



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

UNIDAD MORELIA

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DE INTERCAMBIO IÓNICO  
DE NUEVAS POLIAMIDAS SULFONADAS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**PRESENTA:**

I.Q. CARLOS DANIEL CORONA GARCÍA

**TUTOR PRINCIPAL:**

DR. JOEL VARGAS ORTEGA

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNIDAD MORELIA

**COMITÉ TUTOR:**

DRA. ARLETTE ARIZBE SANTIAGO DE LA CRUZ

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA, UNAM

DRA. MARTHA LILIA DOMÍNGUEZ PATIÑO

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA, UAEM

Morelia, Michoacán, Enero 2020



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

---

## AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada con el número de becario 635907 para la realización de los estudios de Maestría.

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.

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

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

A la Coordinación de Estudios de Posgrado, CEP, a través de su Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado en la UNAM, por el apoyo otorgado para la compra de reactivos, para la participación en el XXVII International Material Research Congress, llevado a cabo en Cancún, Quintana Roo, así como para la realización de una estancia de investigación en la Unidad de Energía Renovable en el Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) en Mérida, Yucatán.

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

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

---

## AGRADECIMIENTOS PERSONALES

A mis papás Ma. Dolores y Mateo porque siempre me han dedicado tiempo, cariño y esfuerzo, me han acompañado en los momentos importantes. Cada día los admiro mas y son mi ejemplo a seguir.

A Karen por que me ha acompañado durante todo el proceso, me ha apoyado y confío en que seguiré contando con su apoyo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, Unidad Morelia por permitirme realizar mi formación profesional en sus instalaciones.

Al Dr. Joel Vargas Ortega por la dirección de esta investigación.

---

## RESULTADOS RELACIONADOS CON ESTA INVESTIGACIÓN FUERON

### PRESENTADOS EN LOS SIGUIENTES CONGRESOS:

1. **Carlos Corona-García**, Morelia H. Abrego, Arlette A. Santiago, Joel Vargas. “synthesis and characterization of a new oleic acid-derived polyamide bearing fluorinated moieties”. International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT -2017. Huatulco, Oaxaca, 15-19 de octubre, 2017. PS1-10 (cartel).
2. **Carlos Corona-García**, Arlette A. Santiago, Joel Vargas. “synthesis and characterization of new sulfonated polyamides derived from oleic acid”. 4th US-Mexico Symposium on Advances in Polymer Science MACROMEX 2017 “Building bridges”, XXX Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C. Los Cabos, Baja California Sur, 3-7 de diciembre, 2017. FPOL02 (cartel).
3. **Carlos Corona-García**, Morelia H. Abrego, Arlette A. Santiago, Joel Vargas. “Incorporación del ácido oleico en la síntesis y caracterización de nuevas poliamidas sulfonadas con propiedades de intercambio iónico”. 6to Simposio de Estudiantes Asociados al IIM. Ciudad de México, 4-6 de abril de 2018, P-MS-03 (cartel).
4. **Carlos Corona-García**, Morelia H. Abrego, Arlette A. Santiago, Joel Vargas. “Incorporación del ácido oleico en la síntesis y caracterización de una nueva poliamida sulfonada” VII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Membranas A. C. Guanajuato, Guanajuato, 21 y 22 de junio, 2018. (cartel).
5. **Carlos Corona-García**, Morelia H. Abrego, Arlette A. Santiago, Jorge A. Cruz Morales, Joel Vargas. “synthesis and characterization of a new oleic acid-derived polyamide bearing sulfonic groups”. XXVII International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, 19-24 de Agosto, 2018. SB1-P002 (cartel).

## CONTENIDO

GLOSARIO	I
RESUMEN	III
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABLAS	VII
LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS	VIII
JUSTIFICACIÓN	X
OBJETIVOS	XI
HIPÓTESIS	XII
1 GENERALIDADES	1
1.1 Desarrollo sustentable . . . . .	1
1.2 Metátesis . . . . .	2
1.3 Policondensación . . . . .	6
1.4 Poliamidas . . . . .	7
1.5 Celda de combustible . . . . .	10
1.6 Conductividad Protónica . . . . .	14
2 PARTE EXPERIMENTAL	16
2.1 Reactivos . . . . .	16
2.2 Métodos de caracterización . . . . .	16

2.2.1	Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) . . . . .	16
2.2.2	Resonancia Magnética Nuclear (RMN) . . . . .	17
2.2.3	Análisis Termomecánico (TMA) . . . . .	17
2.2.4	Análisis Termogravimétrico (TGA) . . . . .	17
2.2.5	Difracción de rayos X (DRX) . . . . .	17
2.2.6	Densidad de los polímeros sintetizados . . . . .	18
2.3	Obtención del monómero ácido 1,18-octadec-9-enedioico (DIC) . . . . .	18
2.4	Síntesis de las copoliamidas . . . . .	19
2.4.1	Síntesis de la copoliamida <b>DIC/HFDA</b> . . . . .	19
2.4.2	Síntesis de la copoliamida <b>DIC/DASDA</b> . . . . .	20
2.4.3	Síntesis de la copoliamida <b>DIC/HFDA/DASDA1/4</b> . . . . .	20
2.4.4	Síntesis de la copoliamida <b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b> . . . . .	21
2.4.5	Síntesis de la copoliamida <b>DIC/HFDA/DASDA3/4</b> . . . . .	21
2.5	Preparación de las películas poliméricas . . . . .	23
2.5.1	Absorción de Agua ( $W_u$ ) . . . . .	23
2.5.2	Capacidad de Intercambio Iónico ( <i>IEC</i> ) . . . . .	24
2.5.3	Determinación teórica de la capacidad de intercambio iónico ( <i>IEC</i> ) . . . . .	24
2.5.4	Fracción de volumen libre ( <i>FFV</i> ) . . . . .	25
2.5.5	Conductividad protónica ( $\sigma$ ) . . . . .	25
<b>3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>27</b>
3.1	Caracterización del monómero <b>DIC</b> . . . . .	27
3.2	Caracterización de los polímeros . . . . .	29
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>66</b>
<b>A</b>	<b>CÁLCULO DE <i>FFV</i></b>	<b>69</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>71</b>

---

## GLOSARIO

$\sigma$	conductividad protónica
°C	grado Celsius.
<sup>13</sup> C-RMN	espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono.
<sup>19</sup> F-RMN	espectroscopía de resonancia magnética nuclear de flúor.
<sup>1</sup> H-RMN	espectroscopía de resonancia magnética nuclear de hidrógeno.
cm	centímetro.
DASDA	ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónico.
DIC	ácido 1,18-octadec-9-enedioico.
DMF	N,N-dimetilformamida.
DMFC	celda de combustible de metanol directo.
DMF-d <sub>7</sub>	dimetilformamida deuterada.
DRX	difracción de rayos X.
FFV	fracción de volumen libre.
FT-IR	espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.
g	gramo.
h	hora.
HFDA	4,4'-(hexafluoroisopropiliden) bis(p-fenilenoxi)dianilina.
IEC	capacidad de intercambio iónico.



---

M	concentración molar.
mL	mililitro.
mmol	milimol.
N	concentración normal.
NMP	1-metil-2-pirrolidona.
PA	poliamida.
PEM	membrana de intercambio protónico.
S	siemens.
SD	grado de sulfonación.
SOFC	celda de combustible de óxido sólido.
$T_d$	temperatura de descomposición de los polímeros.
TFF	trifenilfosfito.
$T_g$	temperatura de transición vítrea de los polímeros.
TGA	análisis termogravimétrico.
TMA	análisis termomecánico.
TMS	tetrametilsilano.
$W_{dry}$	peso de la membrana en estado seco.
$W_u$	absorción de agua.
$W_{wet}$	peso de la membrana en estado húmedo.

---

## RESUMEN

En el presente estudio se reporta la reacción de autometátesis del ácido oleico utilizando el catalizador de Grubbs de 2<sup>a</sup> generación con base en rutenio para producir el monómero difuncionalizado ácido 1,18-octadec-9-enedioico (**DIC**), el cual es posteriormente polimerizado vía policondensación a alta temperatura (aproximadamente 110 °C) con la diamina 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) bis(p-fenilenoxi)dianilina (HFDA) y el ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónico (DASDA), respectivamente. En todas las polimerizaciones fue utilizado el trifenilfosfito (TFF) como catalizador, cloruro de calcio y 1-metil-2-pirrolidona (NMP) además de piridina como disolventes. El grado de sulfonación de las poliamidas fue ajustado controlando el radio molar de la diamina sulfonada DASDA. A partir de las poliamidas sintetizadas fueron preparadas películas densas por el método de disolución-evaporación (casting) utilizando dimetilformamida (DMF) o dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente. Las estructuras químicas de los nuevos materiales fueron confirmadas por las técnicas de FT-IR, <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN y <sup>19</sup>F-RMN las cuales evidenciaron la presencia de grupos amidas y grupos sulfónicos en las concentraciones propuestas. Los valores de absorción de agua ( $W_u$ ) a temperatura ambiente para los polímeros **DIC/HFDA**, **DIC/DASDA**, **DIC/HFDA/DASDA1/4**, **DIC/HFDA/DASDA1/2** y **DIC/HFDA/DASDA3/4** fueron 1.9, 44.1, 9.7, 17.1 y 36.4%, respectivamente. La capacidad de intercambio iónico (*IEC*), determinada por titulación química, para las membranas sulfonadas **DIC/DASDA**, **DIC/HFDA/DASDA1/4**, **DIC/HFDA/DASDA1/2** y **DIC/HFDA/DASDA3/4** fue de 2.287, 0.482, 0.832 y 1.816 mmol/g, respectivamente. La conductividad protónica para los nuevos polímeros **DIC/DASDA**, **DIC/HFDA/DASDA1/4**, **DIC/HFDA/DASDA1/2** y **DIC/HFDA/DASDA3/4** fue de 0.596 mS/cm, 0.035 mS/cm, 0.407 mS/cm y 0.449 mS/cm a 25 °C e hidratada, respectivamente. La conductividad protónica para el nuevo polímero **DIC/HFDA/DASDA1/4** y **DIC/HFDA/DASDA1/2** fue de 0.340 mS/cm y 1.552 mS/cm a 25 °C y activada, respectivamente. Asimismo, los polímeros sintetizados fueron caracterizados mediante análisis termomecánico (TMA), análisis termogravimétrico (TGA) y difracción de rayos X (DRX), entre otros.

## LISTA DE FIGURAS

<b>1-1</b>	Estructura química del ácido oleico. . . . .	2
<b>1-2</b>	Tipos principales de metátesis de olefinas. . . . .	4
<b>1-3</b>	Tipos de metátesis cruzada: a) productiva y b) no productiva. . . . .	4
<b>1-4</b>	Estructura química del catalizador de a) Schrock, b) Grubbs de 1 <sup>a</sup> generación y c) Grubbs de 2 <sup>a</sup> generación. . . . .	5
<b>1-5</b>	Mecanismo de reacción para la formación de una amida. . . . .	8
<b>1-6</b>	Mecanismo del método de fosforilación. . . . .	9
<b>1-7</b>	Esquema de funcionamiento de una celda de combustible. . . . .	11
<b>1-8</b>	Estructura química propuesta para Nafion. . . . .	13
<b>2-1</b>	Síntesis del ácido 1,18-octadec-9-enedioico ( <b>DIC</b> ). . . . .	18
<b>2-2</b>	Síntesis de poliamidas sulfonadas vía policondensación. . . . .	19
<b>2-3</b>	Dispositivo experiemetal para las reacciones de policondensación. . . . .	22
<b>3-1</b>	Espectro de FT-IR del monómero <b>DIC</b> . . . . .	27
<b>3-2</b>	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN del monómero <b>DIC</b> . . . . .	28
<b>3-3</b>	Espectro de <sup>13</sup> C-RMN del monómero <b>DIC</b> . . . . .	29
<b>3-4</b>	Espectro de FT-IR del polímero <b>DIC/HFDA</b> . . . . .	30
<b>3-5</b>	Espectro de FT-IR del polímero <b>DIC/DASDA</b> . . . . .	31
<b>3-6</b>	Espectro de FT-IR del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/4</b> . . . . .	31
<b>3-7</b>	Espectro de FT-IR del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b> . . . . .	32
<b>3-8</b>	Espectro de FT-IR del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA3/4</b> . . . . .	32
<b>3-9</b>	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN del polímero <b>DIC/HFDA</b> . . . . .	33
<b>3-10</b>	Espectro de <sup>1</sup> H-RMN del polímero <b>DIC/DASDA</b> . . . . .	34

---

<b>3-11</b>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/4</b> . . . . .	35
<b>3-12</b>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b> . . . . .	36
<b>3-13</b>	Espectro de $^1\text{H}$ -RMN del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA3/4</b> . . . . .	37
<b>3-14</b>	Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN del polímero <b>DIC/HFDA</b> . . . . .	38
<b>3-15</b>	Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN del polímero <b>DIC/DASDA</b> . . . . .	39
<b>3-16</b>	Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/4</b> . . . . .	40
<b>3-17</b>	Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b> . . . . .	41
<b>3-18</b>	Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA3/4</b> . . . . .	42
<b>3-19</b>	Espectro de $^{19}\text{F}$ -RMN del polímero <b>DIC/HFDA</b> . . . . .	43
<b>3-20</b>	Espectro de $^{19}\text{F}$ -RMN del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/4</b> . . . . .	44
<b>3-21</b>	Espectro de $^{19}\text{F}$ -RMN del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b> . . . . .	45
<b>3-22</b>	Espectro de $^{19}\text{F}$ -RMN del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA3/4</b> . . . . .	46
<b>3-23</b>	Imágen fotográfica del polímero: a) <b>DIC/HFDA</b> , b) <b>DIC/HFDA/DASDA1/4</b> , c) <b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b> , d) <b>DIC/HFDA/DASDA3/4</b> y e) <b>DIC/DASDA</b> . . . . .	47
<b>3-24</b>	Imágenes fotográficas de las membranas poliméricas de la serie de poliamidas <b>DIC/HFDA/DASDA</b> . . . . .	48
<b>3-25</b>	TMA del polímero <b>DIC/HFDA</b> . . . . .	49
<b>3-26</b>	TMA del polímero <b>DIC/DASDA</b> . . . . .	49
<b>3-27</b>	TMA del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/4</b> . . . . .	50
<b>3-28</b>	TMA del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b> . . . . .	50
<b>3-29</b>	TMA del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA3/4</b> . . . . .	51
<b>3-30</b>	TGA del polímero <b>DIC/HFDA</b> . . . . .	52
<b>3-31</b>	TGA del polímero <b>DIC/DASDA</b> . . . . .	52
<b>3-32</b>	TGA del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/4</b> . . . . .	53
<b>3-33</b>	TGA del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b> . . . . .	53
<b>3-34</b>	TGA del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA3/4</b> . . . . .	54
<b>3-35</b>	Patrón de difracción de rayos X del polímero <b>DIC/HFDA</b> . . . . .	55
<b>3-36</b>	Patrón de difracción de rayos X del polímero <b>DIC/DASDA</b> . . . . .	56
<b>3-37</b>	Patrón de difracción de rayos X del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/4</b> . . . . .	56

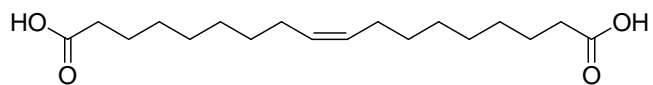
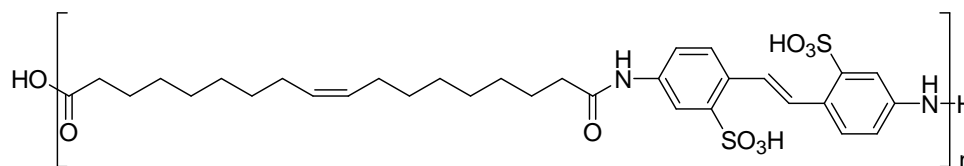
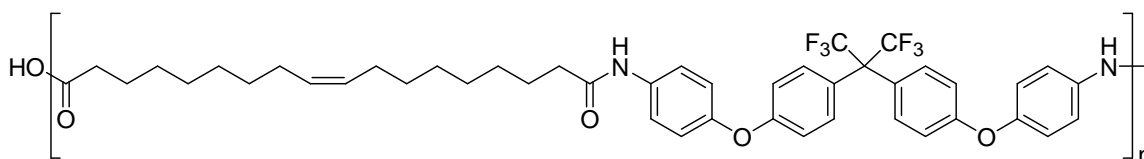
---

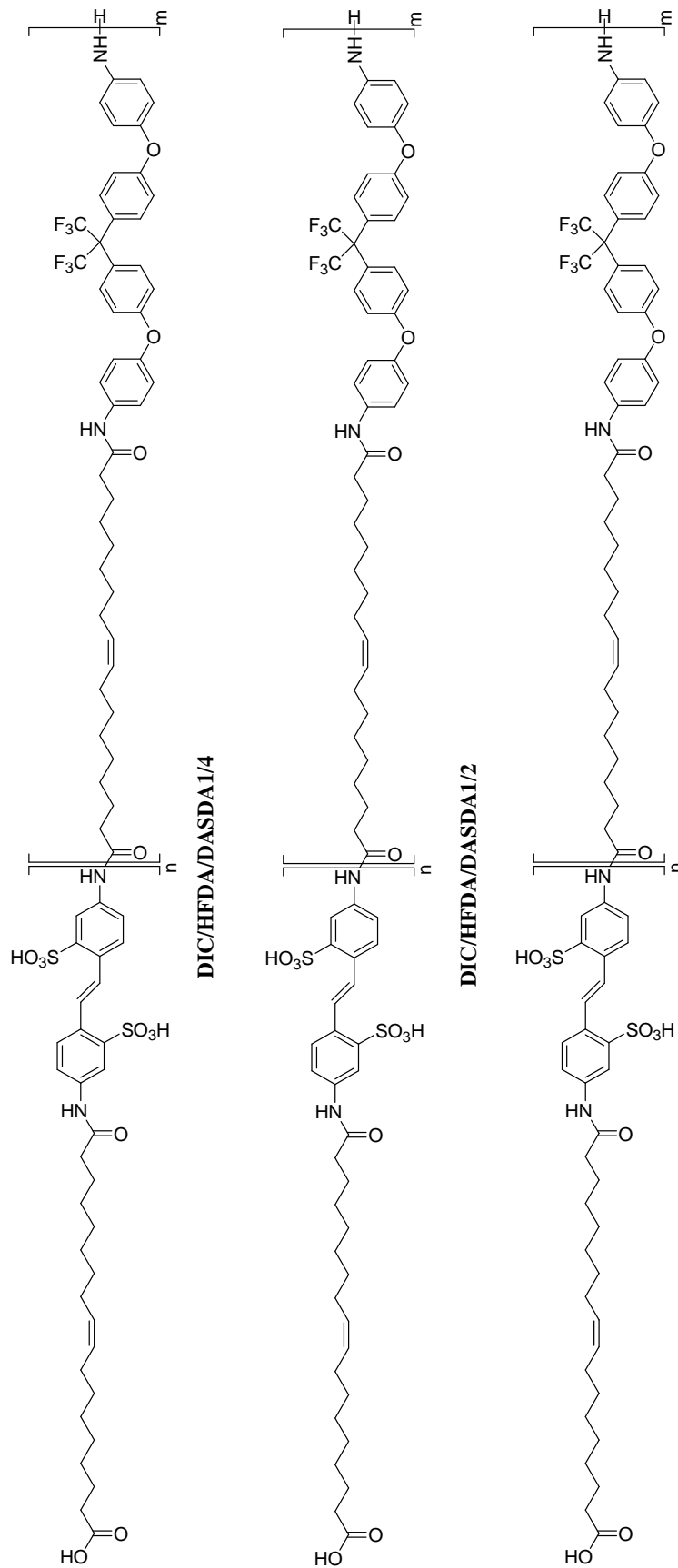
<b>3-38</b>	Patrón de difracción de rayos X del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b> . . . . .	57
<b>3-39</b>	Patrón de difracción de rayos X del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA3/4</b> . . . . .	57
<b>3-40</b>	Gráfica de Nyquist y ajuste no lineal del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/4</b> . . . . .	60
<b>3-41</b>	Gráfica de Nyquist y ajuste no lineal del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b> . . . . .	61
<b>3-42</b>	Gráfica de Nyquist y ajuste no lineal del polímero <b>DIC/HFDA/DASDA3/4</b> . . . . .	62
<b>3-43</b>	Gráfica de Nyquist y ajuste no lineal del polímero <b>DIC/DASDA</b> . . . . .	63
<b>3-44</b>	Conductividad protónica respecto al grado de sulfonación . . . . .	64
A.1	Estructura química del polímero <b>DIC/HFDA</b> . . . . .	69

## LISTA DE TABLAS

<b>1-1</b>	Contenido de ácidos grasos respecto a su origen vegetal. . . . .	2
<b>2-1</b>	Reactivos usados en la síntesis de poliamidas. . . . .	16
<b>2-2</b>	Relaciones molares (%) para la síntesis de los polímeros. . . . .	22
<b>3-1</b>	Propiedades físicas de las poliamidas. . . . .	58
<b>3-2</b>	Datos de la conductividad protónica para la membrana hidratada <b>DIC/HFDA/DASDA1/4</b> . . . . .	59
<b>3-3</b>	Datos de la conductividad protónica para la membrana activada <b>DIC/HFDA/DASDA1/4</b> . . . . .	59
<b>3-4</b>	Datos de la conductividad protónica para la membrana hidratada <b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b> . . . . .	60
<b>3-5</b>	Datos de la conductividad protónica para la membrana activada <b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b> . . . . .	61
<b>3-6</b>	Datos de la conductividad protónica para la membrana hidratada <b>DIC/HFDA/DASDA3/4</b> . . . . .	62
<b>3-7</b>	Datos de la conductividad protónica para la membrana hidratada <b>DIC/DASDA</b> . . . . .	63
<b>3-8</b>	Propiedades iónicas de la serie de poliamidas <b>DIC/HFDA/DASDA</b> . . . . .	65
<b>3-9</b>	Propiedades iónicas de algunos polímeros . . . . .	65

## LISTA DE COMPUESTOS SINTETIZADOS

Ácido 1,18-Octadec-9-enedioico (**DIC**)**DIC/DASDA****DIC/HFDA**





---

## JUSTIFICACIÓN

El consumo de energía en la actualidad es de suma importancia para cualquier tipo de actividad económica, siendo el petróleo el combustible de mayor consumo en el mundo para la obtención de energía, sin embargo, los combustibles fósiles cada vez son más escasos y son una fuente de energía no renovable además de que su utilización requiere de combustión, la cual produce emisiones que contaminan el aire. Por este motivo es necesario buscar fuentes de energías renovables y amigables con el medio ambiente ya que son necesarias para un planeta cada vez más poblado y en continuo cambio y con una mayor demanda de energía.

En este contexto, es de vital importancia el desarrollo de nuevos materiales poliméricos que no dependan de fuentes no renovables como el petróleo y que además puedan ser empleados en la generación de energía sustentable tales como las celdas de combustible con membrana de intercambio protónico. Los aceites naturales como el ácido oleico son fuentes renovables que se pueden obtener fácilmente, en grandes cantidades y con el mínimo consumo de energía. Estas materias primas naturales pueden participar eficazmente en la fabricación de nuevos polímeros, son más amigables con el medio ambiente y con las modificaciones químicas adecuadas puedan llegar a ser aplicados para el propósito antes mencionado. Con base en lo anterior, en el presente estudio se llevará a cabo la síntesis de polielectrolitos derivados del ácido oleico para ser utilizados como membranas de intercambio protónico con el objeto de contribuir al desarrollo sustentable y a la química verde.

---

## OBJETIVOS

### Objetivo general

- Obtener nuevas poliamidas sulfonadas con propiedades de intercambio iónico incorporando el ácido oleico como materia prima renovable.

### Objetivos específicos

- Obtener el monómero ácido 1,18-octadec-9-enedioico (DIC) a partir de la reacción de auto-metátesis del ácido oleico para su posterior uso como comómero en la síntesis de nuevos polímeros.
- Sintetizar copoliamidas aromáticas fluoradas y sulfonadas mediante el método de policondensación directa en solución, empleando como reactivos: el ácido 4,4'-diamino-2,2'-etilbenodisulfónico (DASDA), el 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) bis (*p*-fenileneoxi) dianilina (HFDA) y el ácido 1,18-octadec-9-enedioico (DIC).
- Preparar membranas poliméricas a partir de disoluciones de los polímeros en *N,N*-dimetilformamida (DMF), sulfóxido de dimetilo (DMSO) o *N,N*-dimetil acetamida (DMAc) mediante el método de disolución-evaporación.
- Caracterizar los nuevos polímeros sintetizados mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ -RMN), análisis termogravimétrico (TGA) y análisis termomecánico (TMA), entre otros.
- Determinar la capacidad de intercambio iónico (*IEC*) por titulación química y la absorción de agua ( $W_u$ ) por gravimetría a 25 °C en las membranas obtenidas a partir de las disoluciones poliméricas.
- Determinar la conductividad protónica ( $\sigma$ ) a 30 °C y 100% de humedad relativa en las membranas preparadas a partir de las disoluciones poliméricas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.

---

## HIPÓTESIS

Se espera que la autometátesis del ácido oleico genere un ácido dicarboxílico de cadena larga que participe eficazmente en las reacciones de policondensación con diaminas aromáticas sulfonadas y fluoradas. Asimismo, se espera que la introducción de grupos sulfónicos en las cadenas de las copoliamidas induzca en estos materiales propiedades de conducción iónica y que un aumento en la concentración de los grupos sulfónicos resultará en una mejora de las propiedades de intercambio iónico.

---

# CAPÍTULO 1

---

## GENERALIDADES

### 1.1 Desarrollo sustentable

Desarrollo sustentable se define como el desarrollo en el cual se satisfacen las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades. Por lo tanto, quedan grandes desafíos para lograr un desarrollo sustentable y en el campo de la química verde existen un sinnúmero de posibilidades para la innovación y fabricación de nuevos materiales que sean más respetuosos con el medio ambiente. En este ámbito, la naturaleza ofrece un potencial enorme en cuanto a disponibilidad de materias primas renovables, un ejemplo claro son los aceites vegetales cuyo principal constituyente son los triglicéridos, los cuales son el producto de la esterificación del glicerol con tres ácidos grasos.

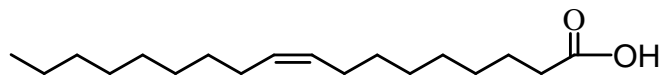
Los ácidos grasos representan aproximadamente el 95 % del peso total de los triglicéridos y el contenido de ácidos grasos es característico para cada aceite vegetal, contienen varios sitios reactivos, como dobles enlaces y grupos carboxílicos, entre otros; con lo cual se hace factible obtener compuestos químicos nuevos. Además, los ácidos grasos se pueden considerar en algunos casos como reactivos de pureza técnica debido a que requieren muy pocos procesos para su purificación, ahorrando así tiempo y energía en su obtención. En la **Tabla 1-1** se puede apreciar el contenido de los diferentes ácidos grasos comunes de acuerdo con el origen vegetal, así como el contenido de estos ácidos grasos [1, 2].

**Tabla 1-1:** Contenido de ácidos grasos respecto a su origen vegetal.

	Ácidos												
	Caprílico	Cáprico	Láurico	Mirístico	Palmítico	Esteárico	Oleico	Linoleico	Linolénico	Araquídico	Gadoleico	Behénico	Cetoleico
Nueva Colza	-	-	-	-	5	2	60	22	10	<1	1	<1	<1
Vieja Colza	-	-	-	-	2	1	15	15	8	<1	7	<1	50
Girasol	-	-	<1	<1	6	5	22	66	<1	-	-	-	-
Alto oleico	-	-	-	-	2	3	93	<1	<1	-	-	-	-
Grano de Palma	4	4	46	18	8	2	16	3	-	-	-	-	-
Linaza	-	-	-	-	6	3	18	17	55	<1	-	-	-
Soya	-	-	-	-	10	4	24	52	8	-	-	-	-

La mayoría de los aceites vegetales requieren modificaciones químicas antes de su uso como monómeros en la síntesis de polímeros, estos cambios se pueden lograr a través de reacciones químicas en los sitios reactivos naturales que se encuentran presentes en los ácidos grasos, abriendo así rutas de síntesis similares a las aplicadas a los polímeros obtenidos de derivados del petróleo.

El ácido graso monoinsaturado más común es el ácido oleico cuyo nombre de acuerdo con la IUPAC es ácido *cis*-9-octadecenoico, el cual cuenta con dieciocho átomos de carbono, una insaturación en el carbono número nueve y un grupo carboxilo terminal (**Figura 1-1**), el doble enlace C=C que presenta en su estructura química permite que mediante una reacción de autometátesis se realice la síntesis de un monómero bifuncional que, posterior a su purificación, pueda participar en la obtención de polímeros vía policondensación [2, 3].

**Figura 1-1:** Estructura química del ácido oleico.

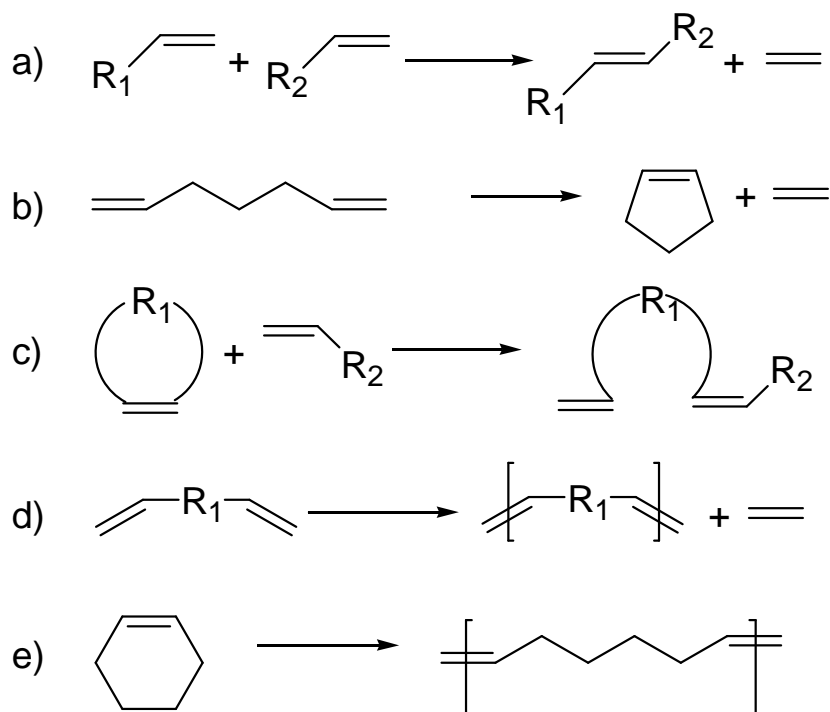
## 1.2 Metátesis

La palabra 'metátesis' tiene su origen etimológico de las palabras griegas *metá* que significa 'cambio' y *thesis* que significa 'posición', se define como una transformación química en la que los átomos de carbono con doble enlace de diferentes moléculas se intercambian entre sí, lo que resulta en la redistribución de dichas moléculas, conservando el doble enlace en los carbonos en cada una de las moléculas resultantes. Las bases de la metátesis de olefinas se definieron debido a tres acontecimientos importantes los cuales fueron minuciosamente estudiados. Uno de estos eventos fue cuando Robert L.

---

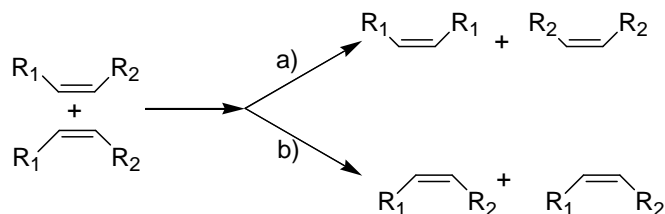
Banks de Phillips Petroleum [4] encontró como subproducto 2-penteno después de hacer reaccionar isobuteno y 1-buteno, dando lugar a la idea de la desproporción de olefinas; al mismo tiempo Natta en Montedison [5] extendió su investigación desde la polimerización de  $\alpha$ -Olefinas hasta la copolimerización de etileno con olefinas acíclicas y cíclicas, G. Dall'Asta [6], compañero de Natta, continuó con su trabajo de polimerización en anillos de cicloolefinas y describió una nueva serie de polímeros nombrándolos como 'polialquenámeros' (posteriormente llamados 'polialquenilenos'). El tercer hecho importante fue cuando Calderón de Goodyear Tire and Rubber Co. [7] analizó con mayor profundidad la polimerización del cicloocteno, esto dio como resultado la formulación de la metátesis de olefinas como un principio general de escisión reversible y recombinación de dobles enlaces C=C; de hecho, Calderón y colaboradores lograron la desproporción homogénea por primera vez y utilizó el término 'metátesis' [8]. Es así como al pasar de los años la metátesis se ha convertido rápidamente en uno de los métodos más utilizados para la formación de enlaces C=C en la síntesis orgánica y de manera amplia se ha aplicado con éxito en diversas áreas de investigación [9].

Se han clasificado cinco tipos principales de metátesis de olefinas las cuales son: a) metátesis cruzada (MC), b) metátesis con cierre de anillo (RCM), c) metátesis de apertura de anillo de reacción inversa (ROM), d) polimerización de metátesis de dieno acíclico (ADMET) y e) polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) las cuales se ejemplifican en la **Figura 1-2** [10, 11].



**Figura 1-2:** Tipos principales de metátesis de olefinas.

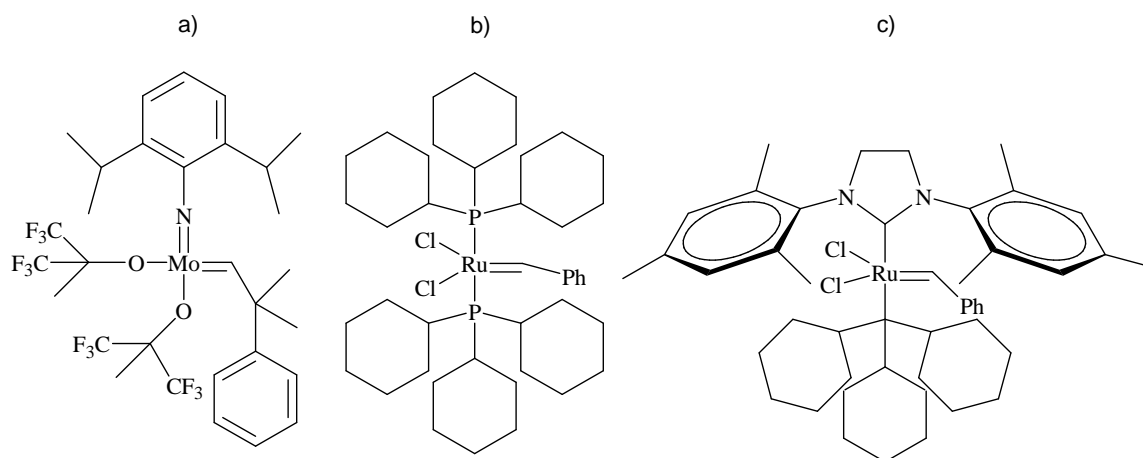
En la metátesis cruzada (MC) cuando dos moléculas idénticas interactúan (autometátesis) pueden proceder dos rutas de reacción distintas, en el primer caso se genera un producto y un subproducto que son distintos químicamente al reactivo original en cuyo caso la reacción se llama productiva, en la segunda ruta de igual forma la MC procede, sin embargo el producto que resulta es equivalente químicamente al reactivo inicial con lo cual se llama MC no productiva o degenerada, lo anterior se ilustra en la **Figura 1-3** [11].



**Figura 1-3:** Tipos de metátesis cruzada: a) productiva y b) no productiva.

Los catalizadores que se utilizaban para la metátesis de olefinas en sus inicios contenían en su estructura química un compuesto de metal de transición. Los sistemas usualmente empleados se basaban en cloruros, óxidos u otros compuestos fácilmente accesibles de Mo, Ru, W o Re, algunas veces se usaban compuestos de Os o Ir y ocasionalmente compuestos de Ti, V, Cr, Co, Nb, Rh o Ta. Alrededor de 1990,

Richard Schrock [12] desarrolló catalizadores a base de Mo, ver **Figura 1-4a**), los cuales toleran una gran variedad de grupos funcionales en los fragmentos de alquilideno de las olefinas, sin embargo, tienden a ser sensibles al aire y a la humedad, con lo cual su uso es limitado en procesos comerciales. Por otra parte Grubbs [13] sintetizó en 1992 un catalizador de fosfina de rutenio (catalizador de Grubbs de primera generación, **Figura 1-4b**), el cual es más tolerante al oxígeno y a la humedad e incluso es menos sensible a un número mayor de grupos funcionales en los fragmentos alquilideno de las olefinas respecto al catalizador de Schrock, posteriormente Grubbs desarrolló la segunda generación de este catalizador, **Figura 1-4c**), y el cual es ampliamente utilizado en la química de metátesis de olefinas debido a su tolerancia a distintos grupos funcionales, sin mencionar que fue un gran avance en esta área [14, 15].



**Figura 1-4:** Estructura química del catalizador de a) Schrock, b) Grubbs de 1<sup>a</sup> generación y c) Grubbs de 2<sup>a</sup> generación.

Por otro lado, recientemente se han realizado diversas investigaciones en las cuales se reportan la síntesis y caracterización de compuestos químicos partiendo de materias primas renovables, un ejemplo de ello es la obtención de ácidos dicarboxílicos mediante la metabolización de alquenos por levaduras [16, 17], otro ejemplo es el trabajo de Flogia et al. [18] en el cual se obtienen ácidos dicarboxílicos vía metátesis partiendo de ácidos grasos en presencia de catalizador de Grubbs de segunda generación de una forma más rápida y sencilla, estas investigaciones demuestran que la síntesis de materiales está en amplio crecimiento y que la innovación en la producción de nuevos monómeros es factible, al igual que encontrar rutas de síntesis alternativas para la obtención de los monómeros y polímeros ya existentes.



### 1.3 Policondensación

Los materiales poliméricos se han convertido rápidamente de uso común en diversas aplicaciones dentro de la sociedad moderna. Existen diversas vías para la síntesis del gran número de polímeros existentes, una de ellas es la policondensación, esta técnica ha sido investigada ampliamente debido a la inmensa variedad de monómeros que se pueden obtener y a los distintos esquemas de reacción que se pueden llevar a cabo. Los materiales poliméricos obtenidos por este método son: poliamidas, poliésteres, poliuretanos, poliureas y poliimidias, entre otros. Actualmente, una gran fracción de estos tipos de polímeros contienen una “parte” o son en su totalidad obtenidos de monómeros sintetizados y/o purificados provenientes de materiales sustentables [19].

Los polímeros sintetizados por esta vía de manera industrial representan una pequeña parte en comparación de la gran cantidad de polímeros que se sintetizan, sin embargo, en la naturaleza la mayor parte de los polímeros son de condensación. El primer polímero totalmente sintético fue la baquelita la cual se obtuvo mediante la policondensación gradual de fenol y formaldehído [20], mientras que Wallace Carothers [21] de DuPont sintetizó la primera poliamida completamente sintética del mercado en 1935, el Nylon 6,6, utilizando como reactivos el ácido adípico y la hexametildiamina. Muchos de los esfuerzos de Carothers relacionados con los polímeros de condensación se basaron en su creencia respecto a que, si un reactivo monofuncional reacciona de cierta manera formando una molécula pequeña, al utilizar reactivos con dos grupos funcionales formarían polímeros [20, 22]. Durante una policondensación, la reacción principal involucra la interacción entre dos grupos funcionales del mismo tipo o de diferentes moléculas, resultando así en la formación de un nuevo enlace intermolecular; basados en el principio de igual reactividad, esta combinación de dos moléculas, como monómeros, oligómeros o cadenas cortas de polímero, da como resultado la formación de una molécula de elevado peso molecular, acompañada por la extracción de un subproducto (condensado), el cual generalmente es agua. Las reacciones de policondensación son sistemas en equilibrio: la reacción inversa es la depolimerización de una molécula de polímero, por lo tanto, para lograr un régimen de equilibrio favorable para el incremento del peso molecular es necesario remover lentamente el coproducto de la reacción (el condensado).

Las principales características de una reacción de policondensación son:

1. El monómero es consumido totalmente al comienzo de la reacción.

2. Los polímeros obtenidos vía policondensación generalmente contienen algunos átomos distintos al carbono en su esqueleto polimérico.
3. El peso molecular del polímero aumenta continuamente durante la reacción.
4. El producto conserva grupos funcionales complementarios en ambos extremos, y puede seguir creciendo.
5. Monómeros bifuncionales dan polímeros lineales, mientras que los monómeros polifuncionales dan como producto polímeros ramificados o con enlaces reticulares.

## 1.4 Poliamidas

Las poliamidas se pueden encontrar fácilmente en la naturaleza, como en la lana o en la seda, y de igual manera de forma sintética, como el nylon o el Nomex. Las poliamidas tienen en su unidad repetitiva constitucional un grupo amida. Las poliamidas están disponibles comercialmente desde mediados del siglo XX y sus excelentes propiedades se derivan de la interacción de puentes de hidrógeno formados entre las cadenas poliméricas y la temperatura de transición vítrea, una propiedad importante para conocer sus posibles aplicaciones, la cual es función de la unidad repetitiva constitucional, por lo tanto, la incorporación de segmentos largos de alcanos y la consecuente ‘dilución’ del grupo amida da como resultado el descenso en la temperatura de transición vítrea y de igual forma disminuye la capacidad para absorber agua.

En general, aunque el reciente desarrollo de polímeros renovables ha mostrado un gran progreso, el desarrollo deficiente de las poliamidas renovables estuvo relacionado durante mucho tiempo con los pocos monómeros disponibles de origen biológico, sin embargo, durante los últimos años se ha informado de la síntesis de varias poliamidas a partir de monómeros de ácidos grasos. Laurence Lecamp et. al reportan la síntesis de copoliamidas partiendo de monómeros renovables o sintetizados de fuentes de origen renovable tales como el ricinoleato de metilo, el cual se obtiene a partir de aceite de ricino y alcohol metílico, entre otros [23].

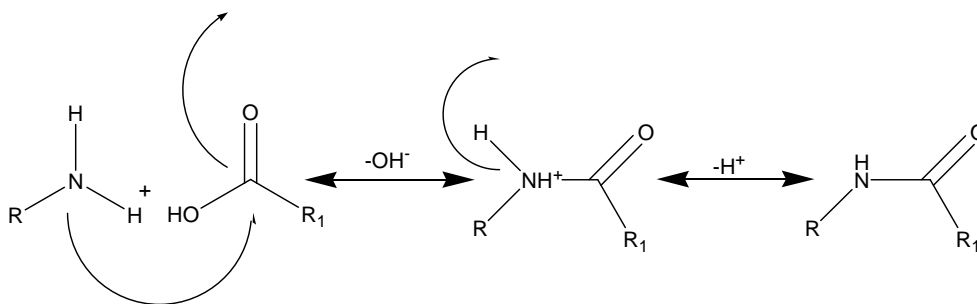
Existe una pequeña proporción (<5%) de polímeros renovables de forma comercial y esto se debe en gran parte a un alto costo en su fabricación y un rendimiento inferior en comparación a los polímeros sintéticos producidos a partir de productos químicos derivados del petróleo. Un desafío para la industria biorenovable es fabricar materiales con propiedades que compitan con los que actualmente

se encuentran en uso.

En otras palabras, en el ámbito específico de los polímeros existe la necesidad de estudiar materias primas que se puedan obtener a un bajo costo y en grandes cantidades para sintetizar polímeros que sustituyan parcial o totalmente a los de uso básico y/o especializado [1]. Ejemplo de materiales, en específico poliamidas, que se encuentran comercialmente son: PA11 que es comercializada bajo el nombre de Rilsan y fabricada por Arkema la cual se produce a partir de las semillas de ricino [24], PA4,10 [25] de nombre comercial EcoPaXX® y distribuida por Royal DSM la cual se obtiene de la planta de ricino tropical que constituye un aproximado del 70% del polímero, PA 6,10 [26] o Zytel®RS producida por DuPont, en ella, el contenido de biopolímero renovable proviene del ácido sebácico que se extrae del aceite de ricino, una fuente vegetal no alimenticia con un contenido renovable que va del 20 al 100%.

En el ámbito de investigación y desarrollo, Michael A. R. Meier y Maulidan Firdaus reportaron la síntesis de poliésteres derivados de la vanilina (el compuesto primario de la vaina de la vainilla) y ácidos grasos por distintas técnicas de polimerización como lo es ADMET, por adición de tiol-enos y por policondensación [27], T. S. Velayutham et al. realizaron la síntesis y caracterización de recubrimientos derivados de polioles sintetizados con glicerol, anhídrido ftálico y ácido oleico [28].

Los mecanismos propuestos para la obtención de poliamidas vía policondensación es esencialmente el mismo que el propuesto en química orgánica de moléculas más pequeñas. La síntesis de poliamidas (nylons) se concibe como una simple reacción de ácido-base de Lewis tipo  $SN_2$  con la amina nucleófila de base de Lewis que ataca el sitio carbonilo electrófilo y pobre en electrones, seguida de la pérdida de un protón como se ilustra en la **Figura 1-5**.

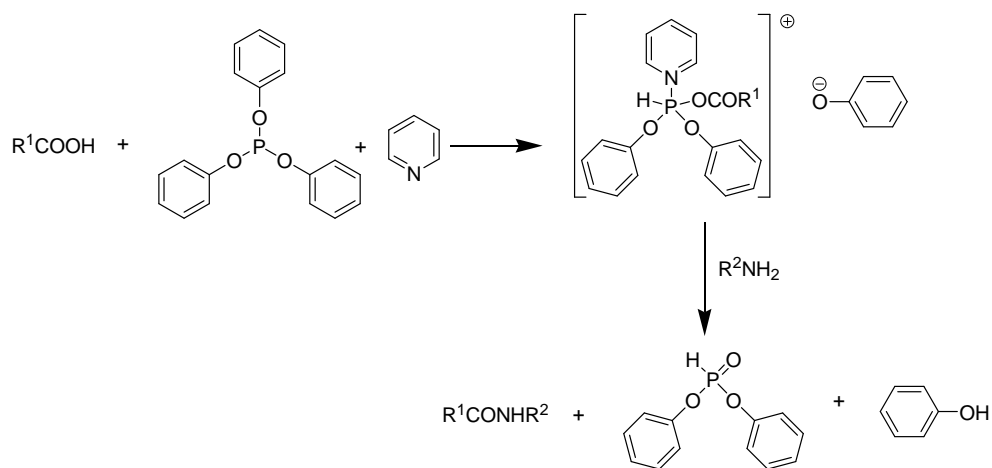


**Figura 1-5:** Mecanismo de reacción para la formación de una amida.

Los métodos de policondensación para la obtención de poliamidas son principalmente de dos tipos:

policondensación de dos fases (interfacial) y policondensación directa a baja temperatura. En el segundo método, normalmente se utilizan disolventes como *N,N*-dimetilforma-mida (DMF), *N,N*-dimetil acetamida (DMAc), hexametilfosforamida (HMPA) y 1-metil-2-pirrolidona (NMP), así como LiCl o CaCl<sub>2</sub> o una mezcla de ambas sales son utilizadas para aumentar la solubilidad de los monómeros y polímeros en la reacción. Este método de policondensación es recomendado debido a que la polimerización puede progresar a la obtención de altos pesos moleculares sin la adición de agentes neutralizadores, la distribución del peso molecular es menor, la purificación del polímero es sencilla mediante la precipitación en un no disolvente y que la disolución final puede ser usada directamente para ser procesada en hilos o membranas. [29, 30]

Una modificación al método de policondensación a baja temperatura fue llevado a cabo en 1974, la reacción de policondensación activada con fosfitos fue desarrollada por Yamazaki et. al. [31, 32, 33] para la síntesis de poliamidas. La reacción procede a través de las sales de N-fosfonio de piridina la cual se esquematiza en la **Figura 1-6**.



**Figura 1-6:** Mecanismo del método de fosforilación.

Cuando más del 85 % de los grupos amida se encuentran enlazados a grupos aromáticos se llaman aramidas, esta clase de polímeros generalmente poseen excelentes propiedades mecánicas y térmicas debido a los fuertes enlaces de hidrógeno entre los grupos amida, pero también son más difíciles de solubilizar y fabricar, un ejemplo de aramidas es el Nomex y el Kevlar [20, 34].

## 1.5 Celda de combustible

Una celda de combustible es una celda galvánica donde se lleva a cabo una reacción espontánea, entre el combustible y un oxidante, que produce una corriente eléctrica, calor y agua como productos de reacción. La estructura básica de una celda de combustible consiste en dos electrodos porosos separados por un electrolito. En una celda típica, el combustible se alimenta en el ánodo y el oxidante en el cátodo de forma continua.

Las reacciones electroquímicas se llevan a cabo en los electrodos y simultáneamente, se genera una corriente eléctrica. Las especies iónicas y su dirección de transporte pueden ser diferentes, dependiendo del combustible y oxidante empleado, esto mismo influye sobre el comportamiento de la celda y sus productos de reacción [35].

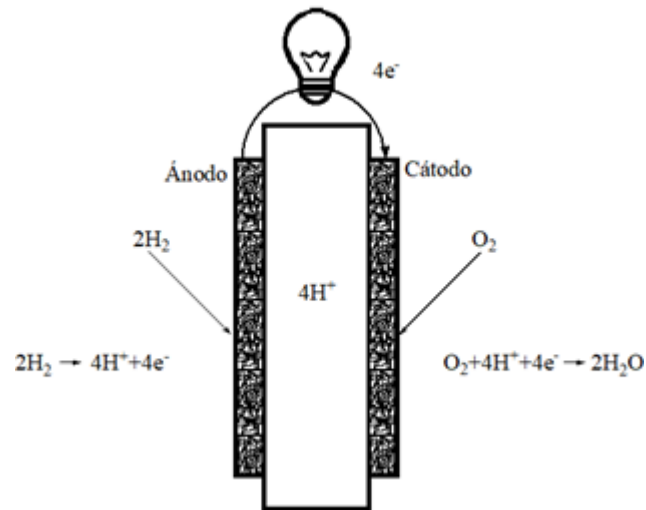
El hidrógeno se oxida catalíticamente en el ánodo para producir protones. La membrana se coloca generalmente entre dos electrodos, es decir, entre el ánodo y el cátodo. De esta forma los protones producidos pueden migrar del ánodo al cátodo, donde los protones reaccionan con el oxígeno para producir agua y calor, en la **Figura 1-7** se esquematiza dicho funcionamiento, las reacciones son las siguientes [36]:

Reacción en el ánodo:



Reducción en el cátodo:





**Figura 1-7:** Esquema de funcionamiento de una celda de combustible.

La historia de las celdas de combustible comenzó en 1839, cuando Sir William Grove [37] inventó la primera celda de combustible, tres años después publicó su idea de apilar o juntar múltiples celdas de combustible. Posteriormente, las investigaciones enfocadas en las celdas de combustible atrajeron atención, desafortunadamente, el desarrollo de esta tecnología fue bastante lento y se obtuvieron muy pocos progresos. En 1960, General Electric desarrolló satisfactoriamente una celda de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés), la cual fue utilizada como fuente de energía para los vehículos espaciales de la misión Géminis de la NASA. Las PEMFC fueron superiores a otros dispositivos de conversión de energía debido a la alta potencia, alta densidad de energía, presentar un diseño simple, nulo ruido al funcionar, vibración mínima y una alta confiabilidad. El sistema no producía desperdicios, pues el producto es agua, la cual podía ser bebida por los astronautas. La investigación y el desarrollo de las celdas de combustible permanecieron inactivas durante alrededor de unos veinte años debido a obstáculos tecnológicos y problemas relacionados con altos costos para su fabricación. Sin embargo, con la crisis mundial de combustible, las celdas de combustible cobraron nuevamente importancia, debido al incremento en los precios para la adquisición de los combustibles fósiles y el pánico generalizado por el agotamiento de estos recursos [38].

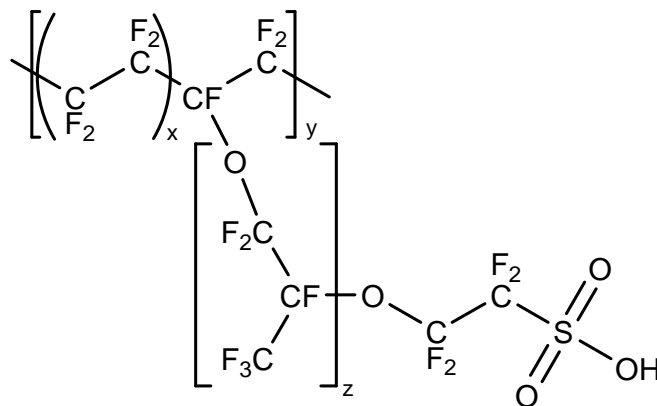
Las celdas de combustible de intercambio protónico operan en un intervalo de temperatura de 50 a 80 °C, pueden alcanzar densidades de potencia en el intervalo de 0.35 a 0.70 W/cm<sup>2</sup> en sistemas de aire/hidrógeno a niveles de presión que van desde la presión ambiente a 2.5 bar. Adicional a esto se ha

observado una vida útil de las membranas de 5,000 h de operación. Una clara ventaja que tienen este tipo de celdas respecto a las que utilizan electrolitos líquidos es el hecho de que no se filtra en otros compartimientos de la celda, no se evapora y es sencilla de manejar en los procesos de fabricación, y respecto a otros electrolitos sólidos (óxidos sólidos), ofrecen una mayor resistencia mecánica, mayor flexibilidad mecánica, y la posibilidad de ser fabricados en gran cantidad y una fácil interacción con el material del electrodo, ya que se puede dispersar en medios líquidos. [39]

El desarrollo de este tipo de tecnologías es fundamental para combatir el consumo de combustibles fósiles y así reducir la emisión de gases de efecto invernadero para asegurar un futuro sustentable. Este tipo de tecnología ha atraído mucho la atención para fabricar posibles dispositivos de energía en aplicaciones electrónicas, automotrices, estacionarias y portátiles [34, 40, 41].

Uno de los componentes clave en las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés), es la membrana la cual actúa como una barrera física que separa los reactivos y proporciona vías iónicas para el transporte de los protones [34]. El transporte de protones a través de una membrana ácida sólida es básicamente un fenómeno de superficie. Los sitios ácidos expuestos pueden atrapar agua y transportar al protón de un electrodo a otro [36]. Actualmente, los polímeros de ácido perfluorosulfónico (PFSA), como Nafion® fabricado y comercializado por la empresa DuPont, son PEM que se utilizan normalmente debido a su excelente estabilidad química, alta conductividad protónica y sus buenas propiedades mecánicas [34, 40, 42].

Nafion es un copolímero aleatorio, en el que las cadenas laterales de perfluoroéter terminadas con grupos de ácido sulfónico ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) se distribuyen al azar a lo largo del esqueleto polimérico semicristalino (**Figura 1-8**). La naturaleza hidrófila-hidrófoba de los grupos de ácido sulfónico y del esqueleto polimérico dan como resultado la separación de fases en las membranas de Nafion que se encuentran hidratadas [43].



**Figura 1-8:** Estructura química propuesta para Nafion.

Sin embargo, Nafion tiene inconvenientes bien conocidos, tales como un intervalo limitado de temperatura de operación de hasta  $80^{\circ}\text{C}$  debido a la deshidratación, alta permeación de metanol respecto al gas de combustible y un alto costo, Nafion 115 tiene un costo de \$ 24.35 por  $\text{cm}^3$  [44], de este material evitan que los dispositivos que contengan una celda de combustible se utilicen ampliamente en el mercado, esto ha llevado a intensos esfuerzos de investigación en el desarrollo de nuevos polímeros conductores de protones basados en hidrocarburos y de esta forma ofrecer alternativas o reemplazar las membranas de Nafion, dichas investigaciones incluyen tanto polímeros sulfonados que contienen átomos de flúor, como polímeros sulfonados que no contienen átomos de flúor en su estructura química [34, 40, 42]. Las propiedades de Nafion se han reportado extensamente en diversos trabajos de investigación, un ejemplo de ello es al artículo de Chunqing He et al. [43] donde estudian la relación entre la temperatura de formación de la película polimérica y la cristalinidad que presenta, dando lugar a cambios significativos en las propiedades de la película de Nafion, obteniendo como resultado una capacidad de intercambio iónico *IEC* de 0.9 mmol/g, una absorción de agua ( $W_u$ ) en un intervalo de 20 a 27% aproximadamente, una densidad ( $\rho$ ) del material en promedio de  $2.11\text{ g/cm}^3$  cuando no se encuentra hidratada, una conductividad protónica ( $\sigma$ ) de 57 mS/cm a  $140^{\circ}\text{C}$  con una humedad relativa del 99% y una  $\sigma$  de 160 mS/cm a  $99^{\circ}\text{C}$ , es normal que se utilicen estas propiedades como punto de referencia. Aunque actualmente se ‘especula’ la estructura química de Nafion, las investigaciones recientes se centran, ya sea en dopar las membranas de la serie Nafion o sintetizar materiales poliméricos nuevos teniendo características semejantes en cuanto a la presencia de grupos sulfónicos, sean los monómeros total o parcialmente fluorados, por ejemplo Suobo Zhang et al. [45] reportan la síntesis de una poliimida la cual presenta un *IEC* de 2.27 mmol/g,  $W_u$  de 57% a temperatura ambiente



y una  $\sigma$  de 92 mS/cm a 20 °C. Jing Li et al. [40] reporta una  $\sigma$  para el nafion a 25 °C de 67 mS/cm, reportando además la síntesis de poliamidas hiperramificadas o entrecruzadas con grupos terminales en -COOH o -NH<sub>2</sub> variando la relación molar para tal efecto y mezclando estos polímeros para obtener una membrana a partir de la disolución polimérica correspondiente consiguiendo así conductividades superiores a las del Nafion (110 mS/cm a temperatura ambiente). Aguilar Vega et al. [46] reporta la síntesis de una poli(amida-éter) con un *IEC* de 0.62 mmol/g, *W<sub>u</sub>* de 23 % y una  $\sigma$  de 0.092 S/cm a 30 °C.

## 1.6 Conductividad Protónica

La conductividad de los iones H<sup>+</sup> controla la velocidad de reacción redox en el ánodo y el cátodo, lo cual afecta la eficiencia de la celda de combustible. Se observa una relación existente entre el grado de sulfonación en los polímeros, en la cual a un alto grado de sulfonación el polímero tiende a disminuir la resistencia mecánica y al agua, lo que genera una disminución de la vida útil de la membrana en la celda de combustible. Una alternativa a este problema es la introducción de segmentos hidrofóbicos no sulfonados en el esqueleto polimérico, lo cual incrementa sus propiedades mecánicas, resistencia al agua y una mayor vida útil en la celda de combustible sin sacrificar la conductividad protónica y el *IEC* [39].

Existen distintos mecanismos para la conducción de los protones, uno de ellos el mecanismo de Grotthus en el cual la conducción de protones es más rápida que la conducción de otros iones, esto implica el transporte de protones entre las moléculas de agua debido a la formación del ión hidronio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>). Sin embargo, la velocidad de conducción de protones disminuye si los canales de agua formados por agregación o reorientación de las partes hidrófilas no se forman adecuadamente. En consecuencia, se han propuesto varias soluciones, por ejemplo, la modificación de la estructura química, la introducción de aditivos y/o disminución del grosor de la membrana para mantener el contenido de agua absorbida en los polímeros y darle mayor estabilidad térmica o química.

Los polímeros totalmente aromáticos modificados químicamente han recibido una atención significativa debido al cumplimiento de los requisitos de operación para aplicaciones de celdas de combustible. En general, los grupos de sulfonato distribuidos aleatoriamente en estos polímeros están ubicados en la cadena principal, con el esqueleto poliaromático rígido que evita la agrupación continua de dominios iónicos para formar distintas estructuras separadas por fases. Como resultado, estos polímeros alcanzan

conductividades comparables a las de Nafion solo con capacidades de intercambio iónico (*IEC*) y contenidos de agua mucho mayores, lo que provoca grandes variaciones dimensionales y pobres propiedades mecánicas. Por lo tanto, el equilibrio entre la estabilidad dimensional y la conductividad protónica de PEMs aromáticas es un parámetro de importancia crítica, que requiere mejoras mediante un cuidadoso diseño estructural [41].

Es conocido que la presencia de anillos bencénicos en la estructura del polímero produce rigidez, lo cual no es adecuado para las PEM, mientras que la conexión de estos anillos aromáticos mediante enlaces éter imparte la muy necesaria flexibilidad. Sin embargo, se ha reportado que los enlaces éter aromáticos en las partes hidrófilas de los polímeros disminuyen la estabilidad oxidativa, lo que dificulta adicionalmente lograr conductividades superiores a las de Nafion cuando se usan cadenas laterales cortas unidas a polímeros a base de hidrocarburos aromáticos con un bajo grado de sulfonación [41]. Con base en lo anterior, en el presente estudio se llevó a cabo el desarrollo de nuevas poliamidas utilizando un monómero bifuncional, obtenido a partir de una fuente renovable y que le conferirá al nuevo material polimérico flexibilidad debido a la incorporación del segmento alifático de gran tamaño, y que a la par con la variación en el control del radio molar de las diaminas presentes al inicio de la reacción, fluorada y sulfonada, dará como resultado el obtener la relación óptima de estas diaminas y así proporcionar al material resultante la capacidad de intercambio iónico para su posible aplicación en celdas de combustible.

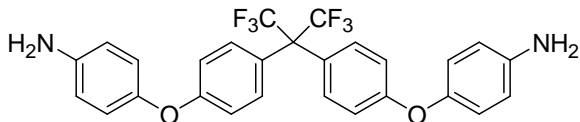
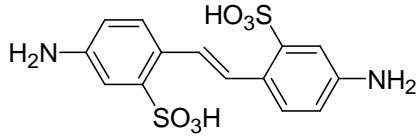
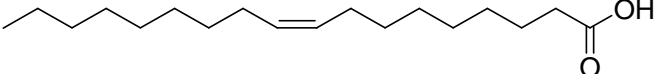
## CAPÍTULO 2

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 Reactivos

Los reactivos con los cuales se trabajaron son de grado analítico por lo cual fueron utilizados sin ningún tipo de modificación a excepción de aquellos cuya purificación se detalle más adelante. El cloruro de calcio, tolueno, metanol, *N,N*-dimetil formamida y el sulfóxido de dimetilo fueron adquiridos de J. T. Baker Co. El catalizador de Grubbs de 2<sup>a</sup> generación, piridina, 1-metil-2-pirrolidinona, trifetil fosfito y los reactivos que aparecen en la **Tabla 2-1** fueron adquiridos de Aldrich Chemical Co.

**Tabla 2-1:** Reactivos usados en la síntesis de poliamidas.

Nombre del reactivo	Código Aldrich	Estructura química
4,4'-(Hexafluoroisopropiliden) bis (p-fenilenoxi)dianilina	386669	
Ácido 4,4'-Diamino-2,2'-estilbenedisulfónico	462268	
Ácido Oleico	O1008	

#### 2.2 Métodos de caracterización

##### 2.2.1. Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR)

Con la espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) se confirmaron los grupos funcionales del monómero y de las nuevas poliamidas sintetizadas. El análisis del monómero se efectuó en polvo mientras que los análisis correspondientes a los polímeros se efectuaron en películas. Las mediciones se realizaron empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo iS10 con accesorio ATR.

### 2.2.2. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La estructura química del monómero y de los nuevos polímeros sintetizados se confirmaron mediante resonancia magnética nuclear. El monómero se disolvió en cloroformo deuterado,  $\text{CDCl}_3$ , a una concentración típica de 0.1 g/mL, mientras que los polímeros se disolvieron en dimetilsulfóxido deuterado ( $\text{DMSO-d}_6$ ) o dimetilformamida deuterada ( $\text{DMF-d}_7$ ) a una concentración típica de 0.1 g/mL. El tetrametilsilano (TMS) se utilizó como estándar en los análisis de  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN mientras que el hexafluorobenceno fue utilizado como estándar en los análisis de  $^{19}\text{F}$ -RMN los cuales fueron efectuados a 300, 75 y 282 MHz, respectivamente, en un equipo modelo Bruker Avance III HD.

### 2.2.3. Análisis Termomecánico (TMA)

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

### 2.2.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

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

### 2.2.5. Difracción de rayos X (DRX)

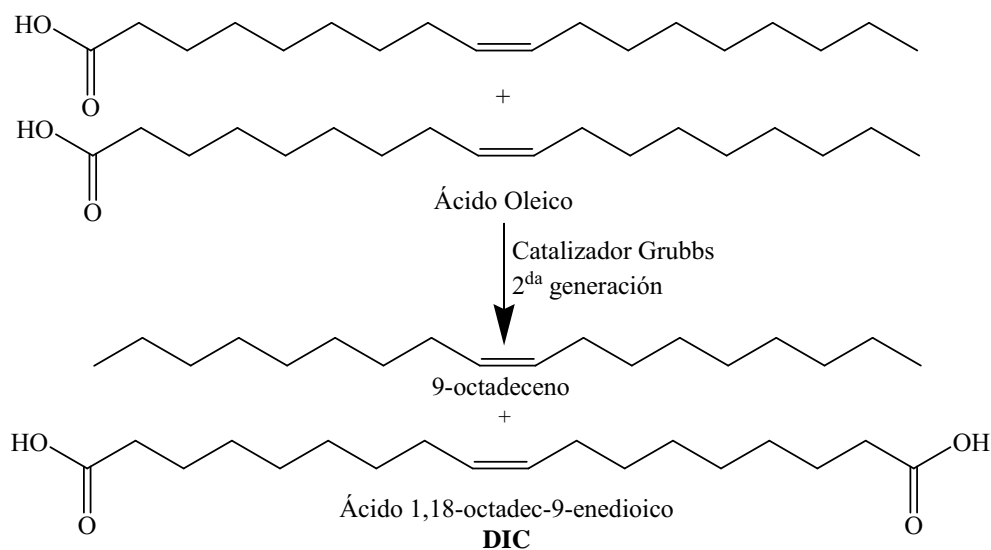
La difracción de rayos X se efectuó en un difractómetro Bruker D2-Phaser 2nd Generation, entre 4 y 70 grados de la escala  $2\theta$ , a 30 kV y 10 mA, utilizando radiación de cobre  $k_\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ . La muestra se analizó en películas de 5 cm de diámetro y 0.450 mm de espesor aproximadamente obtenidas a partir de disoluciones de polímero.

### 2.2.6. Densidad de los polímeros sintetizados

La densidad de los polímeros sintetizados se determinó mediante el método de flotación en una balanza analítica Sartorius modelo Quintix 124-1s, a temperatura ambiente usando etanol como líquido.

### 2.3 Obtención del monómero ácido 1,18-octadec-9-enedioico (DIC)

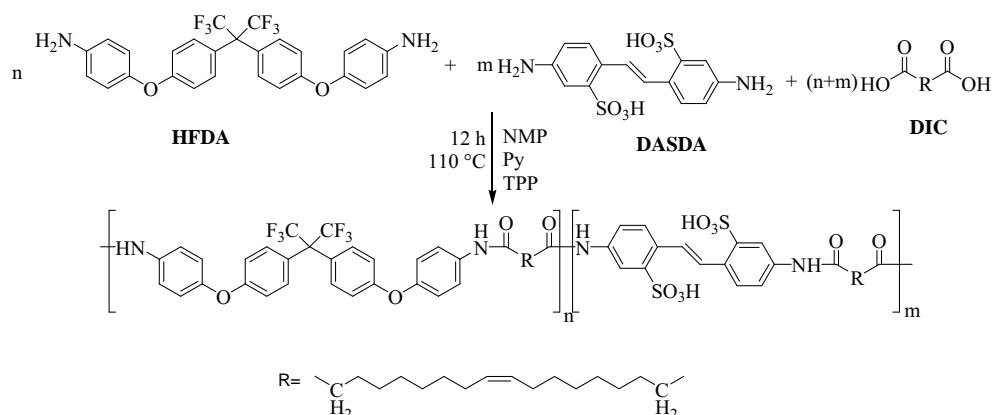
La reacción se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo de 25 mL provisto de un agitador mecánico y atmósfera inerte (**Figura 2-1**). Se adicionó 0.0060 g de catalizador de Grubbs de 2<sup>da</sup> Generación y 7.08 mmol (2.0000 g) de ácido oleico. La disolución se calentó a 45 °C durante 3 h y se mantuvo con agitación constante. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. Finalmente, el producto se purificó por recristalización en tolueno tres veces (80 mL) y se secó con vacío durante 24 h.



**Figura 2-1:** Síntesis del ácido 1,18-octadec-9-enedioico (DIC).

## 2.4 Síntesis de las copoliamidas

Una policondensación típica en alta temperatura usando ácidos y diaminas aromáticas se describe en la **Figura 2-2**, donde los subíndices  $m$  y  $n$  varían de acuerdo al porcentaje molar utilizado de la diamina sulfonada en la síntesis.



**Figura 2-2:** Síntesis de poliamidas sulfonadas vía policondensación.

### 2.4.1. Síntesis de la copoliamida DIC/HFDA

En un matraz de 3 bocas de 50 mL provisto de un agitador mecánico y atmósfera inerte se agregaron los monómeros, 0.64 mmol (0.2000 g) del ácido 1,18-octadec-9-enedioico (**DIC**) y 0.64 mmol (0.3318 g) de la diamina 4,4'-(hexafluoroisopropilidene) bis(*p*-fenilenoxy)dianilina (**HFDA**) respectivamente y 15% en peso de cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ). Posteriormente, se adicionó 2.00 mL de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) y se mantiene en agitación por 5 min. A continuación, se agregó 0.41 mL de piridina y 0.41 mL de trifetilfosfito (TEP) y se mantuvo con agitación moderada hasta tener una mezcla completamente incorporada. La disolución se calentó en un intervalo de 100 a 110 °C durante 12 h. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se dejó enfriar a una temperatura menor de 50 °C y después se precipitó en metanol frío y se lavó en repetidas ocasiones con metanol frío y agua caliente para purificar el producto. Finalmente, el polímero se secó a 100 °C en un horno con vacío por 24 h.

### 2.4.2. Síntesis de la copoliamida DIC/DASDA

En un matraz de 3 bocas de 50 mL provisto de un agitador mecánico y atmósfera inerte se agregaron los monómeros, 0.64 mmol (0.2000 g) del ácido 1,18-octadec-9-enedioico (**DIC**) y 0.64 mmol (0.2371 g) de 4,4'-diamino-2,2'-estilbenedisulfónico (**DASDA**) respectivamente y 15 % en peso de  $\text{CaCl}_2$ . Posteriormente, se adicionó 4.00 mL de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) y se mantuvo en agitación por 5 min. A continuación, se agregó 0.41 mL de piridina y 0.41 mL de trifetilfosfito (TEF) y se mantuvo con agitación moderada hasta tener una mezcla completamente incorporada. La disolución se calentó en un intervalo de 100 a 110 °C durante 12 h. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se dejó enfriar y se procedió a precipitar en metanol frío y se lavó en repetidas ocasiones con metanol frío y agua caliente para purificar el producto. Finalmente, el polímero se secó a 100 °C en un horno con vacío por 24 h.

### 2.4.3. Síntesis de la copoliamida DIC/HFDA/DASDA1/4

En un matraz de 3 bocas de 50 mL provisto de un agitador mecánico y atmósfera inerte se agregaron los monómeros, 0.64 mmol (0.2000 g) del ácido 1,18-octadec-9-enedioico (**DIC**), 0.48 mmol (0.2489 g) de la diamina 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)bis(*p*-fenilenoxy)dianilina (**HFDA**) y 0.16 mmol (0.0593 g) de 4,4'-diamino-2,2'-estilbenedisulfónico (**DASDA**) respectivamente y 15 % en peso de cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ). Posteriormente, se adicionaron 4.00 mL de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) y se mantuvo con agitación por 5 min. A continuación, se agregó 0.41 mL de piridina y 0.41 mL de trifetilfosfito (TEF) y se mantuvo en agitación moderada hasta tener una mezcla completamente incorporada. La disolución se calentó en un intervalo de 100 a 110 °C durante 12 h. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se dejó enfriar a una temperatura menor de 50 °C y después se precipitó en metanol frío y se lavó en repetidas ocasiones con metanol frío y agua caliente para purificar el producto. Finalmente, el polímero se secó a 100 °C en un horno con vacío por 24 h.

#### 2.4.4. Síntesis de la copoliamida DIC/HFDA/DASDA1/2

En un matraz de 3 bocas de 50 mL provisto de un agitador mecánico y atmósfera inerte se agregaron los monómeros, 0.64 mmol (0.2000 g) del ácido 1,18-octadec-9-enedioico (**DIC**), 0.32 mmol (0.1659 g) de la diamina 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)bis(*p*-fenilenoxi)dianilina (HFDA) y 0.32 mmol (0.1185 g) de 4,4'-diamino-2,2'-etilbenedisulfónico (DASDA) respectivamente y 15 % en peso de cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>). Posteriormente, se adicionó 2.00 mL de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) y se mantuvo con agitación por 5 min. A continuación, se agregaron 0.41 mL de piridina y 0.41 mL de trifetilfosfito (TEF) y se mantuvo en agitación moderada hasta tener una mezcla completamente incorporada. La disolución se calentó en un intervalo de 100 a 110 °C durante 12 h. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se dejó enfriar a una temperatura menor de 50 °C y después se precipitó en metanol frío y se lavó en repetidas ocasiones con metanol frío y agua caliente para purificar el producto. Finalmente, el polímero se secó a 100 °C en un horno con vacío por 24 h.

#### 2.4.5. Síntesis de la copoliamida DIC/HFDA/DASDA3/4

En un matraz de 3 bocas de 50 mL provisto de un agitador mecánico y atmósfera inerte se agregaron los monómeros, 0.64 mmol (0.2000 g) del ácido 1,18-octadec-9-enedioico (**DIC**), 0.16 mmol (0.0830 g) de la diamina 4,4'-(hexafluoroisopropiliden)bis(*p*-fenilenoxi)dianilina (HFDA) y 0.48 mmol (0.1778 g) de 4,4'-diamino-2,2'-etilbenedisulfónico (DASDA) respectivamente y 15 % en peso de cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>). Posteriormente, se adicionó 2.00 mL de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) y se mantuvo con agitación por 5 min. A continuación, se agregó 0.41 mL de piridina y 0.41 mL de trifetilfosfito (TEF) y se mantuvo en agitación moderada hasta tener una mezcla completamente incorporada. La disolución se calentó en un intervalo de 100 a 110 °C durante 12 h. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se dejó enfriar a una temperatura menor de 50 °C y después se precipitó en metanol frío y se lava en repetidas ocasiones con metanol frío y agua caliente para purificar el producto. Finalmente, el polímero se secó a 100 °C en un horno con vacío por 24 h.

A continuación se presenta la **Tabla 2-2**, en la cual se muestra la relación molar utilizada para sintetizar cada una de las poliamidas. La base de cálculo es 0.2000 g (0.64 mmol) del monómero **DIC**.



**Tabla 2-2:** Relaciones molares (%) para la síntesis de los polímeros.

Polímero	DIC (%)	Diaminas (%)	
		HFDA	DASDA
<b>DIC/DASDA</b>	50	0.0	50.0
<b>DIC/HFDA/DASDA3/4</b>	50	12.5	37.5
<b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b>	50	25.0	25.0
<b>DIC/HFDA/DASDA1/4</b>	50	37.5	12.5
<b>DIC/HFDA</b>	50	50.0	0.0

A continuación se presenta la **Figura 2-3**, en la cual se puede observar el dispositivo experimental empleado para las síntesis de las nuevas poliamidas. El dispositivo consta de un matraz de fondo redondo de 3 bocas provisto con un sello con agitación mecánica así como entradas y salidas de gas nitrógeno. El sistema está inmerso en un baño de aceite con temperatura controlada.

**Figura 2-3:** Dispositivo experimental para las reacciones de policondensación.

## 2.5 Preparación de las películas poliméricas

Las películas poliméricas de las poliamidas sintetizadas, que en su reacción contienen el monómero DASDA, se prepararon disolviendo aproximadamente 0.5000 g del polímero en 15 mL de DMSO a 70 °C durante 24 h y posteriormente se centrifugó durante 1 h a 3000 rpm, la película polimérica del polímero **DIC/HFDA** se preparó disolviendo aproximadamente 0.4000 g del polímero en 15 mL de DMF. La disolución polimérica obtenida se filtró y se vertió en un molde de vidrio de forma redonda de 5.0 cm de diámetro y 1.5 cm de alto, el molde de vidrio con la disolución se calentó a 80 °C cuando se utilizó DMSO como disolvente y a 60 °C cuando se utilizó el DMF, y se cubrió con un embudo de vidrio forrado con papel aluminio por un tiempo de 24 h para la eliminación lenta del disolvente. La película obtenida se retiró del molde de vidrio y se colocó dentro de un horno con vacío a 150 °C durante 24 h. Dichas películas se utilizaron para la caracterización de los polímeros.

### 2.5.1. Absorción de Agua ( $W_u$ )

La absorción de agua de las membranas es un factor muy importante debido a la reacción de intercambio protónico la cual requiere de una gran cantidad de agua para coordinarse con el protón según se mueva éste a través de la membrana. La absorción de agua fue determinada por análisis gravimétrico. Se cortaron las membranas para eliminar los bordes y se colocaron en vasos de precipitado con 100 mL de agua destilada por 24 h. A continuación, la membrana se retiró en una acción rápida del vaso de precipitado y se colocó sobre un papel absorbente y se presionó suavemente para retirar el exceso de agua. A continuación, se determinó su peso en estado húmedo ( $W_{wet}$ ). Esta acción se repitió 4 veces a intervalos de 2 h a partir del primer peso. Posteriormente, la membrana se secó 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 se enfrió hasta alcanzar temperatura ambiente determinado su peso en estado seco ( $W_{dry}$ ). Esta acción se repitió 3 veces a intervalos de 24 h a partir del primer peso. El peso en estado húmedo ( $W_{wet}$ ) y en estado seco ( $W_{dry}$ ) es el promedio de las mediciones efectuadas en cada procedimiento, respectivamente. Finalmente, el porcentaje de absorción de agua ( $W_u$ ) fue calculado de acuerdo con la ecuación:

$$W_u = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} * 100 \quad (2-1)$$

### 2.5.2. Capacidad de Intercambio Iónico (*IEC*)

La medición de la capacidad de intercambio iónico de las membranas fue determinada por titulación química. Inicialmente, la membrana se secó en el horno con vacío por 24 h a 100 °C. Posteriormente, la membrana se pesó y se colocó en un vaso de precipitado con 50 mL de HCl 1 N con agitación lenta por 24 h para su activación completa. Transcurrido el tiempo se retiró la membrana de la disolución de HCl 1 N y se lavó en repetidas ocasiones con 500 mL de agua destilada hasta que el agua de lavado alcanzó un pH neutro. A continuación, la membrana se sumergió en 50 mL de NaCl 1 N y se mantuvo 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 procedió 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:

$$IEC = \frac{CV}{W_{dry}} \quad (2-2)$$

Donde:

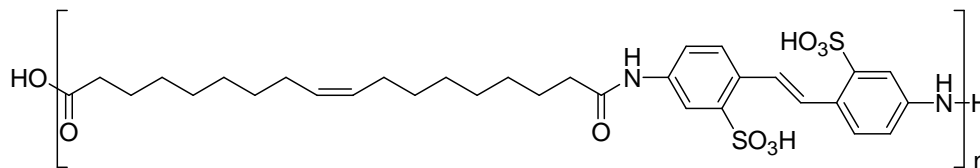
C = Concentración molar de la disolución de NaOH

V = Volumen gastado de disolución molar de NaOH en mL

$W_{dry}$  = Peso de la membrana seca en gramos

### 2.5.3. Determinación teórica de la capacidad de intercambio iónico (*IEC*)

En la determinación teórica del *IEC* es necesario conocer la unidad repetitiva constitucional del polímero para saber el número de grupos sulfónicos que se encuentran en total dentro de la unidad repetitiva constitucional. Por ejemplo: El polímero **DIC/DASDA** posee dos grupos sulfónicos en su unidad repetitiva constitucional.



Para la obtención del polímero **DIC/DASDA** utilizando 0.2 g del monómero DIC es necesario adicionar 0.2370 g (0.64 mmol) de DASDA. Utilizando la siguiente expresión para el *IEC*:

$$IEC = \frac{mmol_{diamina\ sulfonada} * No_{grupos\ SO_3H^-}}{g_{polímero\ teórico}} \quad (2-3)$$

$$IEC = \frac{0,64\ mmol_{diamina} * 2_{SO_3H^-}}{0,2000\ g + 0,2370\ g} = 2,9290\ mmol/g$$

#### 2.5.4. Fracción de volumen libre (*FFV*)

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

$$FFV = \frac{V - V_o}{V} \quad (2-4)$$

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 (A) [47].

#### 2.5.5. Conductividad protónica ( $\sigma$ )

La conductividad protónica en las membranas se midió mediante espectroscopía de Impedancia Electroquímica (*IES*) usando un Potenciostato marca Biologic VSP, VMP3B-10, 10A/20V mediante el módulo *IES* a un intervalo de frecuencia de 1 MHz a 1 Hz, con un voltaje de oscilación de 10 mV. Previo a las mediciones, la membrana se sumergió en una disolución de HCl 1 N por un periodo de 12 h y finalmente se lavó con abundante agua desionizada hasta que el pH del agua desionizada alcanzara valores cercanos al neutro. A continuación, el agua en exceso de la superficie de la membrana se eliminó con ayuda de un papel absorbente, y la membrana hinchada se colocó rápidamente entre dos

---

electrodos (13 mm de diámetro) de acero inoxidable en una celda de conductividad de teflón. (Esta celda se utiliza para alojar la muestra). El contenido de agua de la membrana permanece constante durante el corto período de tiempo requerido para la medición. Las mediciones de impedancia se realizaron a 25 °C con una humedad relativa del 100%. La resistencia de la membrana ( $R_o$ ) se obtuvo a partir de la intersección de la curva de impedancia con el eje real en el extremo de alta frecuencia (obtenida a partir de una gráfica Nyquist). A continuación, la conductividad de protones de la membrana,  $\sigma$  (S/cm), se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{R_o A} \quad (2-5)$$

donde  $R_o$  es la resistencia de la membrana ( $\Omega$ ),  $L$  es el espesor de la membrana (cm) y  $A$  es el área de la membrana ( $\text{cm}^2$ ), respectivamente.

---

## CAPÍTULO 3

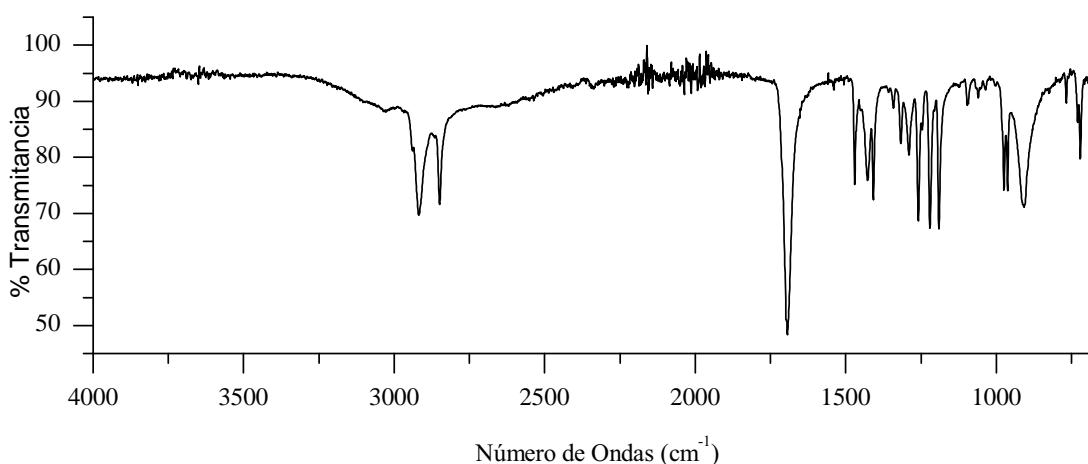
---

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización del monómero DIC

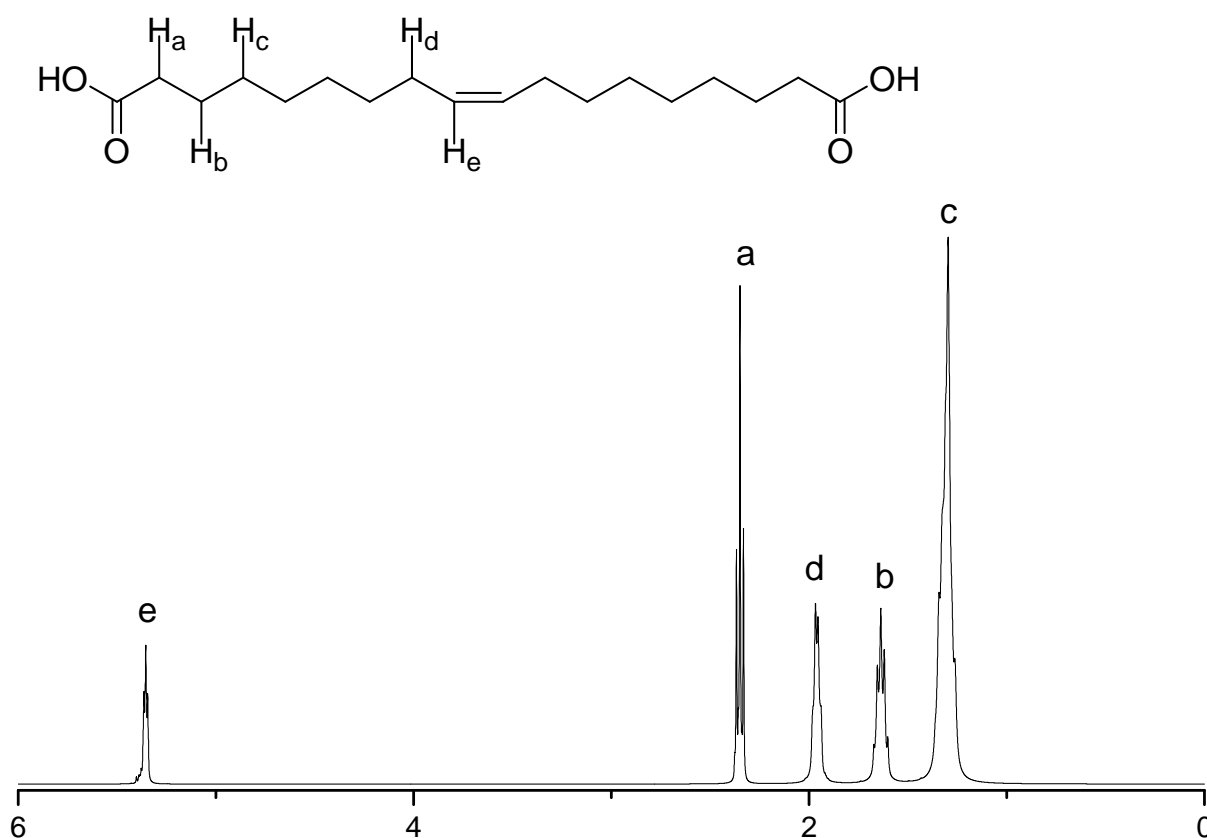
La síntesis del monómero **DIC** se efectuó mediante la reacción de autometátesis del ácido oleico en masa, utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación con base en rutenio. Posteriormente, el monómero fue purificado por recristalización en tolueno, obteniéndose un polvo de color blanco con un rendimiento del 60.00%, así mismo se determinó el punto de fusión del monómero dentro del intervalo de 93 a 95 °C.

La estructura química del monómero fue confirmada mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) así como por resonancia magnética nuclear de hidrógeno ( $^1\text{H}$ -RMN) y de carbono ( $^{13}\text{C}$ -RMN), respectivamente. En el espectro de FT-IR, ver **Figura 3-1**, se observan las señales características de los grupos funcionales presentes en el monómero: en  $2918\text{ cm}^{-1}$  se exhibe la banda de absorción correspondiente a la tensión antisimétrica del enlace C-H y en  $2849\text{ cm}^{-1}$  la señal correspondiente a la tensión simétrica de este mismo grupo, en  $1694\text{ cm}^{-1}$  la señal característica del enlace C=O y en  $1470\text{ cm}^{-1}$  la tensión del grupo C=C.



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

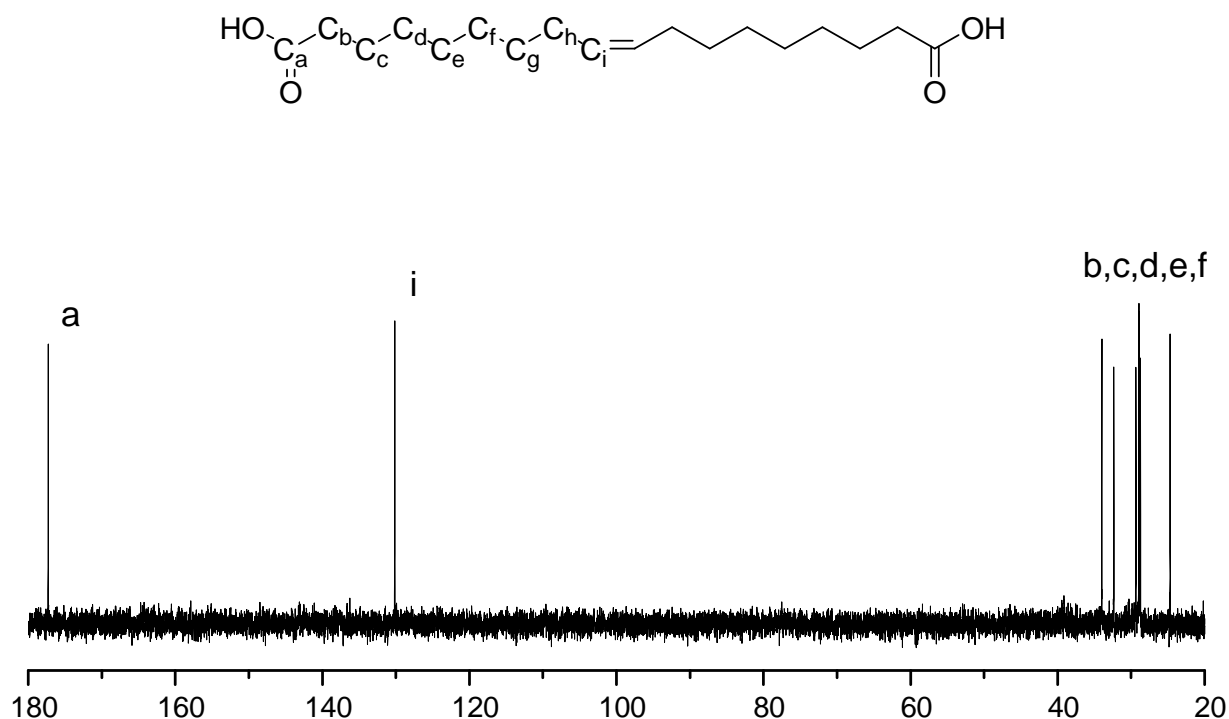
En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del monómero **DIC**, el cual se presenta en la **Figura 3-2**, se aprecia la señal correspondiente a los dos protones olefínicos, e, ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), en  $\delta = 5.36$  ppm, mientras que en  $\delta = 2.35$  ppm se observa la señal atribuida a los protones metilénicos, a, ( $-\text{CH}_2-$ ) adyacentes al grupo carbonilo, se aprecia una señal que integra para los cuatro protones metilénicos, d, ( $-\text{CH}_2-$ ) adyacentes al doble enlace carbono-carbono en  $\delta = 1.97$  ppm, en  $\delta = 1.64$  una señal que integra para cuatro protones metilénicos, b, ( $-\text{CH}_2-$ ) y finalmente en  $\delta = 1.30$  ppm una señal que integra para dieciséis protones metilénicos, c, ( $-\text{CH}_2-$ ).



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

En cuanto al espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN perteneciente al monómero **DIC**, el cual se presenta en la **Figura 3-3**, las señales correspondientes a los carbonos de los grupos funcionales característicos del monómero se observan comenzando en  $\delta = 180.10$  ppm cuya señal es atribuida a los carbonos del grupo carbonilo, a, ( $\text{C}=\text{O}$ ), la señal de los carbonos del enlace olefínico, i, ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) es observada en  $\delta = 130.44$  ppm y finalmente son observadas las señales correspondientes a los carbonos saturados del monómero

**DIC**, b, c, d, e, f, g y h en  $\delta = 34.10, 32.42, 29.28, 28.98, 28.80, 28.65$  y  $24.79$  ppm, respectivamente.



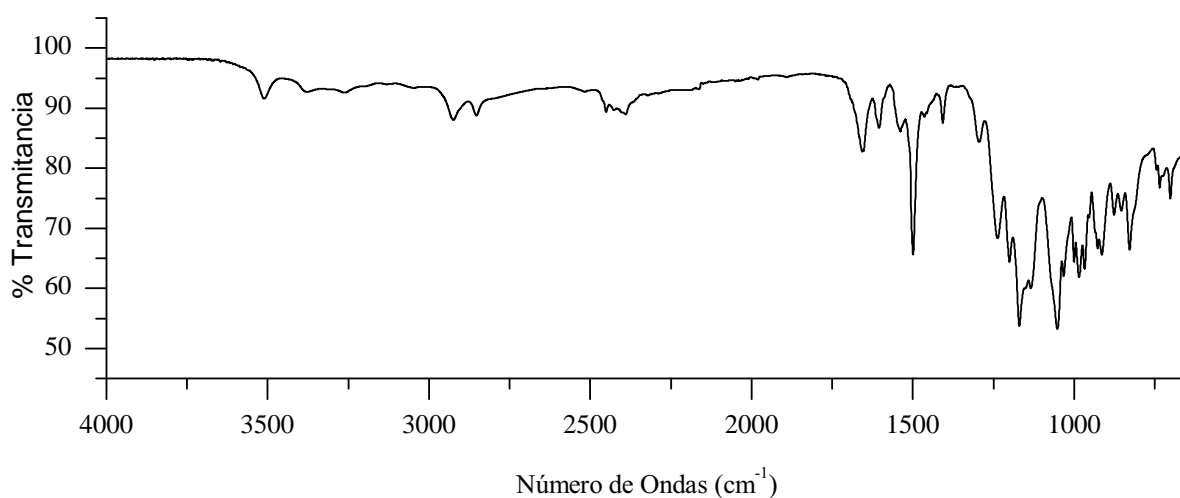
**Figura 3-3:** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del monómero **DIC**.

### 3.2 Caracterización de los polímeros

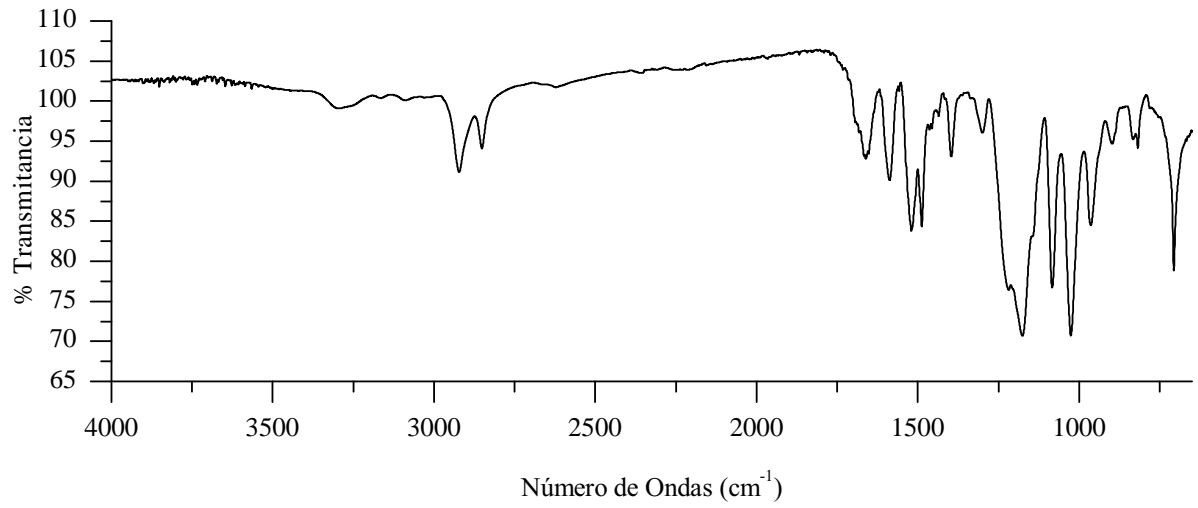
Una vez obtenido el monómero **DIC** se procedió a sintetizar la serie de las nuevas poliamidas, las cuales fueron obtenidas vía policondensación de acuerdo con la metodología descrita en el **Capítulo 2**. Estas polimerizaciones se efectuaron variando la relación molar de las diaminas presentes en la reacción. Los polímeros obtenidos fueron precipitados en metanol, lavados en diversas ocasiones con agua destilada y finalmente secados bajo vacío, ver **Figura 3-23**. Una vez seco este polímero, se procedió a la preparación de disoluciones poliméricas en DMSO o DMF para preparar películas poliméricas densas, las cuales fueron utilizadas para llevar a cabo la caracterización de los materiales. Se utilizó espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) para caracterizar a los nuevos materiales y los espectros obtenidos mediante esta técnica son presentados en las **Figuras 3-4 a 3-8**. A partir de los espectros FT-IR se corrobora la presencia de los diferentes grupos funcionales



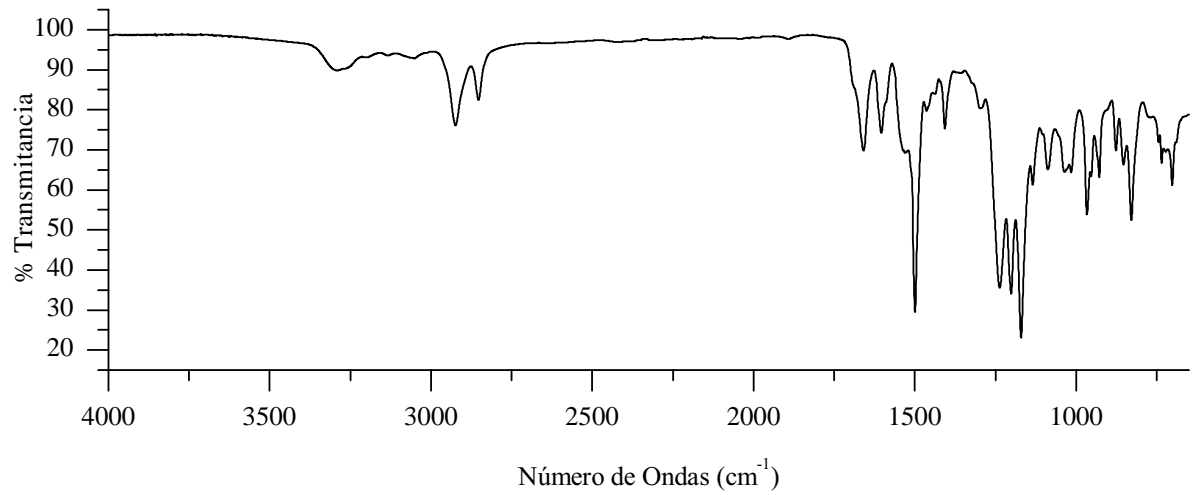
característicos de la serie de poliamidas sintetizadas tales como: grupos carbonilos (C=O) alrededor de 1661 y 1690  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión simétrica y antisimétrica, respectivamente. La señal atribuida a la tensión simétrica del grupo C-H es observada en 2852  $\text{cm}^{-1}$  y la tensión antisimétrica de dicho grupo en 2922  $\text{cm}^{-1}$ . La tensión del grupo C=C y los grupos H-N y C-N se observan en 1490, 3300 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, mientras que para las poliamidas que contienen átomos de flúor en su estructura el enlace C-F se observa alrededor de 1300  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente. De igual manera, los polímeros que tienen en su estructura química grupos sulfónicos exhiben las siguientes señales en 1090, 1035 y 1020  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente que corresponden al estiramiento simétrico del enlace O=S=O, la vibración al enlace S=O y S-O, respectivamente.



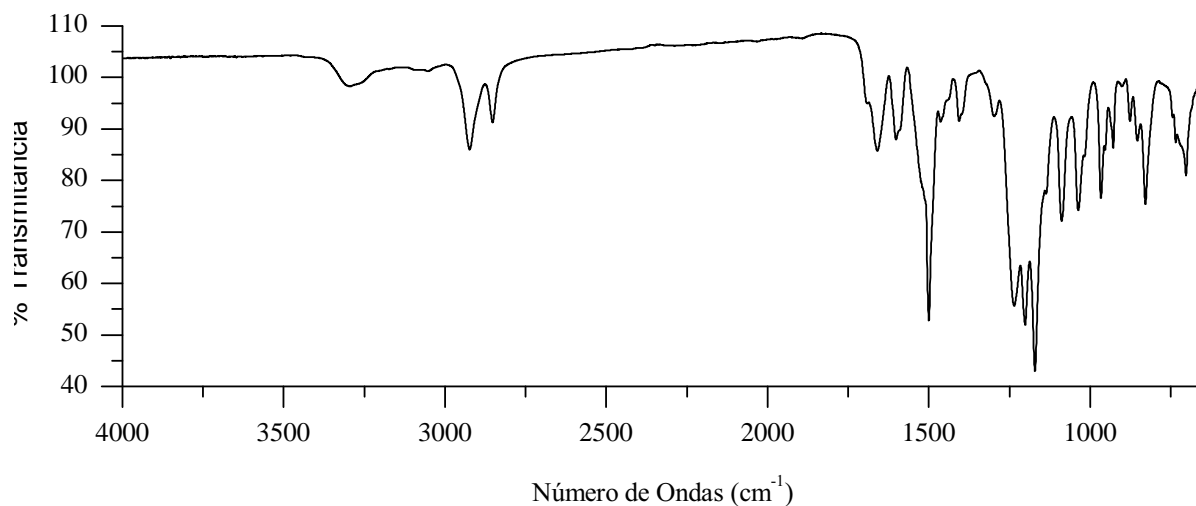
**Figura 3-4:** Espectro de FT-IR del polímero **DIC/HFDA**.



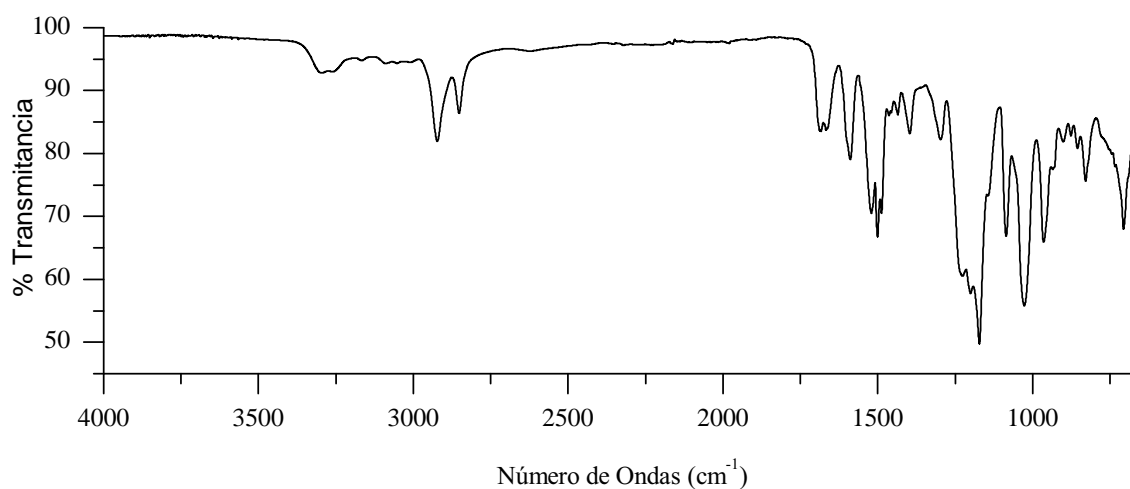
**Figura 3-5:** Espectro de FT-IR del polímero **DIC/DASDA**.



**Figura 3-6:** Espectro de FT-IR del polímero **DIC/HFDA/DASDA1/4**.



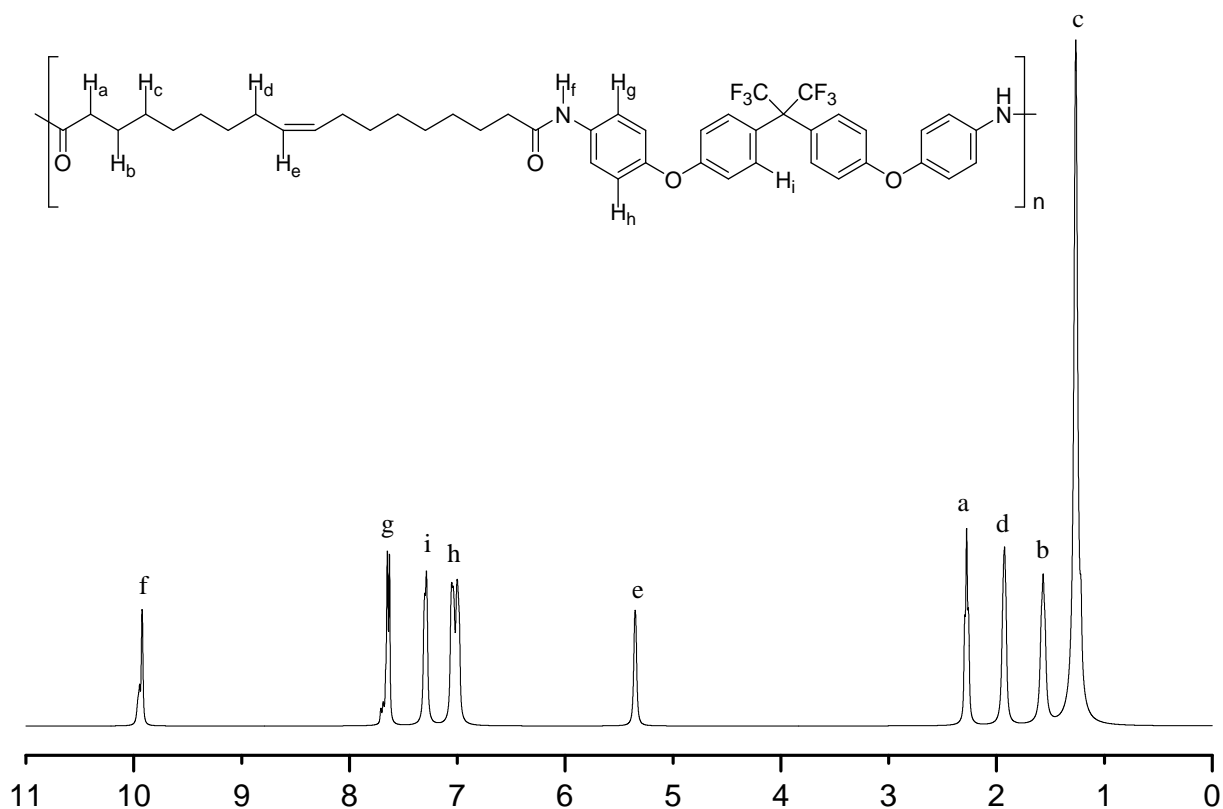
**Figura 3-7:** Espectro de FT-IR del polímero **DIC/HFDA/DASDA1/2**.



**Figura 3-8:** Espectro de FT-IR del polímero **DIC/HFDA/DASDA3/4**.

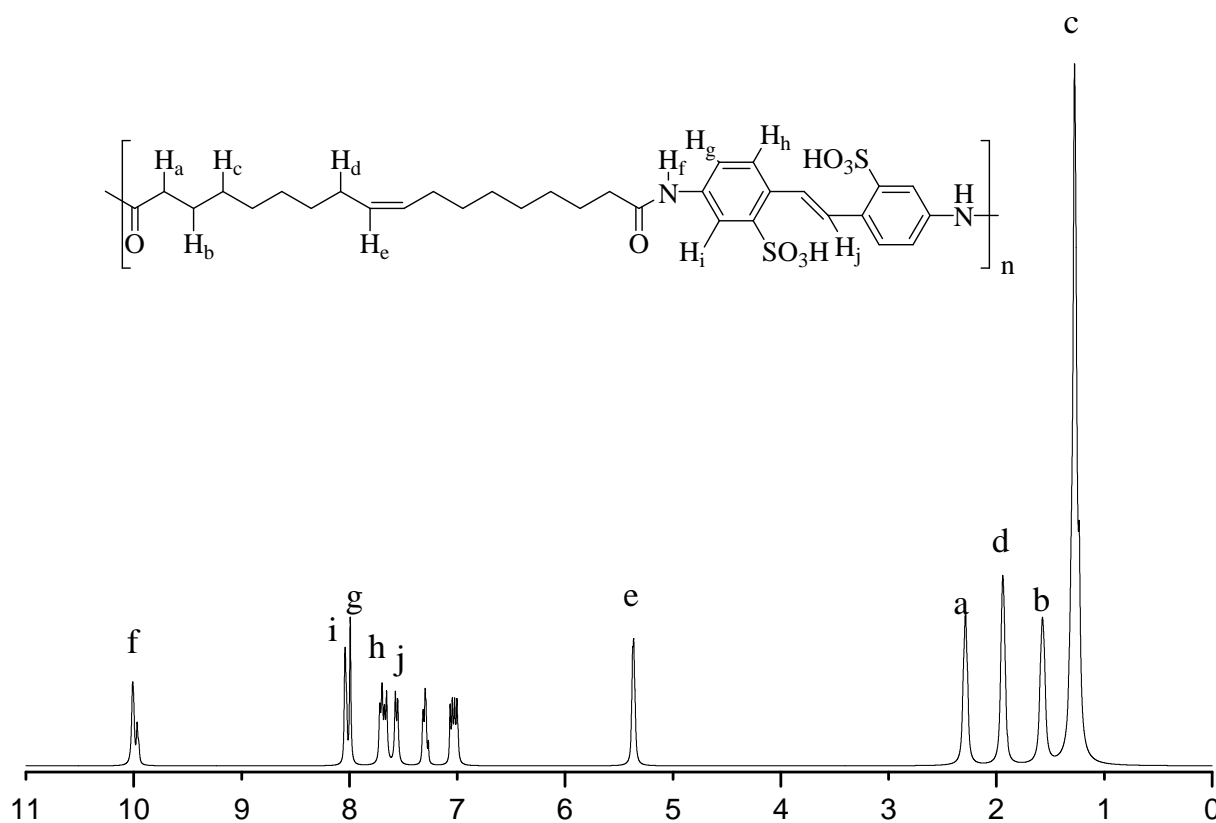
Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de las poliamidas se presentan en las **Figura 3-9 a 3-13** y en ellos se observan de manera general las siguientes señales características: los protones enlazados a los carbonos olefínicos en aproximadamente  $\delta = 5.50$  ppm, las señales correspondientes a la parte alifática del polímero se observan en el intervalo de  $\delta = 1.00$  a  $3.00$  ppm aproximadamente y las señales correspondientes a los protones enlazados a la parte aromática de las poliamidas se encuentran en un intervalo de entre  $\delta = 7.00$  y  $8.50$  ppm y para el protón atribuido al enlace amida en aproximadamente  $\delta = 10.00$  ppm.

En el caso de la poliamida **DIC/HFDA**, en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se aprecia la señal correspondiente a los dos protones olefínicos, e, ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), en  $\delta = 5.34$  ppm, mientras que en  $\delta = 2.35$  ppm se observa la señal atribuida a los protones metilénicos, a, ( $-\text{CH}_2-$ ) adyacentes al grupo carbonilo, se aprecia una señal que integra para los cuatro protones metilénicos, d, ( $-\text{CH}_2-$ ) adyacentes al doble enlace carbono-carbono en  $\delta = 1.97$  ppm, en  $\delta = 1.64$  ppm una señal que integra para cuatro protones metilénicos, b, ( $-\text{CH}_2-$ ), en  $\delta = 1.30$  ppm una señal que integra para dieciséis protones metilénicos, c, ( $-\text{CH}_2-$ ), en  $\delta = 9.92$  ppm la señal correspondiente a los protones amídicos, f, ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ), en  $\delta = 7.65$  y  $7.63$  las señales correspondientes a los protones aromáticos, g, en  $\delta = 7.29$  la señal correspondiente a los protones aromáticos, i, y finalmente en  $\delta = 7.04$  y  $7.00$  las señales correspondientes a los protones aromáticos, h.



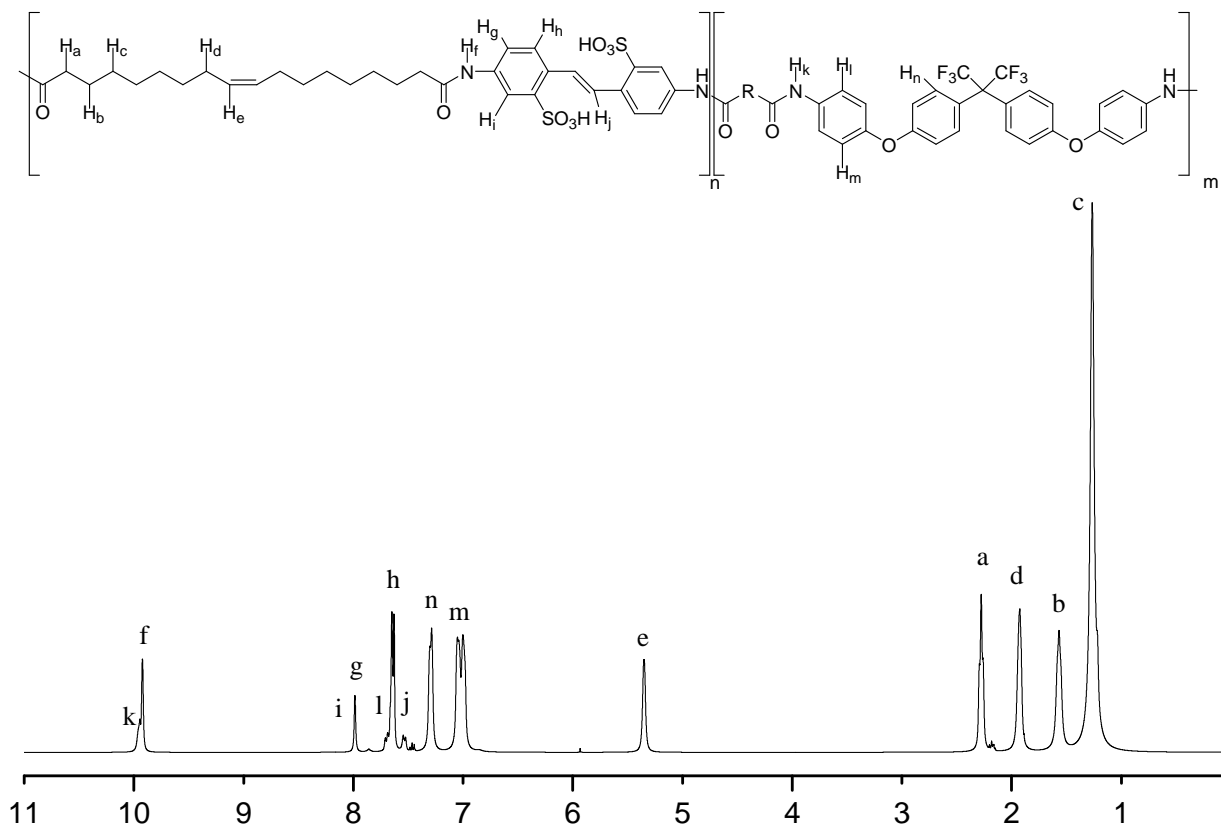
**Figura 3-9:** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del polímero **DIC/HFDA**.

En el caso de la poliamida **DIC/DASDA**, en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se aprecia la señal correspondiente a los dos protones olefínicos, e, ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), en  $\delta = 5.38$  ppm, mientras que en  $\delta = 2.31$  ppm se observa la señal atribuida a los protones metilénicos, a, ( $-\text{CH}_2-$ ) adyacentes al grupo carbonilo, se aprecia una señal que integra para los cuatro protones metilénicos, d, ( $-\text{CH}_2-$ ) adyacentes al doble enlace carbono-carbono en  $\delta = 1.94$  ppm, en  $\delta = 1.59$  ppm una señal que integra para cuatro protones metilénicos, b, ( $-\text{CH}_2-$ ), en  $\delta = 1.28$  ppm una señal que integra para dieciséis protones metilénicos, c, ( $-\text{CH}_2-$ ), en  $\delta = 10.01$  ppm la señal correspondiente a los protones amídicos, f, ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ), en  $\delta = 8.05$  y  $7.99$  las señales correspondientes a los protones aromáticos, i y g, en  $\delta = 7.70$  la señal correspondiente a los protones aromáticos, h, y finalmente en  $\delta = 7.58$  y  $7.55$  las señales correspondientes a los protones, j.



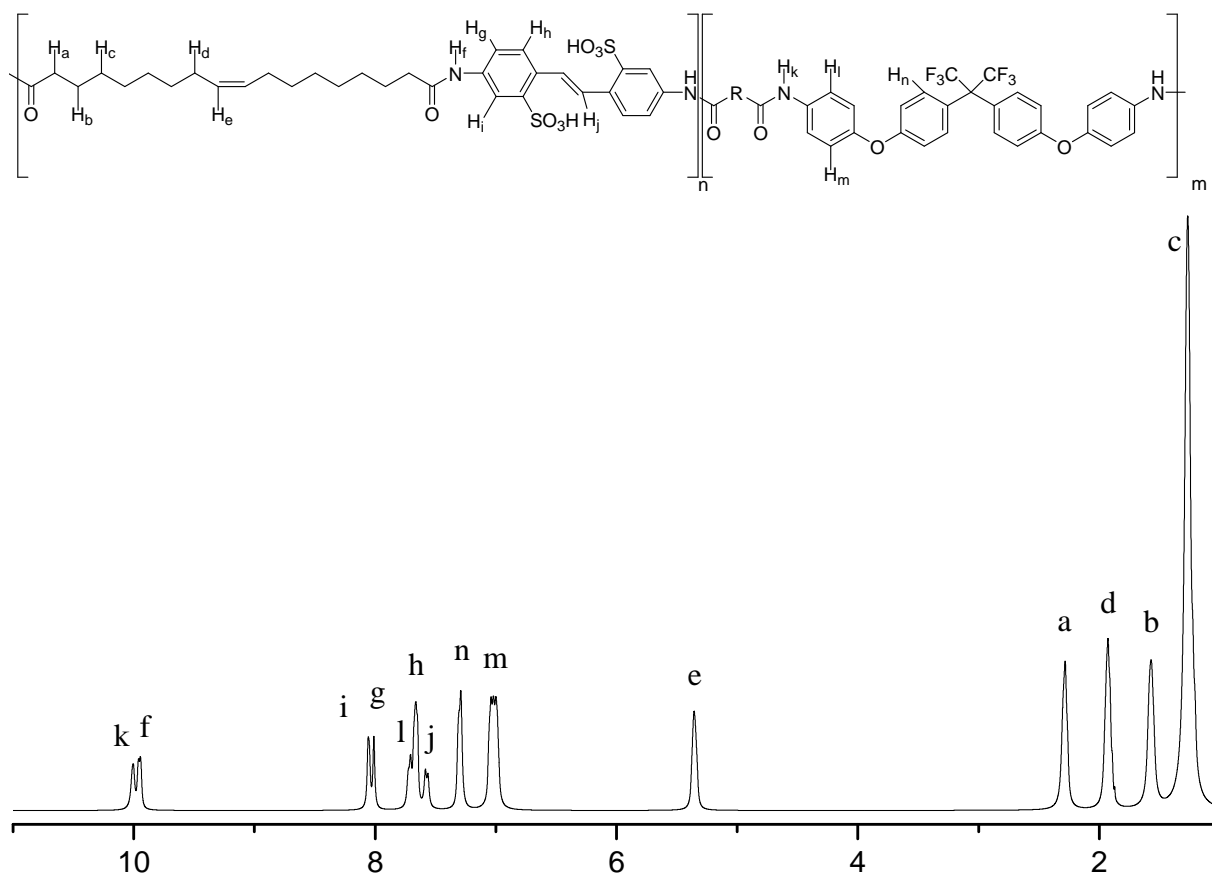
**Figura 3-10:** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del polímero **DIC/DASDA**.

En el caso de la poliamida **DIC/HFDA/DASDA1/4** el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se aprecia la señal correspondiente a los dos protones olefínicos, e, ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), en  $\delta = 5.35$  ppm, mientras que en  $\delta = 2.28$  ppm se observa la señal atribuida a los protones metilénicos, a, ( $-\text{CH}_2-$ ) adyacentes al grupo carbonilo, se aprecia una señal que integra para los cuatro protones metilénicos, d, ( $-\text{CH}_2-$ ) adyacentes al doble enlace carbono-carbono en  $\delta = 1.94$  ppm, en  $\delta = 1.57$  ppm una señal que integra para cuatro protones metilénicos, b, ( $-\text{CH}_2-$ ), en  $\delta = 1.28$  ppm una señal que integra para dieciséis protones metilénicos, c, ( $-\text{CH}_2-$ ), en  $\delta = 9.95$  y  $9.92$  ppm la señal correspondiente a los protones amídicos, f y k respectivamente, ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ), en  $\delta = 7.99$  ppm las señales correspondientes a los protones aromáticos, i y g, en  $\delta = 7.69$  la señal correspondiente a los protones aromáticos, h, en  $\delta = 7.65$  ppm la señal correspondiente a los protones aromáticos, h, en  $\delta = 7.55$  ppm la señal correspondiente a los protones aromáticos, j, en  $\delta = 7.29$  ppm la señal correspondiente a los protones aromáticos, n, y finalmente en  $\delta = 7.04$  y  $7.00$  ppm las señales correspondientes a los protones, m.



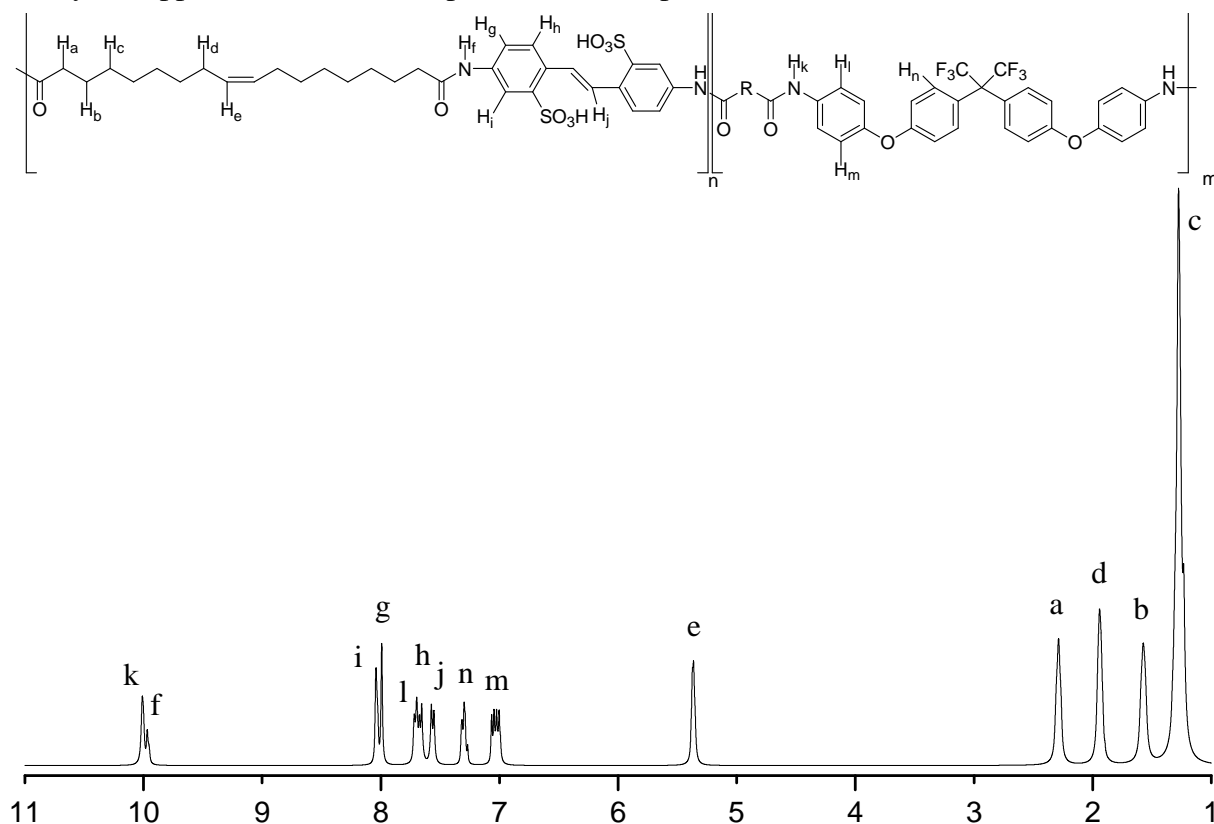
**Figura 3-11:** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del polímero **DIC/HFDA/DASDA1/4**.

En el caso de la poliamida **DIC/HFDA/DASDA1/2**, en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se aprecia la señal correspondiente a los dos protones olefínicos, e, ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), en  $\delta = 5.35$  ppm, mientras que en  $\delta = 2.28$  ppm se observa la señal atribuida a los protones metilénicos, a, ( $-\text{CH}_2-$ ) adyacentes al grupo carbonilo, se aprecia una señal que integra para los cuatro protones metilénicos, d, ( $-\text{CH}_2-$ ) adyacentes al doble enlace carbono-carbono en  $\delta = 1.94$  ppm, en  $\delta = 1.57$  ppm una señal que integra para cuatro protones metilénicos, b, ( $-\text{CH}_2-$ ), en  $\delta = 1.28$  ppm una señal que integra para dieciséis protones metilénicos, c, ( $-\text{CH}_2-$ ), en  $\delta = 9.95$  y  $9.92$  ppm la señal correspondiente a los protones amídicos, f y k respectivamente, ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ), en  $\delta = 7.99$  ppm las señales correspondientes a los protones aromáticos, i y g, en  $\delta = 7.69$  ppm la señal correspondiente a los protones aromáticos, h, en  $\delta = 7.65$  ppm la señal correspondiente a los protones aromáticos, h, en  $\delta = 7.55$  ppm la señal correspondiente a los protones aromáticos, j, en  $\delta = 7.29$  ppm la señal correspondiente a los protones aromáticos, n, y finalmente en  $\delta = 7.04$  y  $7.00$  ppm las señales correspondientes a los protones, m.



**Figura 3-12:** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del polímero **DIC/HFDA/DASDA1/2**.

En el caso de la poliamida **DIC/HFDA/DASDA3/4**, en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se aprecia la señal correspondiente a los dos protones olefínicos, e, ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), en  $\delta = 5.35$  ppm, mientras que en  $\delta = 2.28$  ppm se observa la señal atribuida a los protones metilénicos, a, ( $-\text{CH}_2-$ ) adyacentes al grupo carbonilo, se aprecia una señal que integra para los cuatro protones metilénicos, d, ( $-\text{CH}_2-$ ) adyacentes al doble enlace carbono-carbono en  $\delta = 1.94$  ppm, en  $\delta = 1.57$  una señal que integra para cuatro protones metilénicos, b, ( $-\text{CH}_2-$ ), en  $\delta = 1.28$  ppm una señal que integra para dieciséis protones metilénicos, c, ( $-\text{CH}_2-$ ), en  $\delta = 9.95$  y  $9.92$  ppm la señal correspondiente a los protones amídicos, f y k respectivamente, ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ), en  $\delta = 7.99$  ppm las señales correspondientes a los protones aromáticos, i y g, en  $\delta = 7.69$  ppm la señal correspondiente a los protones aromáticos, h, en  $\delta = 7.65$  ppm la señal correspondiente a los protones aromáticos, h, en  $\delta = 7.55$  ppm la señal correspondiente a los protones aromáticos, j, en  $\delta = 7.29$  ppm la señal correspondiente a los protones aromáticos, n, y finalmente en  $\delta = 7.04$  y  $7.00$  ppm las señales correspondientes a los protones, m.

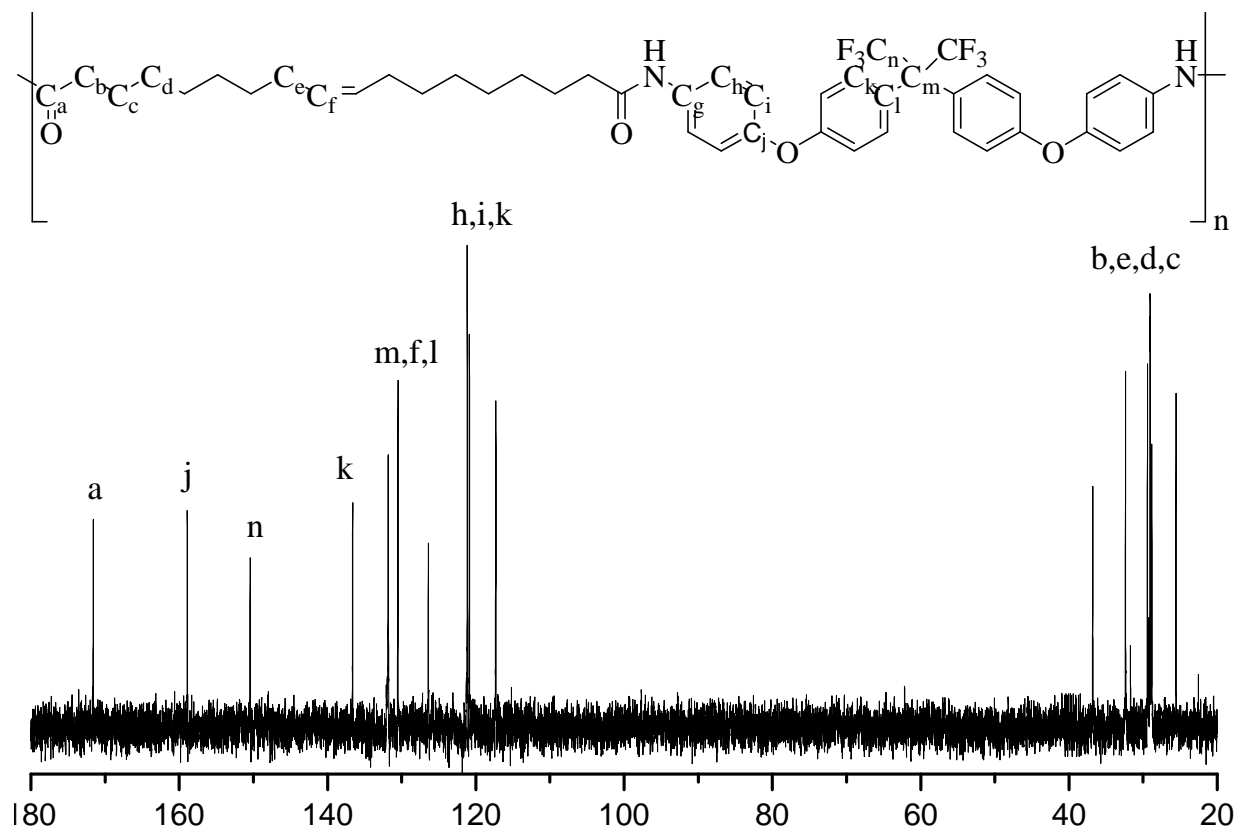


**Figura 3-13:** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del polímero **DIC/HFDA/DASDA3/4**.



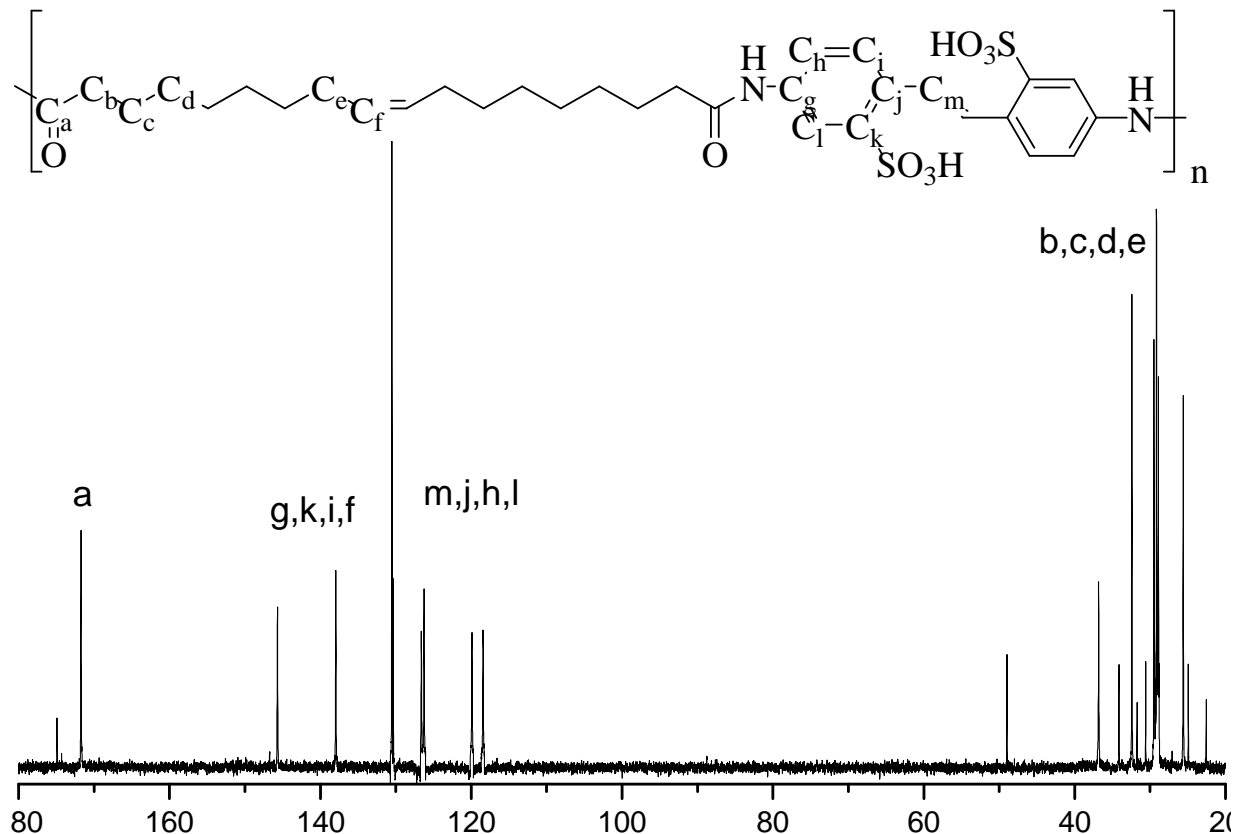
Los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de las nuevas poliamidas se muestran en las **Figuras 3-14 a 3-18** y en ellos se aprecia la señal que se atribuye a los carbonos presentes en la parte alifática en un intervalo de aproximadamente  $\delta = 20.00$  a  $40.00$  ppm y la señal característica de los carbonos con doble enlace alrededor de  $\delta = 130.00$  ppm. El carbono enlazado al nitrógeno, formando el grupo amida, se exhibe cercano a  $\delta = 175.00$  ppm y en el intervalo de  $\delta = 125.00$  a  $165.00$  ppm se encuentran las señales características de los carbonos aromáticos de la poliamida.

En el caso de la poliamida **DIC/HFDA**, en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se aprecia la señal correspondiente a los dos carbonos olefínicos, f, ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), en  $\delta = 130.50$  ppm, mientras que en  $\delta = 171.59$  ppm se observa la señal atribuida a los carbonos amídicos, a, ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ), en  $\delta = 158.92$  ppm se observa la señal atribuida a los carbonos enlazados al grupo éter, j, ( $-\text{C}-\text{O}-$ ), la señal atribuida a los carbonos de los grupos trifluorometil en  $\delta = 150.44$  ppm, n, ( $-\text{CF}_3$ ), las señales de los carbonos aromáticos g, m, l, h, i y k en  $\delta = 136.61, 131.81, 126.40, 121.15, 120.87$  y  $117.29$  ppm, finalmente los carbonos de la parte alifática b, c, d y e en  $\delta = 36.80, 32.38, 29.05$  y  $25.57$  ppm.



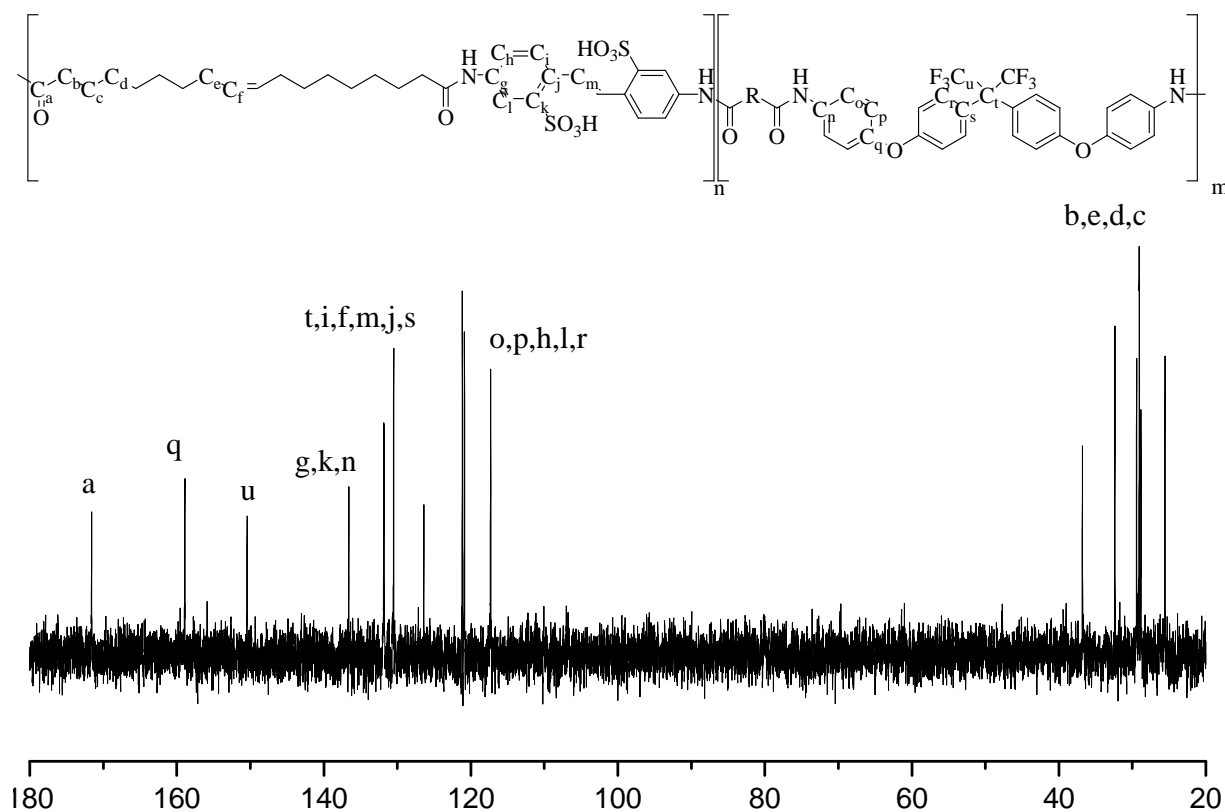
**Figura 3-14:** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del polímero **DIC/HFDA**.

En el caso de la poliamida **DIC/DASDA**, en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se aprecia la señal correspondiente a los dos carbonos olefínicos, f, ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), en  $\delta = 130.37$  ppm, mientras que en  $\delta = 171.74$  ppm se observa la señal atribuida a los carbonos amídicos, a, ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ), se aprecia una señal que corresponde a las señales de los carbonos aromáticos, g, k, i, m, j, h y l en  $\delta = 145.69, 137.96, 130.52, 126.63, 126.27, 119.91$  y  $118.44$  ppm y finalmente en  $\delta = 32.42, 29.50, 29.13$  y  $25.61$  ppm las señales correspondientes a los protones metilénicos, b, c, d y e, ( $-\text{CH}_2-$ ).



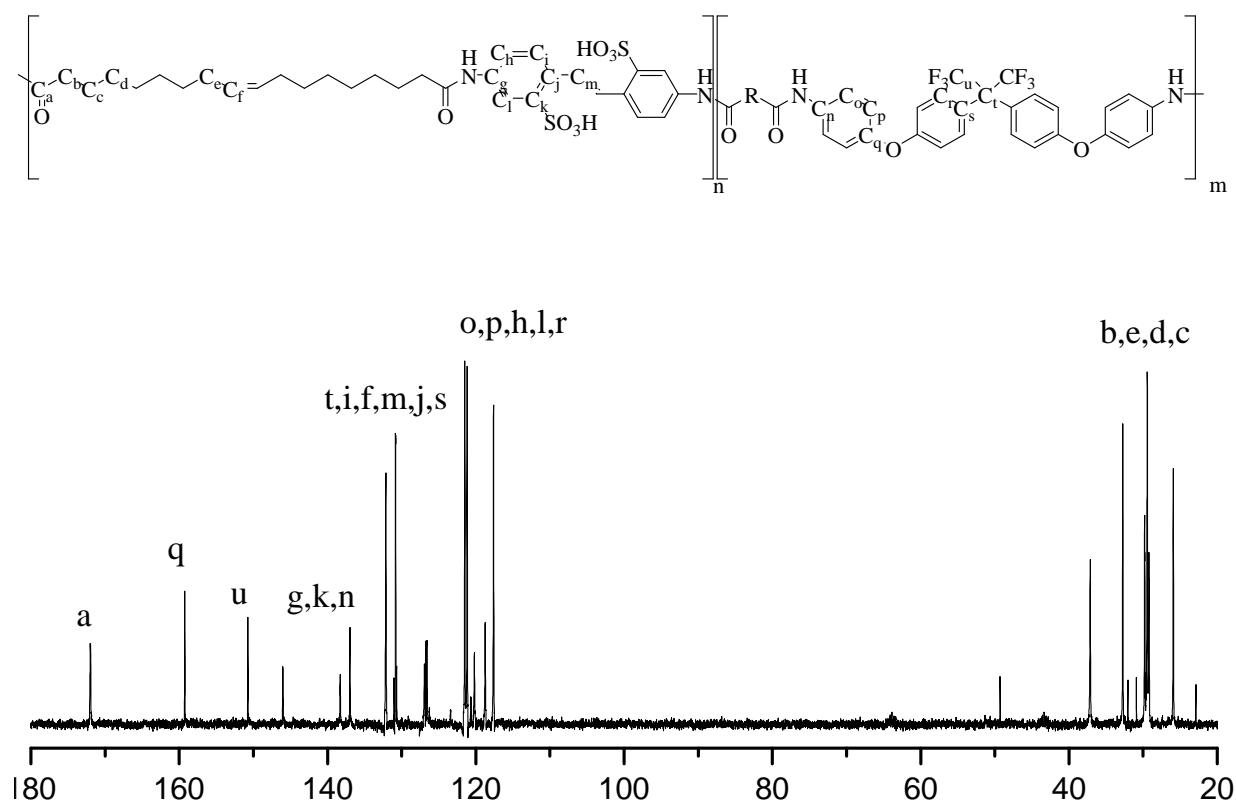
**Figura 3-15:** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del polímero **DIC/DASDA**.

En el caso de la poliamida **DIC/HFDA/DASDA1/4**, en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se aprecia la señal correspondiente a los dos carbonos olefínicos, f, ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), en  $\delta = 130.50$  ppm, mientras que en  $\delta = 171.59$  ppm se observa la señal atribuida a los carbonos amídicos, a, ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ), en  $\delta = 158.91$  ppm se observa la señal atribuida a los carbonos enlazados al grupo éter, q, ( $-\text{C}-\text{O}-$ ), la señal atribuida a los carbonos de los grupos trifluorometil en  $\delta = 150.44$  ppm, n, ( $-\text{CF}_3$ ), las señales de los carbonos aromáticos g, k, n, t, i, m, j, s, o, p, h, l y r en  $\delta = 136.61, 131.81, 126.39, 121.16, 120.87$  y  $117.31$  ppm, finalmente los carbonos de la parte alifática b, c, d y e en  $\delta = 36.79, 32.38, 29.07$  y  $25.57$  ppm.



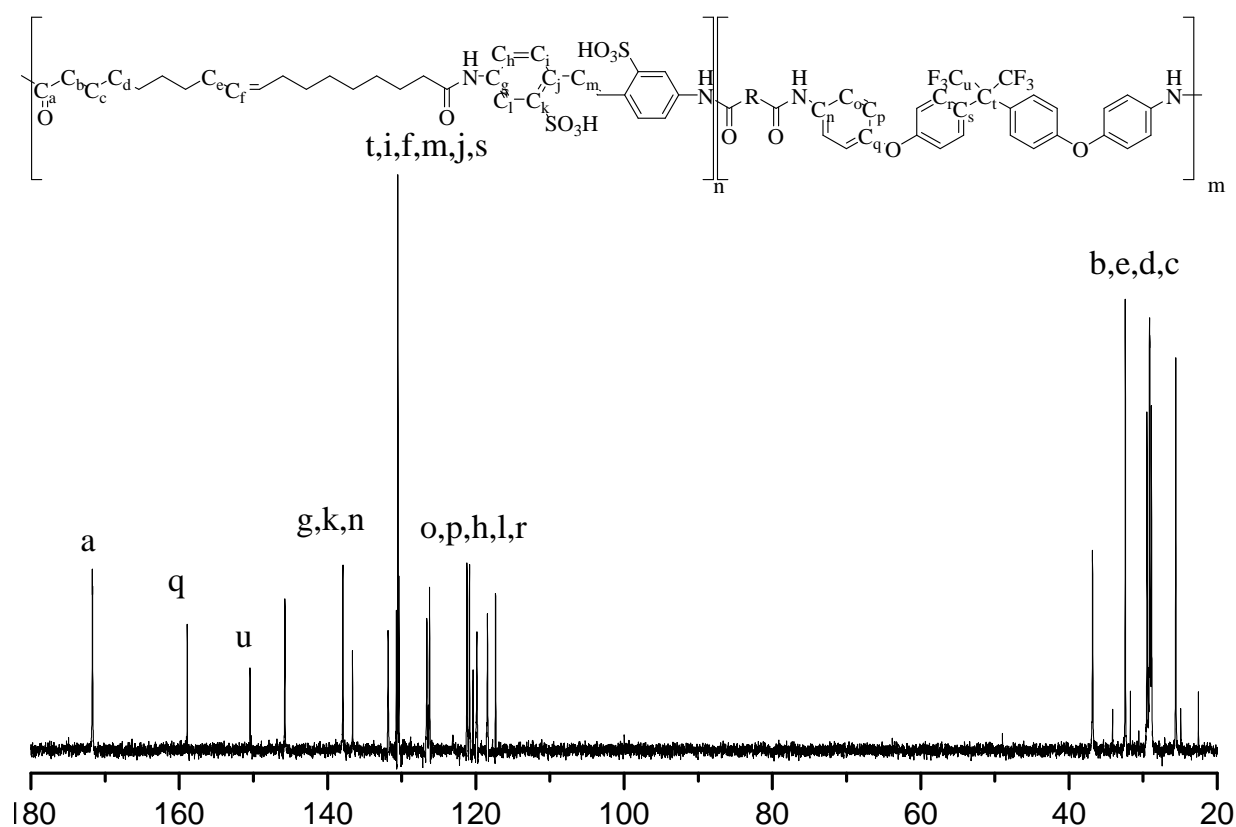
**Figura 3-16:** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del polímero **DIC/HFDA/DASDA1/4**.

En el caso de la poliamida **DIC/HFDA/DASDA1/2**, en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se aprecia la señal correspondiente a los dos carbonos olefínicos, f, ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), en  $\delta = 130.80$  ppm, mientras que en  $\delta = 172.00$  ppm se observa la señal atribuida a los carbonos amídicos, a, ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ), en  $\delta = 159.26$  ppm se observa la señal atribuida a los carbonos enlazados al grupo éter, q, ( $-\text{C}-\text{O}-$ ), la señal atribuida a los carbonos de los grupos trifluorometil en  $\delta = 150.75$  ppm, n, ( $-\text{CF}_3$ ), las señales de los carbonos aromáticos g, k, n, t, i, m, j, s, o, p, h, l y r en  $\delta = 146.03, 138.29, 136.98, 130.85, 132.14, 126.94, 126.60, 121.50, 121.17, 120.19, 118.74$  y  $117.61$  ppm, finalmente los carbonos de la parte alifática b, c, d y e en  $\delta = 37.13, 32.75, 29.43$  y  $25.93$  ppm.



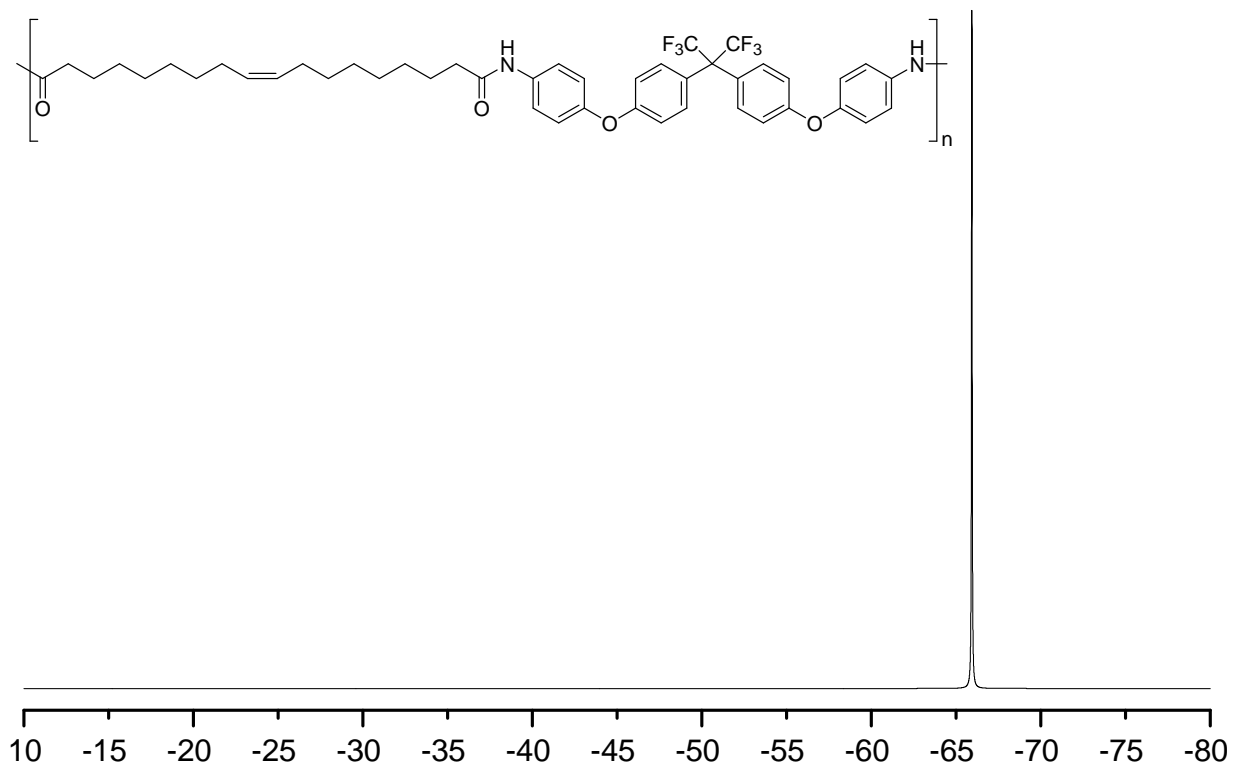
**Figura 3-17:** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del polímero **DIC/HFDA/DASDA1/2**.

En el caso de la poliamida **DIC/HFDA/DASDA3/4**, en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se aprecia la señal correspondiente a los dos carbonos olefínicos, f, ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), en  $\delta = 130.80$  ppm, mientras que en  $\delta = 172.00$  ppm se observa la señal atribuida a los carbonos amídicos, a, ( $-\text{NH}-\text{CO}-$ ), en  $\delta = 159.26$  ppm se observa la señal atribuida a los carbonos enlazados al grupo éter, q, ( $-\text{C}-\text{O}-$ ), la señal atribuida a los carbonos de los grupos trifluorometil en  $\delta = 150.75$  ppm, n, ( $-\text{CF}_3$ ), las señales de los carbonos aromáticos g, k, n, t, i, m, j, s, o, p, h, l y r en  $\delta = 146.03, 138.29, 136.98, 130.85, 132.14, 126.94, 126.60, 121.50, 121.17, 120.19, 118.74$  y  $117.61$  ppm, finalmente los carbonos de la parte alifática b, c, d y e en  $\delta = 37.13, 32.75, 29.43$  y  $25.93$  ppm.

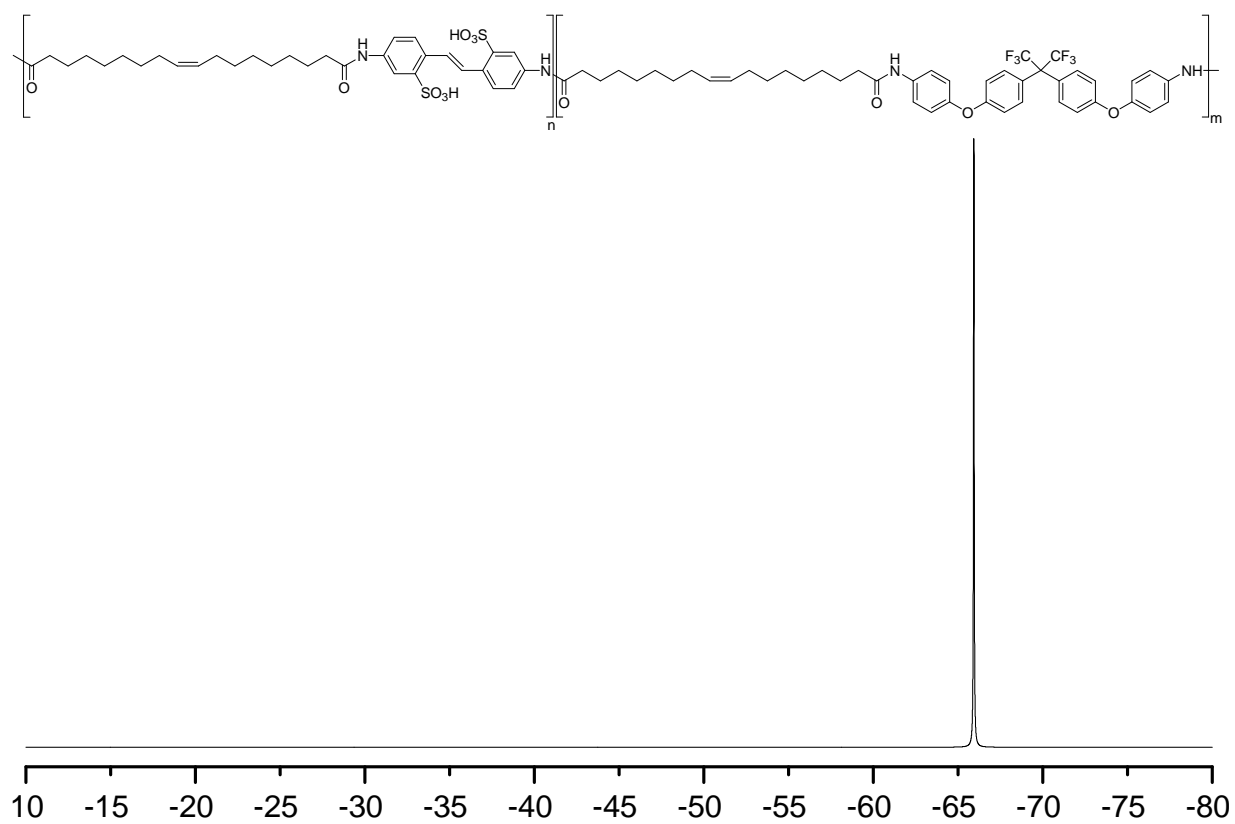


**Figura 3-18:** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN del polímero **DIC/HFDA/DASDA3/4**.

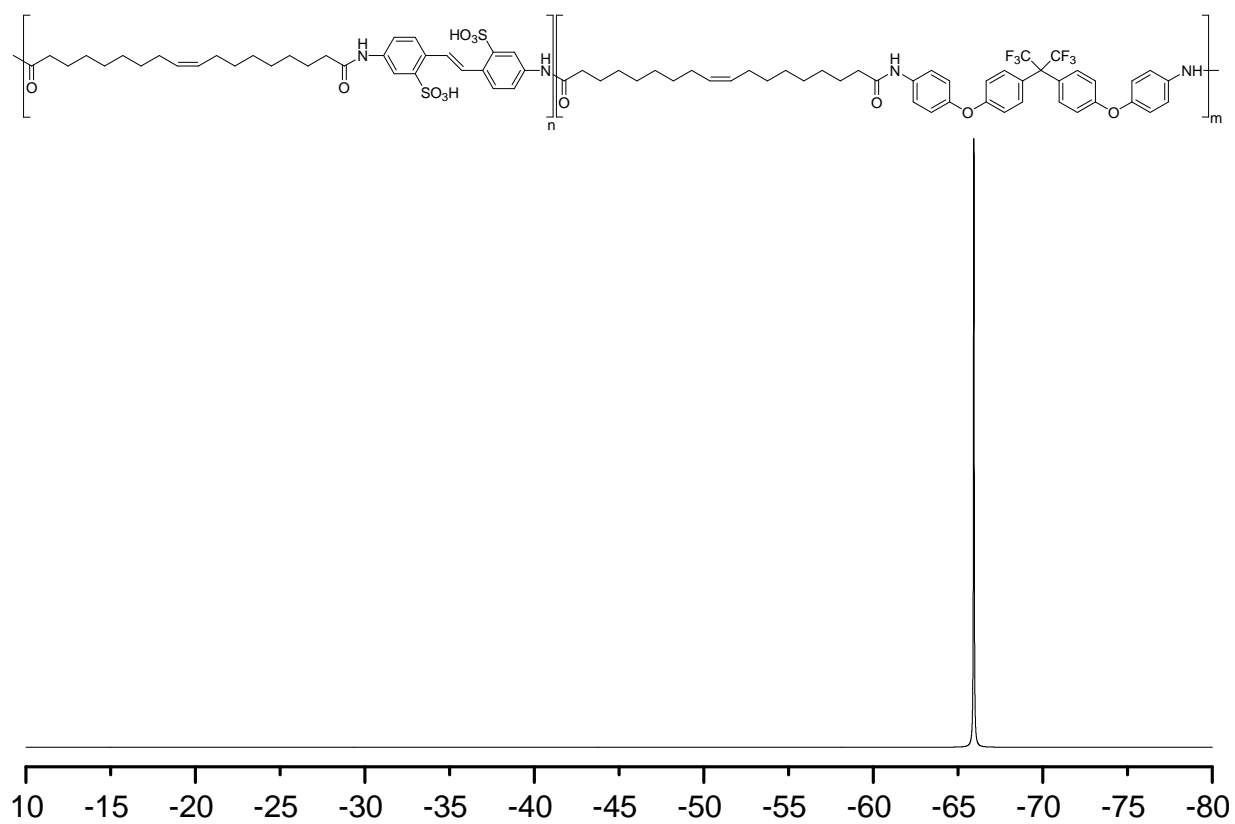
En las **Figuras 3-19 a 3-22** se presentan los espectros de  $^{19}\text{F}$ -RMN pertenecientes a las poliamidas con grupos  $-\text{CF}_3$  y, en dichos espectros, se aprecia una única señal cercana a  $\delta = -65.93$  ppm, la cual se atribuye a los átomos de flúor presentes en la poliamida, respectivamente.



**Figura 3-19:** Espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN del polímero DIC/HFDA.

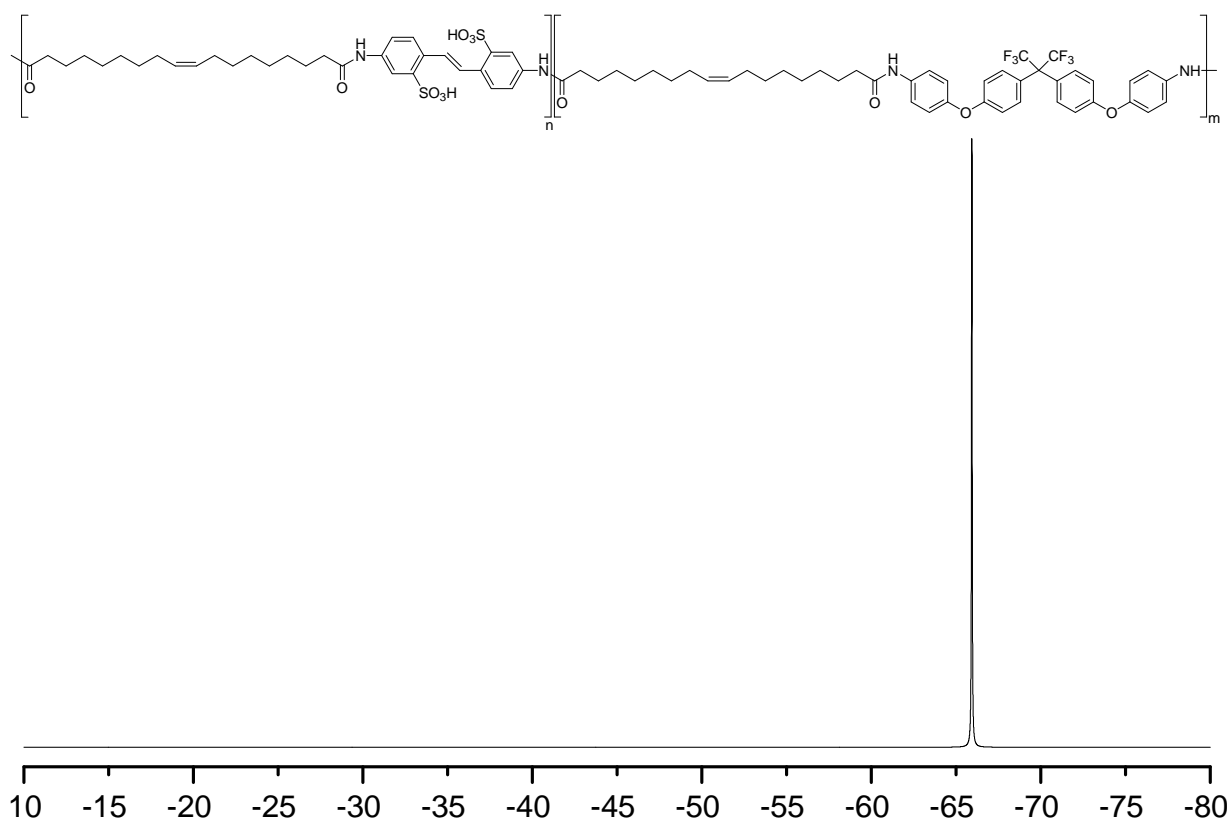


**Figura 3-20:** Espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN del polímero **DIC/HFDA/DASDA1/4**.



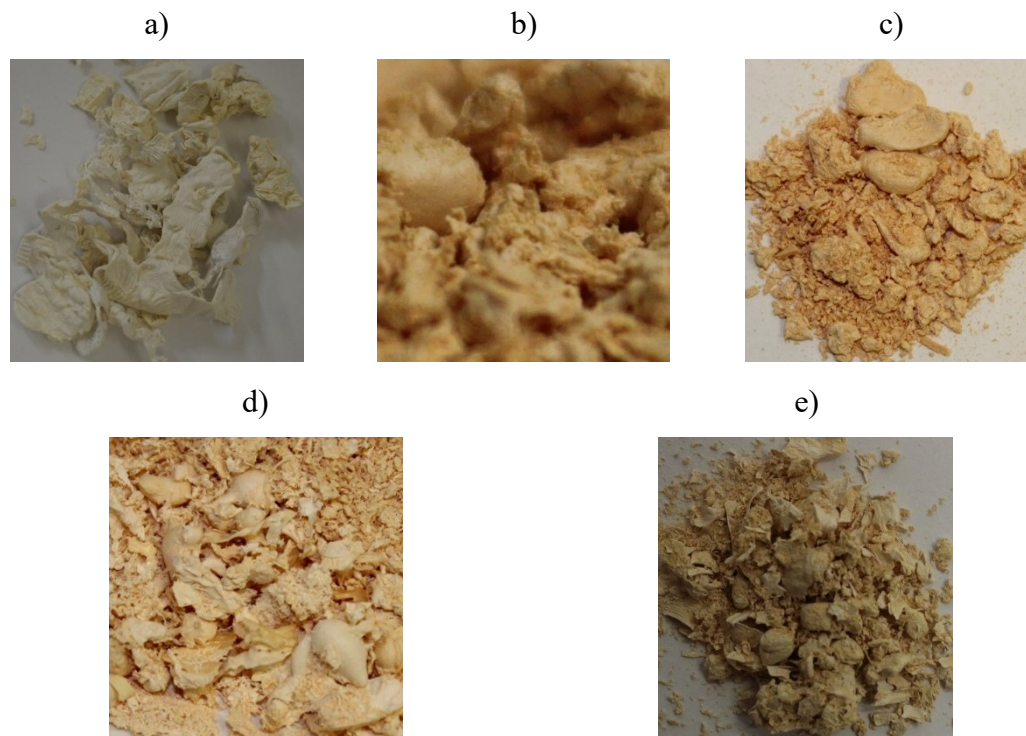
**Figura 3-21:** Espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN del polímero **DIC/HFDA/DASDA1/2**.





**Figura 3-22:** Espectro de  $^{19}\text{F}$ -RMN del polímero **DIC/HFDA/DASDA3/4**.

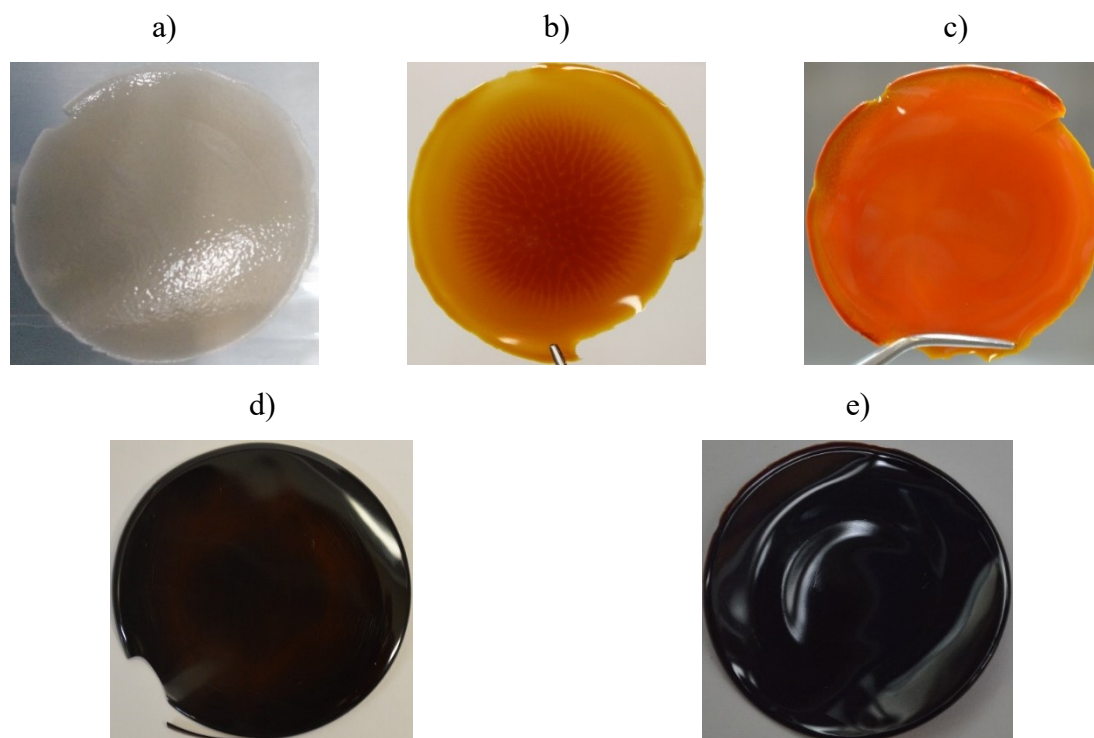
En la **Figura 3-23** se presentan las imágenes fotográficas correspondientes a las fibras de los polímeros sintetizados. En a) se observa que la fibra resultante para el polímero no sulfonado **DIC/HFDA** es de color blanco, mientras que en b), c) y d), la introducción de un 12.50%, 25.00% y 37.50% de diamina sulfonada DASDA en la estructura polimérica, respectivamente, da como resultado fibras poliméricas que adquieren una coloración progresivamente más naranja-café. Finalmente, en e) el polímero tiene la máxima cantidad posible de diamina sulfonada y por lo tanto presenta la coloración más oscura de toda la serie de poliamidas. Asimismo, es importante mencionar que a mayor cantidad de diamina HFDA presente en la reacción las fibras resultantes son de mayor tamaño.



**Figura 3-23:** Imágen fotográfica del polímero: a) **DIC/HFDA**, b) **DIC/HFDA/DASDA1/4**, c) **DIC/HFDA/DASDA1/2**, d) **DIC/HFDA/DASDA3/4** y e) **DIC/DASDA**.

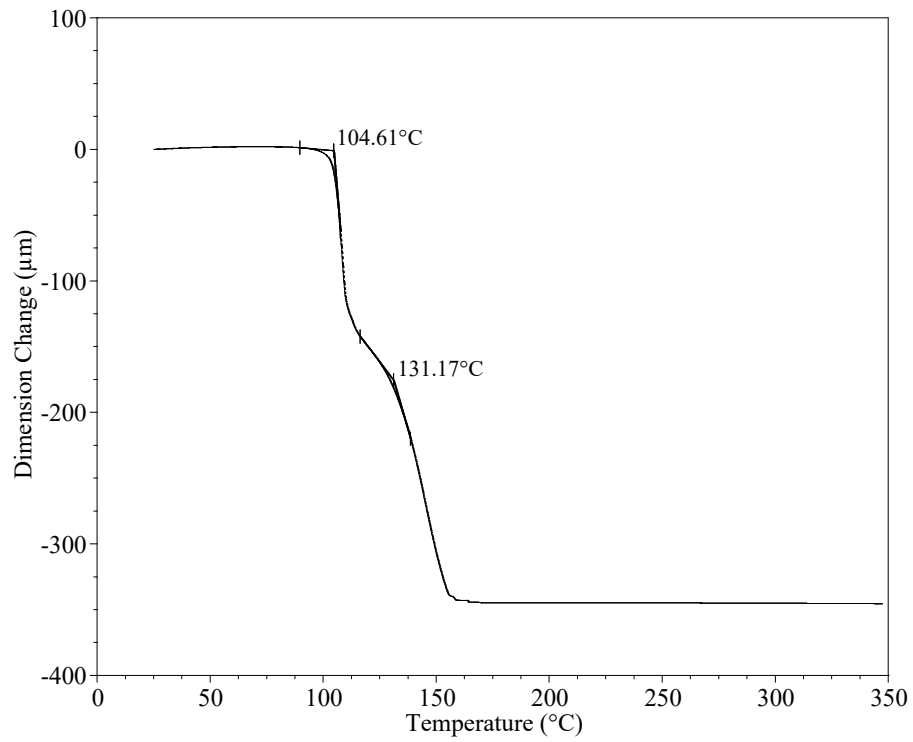
Una vez obtenidos los nuevos polímeros se prepararon disoluciones poliméricas, en DMF para la poliamida no sulfonada **DIC/HFDA** y en DMSO para el resto de las poliamidas sulfonadas. En la **Figura 3-24** se muestran las imágenes fotográficas correspondientes a estas películas poliméricas obtenidas mediante el método de evaporación lenta de disolvente. La película **DIC/HFDA** es translúcida y sin coloración debido a la ausencia de grupos sulfónicos, mientras que en la película **DIC/HFDA/DASDA1/4** se observa claramente la formación de fases que pueden ser atribuidas a las regiones hidrofílicas (inducidas por los grupos sulfónicos) e hidrofóbicas (generadas por los átomos de flúor), a su vez la película **DIC/HFDA/DASDA1/2** que contiene un mayor grado de sulfonación presenta una coloración más intensa y uniforme en la superficie indicando una mayor homogenización de las fases. Finalmente, las películas **DIC/HFDA/DASDA3/4** y **DIC/DASDA**, son opacas, de coloración café oscuro debido al alto grado de sulfonación y a simple vista no se aprecian segregaciones de fase. Se observó que a medida que aumenta la concentración de la diamina sulfonada DASDA en el material polimérico, la flexibilidad que presentan al tacto las películas poliméricas

densas disminuye y se tornan de color naranja-café, ver **Figura 3-24**.

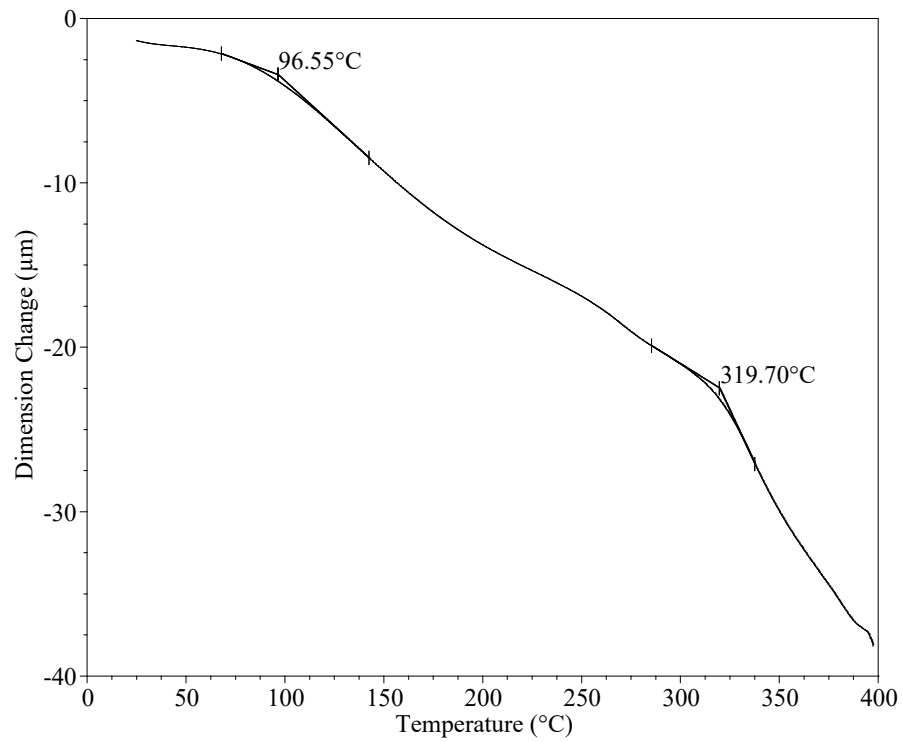


**Figura 3-24:** Imágen fotográfica de la membrana polimérica de: a) **DIC/HFDA**, b) **DIC/HFDA/DASDA1/4**, c) **DIC/HFDA/DASDA1/2**, d) **DIC/HFDA/DASDA3/4** y e) **DIC/DASDA**.

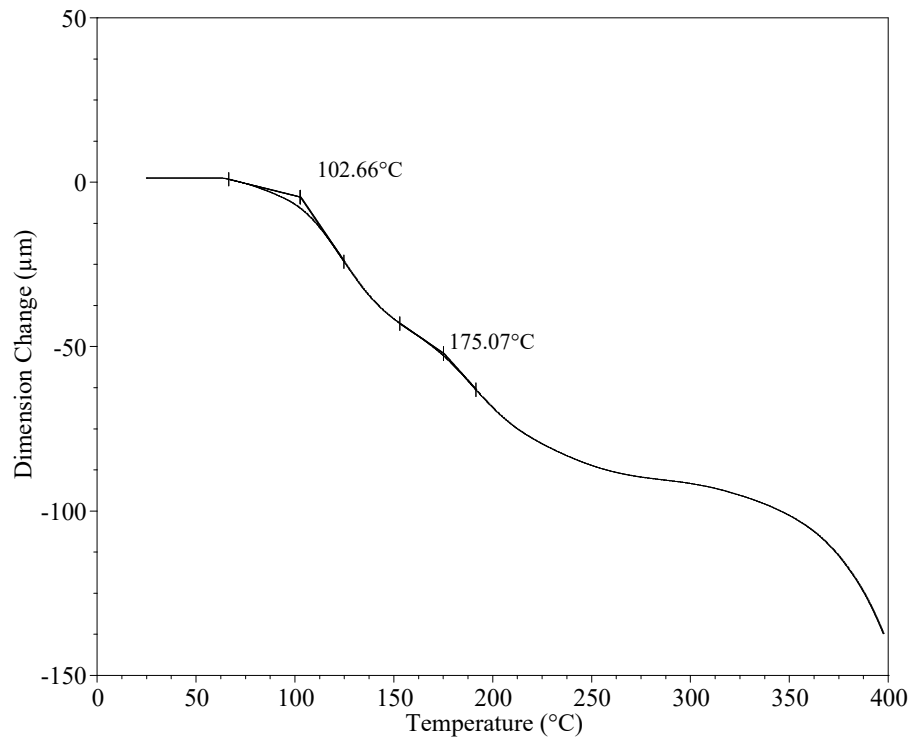
El análisis termomecánico (TMA) de las muestras se presenta en las **Figuras 3-25 a 3-29** para la serie de poliamidas sintetizadas y se observa la existencia de una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en todas ellas cercana a los 104 °C la cual es atribuida a la sección alifática del esqueleto polimérico proveniente del monómero **DIC**. En el polímero **DIC/HFDA** se observa una segunda  $T_g$  en aproximadamente 131 °C, mientras que en el polímero **DIC/DASDA** la segunda  $T_g$  aparece en 319 °C, esta segunda  $T_g$  se atribuye a la sección aromática del esqueleto polimérico. La segunda  $T_g$  observada en el polímero **DIC/HFDA** es menor que la de las demás poliamidas de la serie y esto puede ser atribuido a que los grupos éter incrementan la flexibilidad de las cadenas poliméricas y por lo tanto hace posible que las cadenas se reorganicen utilizando menos energía. En el caso de las poliamidas **DIC/HFDA/DASDA1/4**, **DIC/HFDA/DASDA1/2** y **DIC/HFDA/DASDA3/4**, la segunda  $T_g$  se encuentra en el intervalo 131-319 °C que corresponde a los valores de la segunda  $T_g$  que exhibe el polímero completamente fluorado y el completamente sulfonado, respectivamente.



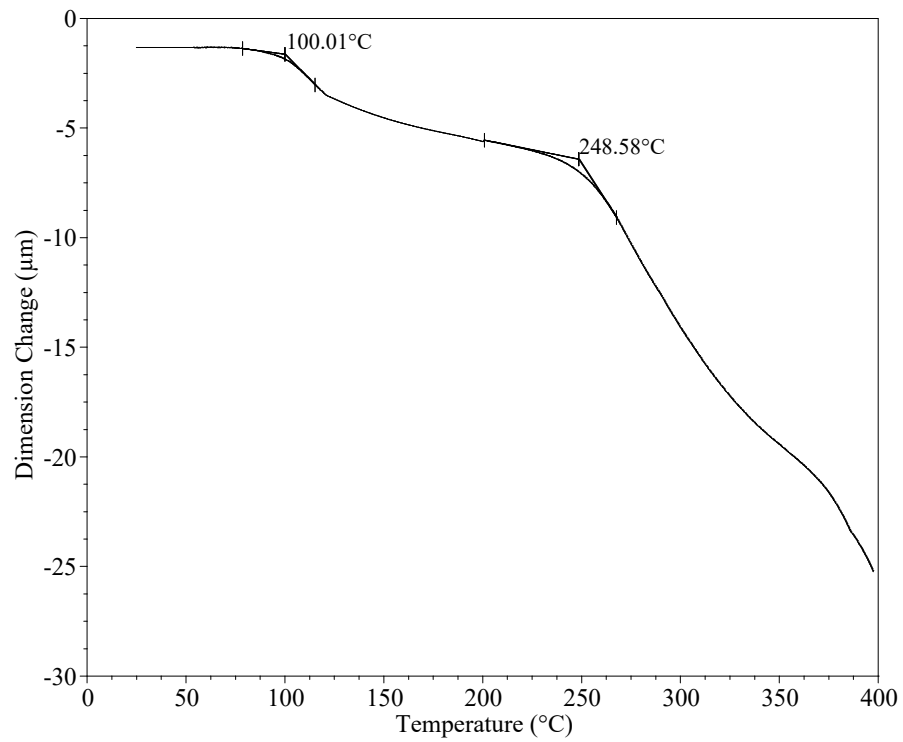
**Figura 3-25:** TMA del polímero **DIC/HFDA**.



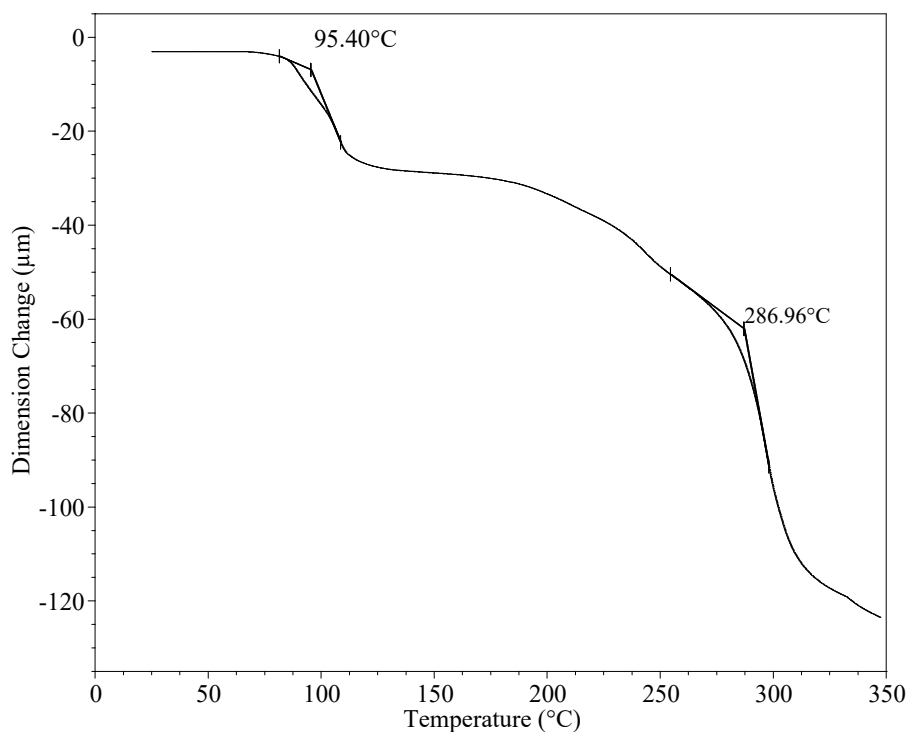
**Figura 3-26:** TMA del polímero **DIC/DASDA**.



**Figura 3-27:** TMA del polímero **DIC/HFDA/DASDA1/4**.

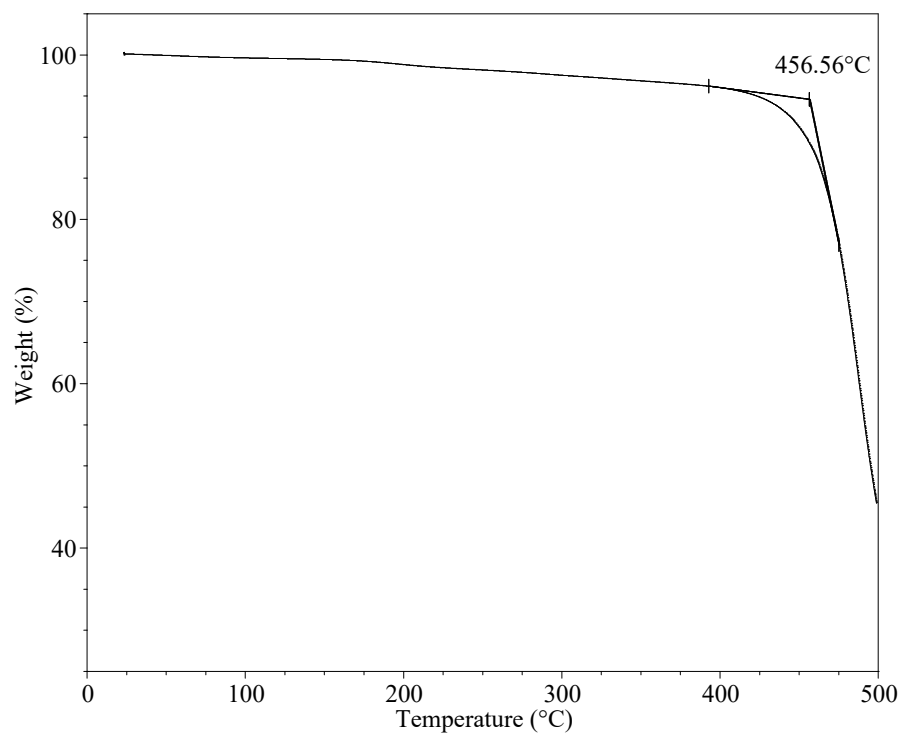


**Figura 3-28:** TMA del polímero **DIC/HFDA/DASDA1/2**.

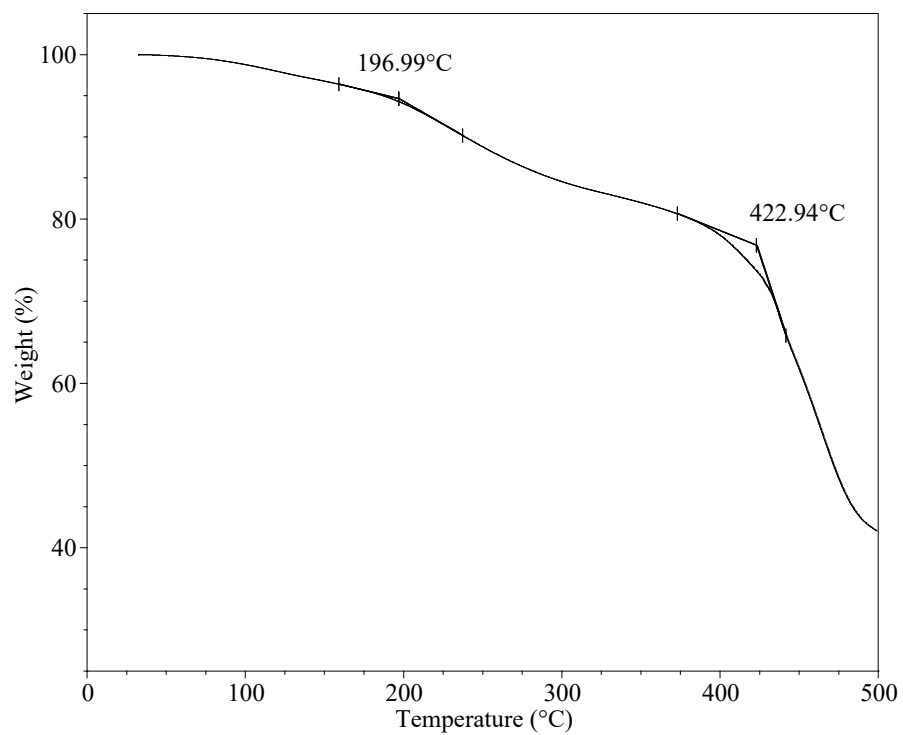


**Figura 3-29:** TMA del polímero **DIC/HFDA/DASDA3/4**.

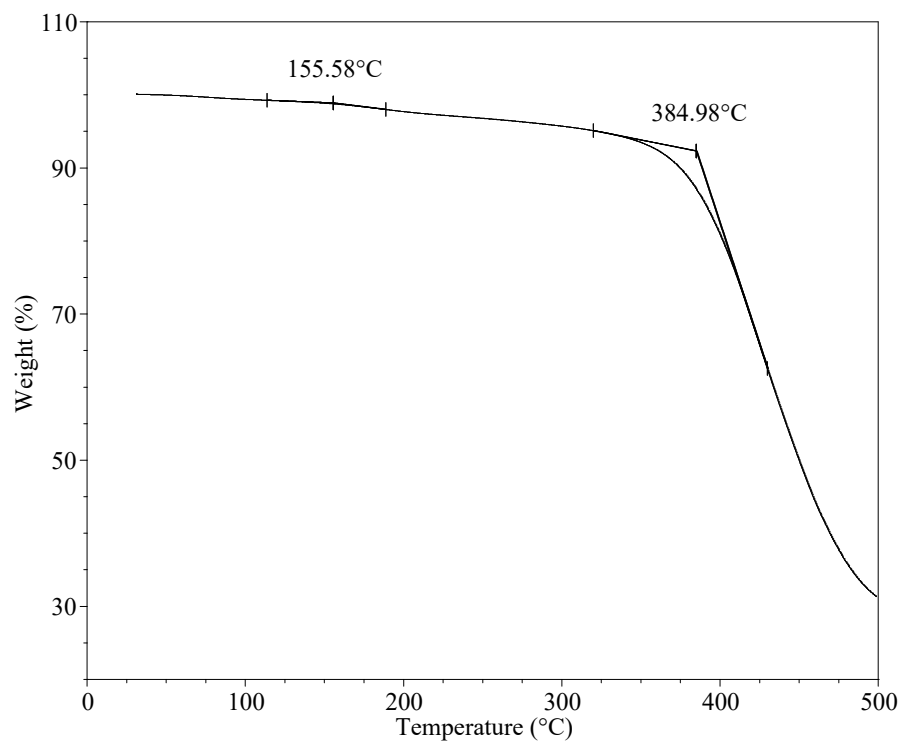
En las **Figuras 3-30 a 3-34** se observa el análisis termogravimétrico (TGA), el cual se utilizó para determinar la estabilidad térmica de los polímeros mediante la estimación de la temperatura de descomposición ( $T_d$ ). En el polímero **DIC/HFDA** se observa una sola  $T_d$  de 457  $^{\circ}\text{C}$  atribuida a la descomposición de la cadena principal del polímero. En el caso del polímero **DIC/DASDA** se observan dos temperaturas de descomposición, la primera de ellas,  $T_{d1}$ , es observada aproximadamente a los 197  $^{\circ}\text{C}$ , la cual se atribuye a la pérdida de los grupos sulfónicos anclados en la sección aromática de la poliamida, y la segunda temperatura de descomposición,  $T_{d2}$ , es observada a los 423  $^{\circ}\text{C}$  y está asociada con la descomposición del esqueleto polimérico. Asimismo, en las poliamidas **DIC/HFDA/DASDA1/4**, **DIC/HFDA/DASDA1/2** y **DIC/HFDA/DASDA3/4**, polímeros sulfonados, se aprecian dos  $T_d$  que corresponden a las descomposiciones descritas anteriormente.



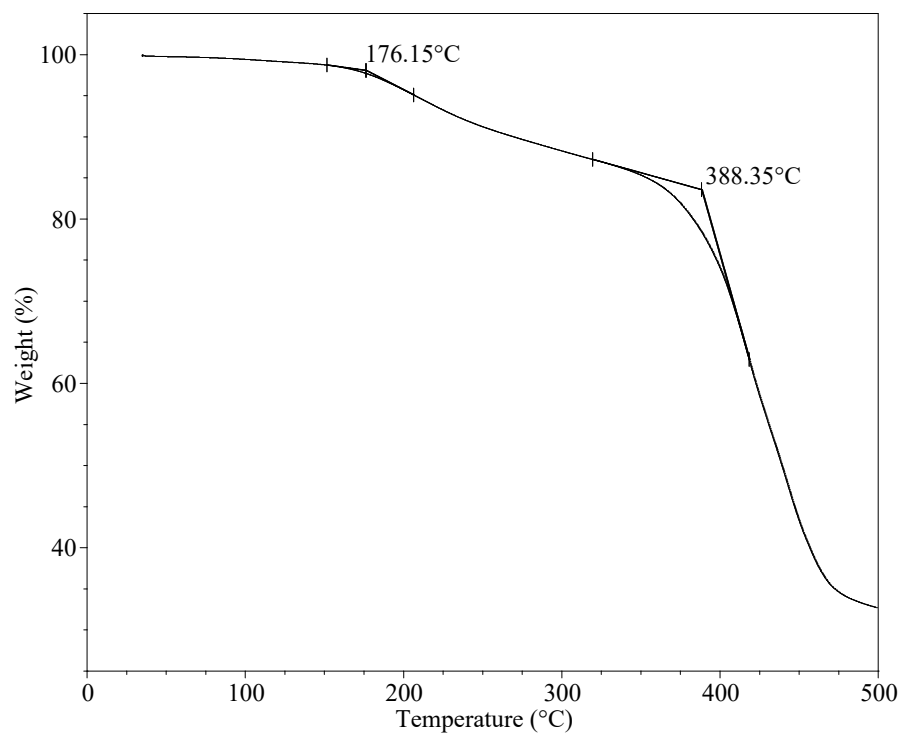
**Figura 3-30:** TGA del polímero DIC/HFDA.



**Figura 3-31:** TGA del polímero DIC/DASDA.

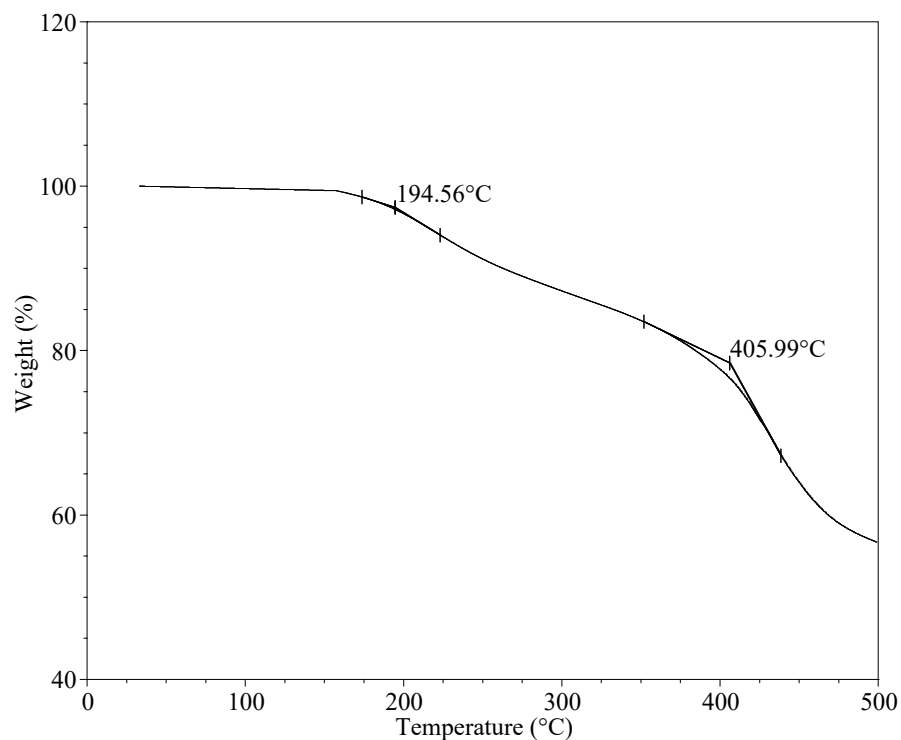


**Figura 3-32:** TGA del polímero DIC/HFDA/DASDA1/4.



**Figura 3-33:** TGA del polímero DIC/HFDA/DASDA1/2.



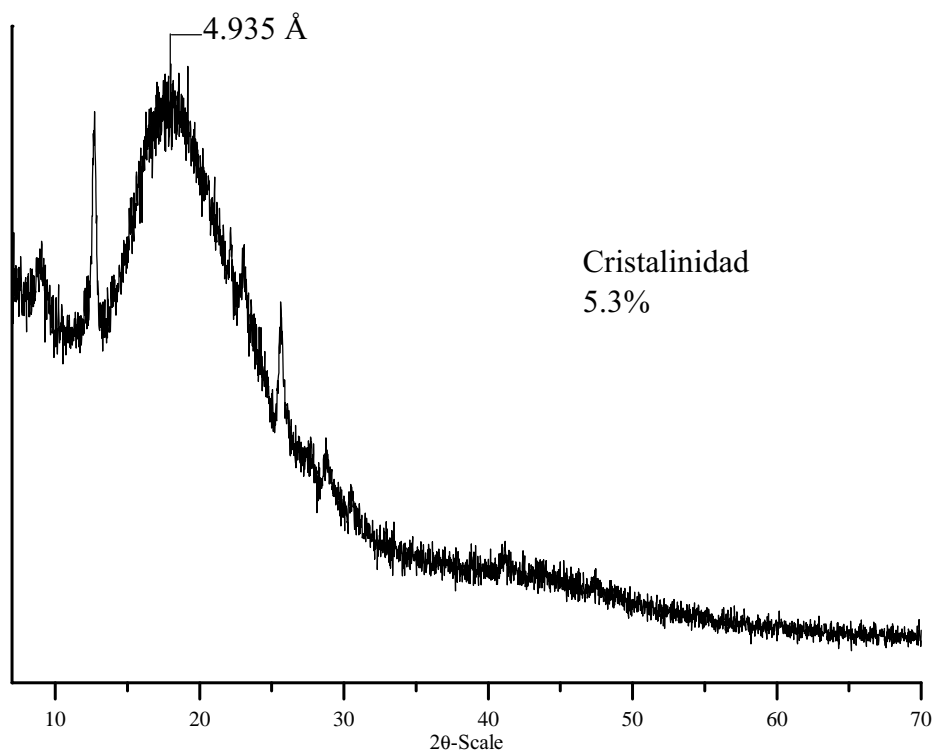


**Figura 3-34:** TGA del polímero **DIC/HFDA/DASDA3/4**.

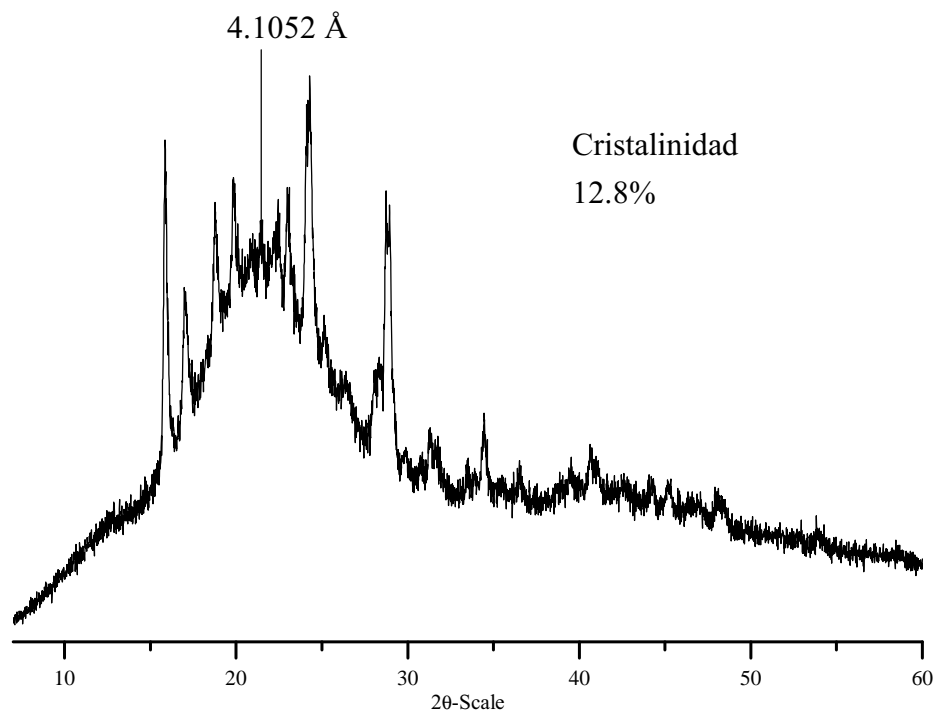
Los nuevos polímeros sintetizados fueron analizados mediante difracción de rayos X, esta técnica ha sido utilizada eficazmente en diversas investigaciones para estimar el valor promedio de la distancia de separación existente entre las cadenas en materiales poliméricos amorfos mediante la aplicación de la ley de Bragg,  $n\lambda = 2d\sin\theta$ . Los difractogramas obtenidos para las copoliamidas se muestran en las **Figuras 3-35 a 3-39**. Se observa que la copoliamida **DIC/HFDA** presenta solo un 5.30% de cristalinidad el cual contrasta significativamente con la cristalinidad observada para la copoliamida **DIC/DASDA** que da un valor de un 12.80%, este incremento de la cristalinidad puede estar asociado con la fuerte atracción electrostática que generan los grupos sulfónicos en cadenas poliméricas adyacentes y que a su vez se refleja en el incremento de la rigidez que presentan las películas al tacto. En el resto de la serie de copoliamidas sulfonadas, **DIC/HFDA/DASDA1/4**, **DIC/HFDA/DASDA1/2** y **DIC/HFDA/DASDA3/4**, no fue detectado algún grado de cristalinidad, lo que significa que la introducción de los grupos hexafluoropropoxi en las copoliamidas sulfonadas dificulta el empaquetamiento de las cadenas generando materiales amorfos. La distancia promedio entre cadenas poliméricas disminuye con la introducción de diamina sulfonada DASDA, esto se

atribuye a la interacción entre cadenas poliméricas. La densidad de las nuevas poliamidas se encuentran en un intervalo de 1.271, **DIC/HFDA**, a 1.241 g/mL, **DIC/HFDA/DASDA1/4**. Una vez determinada la densidad experimental se puede calcular la fracción de volumen libre (*FFV*, ver **Anexo A**). Este parámetro no varía significativamente, sin embargo se observa una tendencia de decremento con la introducción de grupos sulfónicos.

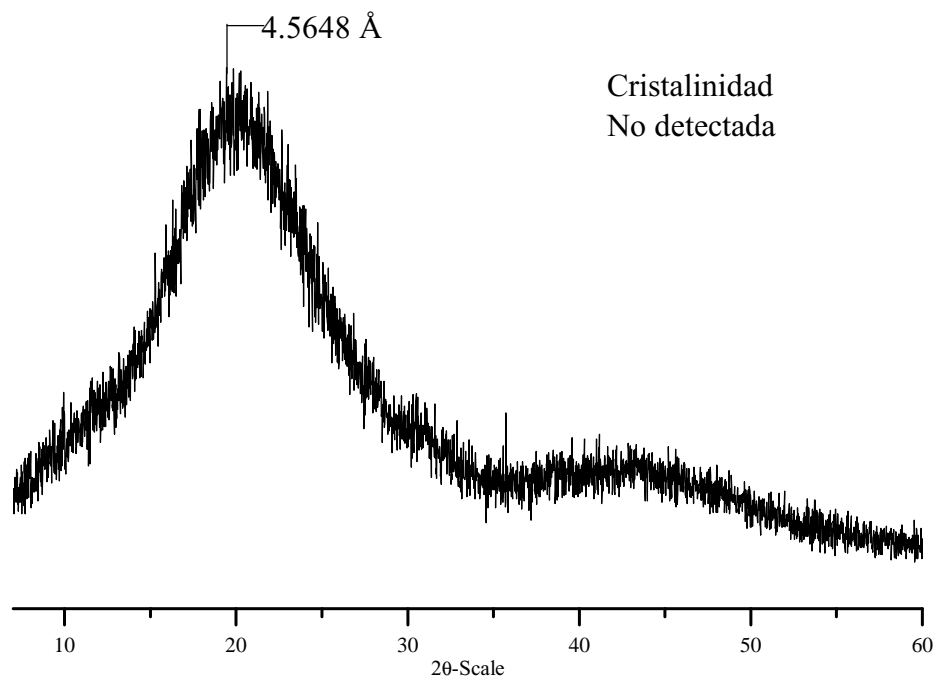
Se ha reportado que en los polímeros en los cuales existe la presencia de grupos  $-CF_3$  en la estructura química se aprecia un incremento en el *FFV*, además de que estos grupos también tienen otros efectos como la disminución en la absorción de humedad, incrementar la estabilidad térmica y también la solubilidad de dichos polímeros y, por lo tanto, la introducción de estos grupos en el esqueleto polimérico hace más sencillo el procesamiento de los polímeros resultantes.[30]



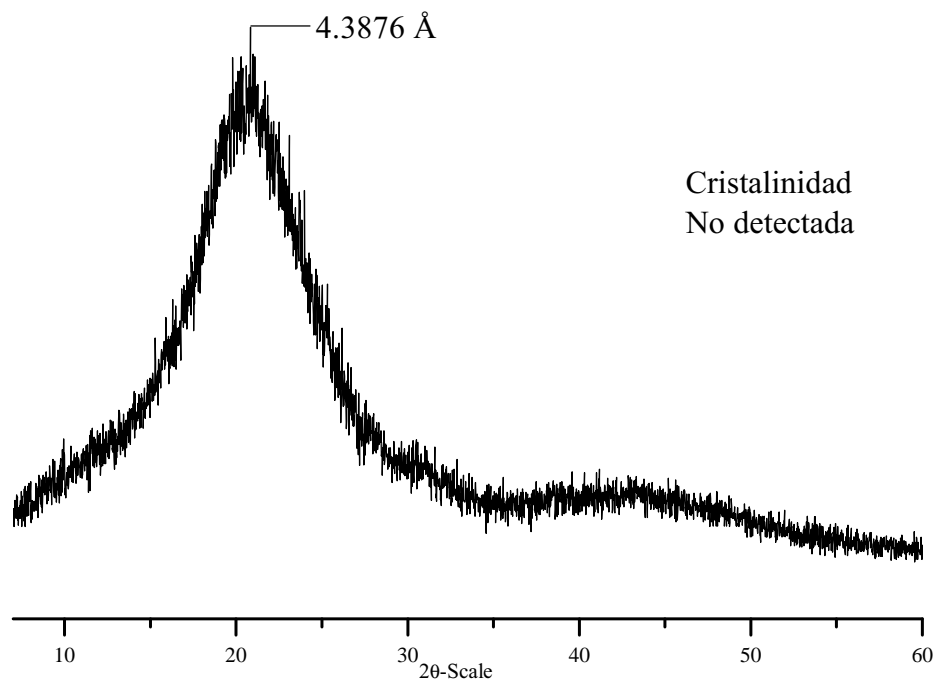
**Figura 3-35:** Patrón de difracción de rayos X del polímero **DIC/HFDA**.



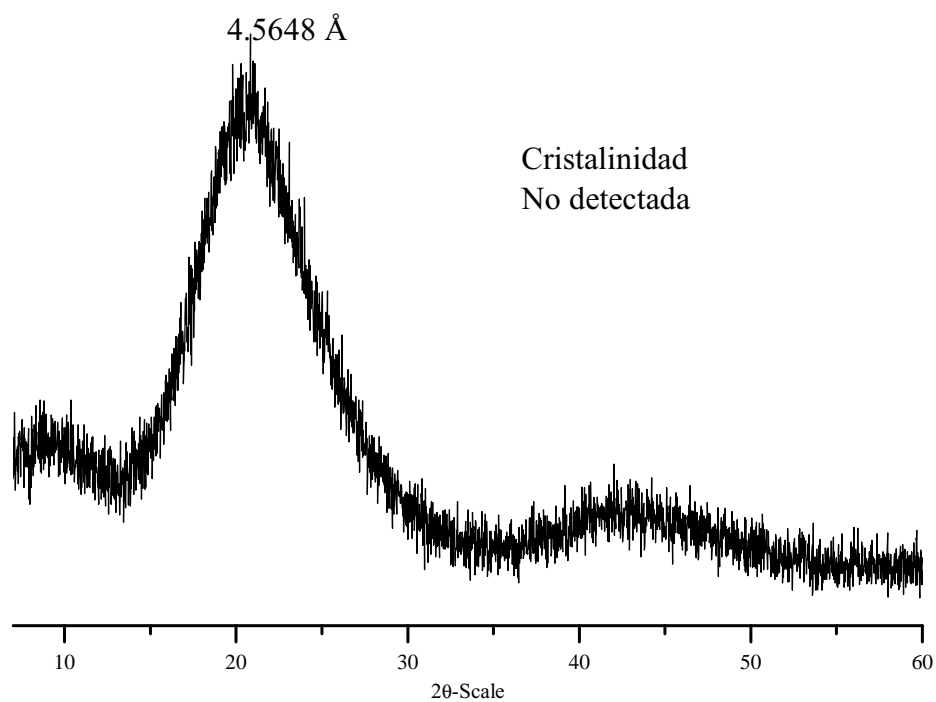
**Figura 3-36:** Patrón de difracción de rayos X del polímero **DIC/DASDA**.



**Figura 3-37:** Patrón de difracción de rayos X del polímero **DIC/HFDA/DASDA1/4**.



**Figura 3-38:** Patrón de difracción de rayos X del polímero **DIC/HFDA/DASDA1/2**.



**Figura 3-39:** Patrón de difracción de rayos X del polímero **DIC/HFDA/DASDA3/4**.

En la **Tabla 3-1** se presenta un condensado de las propiedades físicas representativas de las poliamidas.

**Tabla 3-1:** Propiedades físicas de las poliamidas.

Polímero	$T_g$ (°C) <sup>a</sup>	$T_d$ (°C) <sup>b</sup>	Cristalinidad (%) <sup>c</sup>	$d_{intercadena}$ (Å) <sup>c</sup>	$\rho$ (g/mL) <sup>d</sup>	$FFV$ (%) <sup>e</sup>
<b>DIC/HFDA</b>	105/131	456	5.3	4.93	1.271	13.72
<b>DIC/HFDA/DASDA1/4</b>	103/175	155/385	No detectado	4.56	1.241	15.70
<b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b>	100/248	176/388	No detectado	4.38	1.247	15.27
<b>DIC/HFDA/DASDA3/4</b>	96/286	194/406	No detectado	4.25	1.249	15.10
<b>DIC/DASDA</b>	96/319	197/423	12.8	4.10	1.245	15.35

<sup>a</sup>Temperatura de transición vítrea determinada por TMA. El primer valor es asociado al segmento alifático del polímero, mientras que el segundo valor está asociado al segmento aromático.

<sup>b</sup>Temperatura de descomposición determinada por TGA. El primer valor es asociado al desprendimiento de los grupos sulfónicos, mientras que el segundo valor está asociado a la descomposición del esqueleto polimérico.

<sup>c</sup>Determinado por DRX.

<sup>d</sup>Densidad determinada por el método de flotación.

<sup>e</sup>Fracción de Volumen libre calculada por el método de distribución de grupos de Bondi.

Por otro lado, la absorción de agua ( $W_u$ ) y la capacidad de intercambio iónico ( $IEC$ ) fueron determinados de acuerdo con el procedimiento descrito en el **Capítulo 2**. En cuanto al  $W_u$  se obtuvieron valores de 1.90%, 9.70%, 17.10%, 36.40% y 44.10% para la membrana **DIC/HFDA**, **DIC/HFDA/DASDA1/4**, **DIC/HFDA/DASDA1/2**, **DIC/HFDA/DASDA3/4** y **DIC/DASDA**, respectivamente. En el caso del  $IEC$  se obtuvo un comportamiento similar al obtener valores experimentales de 0.482, 0.834, 1.816 y 2.287 mmol/g para las membranas **DIC/HFDA/DASDA1/4**, **DIC/HFDA/DASDA1/2**, **DIC/HFDA/DASDA3/4** y **DIC/DASDA**, respectivamente. Estas propiedades se ven incrementadas con la introducción progresiva de grupos sulfónicos, los cuales son hidrofílicos y le confieren al polímero sintetizado propiedades de intercambio iónico.

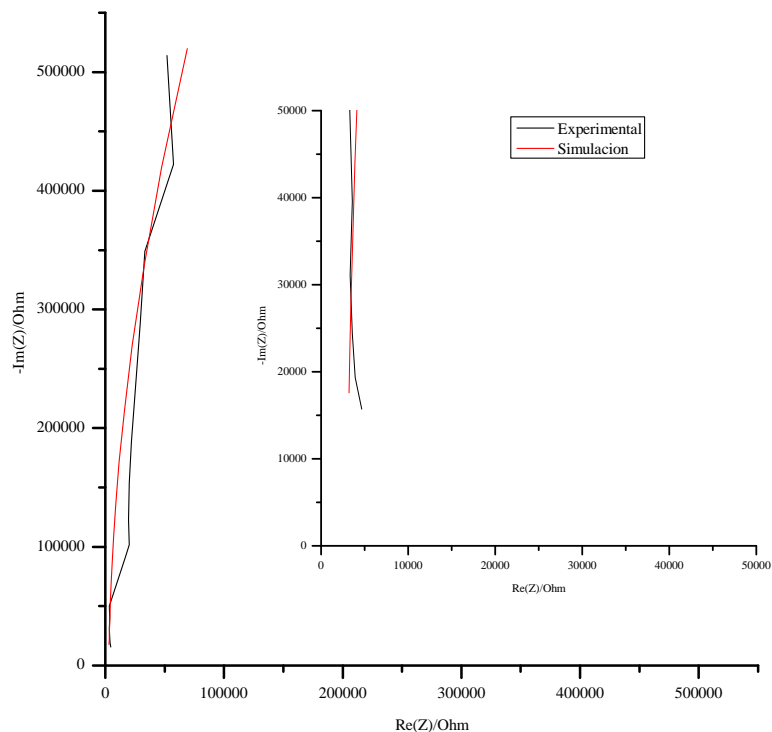
La gráfica de Nyquist obtenida para las películas poliméricas **DIC/DASDA**, **DIC/HFDA/DASDA3/4**, **DIC/HFDA/DASDA1/2** y **DIC/HFDA/DASDA1/4** se presenta en las **Figuras 3-40 a 3-43**. La membrana con menor cantidad de grupos sulfónicos, **DIC/HFDA/DASDA1/4**, es la más flexible de esta serie (con propiedades de intercambio protónico), resiste la activación en HCl 1 N y se observa un ligero incremento en su conductividad posterior a la activación, los datos experimentales obtenidos se presentan en la **Tabla 3-2** donde los valores corresponden a la membrana hidratada y los valores de la **Tabla 3-3** a la membrana activada, el espectro de impedancia electroquímica de la membrana, en el intervalo de 0.50 MHz a 15000 Hz, se puede apreciar en la **Figura 3-40**, línea de color negro y el espectro simulado línea de color rojo.

**Tabla 3-2:** Datos de la conductividad protónica para la membrana hidratada **DIC/HFDA/DASDA1/4**.

Resistencia ( $\Omega$ )	Área ( $\text{cm}^2$ )	$l$ (cm)	$\sigma$ (mS/cm)
2871	0.32	0.318	0.035
777	1.26	0.351	0.036
770	1.26	0.351	0.036
2782	0.32	0.323	0.037
Promedio			0.035±0.001

**Tabla 3-3:** Datos de la conductividad protónica para la membrana activada **DIC/HFDA/DASDA1/4**.

Resistencia ( $\Omega$ )	Área ( $\text{cm}^2$ )	$l$ (cm)	$\sigma$ (mS/cm)
314.0	1.27	0.298	0.075
483.9	1.27	0.550	0.090
311.6	1.27	0.356	0.090
Promedio			0.085± 0.009



**Figura 3-40:** Gráfica de Nyquist y ajuste no lineal del polímero **DIC/HFDA/DASDA1/4**.

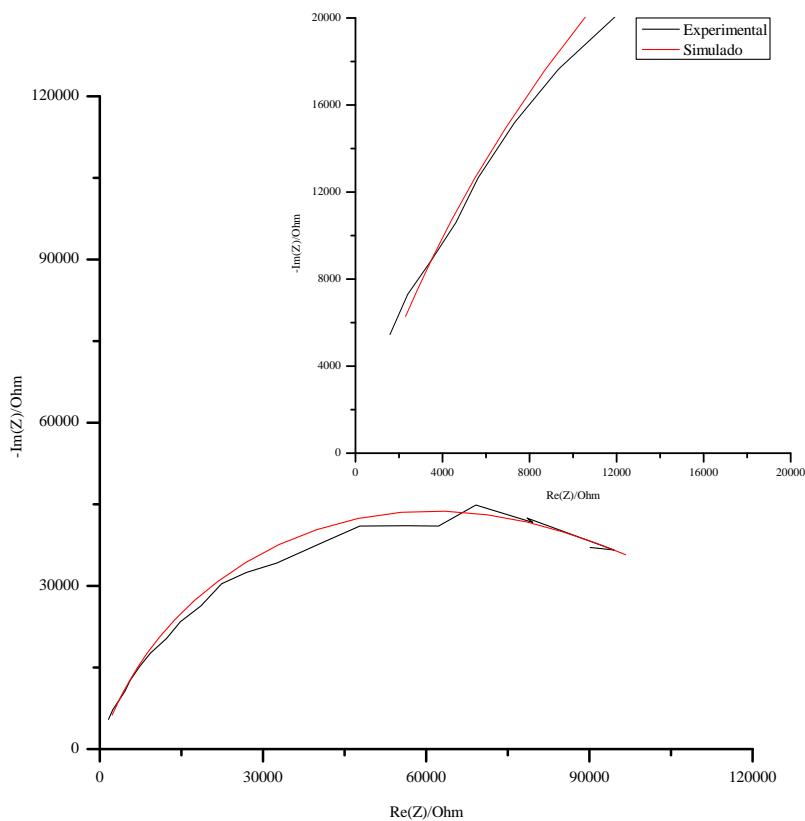
La membrana **DIC/HFDA/DASDA1/2** fue medida en el intervalo de 0.70 MHz a 7000.00 Hz dando como resultado el espectro de impedancia electroquímica experimental mostrado en la **Figura 3-41** (línea negra), posterior a esto se calculó la conductividad protónica de la membrana dando como resultado los datos mostrados en la **Tabla 3-4**.

**Tabla 3-4:** Datos de la conductividad protónica para la membrana hidratada **DIC/HFDA/DASDA1/2**.

Resistencia ( $\Omega$ )	Área ( $\text{cm}^2$ )	$l$ (cm)	$\sigma$ (mS/cm)
605.8	0.50	0.037	0.352
657.0	0.73	0.038	0.353
210.9	0.42	0.037	0.418
258.9	0.29	0.037	0.505
Promedio			$0.407 \pm 0.072$

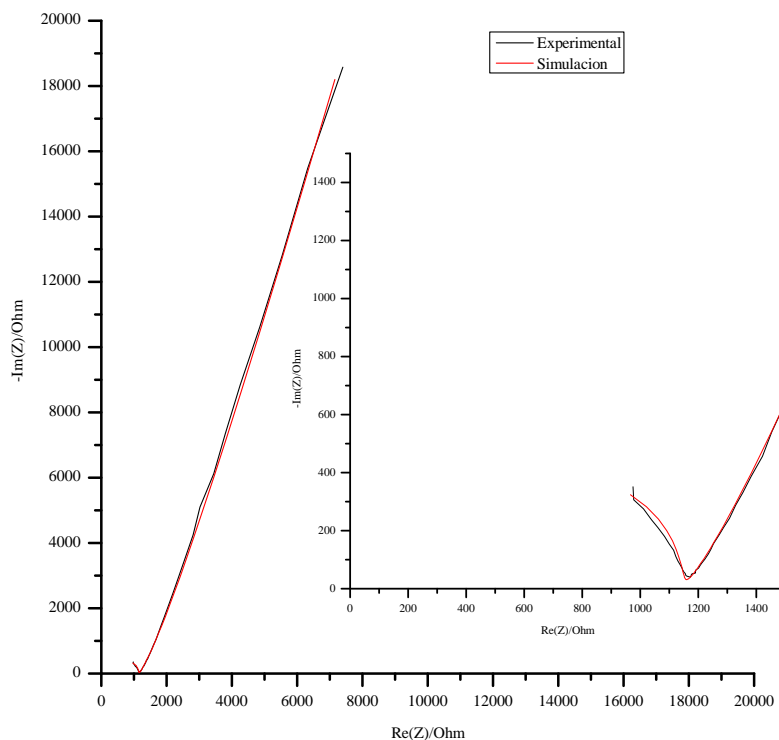
**Tabla 3-5:** Datos de la conductividad protónica para la membrana activada **DIC/HFDA/DASDA1/2**.

Resistencia ( $\Omega$ )	Área ( $\text{cm}^2$ )	$l$ (cm)	$\sigma$ (mS/cm)
103.3	0.33	0.037	1.085
108.5	0.25	0.037	1.364
63.86	0.44	0.048	1.708
78.86	0.25	0.036	1.801
78.86	0.25	0.036	1.801
Promedio			$1.552 \pm 0.317$

**Figura 3-41:** Gráfica de Nyquist y ajuste no lineal del polímero **DIC/HFDA/DASDA1/2**.

La membrana **DIC/HFDA/DASDA3/4** fue medida en el intervalo de 0.80 MHz a 1.00 Hz, dando como resultado el espectro de impedancia electroquímica experimental mostrado en la **Figura 3-42** (línea negra), posterior a esto se calculó la conductividad protónica de la membrana dando como resultado los datos mostrados en la **Tabla 3-6**.



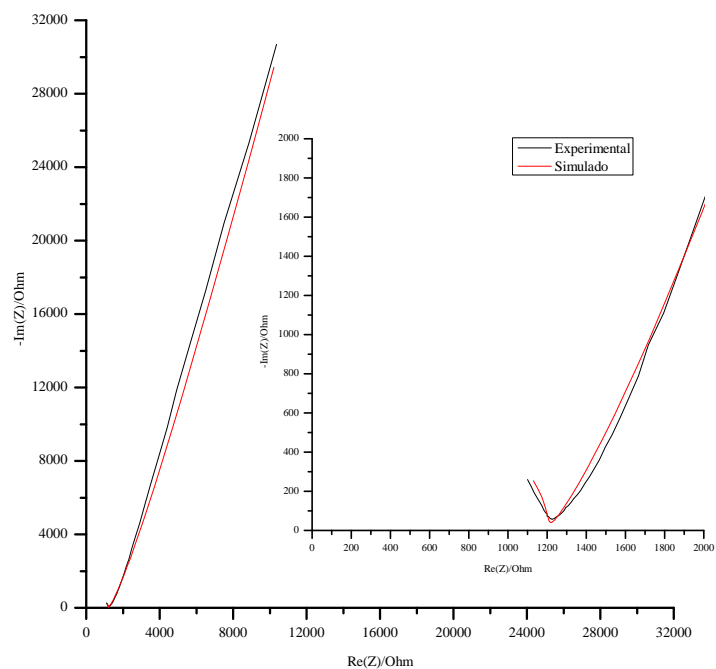


**Figura 3-42:** Gráfica de Nyquist y ajuste no lineal del polímero **DIC/HFDA/DASDA3/4**.

**Tabla 3-6:** Datos de la conductividad protónica para la membrana hidratada **DIC/HFDA/DASDA3/4**.

Resistencia ( $\Omega$ )	Área ( $\text{cm}^2$ )	$l$ (cm)	$\sigma$ (mS/cm)
435.00	0.32	0.0400	0.287
179.30	0.32	0.0175	0.305
93.80	0.32	0.018	0.600
93.14	0.32	0.0180	0.604
Promedio			$0.449 \pm 0.177$

La membrana **DIC/DASDA** fue medida en el intervalo de 0.50 MHz a 1.00 Hz, dando como resultado el espectro de impedancia eletroquímica experimental (línea negra) en la **Figura 3-43**, y se calculó la resistencia de la membrana utilizando la función Circle Fit del software EC-Lab V11.27 y calcular la conductividad protónica presentada en la (**Tabla 3-7**).

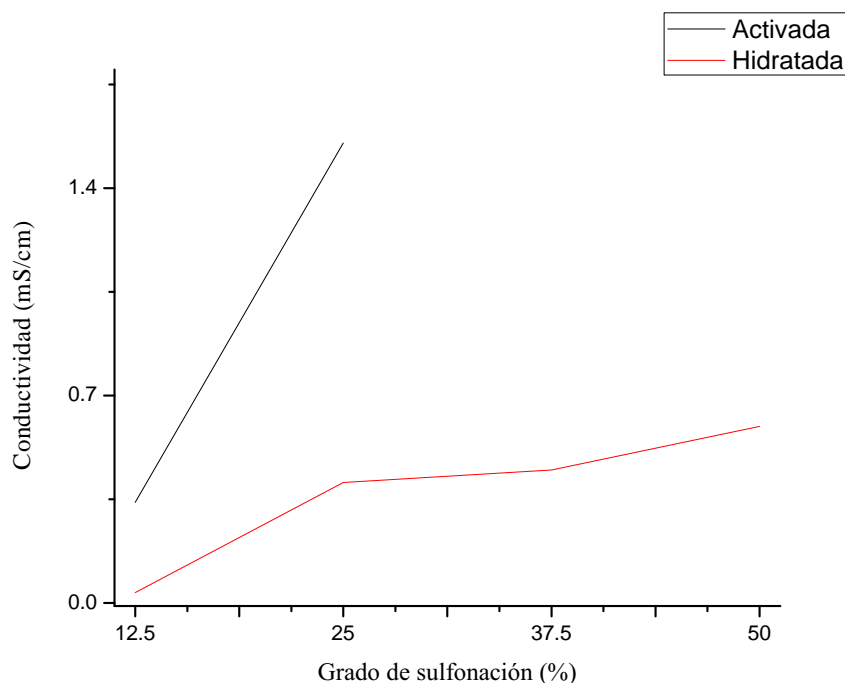


**Figura 3-43:** Gráfica de Nyquist y ajuste no lineal del polímero DIC/DASDA.

**Tabla 3-7:** Datos de la conductividad protónica para la membrana hidratada DIC/DASDA.

Resistencia ( $\Omega$ )	Área ( $\text{cm}^2$ )	$l$ (cm)	$\sigma$ (mS/cm)
252.5	0.32	0.048	0.594

En las membranas **DIC/DASDA** y **DIC/HFDA/DASDA3/4** no pudo ser determinada la conductividad protónica después de ser activadas debido a que al momento de realizar el procedimiento de activación y cambiar la membrana de la disolución 1 N de HCl al agua desionizada, ésta adquiría una coloración opaca y se fragilizaba convirtiéndose en pequeñas partículas. Una investigación más detallada sobre estos dos materiales es requerida para clarificar este fenómeno. La **Figura 3-44** muestra un incremento de la conductividad protónica con respecto al grado de sulfonación de la serie de poliamidas.



**Figura 3-44:** Variación de la conductividad protónica con respecto al grado de sulfonación de la serie de poliamidas **DIC/HFDA/DASDA**.

En la **Tabla 3-8** se presenta un condensado de los datos obtenidos en esta serie de poliamidas, se observa que a medida que incrementa el grado de sulfonación también se incrementa el *IEC* y esto a su vez se ve reflejado en una mayor conductividad protónica de las membranas sulfonadas.

Toda la serie de poliamidas fue exitosamente hidratada y en todas ellas fue determinada la conductividad protónica. La membrana que posee una mayor conductividad protónica estando solamente hidratada es la membrana **DIC/DASDA** (0.594 mS/cm). Únicamente las poliamidas con los niveles más bajos de sulfonación fueron activadas satisfactoriamente, el resto de ellas no soportó la manipulación después de ser activadas con HCl 1 N, la membrana **DIC/HFDA/DASDA1/2** se activó de manera satisfactoria obteniéndose una conductividad de 1.5 mS/cm, el cual es un valor alto comparado con el obtenido para la membrana hidratada. Se ha reportado que la relación óptima de comonómeros sulfonados y fluorados que exhibe buenas propiedades mecánicas, oxidativas y de conductividad protónica en polímeros es de alrededor del 70/30%, respectivamente[48, 49].

**Tabla 3-8:** Propiedades iónicas de la serie de poliamidas **DIC/HFDA/DASDA**.

Polímero	SD <sup>a</sup> (%)	IEC (mmol/g)		W <sub>u</sub> (%)	$\sigma$ (mS/cm) <sup>b</sup>	
		Teórico	Experimental <sup>c</sup>		Hidratada	Activada
<b>DIC/HFDA</b>	0.0	-	-	1.9	-	-
<b>DIC/HFDA/DASDA1/4</b>	12.5	0.630	0.482	9.7	0.035	0.340
<b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b>	25.0	1.321	0.832	17.1	0.407	1.552
<b>DIC/HFDA/DASDA3/4</b>	37.5	2.084	1.816	36.4	0.449	- <sup>d</sup>
<b>DIC/DASDA</b>	50.0	2.929	2.287	44.1	0.594	- <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Determinado por <sup>1</sup>H-RMN.

<sup>b</sup>Determinado por espectroscopía de impedancia electroquímica.

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

<sup>d</sup>No determinado debido a que la membrana no soportó ser activada en HCl 1 N.

Finalmente, en la **Tabla 3-9** son comparadas las propiedades iónicas de diversos polímeros. Como se puede observar, el resultado obtenido para el polímero **DIC/HFDA/DASDA1/2**, 1.5 mS/cm, es comparable con el de otros polímeros reportados en la literatura y es importante señalar que el material sintetizado posee una parte renovable en su estructura química.

**Tabla 3-9:** Propiedades iónicas de algunos polímeros reportados en la literatura y del presente estudio.

Polímero	IEC (mmol/g)	W <sub>u</sub> (%)	$\sigma$ (mS/cm) <sup>b</sup>	Referencia
	Experimental <sup>a</sup>			
<b>C5FNDIH5<sup>c</sup></b>	0.3	37.3	0.1	[50]
<b>Sulfonated Poly-HPhNDI<sup>d</sup></b>	0.8	12.4	0.4	[51]
<b>CH3 5 30/70<sup>e</sup></b>	0.9	19.0	1.3	[52]
<b>DIC/HFDA/DASDA1/2</b>	0.8	17.1	1.5	Este estudio
<b>CF3 5 30/70<sup>f</sup></b>	0.8	14.0	1.7	[53]
<b>HFAS55<sup>g</sup></b>	1.6	22.5	3.3	[54]
<b>CMV<sup>h</sup></b>	2.4	25.0	5.1	[55]

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

<sup>b</sup>Determinado por espectroscopía de impedancia electroquímica.

<sup>c</sup>Copolinorbornén dicarboximida sulfonada

<sup>d</sup>Polinorbornén dicarboximida sulfonada

<sup>e</sup>Poliimida naftalénica sulfonada

<sup>f</sup>Fluoropoliimida naftalénica sulfonada

<sup>g</sup>Copoliamida sulfonada

<sup>h</sup>Poliarileno sulfonado

---

## CAPÍTULO 4

---

### CONCLUSIONES

- Fue obtenido satisfactoriamente el monómero ácido 1,18-octadec-9-enedioico (**DIC**) a partir de la reacción de autometátesis del ácido oleico en masa utilizando el catalizador de Grubbs de 2<sup>a</sup> generación con base en rutenio.
- El método de policondensación a alta temperatura utilizando el monómero **DIC** y el ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbenodisulfónico (DASDA) y el 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) bis (p-fenileneoxi) dianilina (HFDA) como comonómeros es eficaz para la síntesis de nuevas poliamidas aromáticas sulfonadas. Las copoliamidas fueron obtenidas utilizando trifenilfosfito (TFF) como catalizador, cloruro de calcio y 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) además de piridina (Py) como disolventes.
- El grado de sulfonación de los nuevos polímeros fue controlado eficazmente variando de manera sistemática la concentración molar del monómero sulfonado DASDA con respecto a la concentración molar del monómero fluorado HFDA alimentados inicialmente a la mezcla de reacción.
- Las estructuras químicas de los nuevos materiales poliméricos fueron confirmadas exitosamente por las técnicas de FT-IR, <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN, <sup>19</sup>F-RMN, las cuales evidenciaron la presencia de grupos aromáticos, amida, carbonilo y sulfónicos. Los análisis termomecánicos indican la existencia de dos  $T_g$ , la primera asociada a la parte alifática del esqueleto polimérico y la segunda a la parte aromática del esqueleto polimérico. Asimismo, en el análisis termogravimétrico se observaron dos  $T_d$ , la primera se asocia a la pérdida de los grupos sulfónicos y la segunda atribuida a la descomposición del esqueleto polimérico.
- Los valores de  $IEC$  y  $W_u$  evidenciaron una relación entre el grado de sulfonación y estas dos propiedades, de tal forma que a mayor cantidad de grupos sulfónicos el  $IEC$  y el  $W_u$  también incrementaban. Los valores obtenidos a temperatura ambiente para los polímeros **DIC/HFDA**, **DIC/DASDA**,

---

**DIC/HFDA/DASDA1/4**, **DIC/HFDA/DASDA1/2** y **DIC/HFDA/DASDA3/4** fueron 1.9, 44.1, 9.7, 17.1 y 36.4 %, respectivamente. La capacidad de intercambio iónico (*IEC*), determinada por titulación química, para las membranas sulfonadas **DIC/DASDA**, **DIC/HFDA/DASDA1/4**, **DIC/HFDA/DASDA1/2** y **DIC/HFDA/DASDA3/4** fue de 2.287, 0.482, 0.832 y 1.816 mmol/g, respectivamente.

- La conductividad protónica para el nuevo polímero **DIC/DASDA**, **DIC/HFDA/DASDA1/4**, **DIC/HFDA/DASDA1/2** y **DIC/HFDA/DASDA3/4** fue de 0.596, 0.035, 0.407 y 0.449 mS/cm a 25 °C y estando solamente hidratada, respectivamente. Únicamente las poliamidas con los niveles más bajos de sulfonación fueron activadas satisfactoriamente con HCl 1 N. Los valores de la conductividad protónica para los nuevos polímeros **DIC/HFDA/DASDA1/4** y **DIC/HFDA/DASDA1/2** fueron de 0.340 mS/cm y 1.552 mS/cm a 25 °C y activadas, respectivamente, los cuales son superiores a algunos valores para polímeros con base en fuentes no renovables.

## Recomendaciones

El siguiente paso de la investigación consiste en incrementar las propiedades físicas y el desempeño electroquímico de las poliamidas con mayor grado de sulfonación obtenidas a partir del ácido oleico, para ello se recomienda entrecruzar las cadenas poliméricas para asegurar que las membranas soporten el proceso de activación y pueda ser determinada eficazmente la conductividad protónica. Lo anterior puede ser efectuado mediante una reacción de metátesis cruzada en el doble enlace presente en la sección alifática proveniente del monómero **DIC**, así como en el doble enlace localizado en el monómero DASDA. Lo anterior tendrá un efecto de restricción molecular en las cadenas poliméricas, con lo cual aumentará la estabilidad dimensional de las membranas.

En otro ámbito, se puede efectuar la sustitución del monómero **DIC** por otros de cadenas más cortas tales como el ácido itacónico, ácido mucónico y el ácido 2,5 furandicarboxílico, que son derivados de la fermentación de la biomasa, para que participen activamente en las reacciones de policondensación con la diamina sulfonada DASDA y la diamina fluorada HFDA para la obtención de poliamidas renovables. Estos ácidos dicarboxílicos conducirán a la obtención de poliamidas con grupos sulfónicos más cercanos entre sí, lo cual podría verse reflejado en un incremento en la absorción de agua y en la conductividad protónica de las membranas que se obtengan a partir de polielectrolitos química y termo-mecánicamente más estables potenciado de esta manera su aplicación como membranas de intercambio iónico.

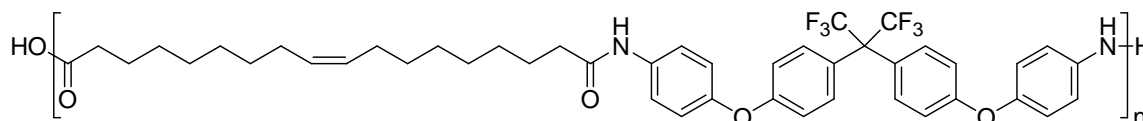
---

 APÉNDICE A
 

---

CÁLCULO DE *FFV*

El cálculo de factor de volumen libre se efectuó de acuerdo con el siguiente ejemplo:



**Figura A.1:** Estructura química del polímero **DIC/HFDA**

La densidad de este polímero, determinada mediante el método de flotación, es de 1.2706 g/cm<sup>3</sup>

De acuerdo con los datos presentados en el libro de van Krevelen, se encuentran los siguientes grupos funcionales:

Grupo	$M_i$ (g/mol)	$V_{W_i}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$No_i$ (Cantidad)
-CH <sub>2</sub> -	14.03	10.23	14
	28.01	8.5	2
	26.04	16.9	1
	15.02	4	2
	76.09	43.3	4
-CF <sub>3</sub>	69.01	21.3	2
-O-	16.00	5.5	2
	12.01	3.3	1

El peso molecular del polímero se estima de

la siguiente manera:

$$PM = \sum M_i * No_i \quad (A.1)$$

$$PM = 14,03 * 14 + 28,01 * 2 + 26,04 * 1 + 15,02 * 2 + 76,09 * 4 +$$

$$69,01 * 2 + 16,00 * 2 + 12,01 * 1 = 794,91g/mol$$

El volumen de van der Waals se puede estimar de forma parecida:



---

$$V_W = \Sigma V_{W_i} N_{O_i} \quad (\text{A.2})$$

$$V_W = 10,23 * 14 + 8,5 * 2 + 16,9 * 1 + 4 * 2 + 43,3 * 4 + 21,3 * 2 + 5,5 * 2 + 3,3 * 1 = 415,22 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$V_o = 1,3 V_W \quad (\text{A.3})$$

$$V_T = \frac{1}{\rho} P M \quad (\text{A.4})$$

$$V_T = \frac{1}{1,2706 \text{ g/cm}^3} * 794,91 \text{ g/mol} = 625,618 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$FFV = \frac{V_T - V_o}{V_T} \quad (\text{A.5})$$

$$FFV = \frac{625,618 - 539,786}{625,618} = 0,1372$$

---

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. T. Mathers and M. A. R. Meier, *Green polymerization methods : renewable starting materials, catalysis and waste reduction*. Wiley-VCH, 2011.
- [2] G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià, and V. Cádiz, “Renewable polymeric materials from vegetable oils: A perspective,” sep 2013.
- [3] C. Zhang, T. F. Garrison, S. A. Madbouly, and M. R. Kessler, “Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites,” aug 2017.
- [4] R. L. BANKS, “ChemInform Abstract: Discovery and Development of Olefin Disproportionation,” *Chemischer Informationsdienst*, vol. 17, jun 1986.
- [5] G. Natta, G. Dall’Asta, G. Mazzanti, I. Pasquon, A. Valvassori, and A. Zambelli, “Ethylene-Butene-2 Alternating Crystalline Copolymers,” aug 1961.
- [6] G. Natta, G. Dall’Asta, and G. Mazzanti, “Stereospecific Homopolymerization of Cyclopentene,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 3, pp. 723–729, nov 1964.
- [7] K. W. Calderon, N. Chen, H. Y. Scott, “,” *Tetrahedron Lett*, vol. 3327, 1967.
- [8] R. Streck, “Olefin metathesis in industry - a status report,” *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 46, pp. 305–316, jul 1988.
- [9] M. R. Buchmeiser, ed., *Metathesis Polymerization*, vol. 176 of *Advances in Polymer Science*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [10] J. Prunet, ed., *Synthesis of Heterocycles by Metathesis Reactions*, vol. 47 of *Topics in Heterocyclic Chemistry*. Cham: Springer International Publishing, 2017.
- [11] K. J. K. J. Ivin, J. C. Mol, and K. J. K. J. Ivin, *Olefin metathesis and metathesis polymerization*. Academic Press, 1997.

- 
- [12] R. R. Schrock and A. H. Hoveyda, "Molybdenum and tungsten imido alkylidene complexes as efficient olefin-metathesis catalysts," oct 2003.
- [13] T. M. Trnka and R. H. Grubbs, "The development of  $L_2X_2RU=CHR$  olefin metathesis catalysts: An organometallic success story," *Accounts of Chemical Research*, vol. 34, no. 1, pp. 18–29, 2001.
- [14] J. L. Wade, *Química orgánica. Volumen 1*. México: PEARSON EDUCACIÓN, séptima ed ed., 2011.
- [15] R. H. Grubbs, A. G. Wenzel, D. J. O'Leary, and E. E. Khosravi, *Handbook of metathesis*. Wiley VCH, 2015.
- [16] S. Liu, C. Li, X. Fang, and Z. Cao, "Optimal pH control strategy for high-level production of long-chain  $\alpha,\omega$ -dicarboxylic acid by *Candida tropicalis*," *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 34, pp. 73–77, jan 2004.
- [17] F. F. Hill, I. Venn, and K. L. Lukas, "Studies on the formation of long-chain dicarboxylic acids from puren-alkanes by a mutant of *Candida tropicalis*," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 24, pp. 168–174, may 1986.
- [18] H. L. Ngo, K. Jones, and T. A. Foglia, "Metathesis of unsaturated fatty acids: Synthesis of long-chain unsaturated- $\alpha,\omega$ -dicarboxylic acids," *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, vol. 83, pp. 629–634, jul 2006.
- [19] A. Douka, S. Vouyiouka, L. M. Papaspyridi, and C. D. Papaspyrides, "A review on enzymatic polymerization to produce polycondensation polymers: The case of aliphatic polyesters, polyamides and polyesteramides," apr 2018.
- [20] J. Charles E. Carraher, *Introduction to Polymer Chemistry*. CRC Press, 2017.
- [21] R. B. Seymour, "Polymers are everywhere," *Journal of Chemical Education*, vol. 65, no. 4, 1988.
- [22] L. Wade, *Química orgánica. Volumen 2*. México: PEARSON EDUCACIÓN, séptima ed ed., 2011.

- 
- [23] M. Rejaibi, S. Bigot, N. Kébir, N. Desilles, F. Burel, C. Barrère, M. Hubert-Roux, C. Loutelier-Bourhis, and L. Lecamp, "Synthesis and physicochemical properties of new fatty (co)polyamides as potential UV powder coating," *Progress in Organic Coatings*, vol. 87, pp. 171–178, oct 2015.
- [24] "PA 11, Rilsan, Arkema - Resinex." <https://www.resinex.es/productos/rilsan.html>.
- [25] "PA410 - EcoPaxx | DSM Engineering Plastics." <https://www.dsm.com/markets/engineering-plastics/en/products/ecopaxx.html>.
- [26] "Zytel® | DuPont." <https://www.dupont.com/products/zytel.html>.
- [27] M. Firdaus and M. A. Meier, "Renewable co-polymers derived from vanillin and fatty acid derivatives," *European Polymer Journal*, vol. 49, pp. 156–166, jan 2013.
- [28] T. S. Velayutham, W. H. Majid, A. B. Ahmad, G. Y. Kang, and S. N. Gan, "Synthesis and characterization of polyurethane coatings derived from polyols synthesized with glycerol, phthalic anhydride and oleic acid," *Progress in Organic Coatings*, vol. 66, pp. 367–371, dec 2009.
- [29] V. Mittal, "High Performance Polymers: An Overview," in *High Performance Polymers and Engineering Plastics*, pp. 1–20, John Wiley and Sons, sep 2011.
- [30] S. Banerjee, *Handbook of Specialty Fluorinated Polymers: Preparation, Properties, and Applications*. Elsevier Inc., may 2015.
- [31] N. Yamazaki and F. Higashi, "Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines-VII. Preparation of peptides and active esters of amino acids by means of diphenyl and triphenyl phosphites in the presence of tertiary amines," *Tetrahedron*, vol. 30, no. 11, pp. 1323–1326, 1974.
- [32] N. Yamazaki, M. Matsumoto, and F. Higashi, "Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines. XIV. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metal salts," *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 13, pp. 1373–1380, jun 1975.
- [33] C. P. Yang and Y. Y. Su, "Fluorinated aromatic polyamides and poly(amide-imide)s: Synthesis and properties," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 206, pp. 1947–1958, oct 2005.

- 
- [34] C. Wang, B. Shen, Y. Zhou, C. Xu, W. Chen, X. Zhao, and J. Li, "Sulfonated aromatic polyamides containing nitrile groups as proton exchange fuel cell membranes," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 6422–6429, may 2015.
- [35] F. Rodríguez Varela, O. Solorza Feria, and E. Hernández Pacheco, *Celdas de Combustible*. 2010.
- [36] S. Bose, T. Kuila, T. X. H. Nguyen, N. H. Kim, K. T. Lau, and J. H. Lee, "Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges," 2011.
- [37] W. Grove, "XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum ," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 14, pp. 127–130, feb 1839.
- [38] X. Z. Yuan, C. Song, H. Wang, and J. Zhang, *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: Fundamentals and applications*. Springer London, 2010.
- [39] F. A. de Bruijn, R. C. Makkus, R. K. Mallant, and G. J. Janssen, "Chapter Five Materials for State-of-the-Art PEM Fuel Cells, and Their Suitability for Operation Above 100Å°C," in *Advances in Fuel Cells*, vol. 1, pp. 235–336, Elsevier Ltd, 2007.
- [40] L. Ma, J. Li, W. Cai, K. Fan, Y. Jiang, and H. Cheng, "A facile method to construct highly efficient methanol resistive polyamide-based proton exchange membrane," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 16205–16211, sep 2016.
- [41] J. S. Park, M. S. Shin, and C. S. Kim, "Proton exchange membranes for fuel cell operation at low relative humidity and intermediate temperature: An updated review," oct 2017.
- [42] L. Ma, W. Cai, J. Li, K. Fan, Y. Jiang, L. Ma, and H. Cheng, "A high performance polyamide-based proton exchange membrane fabricated via construction of hierarchical proton conductive channels," *Journal of Power Sources*, vol. 302, pp. 189–194, jan 2016.
- [43] C. Yin, Z. Wang, Y. Luo, J. Li, Y. Zhou, X. Zhang, H. Zhang, P. Fang, and C. He, "Thermal annealing on free volumes, crystallinity and proton conductivity of Nafion membranes," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 120, pp. 71–78, sep 2018.

- 
- [44] “Nafion® perfluorinated membrane Nafion® 115, thickness 0.005 in. | Sigma-Aldrich.”  
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/541346?lang=es{%&}region=MX>.
- [45] N. Li, Z. Cui, S. Zhang, and W. Xing, “Sulfonated polyimides bearing benzimidazole groups for proton exchange membranes,” *Polymer*, vol. 48, pp. 7255–7263, nov 2007.
- [46] W. E. Sosa-González, P. C. R. Del Jesús, and A. V. M. De Jesús, “Sulfonated aromatic copoly(ether-amide) membranes: Preparation and characterization for possible application in polymer electrolyte membrane fuel cells,” *High Performance Polymers*, vol. 26, pp. 997–1006, dec 2014.
- [47] D. W. Van Krevelen and K. Te Nijenhuis, *Properties of Polymers*. ELSEVIER, 2009.
- [48] E. A. Mistri, S. Banerjee, H. Komber, and B. Voit, “Structure-property correlation of semifluorinated 6-membered co-SPIs for proton exchange membrane,” *European Polymer Journal*, vol. 73, pp. 466–479, dec 2015.
- [49] E. A. Mistri, A. K. Mohanty, S. Banerjee, H. Komber, and B. Voit, “Naphthalene dianhydride based semifluorinated sulfonated copoly(ether imide)s: Synthesis, characterization and proton exchange properties,” *Journal of Membrane Science*, vol. 441, pp. 168–177, aug 2013.
- [50] A. A. Santiago, J. Vargas, J. Cruz-Gómez, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. López-González, and E. Riande, “Synthesis and ionic transport of sulfonated ring-opened polynorbornene based copolymers,” *polymer*, vol. 52, pp. 4208–4220, sep 2011.
- [51] J. Vargas, A. A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev, R. Gaviño, M. F. Laguna, M. López-González, and E. Riande, “Gas transport and ionic transport in membranes based on polynorbornenes with functionalized imide side groups,” *Macromolecules*, vol. 40, no. 3, pp. 563–570, 2007.
- [52] A. Mokrini and J. L. Acosta, “Studies of sulfonated block copolymer and its blends,” *Polymer*, vol. 42, no. 1, pp. 9–15, 2001.

- [53] C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, and M. Pineri, "Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes," *Polymer*, vol. 42, no. 2, pp. 359–373, 2001.
- [54] Y. Pérez-Padilla, M. A. Smit, and M. J. Aguilar-Vega, "Preparation and Characterization of Sulfonated Copolyamides Based on Poly(hexafluoroisopropylidene) Isophthalamides for Polymer Electrolytic Membranes," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, pp. 9617–9624, aug 2011.
- [55] B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, "Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - A review," *Journal of Membrane Science*, vol. 259, pp. 10–26, aug 2005.