



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE POLIBENCIMIDAZOLES
HETEROCÍCLICOS AROMÁTICOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO DE ALIMENTOS

PRESENTA

LUIS DANIEL AGUILAR PORTILLO



CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx., 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: JOAQUÍN PALACIOS ALQUISIRA**
VOCAL: **Profesor: ANA ADELA SÁNCHEZ MENDOZA**
SECRETARIO: **Profesor: RODOLFO ALVÁREZ MANZO**
1er. SUPLENTE: **Profesor: EDUARDO HERNÁNDEZ VÁZQUEZ**
2do. SUPLENTE: **Profesor: REINA GARCÍA SÁNCHEZ**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 108, EDIFICIO D; FISCOQUÍMICA MACROMOLECULAR.

ASESOR DEL TEMA:

Doctor Joaquín Palacios Alquisira.

SUSTENTANTE:

Luis Daniel Aguilar Portillo.

Capítulo 1. Problemática.....	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Justificación.....	2
1.3. Planteamiento del problema.....	2
1.4. Objetivos.....	4
1.4.1. Objetivos generales.....	4
1.4.2. Objetivos específicos.....	4
1.5. Hipótesis.....	4
Capítulo 2. Marco teórico.....	5
2.1. Polímeros.....	5
2.2. Polímeros heterocíclicos.....	5
2.3. Breve historia de los polibencimidazoles.....	5
2.4. Métodos de síntesis y obtención clásica de los polibencimidazoles.....	9
2.4.1. Polimerización en estado sólido (fundido).....	13
2.4.2. Polimerización en estado sólido (fundido de dos etapas).....	14
2.4.2.1. Mecanismo de polimerización del estado sólido (fundido).....	15
2.4.3. Polimerización en disolución.....	16
2.5. Propiedades de los polibencimidazoles.....	18
2.5.1. Solubilidad de los polibencimidazoles.....	18
2.5.2. Estabilidad térmica de los polibencimidazoles.....	19
2.5.3. Resistencia química de los polibencimidazoles.....	20
2.5.4. Alta resistencia mecánica de los polibencimidazoles.....	20
2.5.4.1. Fibras de Polibencimidazol.....	20
2.5.4.2. Membranas de Polibencimidazol.....	21
2.5.5. Fotofísica de los polibencimidazoles.....	22
2.6. Perácidos.....	22
2.6.1. Función de Hammett y su relación con los perácidos.....	23
2.6.2. Aplicaciones de los perácidos.....	25
2.6.3. Precauciones del manejo de los perácidos.....	25
Capítulo 3. Antecedentes.....	27
3.1. Nuevas rutas emergentes para la síntesis de los polibencimidazoles.....	27
3.1.2. Facultad de química a la vanguardia; un enfoque relevante sobre propuestas de uso de R.E. y MW en las síntesis de polibencimidazoles.....	37

3.2. Mecanismo de reacción propuesto en la nueva vía de síntesis.....	39
Capítulo 4. Trabajo experimental.....	41
4.1. Parámetros.....	41
4.2. Diseño Experimental.....	43
4.2.1. Caracterización por medio de la técnica de viscosimetría.....	45
4.2.2. Caracterización por medio del análisis de FTIR.....	46
4.2.3. Caracterización por medio del análisis de TGA.....	46
4.3. Diagrama de Bloques.....	46
4.4. Materiales y Reactivos.....	48
4.4.1. Purificación de tetramina (TAB).....	53
4.4.2. Preparación de Reactivo de Eaton.....	54
Capítulo 5. Resultados y discusión.....	55
5.1. Síntesis de Polibencimidazoles (PBI-O, PBI-T y PBI-F).....	55
5.2. Caracterización de los polibencimidazoles por la técnica de viscosimetría.....	61
5.3. Caracterización de los polibencimidazoles por la técnica de FTIR.....	65
5.4. Caracterización de los polibencimidazoles por la técnica de TGA.....	67
Capítulo 6. Conclusiones.....	70
Capítulo 7. Bibliografía.....	71
Capítulo 8. Anexos.....	80
8.1. Fundamentos de las técnicas empleadas en este trabajo experimental.....	80
8.1.1. FTIR.....	80
8.1.2. TGA.....	81
8.1.3. Técnica de viscosimetría (Viscosidad inherente/ Viscosidad intrínseca).....	82
8.2. Gráficos de viscosidad inherente vs concentración de disolución polimérica.....	84
8.3. Recomendaciones.....	87
8.3.1. Lavado de Material.....	87
8.3.2. Tratamiento de Residuos.....	88

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Acontecimientos científicos del desarrollo de los polibencimidazoles.....	7
Tabla 2. Disolventes útiles para polibencimidazoles	19
Tabla 3. Valores de Hammett para algunos perácidos.	24
Tabla 4. Información sobre la seguridad de salud con respecto al trabajo con perácidos.....	25
Tabla 5. Reactivos para la síntesis de polibencimidazoles.....	48
Tabla 6. Disolventes utilizados para la caracterización de polibencimidazoles.....	50
Tabla 7. Perácidos propuestos para la catálisis de polibencimidazoles.....	52
Tabla 8. Porcentajes peso/peso de monómeros con respecto al R.E.	55
Tabla 9. Experimentos realizados para obtener las condiciones de polimerización en medio de reacción (Reactivo de Eaton).	58
Tabla 10. Porcentajes de síntesis de polibencimidazoles obtenidos después de cada una de las policondensaciones.	60
Tabla 11. Viscosidades intrínsecas obtenidas en cada uno de los polibencimidazoles.....	62
Tabla 12. Datos experimentales sobre la solubilidad y viscosidad intrínseca de los polibencimidazoles obtenidos experimentalmente.....	63
Tabla 13. Análisis termogravimétrico de PBI-T	68
Tabla 14. Análisis termogravimétrico de PBI-O.....	68
Tabla 15. Análisis termogravimétrico de PBI-F	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacciones de policondensación que se proponen para diferentes monómeros a fin de obtener un polibencimidazol.	3
Figura 2. Monómeros de tetraminas aromáticas utilizadas para la síntesis de polibencimidazoles..	10
Figura 3. Monómeros de ácidos dicarboxílicos aromáticas utilizadas para la síntesis de polibencimidazoles.....	13
Figura 4. Síntesis de polibencimidazoles en estado fundido.....	14
Figura 5. Síntesis de polibencimidazoles en estado fundido (en dos etapas).....	15
Figura 6. Mecanismo de síntesis de los polibencimidazoles en estado fundido.....	16
Figura 7. Síntesis de polibencimidazoles en disolución, usando Dimetilacetamida como disolvente y una mezcla de NH ₄ Cl/HCl para finalizar la ciclación del polímero.....	17
Figura 8. Síntesis de polibencimidazoles con PPA.	18
Figura 9. Ruta de síntesis de PBI a partir de PPA con P ₂ O ₅	28
Figura 10. Reacción de polimerización en presencia de un catalizador (fosfato de trifenilo).	29
Figura 11. Síntesis de PBI sulfonados a partir de R.E.	30
Figura 12. Síntesis de polibencimidazoles a través del uso de cloruros de dihidroxamilo.	31
Figura 13. Reacción de polimerización a partir de TAB*4HCl y ácido isoftálico.....	32
Figura 14. Síntesis de polibencimidazoles a partir de una rampa de calentamiento.	34
Figura 15. Síntesis de aril éter-PBI a partir de PPA usando MW como nuevo vía de calentamiento.	35
Figura 16. Síntesis de PBI a partir de la técnica de MAOS donde: a) reacción de policondensación por medio de calentamiento convencional y b) reacción de policondensación por medio de microondas.	36
Figura 17. Síntesis de PBI a partir de RE y MW variando el heteroátomo de los ácidos dicarboxílicos (grupo puente).	38
Figura 18. Mecanismo de policondensación para polibencimidazoles heterocíclicos aromáticos. (caso puntual del PBI sintetizado a partir de ácido tereftálico).	40
Figura 19. Reacción de síntesis de polibencimidazoles a partir de ácido tereftálico (PBI-T).....	41
Figura 20. Reacción de síntesis de polibencimidazoles a partir de ácido oxobis benzoico (PBI-O). 42	
Figura 21. Reacción de síntesis de polibencimidazoles a partir de ácido furan dicarboxílico (PBI-F).	42
Figura 22. Esquema del equipo para la policondensación de PBI's. Dónde: A) entrada del flujo de nitrógeno; B) medio de calentamiento y agitación magnética; C) sitio donde se lleva a cabo la polimerización; D) trampa de CaCl ₂ (desecador).....	43

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 23. Muestra del equipo montado para la obtención de polibencimidazoles, monitoreando la temperatura, con agitación constante y un flujo suave de Nitrógeno que remueve el aire atrapado en el tubo acarreado a las moléculas de H ₂ O generadas en la condensación del polímero.....	44
Figura 24. Se muestra el viscosímetro de Ubbelohde, utilizando la técnica con base en la metodología ASTM D 445.....	45
Figura 25. Esquema de purificación de la TAB, donde: A) pesado de muestra, B) preparación de disolución, C) filtración rápida, D) filtración al vacío, E) colección del producto purificado.....	53
Figura 26. Preparación del Reactivo de Eaton.	54
Figura 27. Porcentaje de p/p de polímeros vs el cambio en el volumen RE para cada reacción.....	56
Figura 28. Muestra de disoluciones de residuos después de la síntesis de PBI-F.	57
Figura 29. Colección del polímero obtenido; se puede apreciar su forma de “hilo” al momento de realizar la neutralización con NaHCO ₃	59
Figura 30. Polímeros obtenidos, el cambio en la coloración aumenta a tonalidades más oscuras en los polímeros de mayor tiempo en la reacción.....	60
Figura 31. Viscosidad inherente (η_{inh}) vs concentración (g/mL) de cada uno de los polibencimidazoles sintetizados.....	61
Figura 32. Polibencimidazol obtenido, insoluble en cyrene.	63
Figura 33. Espectros de Infrarrojo acoplados de PBI-T sintetizados a 180 °C a diferentes tiempos de reacción (5, 7 y 9) h donde: a) PBI-T-03; b) PBI-T-04; y c) PBI-O-05; (cantidad de Reactivo de Eaton: 4 mL).	65
Figura 34. Espectros de Infrarrojo acoplados de PBI-O sintetizados a 180 °C a diferentes tiempos de reacción (5, 7 y 9) h donde: a) PBI-O-02; b) PBI-O-03; y c) PBI-O-04; (cantidad de Reactivo de Eaton: 4 mL).	66
Figura 35. Termograma acoplado de muestras de polibencimidazoles (sintetizados a 180°C por 9 h).	67
Figura 36. Muestra del instrumental de TGA.....	81
Figura 37. Muestra del instrumental de viscosimetría para obtener la viscosidad inherente.	82

ABREVIATURAS

ATR	Reflectancia Total Atenuada
AT	Reflectancia Total
CL ₅₀	Concentración Letal media
DL ₅₀	Dosis Letal media
DPIP	2,6-diclorofenolindofenol
FTIR	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
LDLO	Dosis letal mínima publicada
LVN	Índice de Viscosidad Límite
MAOS	Síntesis Orgánica Asistida por Microondas
MW	Método de Microondas
NGDE	1,3-bis (2,3-epoxy) -2,2-dimetilpropano
PAA	Ácido Polifosfórico
PBI	Polibencimidazol
PBI-F	Polibencimidazol sintetizado a partir de ácido furan dicarboxílico
PBI-O	Polibencimidazol sintetizado a partir de ácido oxobis benzoico
PBI-T	Polibencimidazol sintetizado a partir de ácido tereftálico
PEMFCs	Pilas de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones
RE	Reactivo de Eaton
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TAB	3,3,4,4 -tetraminobifenilo
TGA	Análisis Termogravimétrico
Tg	Temperatura de Transición Vítrea
UGA	Unidad de Gestión Ambiental

1.1. Introducción

Los polímeros han tomado una parte importante en la vida cotidiana del ser humano. Sin darnos cuenta, su presencia ha sido cada vez más importante ya que estos están cada vez más en nuevas tecnologías, llegando a reemplazar a materiales como metales, vidrio y fibras naturales; los cuales son considerados para la fabricación de artículos y herramientas de primera, segunda y tercera necesidad.

Aunque se tiene registro del uso de polímeros naturales (biopolímeros) como, la seda o el algodón, la nueva síntesis de estos polímeros sintéticos; sin lugar a dudas, da una nueva perspectiva de lo que se puede llegar a realizar con ellos, desde la investigación hasta la fabricación de artículos como se ha mencionado anteriormente. Un ejemplo diáfano de esto, es la forma en cómo se fabrican muchas de las prendas de vestir. Por ejemplo, desde la antigüedad; las prendas de vestir se habían confeccionado a partir de la seda, pieles y algodón, y hoy en día, se elaboran de poliéster o poliamidas (polímeros sintéticos: por ejemplo, polímeros vinílicos).

En el presente trabajo de investigación, se sintetizaron polímeros del tipo polibencimidazol (PBI), por medio de una reacción de policondensación. Esto se logra, haciendo reaccionar de una tetramina tetrasustituida con distintos ácidos dicarboxílicos; mediante la variación de tres monómeros: ácido furanodicarboxílico, ácido tereftálico y ácido oxobis benzoico. Adicional a esto, se propone utilizar un método novedoso de síntesis; cambiando el medio de reacción diferente al convencional reportado en la literatura. (Eaton, Carlson, & Lee, 1973).

Para la caracterización de los polibencimidazoles se realizaron las siguientes pruebas:

- FTIR
- TGA
- Viscosimetría

1.2. Justificación

A través del tiempo, siempre ha habido un avance significativo en la forma de vivir, buscando como meta, la comodidad y facilidad, por medio de los recursos que nos rodean, no solo la utilización de lo que hay en nuestro entorno, sino también como desarrollo de nuevos productos que faciliten la vida.

Por tal motivo el presente trabajo de investigación tiene por objetivo exponer una vía alterna de síntesis de los PBI's a través del uso de una tetramina y varios ácidos dicarboxílicos los cuales estuvieron sometidos a un cambio de disolvente (medio de reacción) para optimizar la facilidad su síntesis ya que, de acuerdo a la literatura, anteriormente se ha trabajado con un disolvente muy viscoso, complicando llevar la síntesis a mayor escala.

Por el contrario, el medio de reacción que se propone es más líquido lo cual facilita la eliminación una vez terminada la polimerización. Por tanto, al utilizar un nuevo disolvente se puede obtener de una manera más fácil estos polímeros con un alto peso molecular.

1.3. Planteamiento del problema

La manera en que se ha sintetizado este producto no es tan sencilla, haciendo que el polímero sea de difícil obtención, por lo que se propone lo siguiente:

Se quiere sintetizar polibencimidazoles a partir de 3,3,4,4 -tetraminobifenilo (TAB) utilizando tres ácidos dicarboxílicos (ácido dicarboxílico 4,4'-Oxobis (ácido benzoico), ácido 2,5-furanodicarboxílico y ácido tereftálico) en un nuevo medio de reacción (reactivo de Eaton), para evitar el uso del PAA, controlando las condiciones de reacción que son:

- Relación monómeros/reactivo de Eaton.
- Tiempo de reacción de la reacción de polimerización (policondensación) [t].

Para obtener polibencimidazoles con un buen porcentaje de rendimiento y con un peso molecular adecuado.

La reacción de polimerización (policondensación) que se propone en la literatura para la obtención de los PBI's es el siguiente: (Tai-Shung Chung, 2006)

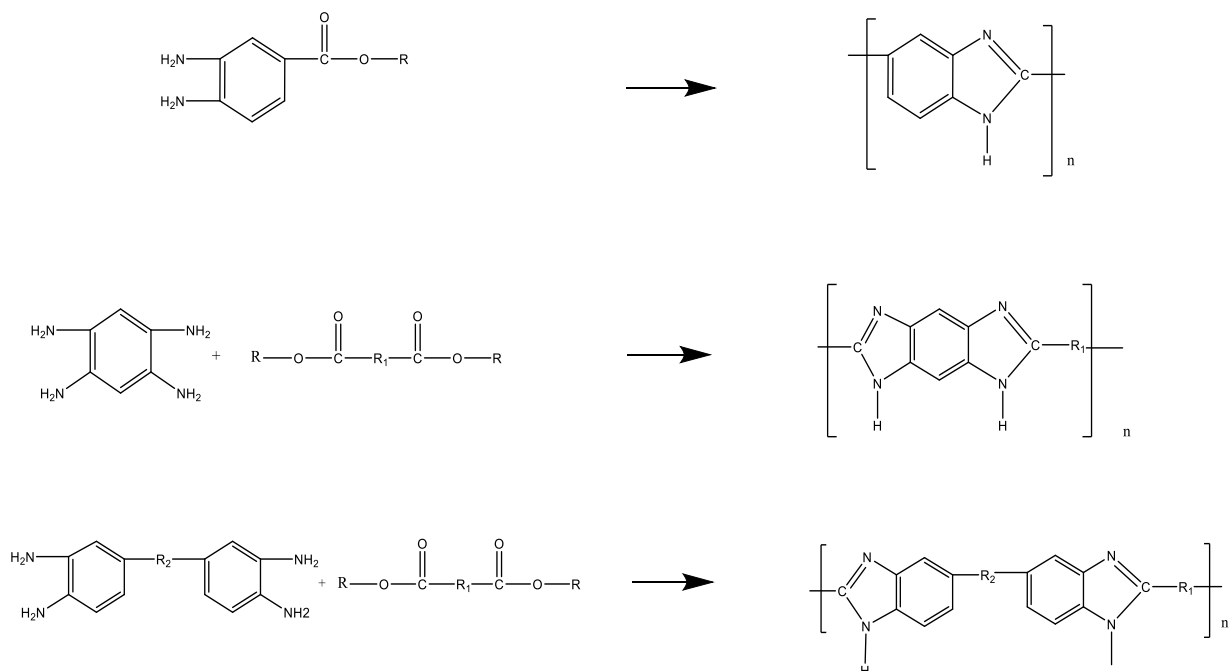


Figura 1. Reacciones de policondensación que se proponen para diferentes monómeros a fin de obtener un polibenzimidazol.

En la figura 1. Se observan tres posibles rutas para la obtención de PBI's; en el primer caso, se trata de la autocondensación de un solo tipo de monómero, por lo cual el polímero resultante sería del tipo A-A, lo que significa que el mismo monómero posee un carboxilo y una diamina para poder ciclarse con él mismo.

El segundo caso se muestra cómo se forma un PBI a partir de dos monómeros, uno del tipo ácido dicarboxílico y una tetramina aromática, por lo que los monómeros se policondensan de la forma tipo A-B generando así un copolímero de benzimidazol.

El tercer caso muestra una síntesis de policondensación similar a las anteriores, con la diferencia de que el compuesto que contiene las aminas, también posee un átomo central unido a dos anillos aromáticos dando como resultado una molécula más compleja que las anteriores.

1.4. Objetivos

1.4.1. *Objetivos generales.*

Sintetizar tres polibencimidazoles con:

- Buena solubilidad en disolventes altamente polares.
- Un alto peso molecular controlando las variables para que pueda ser reproducible en el proceso de policondensación.
- Mostar bases de cómo se podría obtener na nueva ruta de síntesis de polibencimidazoles utilizando súper ácidos logrando así disminuir los tiempos de reacción.

1.4.2. *Objetivos específicos.*

1. Probar la relación de monómeros (en cantidades equimolares) variando la cantidad de volumen de Reactivo de Eaton.
2. Probar diferentes tiempos de reacción con el propósito de obtener un peso molecular y un rendimiento controlado, bajo condiciones de reacción adecuadas.

1.5. Hipótesis.

El cambio del medio de reacción facilitará el trabajo en la experimentación y se obtendrán resultados positivos en la obtención de polibencimidazoles de alto peso molecular.

El uso de R.E. nos permitirá hacer que la reacción de policondensación para obtener polibencimidazoles sea más eficiente y rápida.

2.1. Polímeros.

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de grandes cantidades de moléculas de menor tamaño, pueden ser monómeros, dímeros o mezclas de estas moléculas. Las reacciones por las cuales se combinan se denominan polimerizaciones... *Puede haber cientos, miles, decenas de miles o más moléculas de monómero unidas en una molécula de polímero. Cuando se habla de polímeros, se trata de materiales cuyos pesos moleculares pueden alcanzar los cientos de miles o millones [sic].* (Odian, 2004).

2.2. Polímeros heterocíclicos.

Los polímeros con heterocíclicos en la cadena principal se introdujeron a principios de la década de 1960 con el propósito de cumplir con el requisito de estabilidad para formar plásticos resistentes a exposiciones en altas temperaturas por un largo tiempo y a aplicaciones militares principalmente.

Este tipo de polímeros se han sintetizado buscando obtener una estructura rígida y para ello se han incluido grupos aromáticos en las estructuras para cumplir con las expectativas deseadas en los polímeros resultantes.

Cabe mencionar que varias variedades de estos tipos de polímeros se descubrieron durante 1960-1972 y se publicaron muchas revisiones en la literatura discutiendo principalmente su síntesis y propiedades de resistencia al calor (Cassidy, 1980).

Se sabe que la presencia de enlaces entre los grupos heterocíclicos aromáticos generan cadenas muy rígidas de los polímeros, lo que garantiza la resistencia a las altas temperaturas de transición vítrea (Tg) y conduce a una alta resistencia mecánica, inclusive a temperaturas elevadas; además, estos grupos heterocíclicos aromáticos les confieren a estas macromoléculas resistentes a los agentes químicos.

2.3. Breve historia de los polibencimidazoles

A mediados del siglo XX, la Fuerza Aérea de los Estados Unidos y la NASA buscaban materiales adecuados para tolvas de descarga que pudieran tolerar temperaturas extremadamente altas y que conservaran su forma a través de la resistencia mecánica en un

intervalo de tiempo considerable. Esto ocasionó el comienzo de la búsqueda de materiales adecuados concentrándose puntualmente en los polímeros heterocíclicos aromáticos.

Entre los polímeros que se lograron sintetizar como prueba de materiales se encuentran las poli quinolinas, los polibenzoxazoles, los polibenzotiazol y los polibencimidazoles.

Se tiene registro que desde los años 1940, científicos rusos empezaron la síntesis de polibencimidazoles por medio de la técnica de fusión en el estado sólido, dando lugar a polibencimidazoles de tipo alifáticos (Mark, 1987).

La búsqueda llegó a su fin en los años de 1955-1961 cuando los científicos Carl Shipp Marvel y Herward Vogel, empezaron a revolucionar la química orgánica por retomar la incursión en la síntesis de polibencimidazoles heterocíclicos aromáticos, (Leonard, 1994) logrando obtener resultados positivos acerca de su obtención manejando la condensación en estado fundido de los monómeros para obtener los primeros polibencimidazoles heterocíclicos aromáticos. (PBI's). (Herward Vogel, 1961).

El trabajo sobre estos polímeros en la etapa inicial de desarrolló en Dupont y Hoechst Celanese Research Co para NASA y el Laboratorio de Materiales de la Fuerza Aérea de EE. UU. Antes de la década de 1980, la mayoría de las aplicaciones de PBI estaban restringidas al bloqueo de incendios aplicándose a la elaboración de ropa de protección térmica, resinas de matriz de alta temperatura y membranas para usar la técnica de ósmosis.

Después del accidente en la misión espacial Apolo 1 en la que tres astronautas murieron en un incendio repentino, la NASA y la Fuerza Aérea de los EE. UU. promovieron fuertemente el uso de fibras textiles PBI para la confección de prendas para astronautas, pilotos de combate y accesorios de cabina aeroespacial. (Choe & Choe, 1996).

Para el año de 1983, se comercializó por primera vez el primer polímero de bencimidazol, el metafenileno, poli [2,2'- (m-fenileno)-5,5'-bibenzimidazol] para ser usado en la fabricación

de textiles y fibras de alta resistencia térmica bajo el nombre comercial de "Celazol®" (PBI Lightweight Gold, 2020).

Hasta hoy en día las fibras textiles PBI se han utilizado durante varias décadas para brindar seguridad a bomberos, pilotos de aviación y astronautas; además se han usado para piezas en la aeronáutica ya que su excepcional estabilidad térmica, su resistencia oxidativa frente a productos químicos y su gran capacidad ignífuga, son propiedades que destacan a los polibencimidazoles haciéndolos el polímero más deseado para emplearse en nuevas tecnologías. (Vogel, H; Marvel, 1963).

En la siguiente tabla se condensan los acontecimientos más importantes en el desarrollo de los polibencimidazoles (desde un punto de vista tecnológico-científico) mostrando que, el campo de aplicación aún es vasto para este tipo de polímeros.

Tabla 1. Acontecimientos científicos del desarrollo de los polibencimidazoles.

Fecha	Acontecimiento
1961	H. Vogel y CS Marvel sintetizaron por primera vez polibencimidazol completamente aromático (PBI) y documentaron su excepcional estabilidad térmica oxidativa.
1967	La NASA contrató a Celanese para fabricar ropa y equipo de los astronautas a base de PBI y continuó haciéndolo en los programas Apollo, Skylab y Space Shuttle.
1976	La Asociación Internacional de Bomberos (IAFF) publicó su informe del Proyecto FIRES. El informe dado indicó que una mezcla de 40% PBI / 60% Kevlar proporciona una alta resistencia al desgarro y una alta resistencia al calor.
1989	Hoechst Celanese consiguió la primera patente para artículos Celazole® PBI moldeados por compresión (Serie U), que fue seguida rápidamente por su primera patente para mezclas de PBI-Poliarilencetona (Serie T) en 1991.

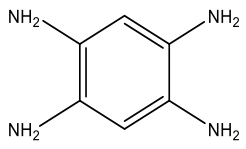
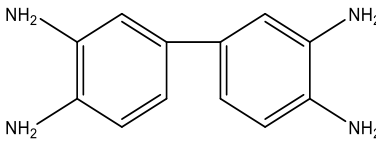
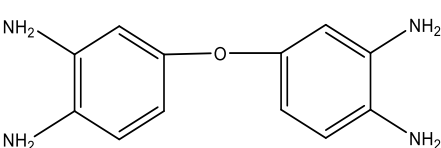
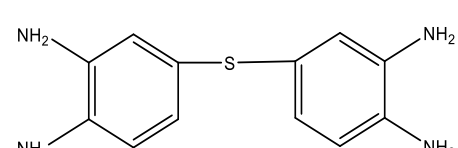
1996	Se introducen y comercializan piezas Celazole® PBI de alta pureza para semiconductores y pantallas planas, deposición química de vapor, deposición física de vapor, grabado y procesos de fabricación relacionados.
2000	Celazole® se convierte en un proveedor de polímero y película de PBI para la industria emergente de celdas de combustible para conjuntos de electrodos de membrana de alta temperatura, y desarrolla el negocio de celdas de membrana de intercambio de protones (PEM)
2012	El Laboratorio Nacional de Los Alamos (LANL) demuestra una eficacia estable de separación de H ₂ / CO ₂ con un flujo y una selectividad récord sin degradación del rendimiento durante una evaluación de 330 días a 250 °C en gas de síntesis con una membrana de separación PBI.
2016	La NASA califica el uso de PBI en el compuesto aislante para el motor de cohete de combustible: el Space Launch System Five-Segment Booster.
2017...	Diversas instituciones a nivel mundial buscan nuevos polímeros de PBI que puedan ser útiles para pilas de combustible, membranas de filtración, películas para celdas eléctricas y materiales aislantes contra altas temperaturas.

2.4. Métodos de síntesis y obtención clásica de los polibencimidazoles.

Los polibencimidazoles son una clase de heterocíclicos aromáticos lineales cuya síntesis se lleva a cabo por distintos medios, (tanto sólido como en disolución), sin embargo, todas estas técnicas se caracterizan por el uso de bis (o-diaminas) aromáticas y ácidos dicarboxílicos (o sus derivados) mediante una reacción de sustitución nucleofílica de monómeros de tipo AB o AA.

Algunas de las técnicas empleadas para su síntesis son por medio del estado sólido fundido en una y dos etapas, o por medio de una disolución donde los monómeros pueden reaccionar químicamente para generar el polímero deseado.

Hasta la fecha se tiene el registro de haber utilizado 18 diferentes tipos de tetramina y más de 50 variedades de diácidos para la síntesis de numerosas estructuras de PBI.

Estructura	Nombre	M.P.(°C)
	1,2,4,5-Tetraaminobenceno	274-276
	3,3',4,4'-Tetraaminobifenilo	178-179
	3,3',4,4'-Tetraaminodifenileter	150-151
	3,3',4,4'-Tetraaminodifenilsulfuro	102-103

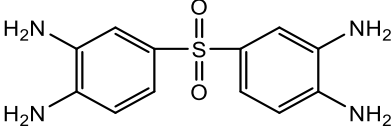
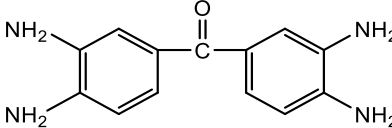
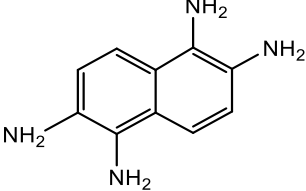
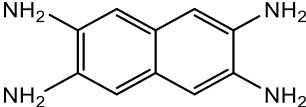
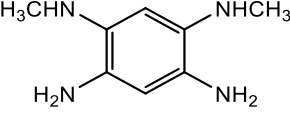
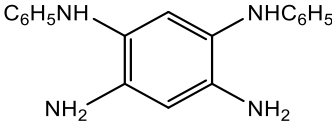
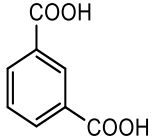
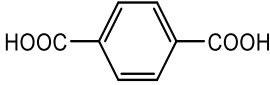
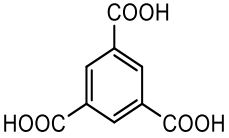
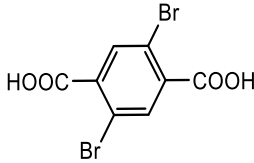
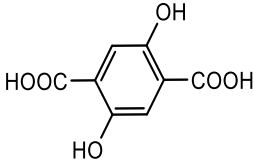
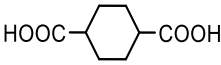
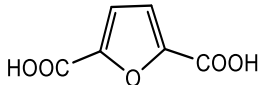
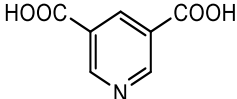
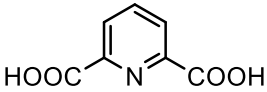
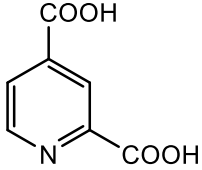
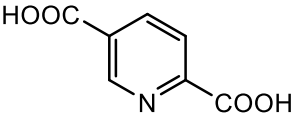
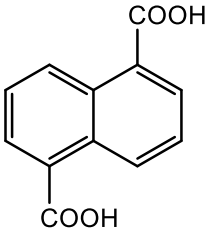
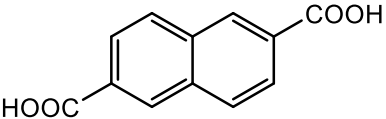
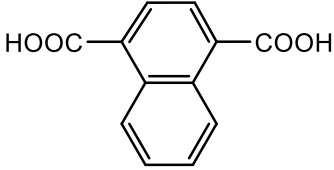
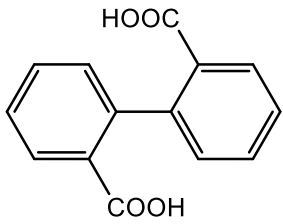
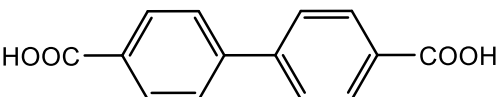
	3,3',4,4'-Tetraaminodifenilsulfona	174-175
	3,3',4,4'-Tetraaminobenzofenona	217
	1,2,5,6-Tetraaminonaftalina	-
	2,3,6,7-Tetraaminonaftalina	-
	1,3-Dimetilamino -4,6 diaminobenceno	127-129
	1,3Dimetilamina-4,6-dimonobenceno	210-211

Figura 2. Monómeros de tetraminas aromáticas utilizadas para la síntesis de polibencimidazoles.

Capítulo 2. MARCO TEÓRICO

Estructura	Nombre	M.P(°C)
	Ácido benceno-1,3-dicarboxílico	341-343
	Ácido benceno-1,4-dicarboxílico	>300
	Ácido benceno-1,3,5-tricarboxílico	>300
	Ácido 2,5 dibromo-1,4-benceno dicarboxílico	-
	Ácido 2,5 dihidroxi-1,4-benceno dicarboxílico	>300
	Ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico	164-167
	Ácido furan-2,5-dicarboxílico	>300
	Ácido piridina-3,5-dicaboxílico	>300

	Ácido piridin-2,6-dicarboxílico	248-250
	Ácido piridin-2,4-dicarboxílico	246-247
	Ácido piridin-2,5-dicarboxílico	242-247
	Ácido naftalen-1,5-dicarboxílico	>300
	Ácido naftalen-2,6-dicarboxílico	>300
	Ácido naftalen-1,4-dicarboxílico	>300
	Ácido bifenil 1-2,2-dicaboxílico	-
	Ácido bifenil 1-4,4-dicaboxílico	>300

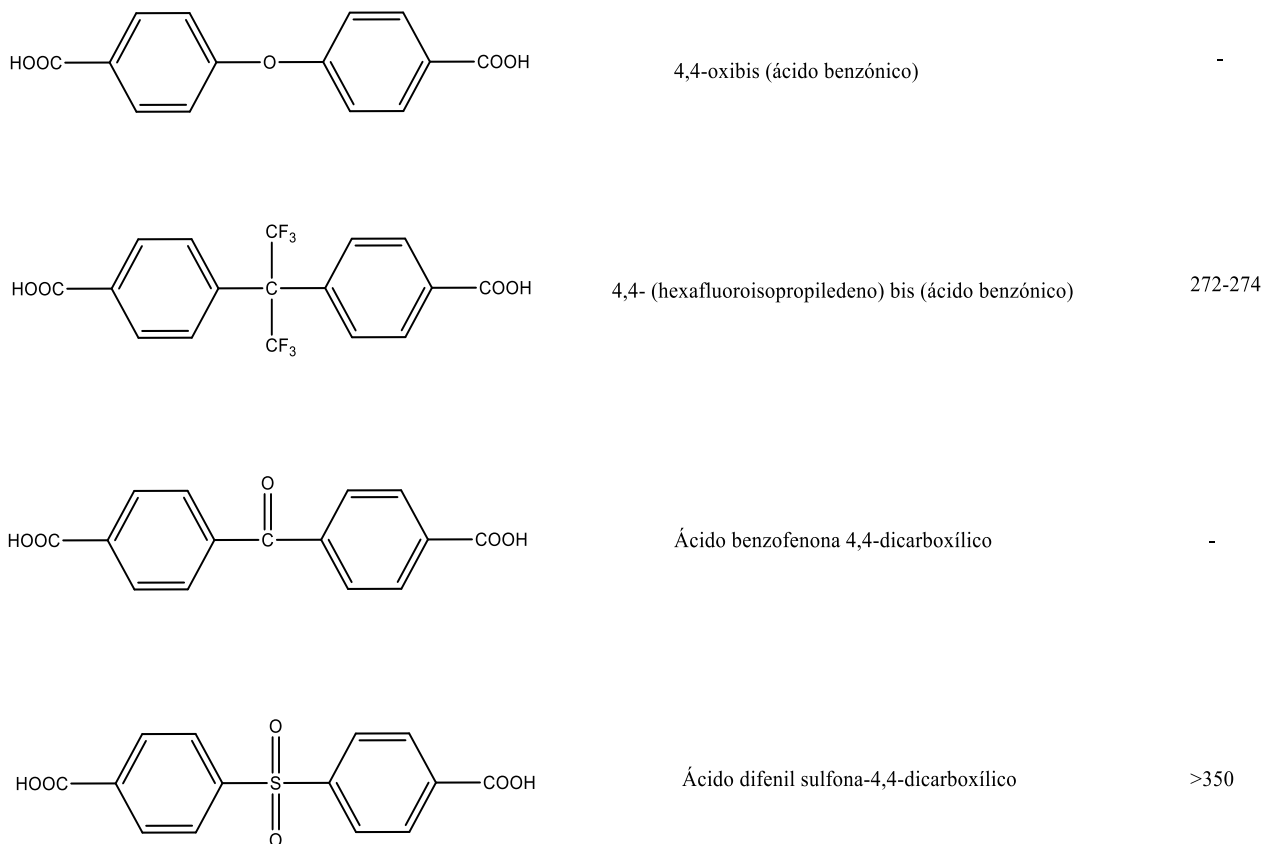


Figura 3. Monómeros de ácidos dicarboxílicos aromáticas utilizadas para la síntesis de polibencimidazoles.

2.4.1. Polimerización en estado sólido (fundido)

Los científicos Vogel y Marvel fueron los que realizaron la primera la policondensación fundida en estado sólido. Para llevarla a cabo se utiliza una mezcla equimolar de diferentes tetraminas con los ésteres fenílicos de diferentes ácidos dicarboxílicos aromáticos.

Las reacciones de policondensación se llevan a cabo generalmente colocando una cantidad equimolar de monómeros a polimerizar, tanto de tetramina como con ésteres fenílicos o ácidos dicarboxílicos bajo una atmosfera de nitrógeno. Cuando se tiene la atmosfera sin presencia de oxígeno, se comienza el aumento de temperatura de tal forma que sea gradual yendo desde 200 a 400 °C. Este tipo de método tiene la particularidad de formar un

prepolímero que debe pulverizarse antes de continuar la reacción ya que resulta generar polímeros de bajo peso molecular.

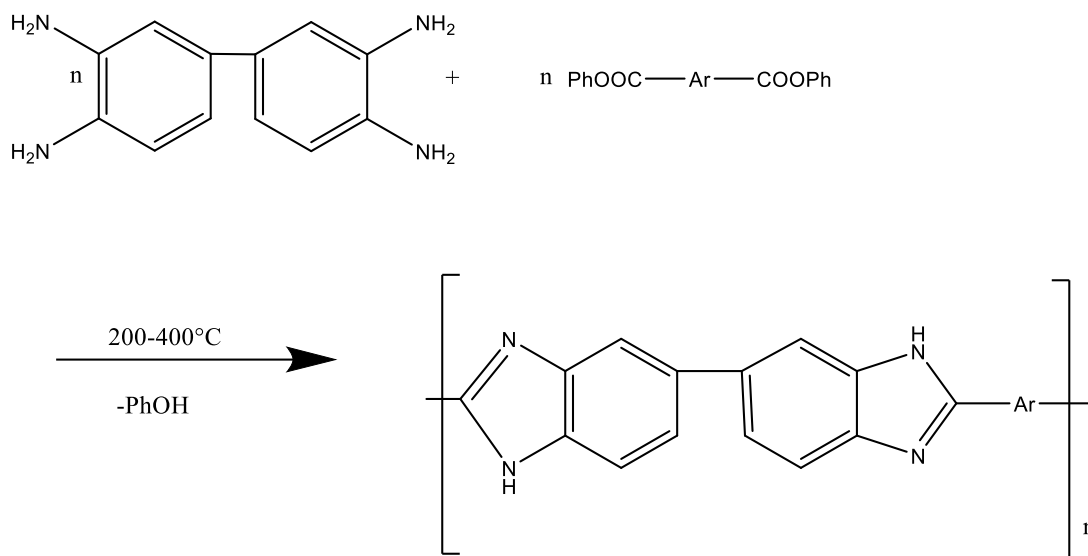


Figura 4. Síntesis de polibenzimidazoles en estado fundido.

2.4.2. Polimerización en estado sólido (fundido de dos etapas)

Esta metodología consiste de dos etapas para lograr que el polímero ya conseguido, obtenga un peso molecular más alto. La primera etapa consta de hacer reaccionar cantidades equimolares de los monómeros 3,3',4,4'-tetraaminobifenilo (TAB) y dicarboxílicos o sus derivados (habitualmente ésteres difenílicos) colocándose en un matraz de fondo redondo equipado con agitador mecánico y un condensador.

Dicho matraz se debe de llenar previamente con nitrógeno gaseoso evitando así la presencia de oxígeno; finalmente se coloca en un baño de aceite a temperatura controlada y se calienta de 220 a 260°C durante la siguiente hora y media. Cuando finaliza esta etapa, se obtiene un pre-polímero de color amarillo, el cual se pulveriza debido a que en la síntesis, también se desarrollan subproductos como el fenol y agua.

En la segunda etapa se toma el pre-polímero pulverizado y se vuelve a poner en reacción, pero ahora a una temperatura más elevada (360 a 400°C) durante 1 hora. El PBI resultante exhibe un peso molecular más alto que su síntesis predecesora.

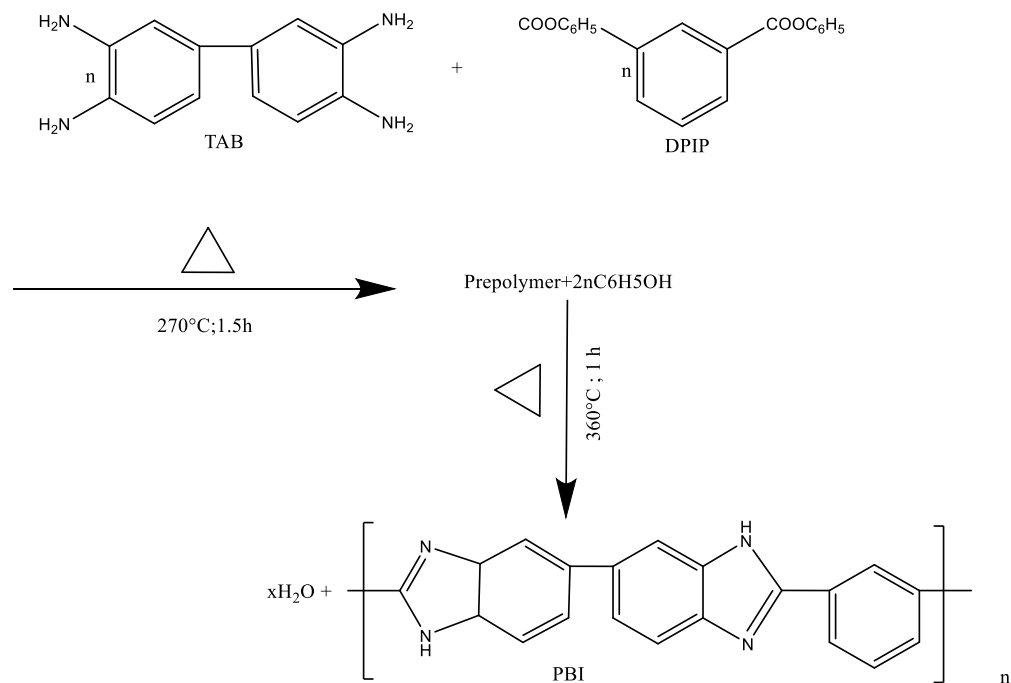


Figura 5. Síntesis de polibencimidazoles en estado fundido (en dos etapas).

2.4.2.1. Mecanismo de polimerización del estado sólido (fundido)

Un estudio cinético realizado por Wrasidlo y Levine, sugirió que la condensación procede a través de un intermedio de la base de Schiff, que posteriormente pierde la molécula de fenol para formar PBI y este es el paso determinante de la velocidad de reacción.

La reacción procede mediante la adición de un nucleófilo amínico al carbonilo del carbono del éster seguido de la eliminación de agua. La base de Schiff generada entra en equilibrio con el tautómero de bencimidazolina ciclado que se aromatiza al polibencimidazol en el paso final con la eliminación del fenol. (Wrasidlo & Levine, 2008).

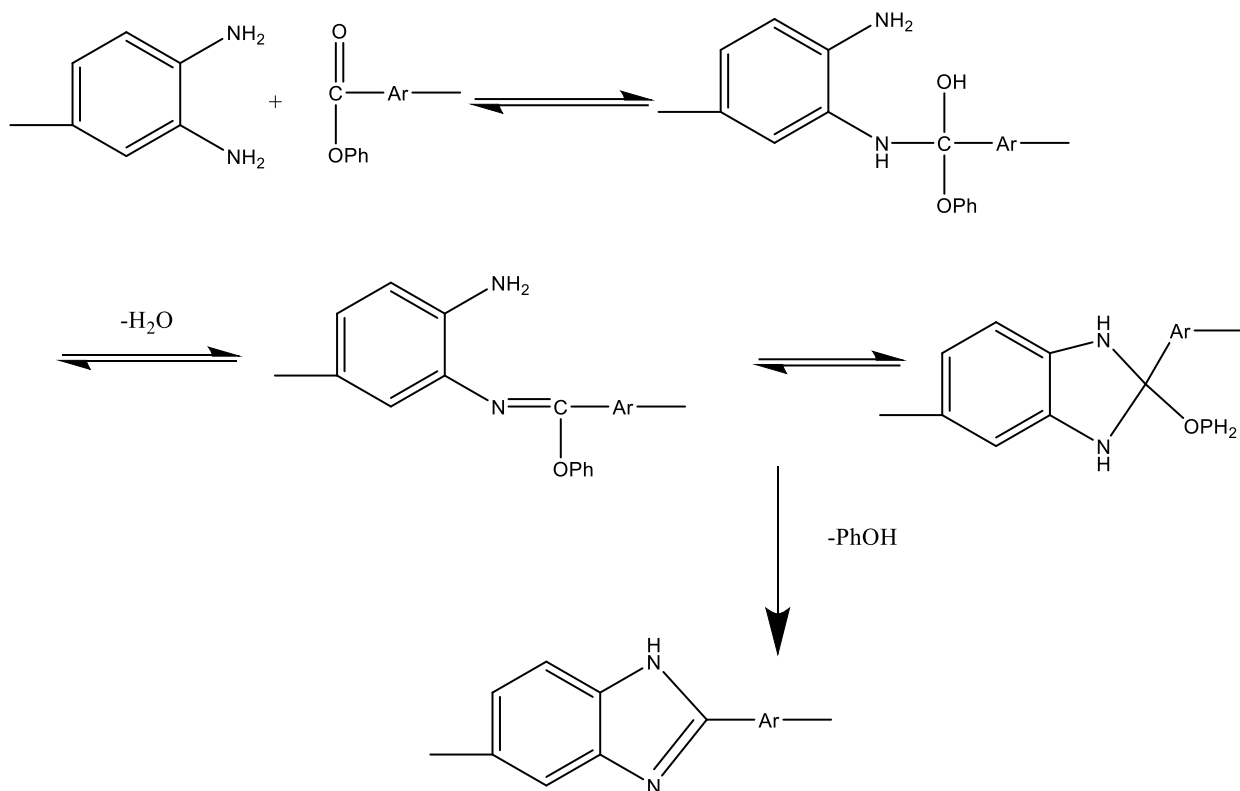


Figura 6. Mecanismo de síntesis de los polibenzimidazoles en estado fundido.

2.4.3. Polimerización en disolución

La síntesis de Polibenzimidazoles y sus derivados se ha llevado a cabo utilizando diferentes disolventes de alto punto de ebullición como N,N-dimetilacetamida y N,N-dimetilformamida. El uso más frecuente de estos disolventes conduce a un polibenzimidazol de muy bajo peso molecular, es decir a la ciclación a la estructura de benzimidazol de forma incompleta.

Hasta ahora se han hecho varios intentos para superar estos problemas mediante el uso de una polimerización en el disolvente de alto punto de ebullición para resistir la degradación.

Se ha reportado que las diaminas aromáticas y los dinitrilos aromáticos sufren polimerización en disolvente aprótico polar donde se forman las poliamidinas intermedias que posteriormente se ciclan a PBI de bajo peso molecular en presencia de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$

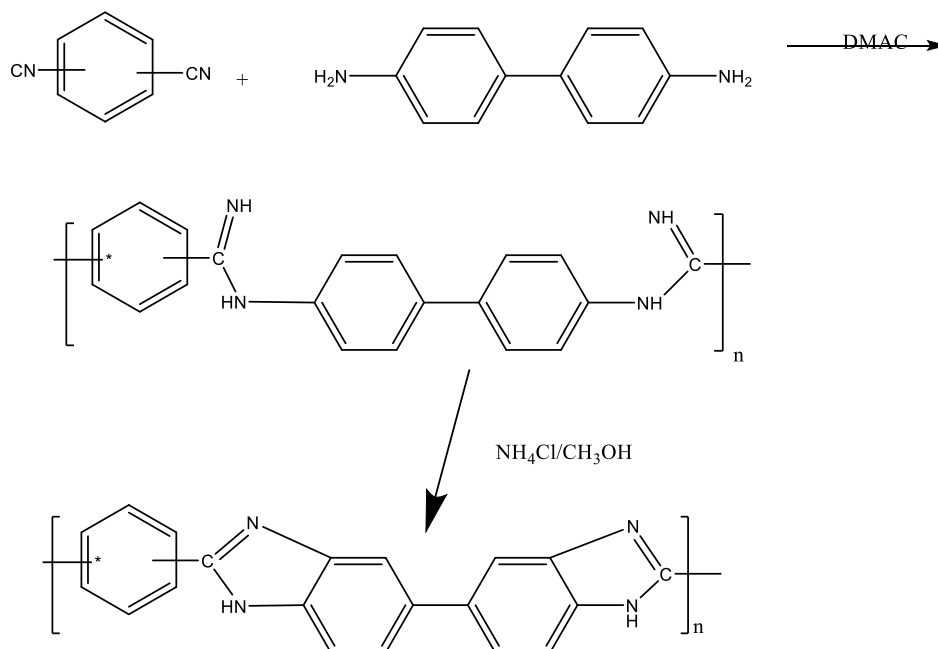


Figura 7. Síntesis de polibenzimidazoles en disolución, usando Dimetilacetamida como disolvente y una mezcla de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$ para finalizar la ciclación del polímero.

Los polibenzimidazoles también se pueden sintetizar utilizando una solución de dos etapas utilizando la técnica de polimerización en fenol desgasificado, veratrol (1,2-dimetoxibenceno), N,N-dimetilanilina y varios disolventes de amida tales como N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida. (Neuse, 1983).

Unos de los disolventes más utilizados para la producción de PBI es el ácido polifosfórico utilizado como disolvente y como agente de condensación.

El PPA se utiliza como solvente para formar una mezcla homogénea, en la que la reacción de policondensación es promovida por eliminación eficiente del agua liberada. Además la ventaja de una temperatura moderada (170-230 °C) y usando monómeros más estables (TAB estabilizado por tetrahidrocloreuro), es una ruta excelente para preparar polímeros de alto peso molecular.

El principal inconveniente de este método es que el polímero termina en una muy disolución en PPA (3-5% en peso), por lo que una pequeña escala la polimerización debe estar conectada con una relación en la cantidad excesivamente grande del ácido.

Fuera de diferentes tipos de polibenzimidazoles, la mayor parte de la atención se ha centrado en poli [2,2'-(metro-fenileno) -5,5'-bibenzimidazol] (meta-PBI o m- PBI en adelante) durante las últimas cuatro décadas.

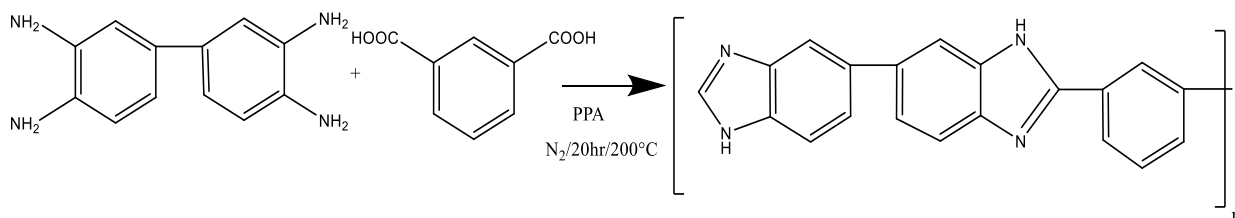


Figura 8. Síntesis de polibenzimidazoles con PPA.

2.5. Propiedades de los polibenzimidazoles

Debido a que los polibenzimidazoles son un tipo de polímeros heterocíclicos aromáticos lineales, les confiere atributos tales como: (Marvel, 1967).

- Gran resistencia térmica
- Alta resistencia frente a la hidrólisis de ácidos y bases niveladas.
- Alta resistencia mecánica (excelentes para fabricar fibras y membranas de filtración).

2.5.1. Solubilidad de los polibenzimidazoles.

La mayoría de los PBI's aromáticos no son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos debido a su estructura rígida, sin embargo, la mayor parte de ellos

(independientemente de su estructura y origen), se disuelven parcial y totalmente en ácidos fuertes y disolventes orgánicos altamente polares.

En la siguiente tabla se muestran algunos ácidos y disolventes que son efectivos para disolver a los polibencimidazoles

Tabla 2. Disolventes útiles para polibencimidazoles

Tipo de disolvente	Nombre
<i>Ácidos fuertes</i>	<ul style="list-style-type: none"> • ácido sulfúrico (H₂SO₄), • metanoácido sulfónico (CH₃SO₃H) • ácido fórmico (HF) • ácido fosfórico (H₃PO₄).
<i>Orgánicos (altamente polares)</i>	<ul style="list-style-type: none"> • N, N-dimetil acetamida (DMAc) • N,N-dimetilformamida (DMF) • N,N-dimetilsulfóxido (DMSO) • N-metil-2-pirrolidona (NMP)

La solubilidad de los polibencimidazoles aumenta al incorporar heteroátomos como oxígeno, azufre, o grupos sulfona entre las unidades aromáticas, además se ha demostrado que mejoran de la flexibilidad de la cadena. (Varma, 1977).

2.5.2. Estabilidad térmica de los polibencimidazoles.

La mayoría de los polibencimidazoles aromáticos muestran excelente resistencia a la exposición a altas temperaturas, reportando resistir hasta 550 °C por varias horas de exposición.

Esta estabilidad térmica es debido a los siguientes factores (Marvel C. S., 1966):

- ❖ Ausencia de enlaces débiles en la estructura del polímero.
- ❖ Alto grado de conjugación y deslocalización electrónica a lo largo del polímero cadena
- ❖ Alta rigidez de la cadena conferida por los grupos heterocíclicos.

Generalmente, la pérdida inicial del 5% al 10% en peso a 100 -120 °C se debe a las moléculas de agua débilmente unidas al polibencimidazol, se debe la naturaleza higroscópica del polímero.

Se sabe también que si el PBI tiene un enlace flexible en la cadena como -O- y -SO₂- genera una disminución en la estabilidad térmica en comparación en los sistemas donde solo se encuentran heterociclos, sin embargo no deja de ser excelente y oscila entre 350 a 450 °C en atmosferas inertes.

Los polibencimidazoles tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) muy alta de aproximadamente 425°C y no tienen punto de fusión.

2.5.3. Resistencia química de los polibencimidazoles

Debido a su estructura lineal heterocíclica aromática los polibencimidazoles tienen gran resistencia química en ambientes extremadamente agresivos, lo que los hace muy útiles en medios ácidos y básicos. Esto aunado a su resistencia térmica les permite ser un material excelente para trabajarse en celdas de combustible donde las temperaturas con altas y con pH's extremos.

2.5.4. Alta resistencia mecánica de los polibencimidazoles.

Debido a que los PBI's poseen grandes cualidades de resistencia mecánica por su estructura lineal pero resistente, pueden utilizarse en distintas aplicaciones que son relevantes y variadas para un polímero.

2.5.4.1. Fibras de Polibencimidazol

Las fibras de polibencimidazol generalmente se preparan disolviendo polvo seco de PBI y cloruro de litio (LiCl) en DMAc a presión a una temperatura por encima del punto de ebullición del solvente. El LiCl se utiliza para aumentar la vida útil de la disolución de días a varios meses.

La fibra de polibencimidazol tiene propiedades impresionantes que fueron exploradas tanto en su tejido como en otras aplicaciones textiles. (Critchley, 1983). Las propiedades térmicas

y de protección contra incendios dadas por las fibras PBI y sus mezclas con otras fibras de alto rendimiento y fibras de vidrio muestran que su estabilidad es útil para las industrias aeroespaciales. (Chang, 1997).

Algunas propiedades y aplicaciones representativas de la fibra PBI se enumeran a continuación.

Cualidades de las Fibras PBI.

1. No se quema ni se derrite.
2. No aporta combustible a las llamas.
3. No produce humo hasta 550 °C.
4. Retiene dimensión y estabilidad a alta temperatura.
5. Retiene la forma a alta temperatura.
6. Proporciona comodidad a través de la región de alta humedad.
7. Resiste a ácidos y bases fuertes.
8. Produce tejidos cómodos.

2.5.4.2. Membranas de Polibencimidazol

Los PBI's son utilizados como membranas semipermeables para procesos de ósmosis inversa a altas temperaturas, pH ácido o básico condiciones y ambiente hostil.

Estos se eligen principalmente por su singularidad características de nanofiltración, su resistencia mecánica y excelente estabilidad química.

En general, las membranas de PBI se preparan a partir de la disolución de PBI/DMAc que contiene 14-24% en peso de sólidos de PBI. Este debe ser sumergido y recocido en etilenglicol caliente (140-180 °C) para tener la selectividad y permeabilidad deseada. La estructura del PBI juega un factor importante con el grupo imidazol ya que al poseer átomos de nitrógeno en el anillo, confiere un pH no tan ácido ($pK_a = 5.25$) (Seonghan Yu, 2009).

Se ha trabajado con películas de PBI para la purificación de agua del mar y las películas funcionaron mejor a medida que la temperatura se elevó a 90 °C. La capacidad de rechazo de NaCl de las membranas de PBI es bastante alta (95%). Además son buenas para permear aniones tales como: iones fosfato, sulfato, cromato, arsenato, arsenito y borato; así como cationes de cobre con membranas de fibra hueca para nanofiltración (NF). (Wan-Zhong Lang, 2007).

2.5.5. Fotofísica de los polibencimidazoles.

Todos los PBI's muestran una coloración que va desde un marrón rojizo a amarillo, ambos en sólido y encontrándose en disolución. Esto se debe principalmente a los anillos de imidazol que están en la estructura principal del polímero y dependiendo de la unión con heteroátomos u otro tipo de heterociclos en su estructura el color puede cambiar.

Las propiedades de estos polímeros tanto en disolución como en estado sólido no se encuentran fácilmente en la literatura de PBI, excepto muy pocos informes sobre espectros UV-Vis y sus posiciones. (Christopher B. Shogbon, 2006).

2.6. Perácidos.

Los superácidos o perácidos son especies químicas que para denominarse como tal, deben tener una acidez mil veces mayor que el ácido sulfúrico al 100%. Estos mismos se preparan combinando un ácido de Lewis fuerte y un ácido de Brønsted fuerte; inicialmente el término superácido fue propuesto por James Bryant Conant en 1927 para describir ácidos más fuertes que los minerales. (Cooper & Brown, 2020).

Sin embargo su estudio más profundo se dio con George A. Olah (quien recibió el Nobel de Química en 1994 gracias a sus investigaciones en superácidos y su uso en la observación directa de carbocationes).

El "ácido mágico" de Olah, llamado así por su facilidad para atacar hidrocarburos, se prepara mezclando pentafluoruro de antimonio (SbF_5) con ácido fluorosulfúrico (FSO_3H).

El superácido más fuerte que se conoce es el ácido fluoroantimónico, es una combinación de fluoruro de hidrógeno (HF) y SbF_5 . En este sistema, el HF se disocia, uniéndose el fluoruro al SbF_5 , formándose SbF_6^- , el cual es simultáneamente un nucleófilo muy débil y una base muy débil. El protón queda literalmente "desprotegido o desnudo", lo que le da al sistema una acidez extrema. (George A. Olah, 1979).

Olah demostró que a 140 °C, el $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ convierte al metano en el carbocatión terbutilo, (una reacción que empieza con la protonación del metano).

2.6.1. Función de Hammett y su relación con los perácidos.

Por los años treinta, Louis Hammett y su equipo de trabajo midieron la fuerza de ácidos y de bases muy débiles, usando como base débil de referencia a la p-nitroanilina ($pka = 0.99$) cuya fuerza básica podía medirse en disolución acuosa.

Hammett y Deyrup diseñaron una ecuación para poder determinar el pka de bases cada vez más débiles midiendo las concentraciones de bases muy débiles.

$$H_0 = -\log a_{\text{H}^+} \cdot \frac{f_{\text{B}}}{f_{\text{BH}^+}} = -\log K_{\text{BH}^+} + \log \frac{C_{\text{B}}}{C_{\text{BH}^+}}$$

En la disolución acuosa diluida, los coeficientes de actividad tienden a la unidad, por lo que la función de acidez de Hammett (H_0) se vuelve idéntica al pH. Dicha ecuación se puede reescribir de una forma más simplificada:

$$H_0 = pka + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Para ácidos concentrados H_0 es una medida de la fuerza ácida, es decir, cuanto más débil es una base, más fuerte será la acidez propia del disolvente que se tiene que usar para protonar la base. La acidez de disolventes ácidos fuertes actualmente se mide por métodos electroquímicos.

Cuando nos referimos a valores negativo de pH, de ordinario nos referimos a valores de H_0 , en función de su capacidad para protonar bases muy débiles, el $HClO_4$ 8M tiene un $pK_a = -4.0$; este valor indica que el $HClO_4$ es un ácido más fuerte que otros ácidos minerales.

En otras palabras, todo ácido que posea un valor de pH negativo (tomando en cuenta que se encuentran en medio acuoso) se les denomina ácidos fuertes; sin embargo, si este ácido es mil veces más fuerte que el H_2SO_4 al 100% (un ácido fuerte) se les denomina perácidos.

Para alcanzar acidez más allá de este límite, hay que empezar con un ácido ya fuerte y agregarle un ácido más fuerte que aumente la ionización. Esto puede lograrse mediante la adición de un ácido de Brønsted fuerte capaz de ionizar el medio o agregando un ácido de Lewis fuerte que, al formar un conjugado ácido, cambiará el equilibrio de auto protonación formando un más deslocalizado contra ión del ácido fuerte. A continuación se muestran los valores de H_0 para algunos perácidos conocidos. (Herberte A. Laitinen; Walter E. Harris, 1982).

Tabla 3. Valores de Hammett para algunos perácidos.

Nombre	Formula	Tipo de ácido	H_0
<i>Ácido sulfúrico</i>	H_2SO_4 (100%)	Fuerte	-11.93
<i>Ácido sulfúrico fumante (óleum)</i>	$H_2SO_4 \cdot SO_3$	Perácido	-14.14
<i>Ácido trifluorometanosulfónico</i>	CF_3SO_3H	Perácido	-14.60
<i>Ácido fluorosulfúrico</i>	HSO_3F	Perácido	-15.07
<i>Ácido fluorosulfúrico superácido</i>	$HSO_3F + 10\% SbF_5$	Perácido	-18.94
<i>Ácido hexafluoroantimónico</i> (Ácido mágico)	$HSbF_5 (OSO_2F)$	Perácido	-19.20

2.6.2. Aplicaciones de los perácidos

Los perácidos se utilizan principalmente como catalizadores en reacciones de síntesis orgánica, principalmente en la obtención de combustibles refinados.

2.6.3. Precauciones del manejo de los perácidos

Los perácidos requieren de un manejo y cuidado riguroso, ya que al ser extremadamente fuertes pueden causar accidentes, por lo cual se pide como mínimo el:

- Uso de bata en todo momento de la manipulación de estos reactivos
- Uso de cubrebocas (usar una careta es mayormente recomendado)
- Uso de lentes de seguridad
- Uso de guantes latex

Otro aspecto importante es que se debe tener cuidado con que se pone en contacto los perácidos:

- Utilizar material de vidrio (puesto que estos ácidos corroen los materiales de metal)
- Evitar tener contacto con agua puesto que genera una reacción muy violenta (reacciona exotérmicamente)
- Siempre usar campana de extracción por los vapores desprendidos del perácido

También es necesario conocer que en las escalas de peligro los súper ácidos poseen:

Tabla 4. Información sobre la seguridad de salud con respecto al trabajo con perácidos

Tipo de peligro	Posible sintomatología
Toxicidad aguda	> 2.000 mg/kg
Nocivo por ingestión.	Provoca quemaduras severas de la boca y la garganta, así náusea, vómitos, posible obstrucción pulmonar tras aspiración del vómito, (como peligro de perforación del esófago y del estómago).

Toxicidad aguda por inhalación	Síntomas: irritación de las mucosas, tos, insuficiencia respiratoria. Consecuencias posibles: perjudica las vías respiratorias, pulmonía, bronquitis, su inhalación puede producir edemas en el tracto respiratorio.
Toxicidad cutánea aguda	Al contacto con la piel provoca quemaduras graves.
Mutagenicidad Carcinogenicidad Teratogenicidad	No se ha reportado algún efecto carcinogénico, mutagénico ni teratógeno.

Además de estas recomendaciones y advertencias preventivas, es importante tener en cuenta que las hojas de seguridad indican siempre guardarlos en un lugar ventilado y cuidar que las reacciones en que participen no sean en ambientes de temperaturas altas (mayores a 200 °C), además de cuidar bien el resguardo de los perácidos manteniéndolos alejados de posibles productos que puedan generar combustión (no poner en contacto con lejías y sustancias oxidantes fuertes).

3.1. Nuevas rutas emergentes para la síntesis de los polibencimidazoles

En las últimas décadas los polibencimidazoles han tenido mucha atención por la comunidad científica, más precisamente nuevas rutas de síntesis factibles y viables para obtenerlos y utilizarlos en nuevas tecnologías emergentes y optimizar las que ya existen.

A continuación se explican algunas rutas de síntesis para la obtención de polibencimidazoles (describiéndose en orden de año de publicación.)

El desarrollo de los polibencimidazoles en el uso en las membranas de pilas de combustible expuestas a altas temperaturas (PEMFC), los cuales se les ha dado gran importancia para obtenerlos de manera más económica y práctica.

Se sabe que un polímero de PBI que resulta muy beneficioso para este fin es el ABPBI (2,5-polibenzimidazol) el cual, se preparó mediante varias rutas de síntesis para encontrar la manera más práctica de obtenerlo.

Una de ellas se realizó mediante el calentamiento de ácido 3,4-diaminobenzoico en una mezcla de PPA con pentóxido de fosforo (P_2O_5). Sin embargo, este medio de polimerización presentó varias desventajas, ya que además de ser un medio de reacción muy difícil de trabajar (por la dificultad de eliminar el exceso de PPA al final de la reacción), maneja temperaturas arriba de los 200 °C las cuales causan que el PBI sintetizado tienda a endurecerse asemejándose en dureza del hormigón.

Por lo que se optó por sintetizar el ABPBI usando una mezcla de ácido metanosulfónico con pentóxido de fosforo mostrando que el monómero 3,4-diaminobenzoico si es soluble en este nuevo medio de reacción a 150 °C. Además la disolución mostró una homogeneidad durante la polimerización haciendo que las fibras de ABPBI se obtuvieran de forma rápida con tan solo verter la solución de polimerización en agua. (Hyoung-Juhn Kim, 2004).

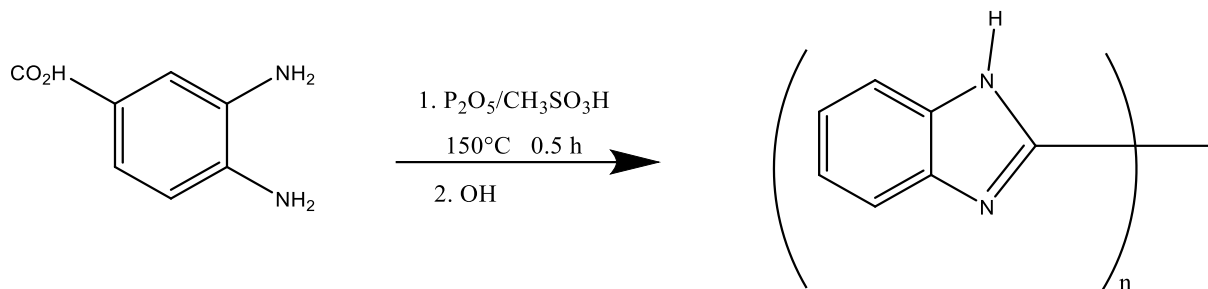


Figura 9. Ruta de síntesis de PBI a partir de PPA con P_2O_5 .

En otras investigaciones, se ha buscado obtener polibencimidazoles dopados con H_3PO_4 para utilizarlos en películas mejoradas para Membranas de Intercambio de Protones en Pilas de Combustible (PEMFC) a altas temperaturas. Para lograr tal cometido se buscó cambiar la síntesis disminuyendo la cantidad de PPA (que se tiene registro en la manera convencional de síntesis de PBI's).

Los resultados de esta ruta de síntesis mostraron que la disminución del medio de reacción (PPA en cantidades menores al 3% de la milimol de los monómeros usados para la policondensación del PBI) afectaron considerablemente a los PBI's sintetizados ya que se observó una resistencia a las altas temperaturas considerablemente menor con respecto a los polibencimidazoles obtenidos en una síntesis clásica (al llegar a $290\text{ }^\circ\text{C}$ este tipo de PBI's se degradaban abruptamente).

También se probó catalizar la reacción para compensar la falta de PPA, adicionando fosfato de trifenilo, pero a estas condiciones no pareció hacer alguna diferencia significativa.

También se observó que los tiempos reacción alrededor de las 9 horas parecieron ser lo suficientemente largos para producir los PBI's que formaron mejores membranas, su resistencia química fue mayor puesto que se realizó pruebas de resistencia con peróxido de hidrogeno. Finalmente se debe mencionar que los polibencimidazoles mejoraron sus propiedades al ser dopados con el ácido al dopar las membranas con ácido fosfórico (incluyendo su rendimiento a tiempos de uso prolongados y mejoraron su conductividad eléctrica) sin embargo esto no está relacionado con el peso molecular del polímero. (J. Lobato, 2007).

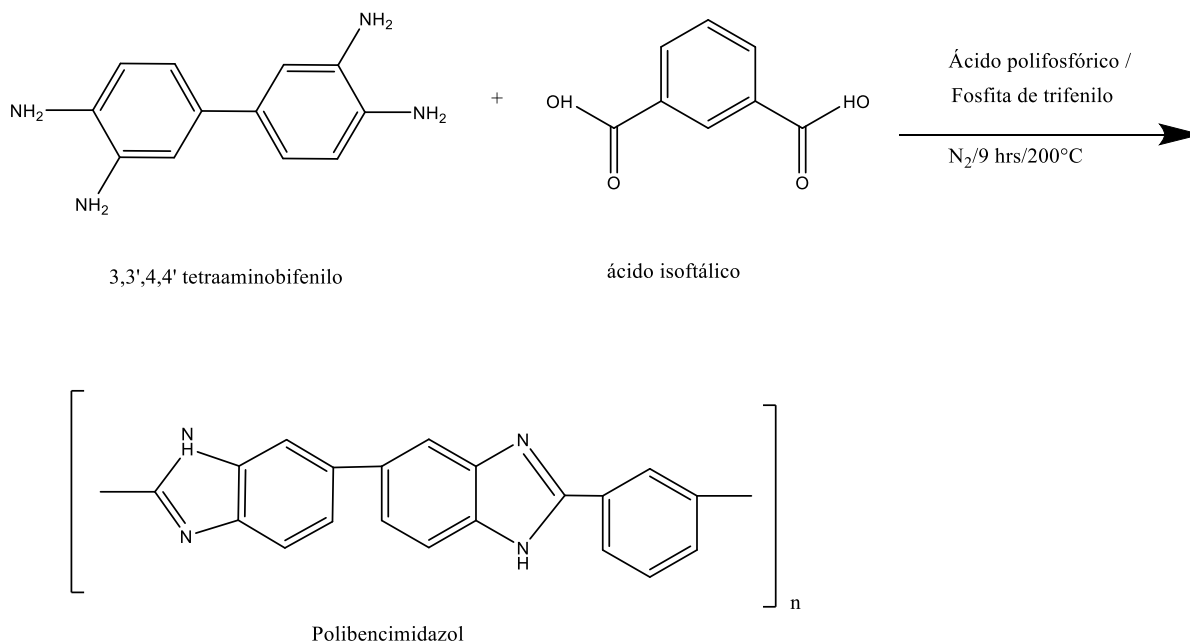


Figura 10. Reacción de polimerización en presencia de un catalizador (fosfato de trifenilo).

También han buscado polímeros viables para realizar pilas de combustible.

Se sabe que los polímeros al modificarse pueden obtener mejoras en alguna de sus propiedades por lo que se realizaron síntesis para obtener polibencimidazoles sulfonados

Para lograr sintetizarlos, primero se preparó una tetramina sulfonada.

Dicha tetramina sulfonada se hizo polimerizar con monómeros diácidos, pero sustituyendo el PPA por una mezcla de pentóxido de fósforo y ácido metanosulfónico (la cual se mantuvo a agitación constante por 3 horas a una temperatura de 35 °C). La reacción de policondensación final se llevó a temperatura de 130 °C por 4 horas.

Al final de la experimentación, la ruta utilizada logró obtener PBI's sulfonados (los cuales tienen una excelente resistencia mecánica, útil, para las membranas de pilas de combustible que se deseaban obtener) y mostró eficacia al eliminar el problema de la alta viscosidad producida al final de la reacción por el PPA. (Julien Jouanneau, 2007).

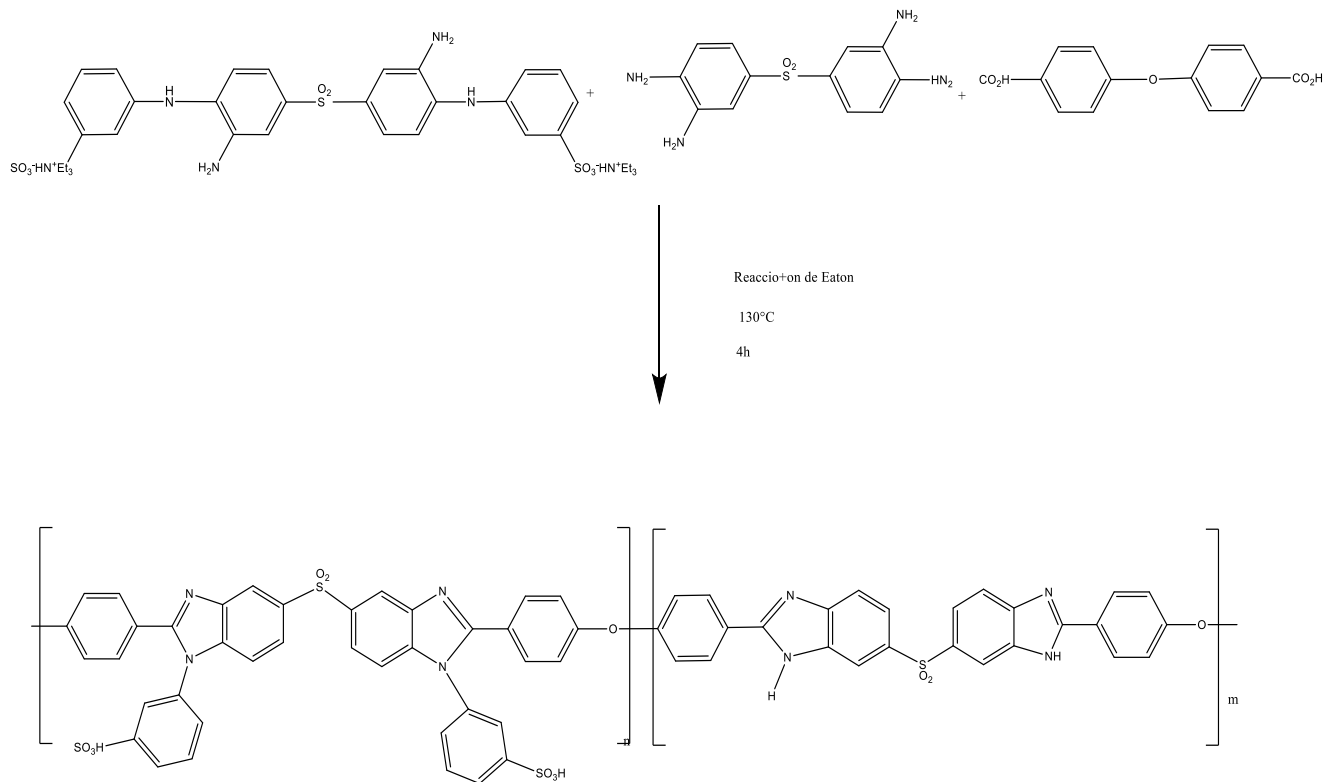


Figura 11. Síntesis de PBI sulfonados a partir de RE.

Otra tecnología donde se probó el usar polibencimidazoles, es en el área de películas, las cuales sirven como protección a metales expuestos a pH's extremos.

Para observar su eficacia se sintetizó polibencimidazoles es a través de la de la reacción de tres cloruros de dihidroxamoilo con dos tetraminas. Para prepararlos se realizó una mezcla respetando la cantidad de monómeros en la síntesis clásica (cantidades equimolares de cada monómero) usando dos tetraminas: 3,30-diaminobencidina y 1,2,4,5-tetraaminobenceno, con tres cloruros de dihidroxamoilo: cloruro de tereftalohidroxamoilo; Éter de 4,40-bis(cloruro de fenilhidroxamoilo); 4,4-bis(cloruro de fenilhidroxamoilo) y 4,4-bis (cloruro de fenilhidroxamoilo) en DMF bajo una atmósfera de nitrógeno.

Posteriormente las mezclas se calentaron lentamente hasta llegar a una temperatura máxima de 150 °C durante 1 hora (esto con el fin de evitar llegar a una disolución de polímero se volviera muy viscosa). Las mezclas obtenidas se vertieron en agua para lavarlas a fondo. Al finalizar el experimento los polímeros sólidos se filtraron y lavaron varias veces con agua desionizada y éter antes de secarse al vacío a 80 °C durante 24 horas.

Los polibencimidazoles obtenidos mostraron ser películas con buena adherencia a los metales, esto permitió aprovechar su resistencia a la hidrólisis ácida (diferencia notable que otros polímeros convencionales). (Ilkay O zaytekin, 2008).

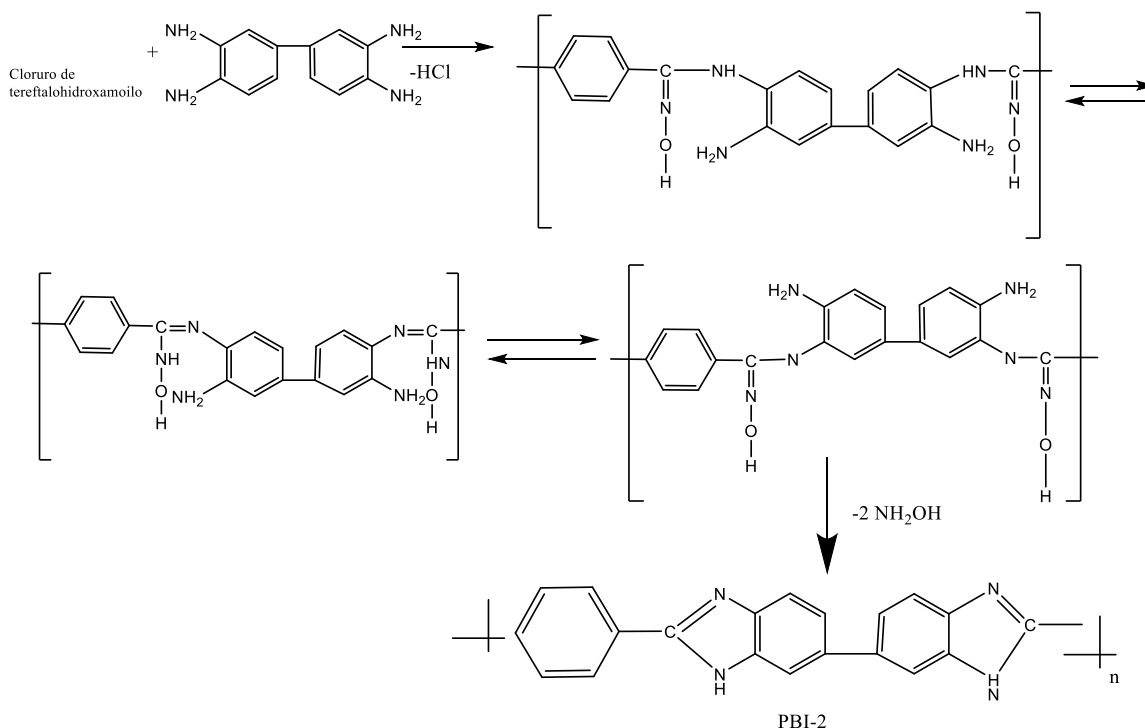


Figura 12. Síntesis de polibencimidazoles a través del uso de cloruros de dihidroxamoilo.

Otra demostración, son las investigaciones que revisaron la ruta de obtención de membranas de PBI, haciendo uso de la policondensación con PPA pero asistiéndose con la energía de microondas. Cuando se preparó la síntesis de polibencimidazoles se usó ácido isoftálico y TAB*4HCl (disolución), los cuales se disolvieron en PPA con P₂O₅. Finalmente se usaron microondas para acelerar la reacción logrando así sintetizar un PBI en tan solo una hora.

Este enfoque de la aceleración de la policondensación de PBI es útil para usarse si se quiere generar membranas dopadas con ácido fosfórico, las cuales resultan ser muy efectivas y resistentes a la temperatura.

La síntesis bajo esta metodología mostró que parte del polímero obtenido tenía cierto grado de reticulación causando así el entrecruzamiento de las cadenas del polímero (que para este

caso práctico logró ser un factor favorable para conferir resistencia química en el medio ácido en donde se usó este PBI). (Jingshuai Yanga, 2009).

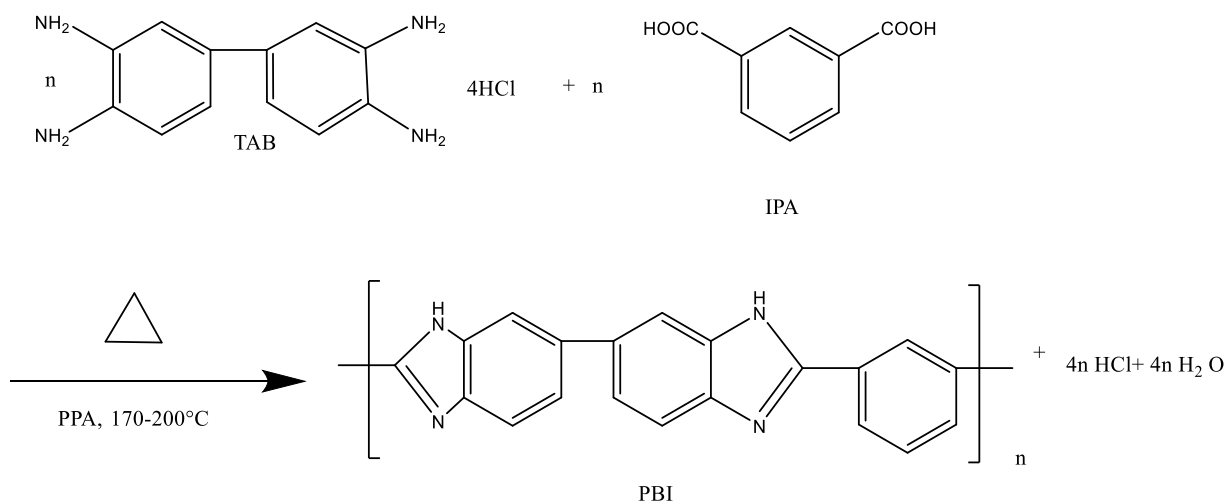


Figura 13. Reacción de polimerización a partir de TAB*4HCl y ácido isoftálico

También se ha buscado nuevas rutas para obtener PBI's con características que puedan ser útiles en tecnologías como membranas para filtración y en pilas de combustible (PEMFC).

Se sabe que para que una pila de combustible tenga un mejor rendimiento es necesario trabajar a temperaturas mayores a los 200 °C y polímeros que se han usado anteriormente (como el nafión) llegan resistir temperaturas de hasta 120 °C, por lo que los PBI's han tomado importancia en esta área.

La metodología propuesta es usar diácidos con tetraminas sulfonadas en medio PPA. Estas reacciones son modificados adicionando oxido de titanio, en media polimerización (esto con la finalidad de dar mayor rendimiento y conductividad de electricidad a las pilas de combustible).

Finalmente se demostró que la estructura de PBI mejora sus propiedades tales como alto peso molecular, buena solubilidad, conductividad eléctrica y resistencia a los medios ácidos y básicos extremos. (Qingfeng Lia, 2009).

Otra ruta que sobre la síntesis de los PBI, es a través de la reacción de cloruro de tereftalohidroxamoilo con dos tetraminas (TAB o DABIT) en DMF por 24 horas. El

resultado de estos experimentos fue la obtención de estos polibencimidazoles que no son útiles para ser usados como fibras; además, los resultados finales mostraron que las membranas hechas con estos polibencimidazoles presentaban una estructura amorfa y con un mayor nivel de concentración de ácido en la disolución final (es decir, que no todo el monómero utilizado se logró polimerizar). Aunado a esto, los valores de adsorción de agua fueron altos para estos PBI's que los convencionalmente registrados por policondensación clásica con PPA. (A. Asensio, 2010).

Si bien, esta ruta de síntesis no logró ser satisfactoria, existe otra propuesta derivada de este estudio que mostraron resultados más favorables. Tal es el caso de usar la vía clásica de policondensación de polibencimidazoles usando PPA y monómeros en una atmósfera inerte, pero con la modificación de adicionar al seno de la reacción TiO_2 para que la estructura del PBI se viera modificada.

Esto se llevó a cabo de la siguiente manera: En primer lugar se hizo una disolución diluida de PBI (2.2%) en N,N-dimetilacetamida, a la cual posteriormente se agregó una disolución al 2% de TiO_2 , dicha mezcla se colocó en un baño con ultrasonido por 2 horas.

Una vez terminada la síntesis se realizaron las caracterizaciones, demostrando que las membranas del tipo PBI/ TiO_2 Aumentaron sus rendimientos tanto de resistencia al calor como resistencia mecánica en el uso de PEMFC en altas temperaturas. (Justo Lobato, 2010).

Dentro de la última década, se siguen proponiendo formas de polimerizar PBI's. una de estas rutas es retomando la ruta del estado sólido fundido en varios pasos; la primer parte consistió en añadir los monómeros (TAB y DPIP) en un matraz slenck de tres bocas el cual se selló dejando un flujo de nitrógeno; dicho matraz se colocó en un baño de aceite donde se aumentó la temperatura a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por un intervalo de 1 hora; posteriormente se detuvo la reacción permitiendo el descenso lento de la temperatura pero manteniendo la agitación.

Estos pasos se realizaron dos veces más, cambiando solamente el aumento progresivo de la temperatura en cada intervalo de tiempo donde se realizaba la reacción (yendo desde $150\text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $270\text{ }^\circ\text{C}$). El producto obtenido se pulverizo.

Este polvo (pre-polímero) se volvió a colocar en reacción a $340\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.

La caracterización de estos polibencimidazoles obtenidos por rapas de temperaturas mostraron una buena resistencia a la hidrólisis ácida, su estabilidad oxidativa aumento y una resistencia mecánica útil para las PEMFC. (Shuang Wang, 2011).

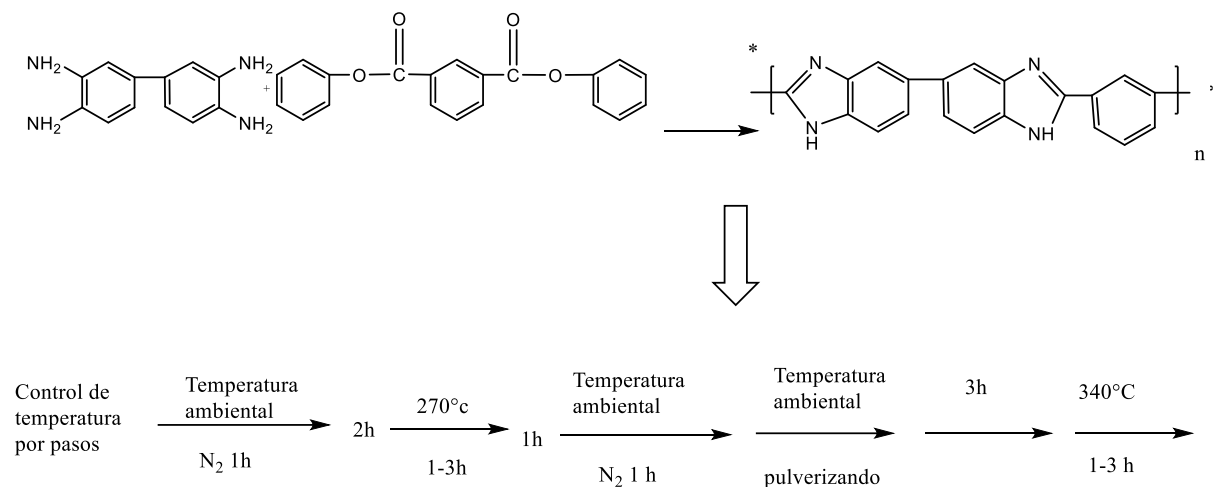


Figura 14. Síntesis de polibencimidazoles a partir de una rampa de calentamiento.

Las nuevas rutas de síntesis también han desarrollado nuevos polibencimidazoles denominados aril éter-PBI. Estos polímeros poseen grupos éter en la cadena principal del polímero lo cual les confiere mejoras en su estabilidad química (resistencia a la exposición de ácidos fuertes), como mecánicamente (reduciendo su cristalinidad lo cual aumenta la flexibilidad de la cadena, propiedad muy útil para elaborar membranas), aunque disminuye su resistencia a las altas temperaturas.

Para sintetizarlos se requiere de una síntesis orgánica previa con aldehídos en una disolución de dimetilacetamida (DMAc) asistida por microondas (MAOS).

Una vez obtenidos los ácidos dicarboxílicos con un grupos aril éter en su estructura, se hace reaccionar con una tetramina (TAB) usando una mezcla de PPA al 40% y ácido metanosulfónico (esto con el fin de disminuir la alta viscosidad de la polimerización final) durante 5 horas a 185 °C.

Al final de esta ruta de síntesis se obtienen los aril éter-PBI: difeniléter-5-oxibencimidazol (PBI-108) y el oxibencimidazol (PBI-109). (S. Angioni, 2011).

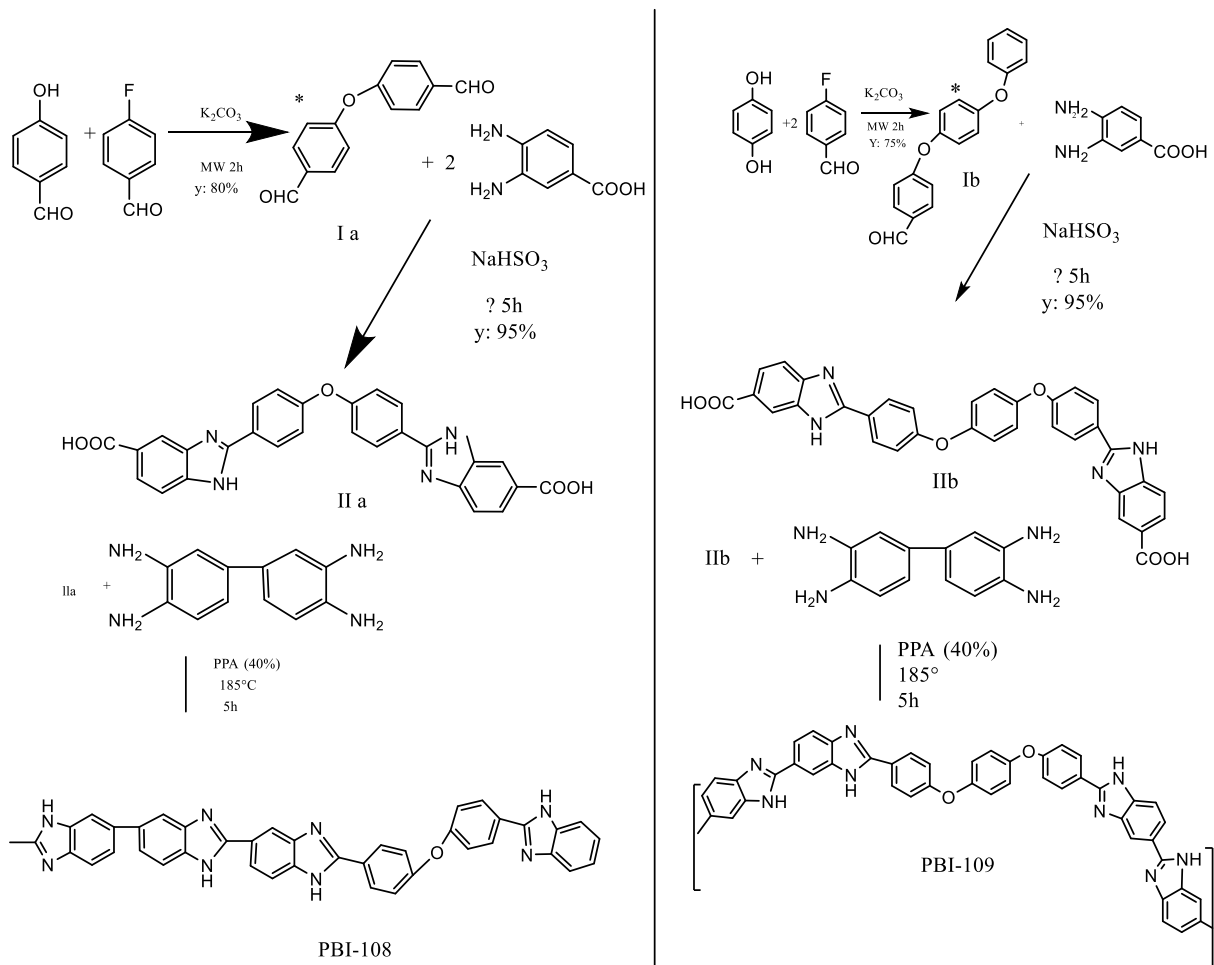


Figura 15. Síntesis de aril éter-PBI a partir de PPA usando MW como nuevo vía de calentamiento.

Otra ruta para obtener polibencimidazoles de manera diferente al método clásico es a través del calentamiento por la síntesis asistida por microondas (MAOS).

El uso de esta metodología permitió sintetizar polímeros con una viscosidad inherente similar o incluso mayor (en comparación a la síntesis con calentamiento convencional) en tiempos más acortados y con mayores porcentajes de rendimiento.

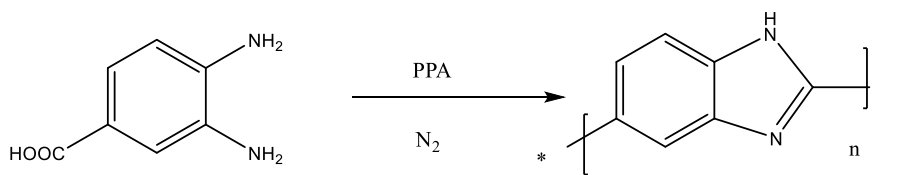
Para esto se trabajó se realizaron dos vías de síntesis a manera de tener una comparación en los resultados.

La primer ruta fue por calentamiento convencional usando el monómero [2,20-m-(fenileno)-5,5-bibencimidazol] en PPA, la reacción se llevó por 5 horas a 220 °C.

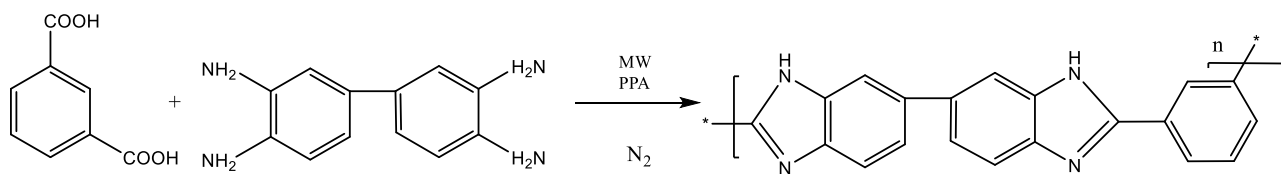
Por otro lado la ruta de síntesis asistida por microondas se realizó utilizando el 2,5-polibencimidazol y 3,3',4,4'-aminofenilo (TAB) en PPA. El tiempo de reacción fue de 30, 45, 120 y 160 minutos a 500 W).

Al realizar la comparación de los dos polibencimidazoles sintetizados mediante MAOS y una policondensación por calentamiento convencional, se encontró que se obtuvo un polímero de similar viscosidad inherente en 45 minutos comparado con la reacción de 5 horas con PPA.

También se observó que mediante la vía asistida por microondas se obtuvieron polímeros con mayor cantidad de cadenas (reticulación polimérica) en 2 horas comparado a 6 horas en policondensación sin microondas lo que mejoró su resistencia química en el uso de membranas dopadas con ácido. (Eliana Quartarone, 2012).



(a)



(b)

Figura 16. Síntesis de PBI a partir de la técnica de MAOS donde: a) reacción de policondensación por medio de calentamiento convencional y b) reacción de policondensación por medio de microondas.

3.1.2. Facultad de química a la vanguardia; un enfoque relevante sobre propuestas de uso de R.E. y MW en las síntesis de polibencimidazoles

La Facultad de química de la UNAM en colaboración con el instituto de materiales, ha sido de relevancia al momento de proponer nuevas vías de síntesis para la obtención de polibencimidazoles.

Como primeros experimentos planteó la posibilidad de manejar una nueva ruta de síntesis mediante la ayuda de microondas; también se utilizó cuatro disolventes diferentes con constantes dieléctricas altas y bajas: dimetil sulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), anisole (CH₃OC₆H₅) y metiletilcetona (MEK).

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo mediante microondas con una potencia de 100 W a 70 °C por (45, 60, 120 y 160) minutos.

Al finalizar la experimentación, el disolvente que registró un mejor polímero fue el DMSO, seguido de DMF, mientras que el MEK y anisole no lograron generar algún polímero. También se encontró que estos medios de reacción resultaron ser insuficientes para obtener polibencimidazoles de buen peso molecular lo cual demuestra lo difícil que es encontrar un buen medio de reacción para la síntesis de PBI's. (J. Olvera, 2016).

En trabajos posteriores se revisó otra ruta de síntesis donde se cambió el medio de reacción clásico en preparación de PBI's (PPA) por el Reactivo de Eaton, el cual se preparó usando una mezcla de ácido metanosulfónico con pentóxido de fósforo.

Los monómeros empleados fueron una tetramina y dos diácidos; la tetramina fue 3,3,4,4-diaminobencidina (TAB), la cual se hizo polimerizar con 4,40-(hexafluoroisopropiliden)-bis(benzoico) (HFA) y 4,4-oxobis(benzoico).

Cuando se llevó a cabo la polimerización se usó una atmosfera de nitrógeno para las moléculas de agua formadas en la síntesis y el calentamiento de la reacción de policondensación se realizó por medio de microondas con una potencia de 100 W a 90 °C y 100 °C para obtener CF₃PBI (obtenido de la síntesis de TAB con HFA) y OPBI (obtenido de la síntesis de TAB con ácido oxobis benzoico).

Al final de la caracterización de los PBI's se reportó que esta vía de síntesis lograba obtener polibencimidazoles en un tiempo de 45 a 1 hora de síntesis; estos polibencimidazoles

mostraron tener un gran entrecruzamiento en las cadenas lo cual les confirió mayor resistencia a la exposición de altas temperaturas; sin embargo perdían propiedades mecánicas debido al alto índice de gel insoluble que se producía al utilizar energía de microondas.

También se observó que los polibencimidazoles obtenidos (CF₃PBI y OPBI) consiguieron un buen peso molecular y con buenas características para elaborar películas de PBI. (L. Alexandrova, 2018).

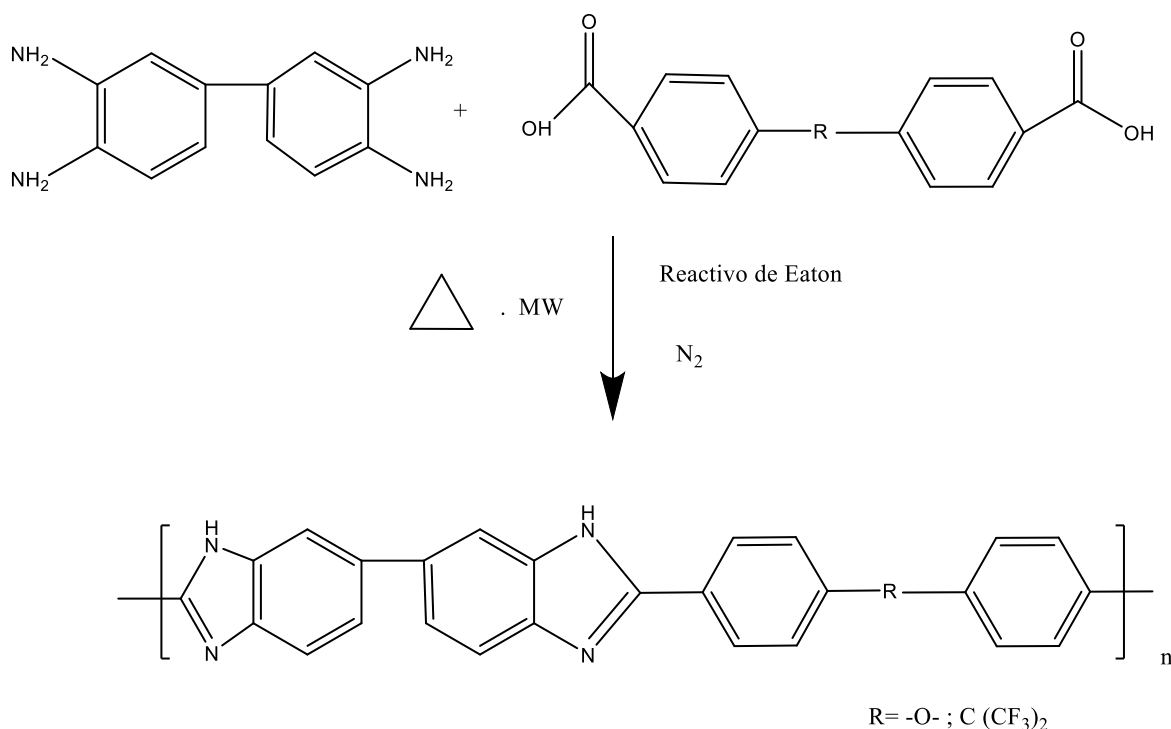


Figura 17. Síntesis de PBI a partir de RE y microondas, variando el heteroátomo de los ácidos dicarboxílicos (grupo puente).

En las siguientes experimentaciones se buscó obtener polibencimidazoles por este medio que resultó ser eficaz tratando de mejorar las condiciones. El RE en comparación con PPA, es un líquido menos viscoso y después de las reacciones de policondensación se puede lavar y neutralizar con más facilidad.

Además permite usarse en mayores cantidades para obtener más producto, ventaja a la cual el ácido polifosfórico había sido un obstáculo para llevarlo a mayor escala.

Cuando se buscó mejorar la técnica de síntesis de polibencimidazoles, se procuró hacer que la reacción fuera más rápida, eficiente y fácil de trabajar por lo que se propuso el manejo de irradiación de microondas aunado al cambio de medio de reacción, en lugar de usar PPA, recurrir al nuevo RE. (J.Olvera, 2019).

3.2. Mecanismo de reacción propuesto en la nueva vía de síntesis

Para este experimento, se ha planteado un posible mecanismo de reacción para síntesis de PBI's, el cual se ilustra en la figura 18.

La reacción de polimerización es por medio de una tetramina con tres ácidos dicarboxílico (3,3,4,4-diaminobencidina con ácido tereftálico en este caso ilustrativo).

Cuando la reacción alcanza temperaturas (150 a 180 °C) empieza a favorecerse un ataque nucleofílico de las aminas presentes en la TAB con los grupos carbonilos propios de los ácidos y, por medio de una reestructuración electrónica se da lugar a la ciclación y eliminación de una moléculas de agua que al encontrarse en temperaturas mayores a su punto de ebullición se eliminan por forma de vapor que es empujado por el flujo de nitrógeno hacia la trampa de CaCl₂.

Este mecanismo continúa propiciándose debido a factores tales como:

- El medio ácido en el que se lleva a cabo la reacción (proporcionado por el Reactivo de Eaton).
- La alta temperatura previamente seleccionada que ayuda a la cinética de la reacción de policondensación (ya que los monómeros son de baja reactividad).

Logrando así la ciclación de anillos de imidazol, que a su vez van formando una larga cadena lineal del polímero en conjunto con heterocíclicos aromáticos formando así el PBI correspondiente.

Cabe mencionar que este mecanismo de reacción propuesto, es válido para las otras dos reacciones con ácidos dicarboxílicos que se utilizaron en este trabajo experimental.

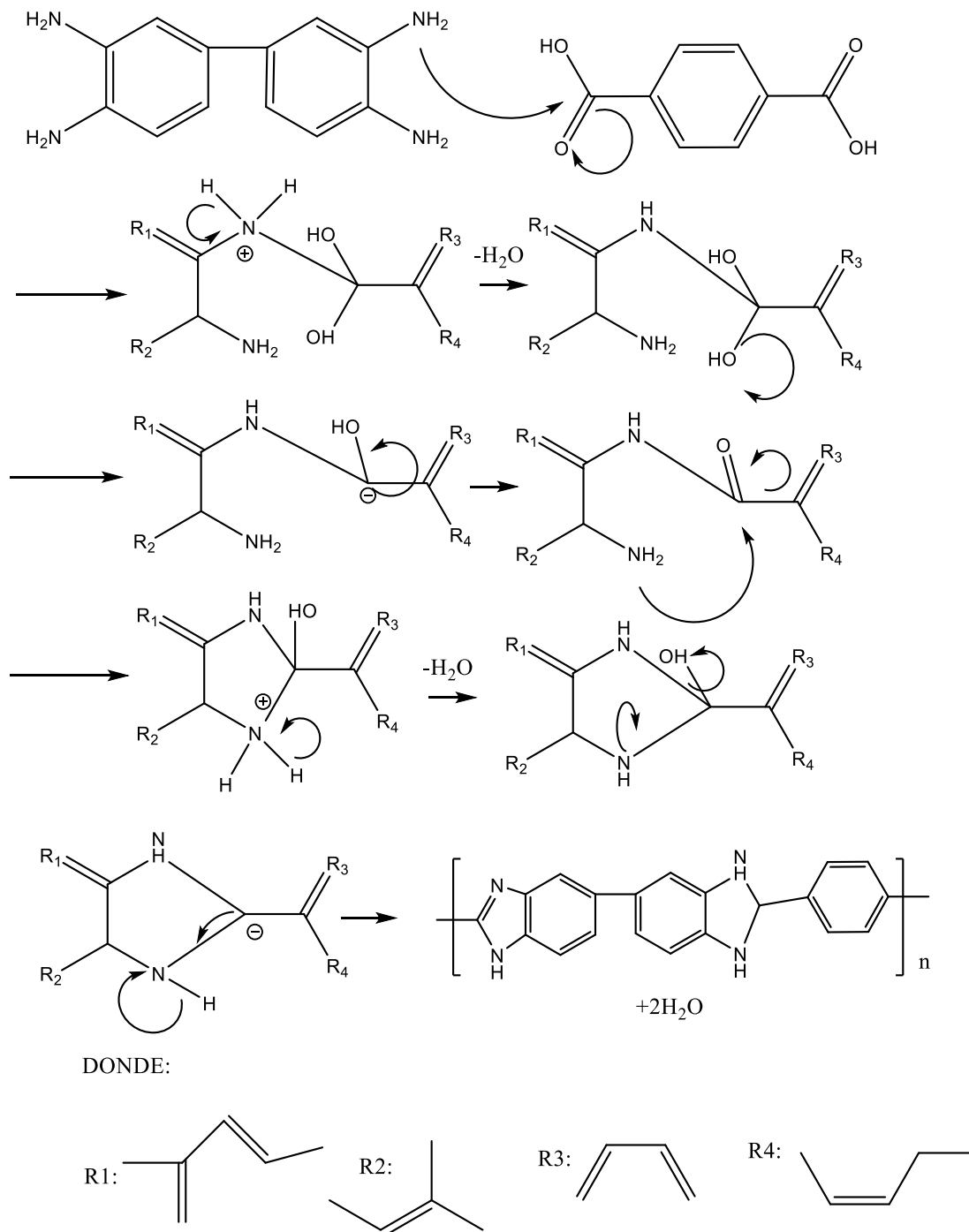


Figura 18. Mecanismo de policondensación para polibenzimidazoles heterocíclicos aromáticos. (Caso particular del PBI sintetizado a partir de ácido tereftálico).

4.1. Parámetros

Se buscó sintetizar tres tipos de polibencimidazoles a partir de tres ácidos dicarboxílicos y una tetramina, los cuales se sometieron distintos tiempos de reacción y temperatura para buscar aquellas condiciones óptimas para la obtención de polímeros con alto peso molecular. Con la información obtenida se buscó sintetizar los mismos pero agregando un perácido como catalizador a la reacción de polimerización.

Cabe resaltar que a los productos de síntesis con diferentes ácidos dicarboxílicos se les identificará y nombrará para poder diferenciarlos siendo PBI-O, PBI-F y PBI-T a los polibencimidazoles sintetizados a partir de ácido Oxobis benzoico, ácido Furan dicarboxílico y ácido Tereftálico respectivamente.

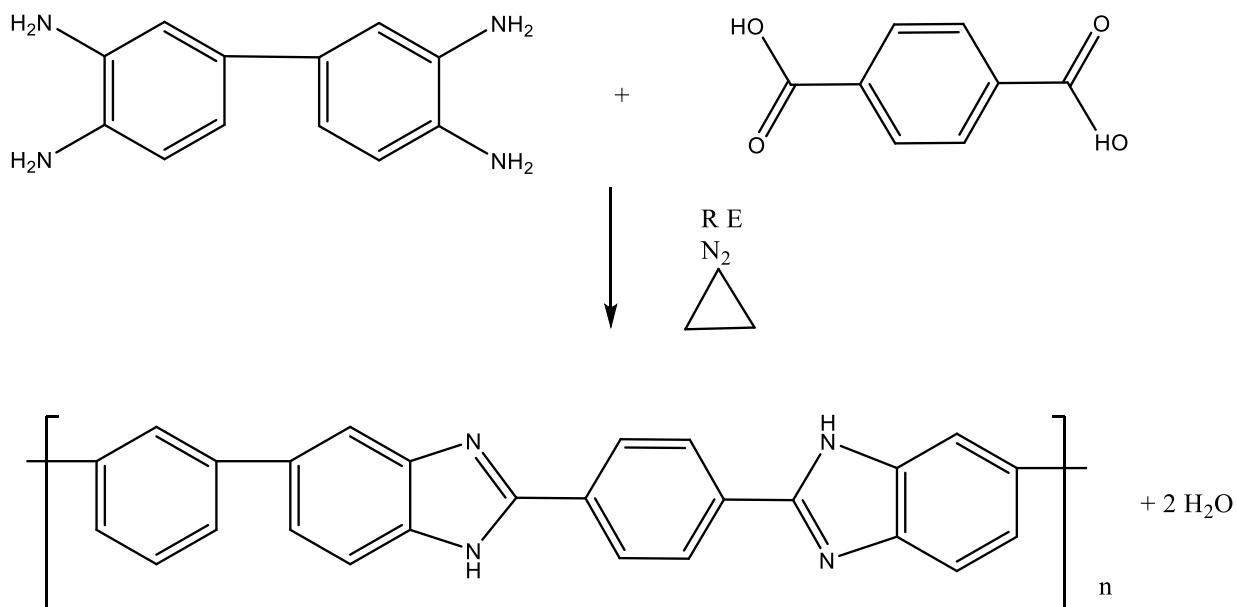


Figura 19. Reacción de síntesis de polibencimidazoles a partir de ácido tereftálico (PBI-T).

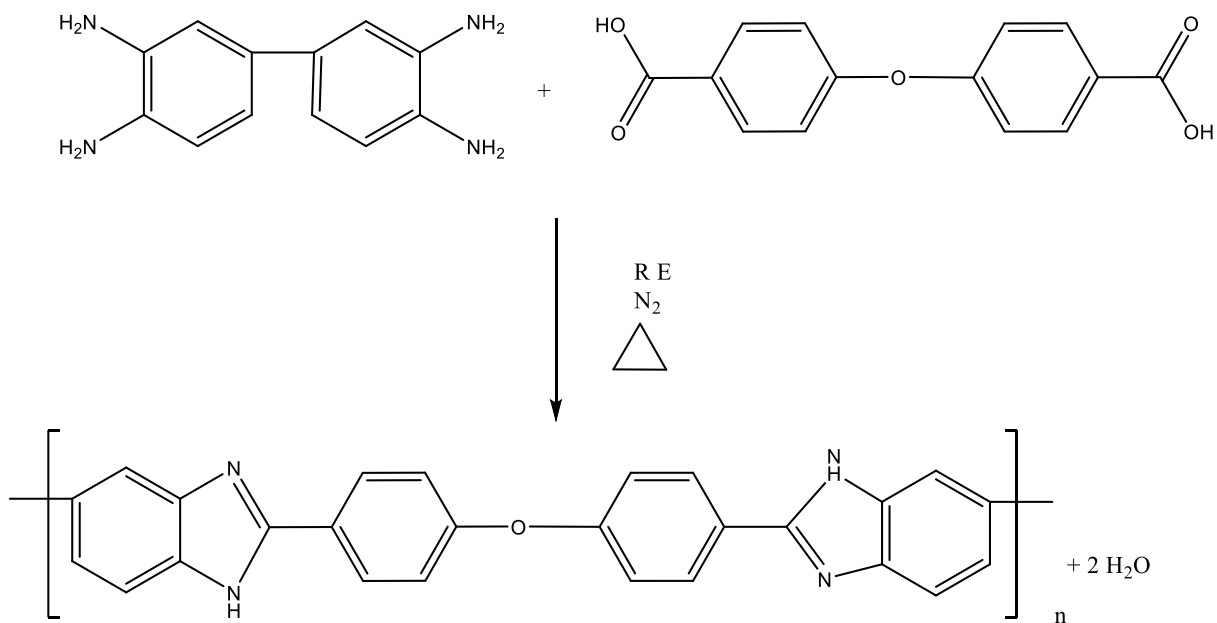


Figura 20. Reacción de síntesis de polibencimidazoles a partir de ácido oxobis benzoico (PBI-O).

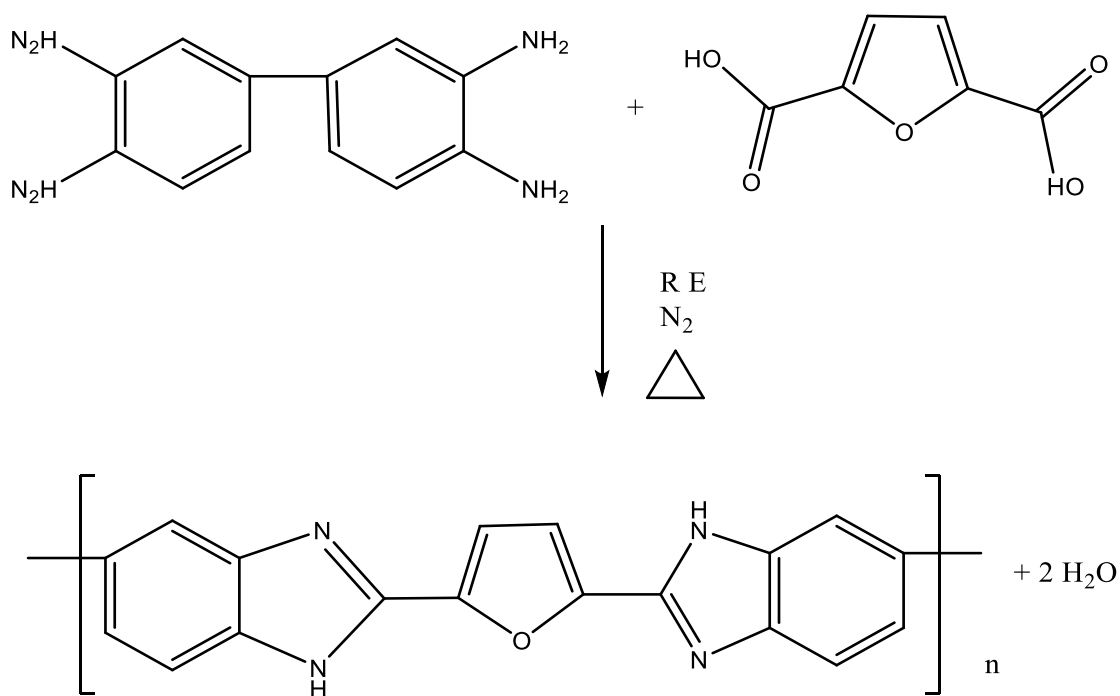


Figura 21. Reacción de síntesis de polibencimidazoles a partir de ácido furan dicarboxílico (PBI-F).

4.2. Diseño Experimental

Para la elaboración de polibencimidazoles, se requirió de la purificación de la tetramina para asegurar la pureza del reactivo (Bucley, Stutetz, & Serad, 1986).

Se realizó una cristalización simple utilizando metanol como disolvente, con el fin de obtener la tetramina más pura.

La reacción de síntesis para cada uno de los polibencimidazoles se llevó a cabo a distintos tiempos de reacción (3, 5, 7 y 9) h y distintas temperaturas constantes (140, 160 y 180) °C para comparar la calidad de formación de cada uno de los polímeros.

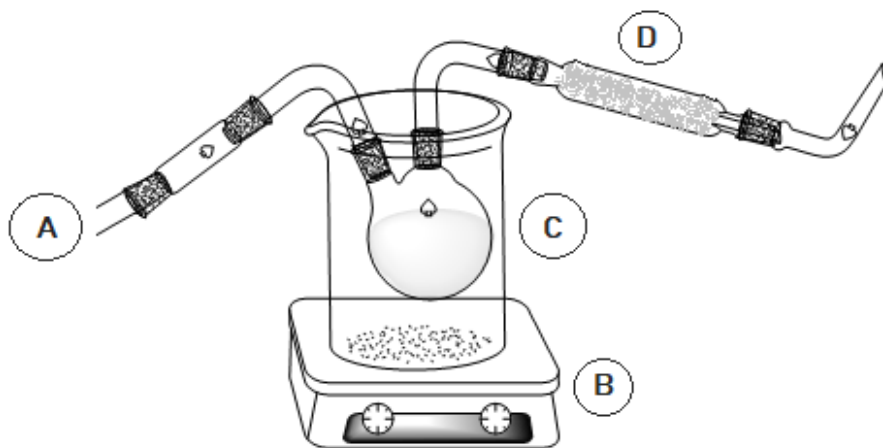


Figura 22. Esquema del equipo para la policondensación de PBI's. Dónde: A) entrada del flujo de nitrógeno; B) medio de calentamiento y agitación magnética; C) sitio donde se lleva a cabo la polimerización; D) trampa de CaCl_2 (desecador).

Cuando se llevó a cabo la reacción de polimerización, se decidió usar un equipo más pequeño debido a que las cantidades de polímero sintetizado en cada experimentación fueron menores a 8 mL, por lo que se montó un equipo utilizando tubos de ensaye, lo cual permitió la síntesis y una fácil colección de los PBI's al término de la reacción.



Figura 23. Muestra del equipo montado para la obtención de polibencimidazoles, monitoreando la temperatura, con agitación constante y un flujo suave de Nitrógeno que remueve el aire atrapado en el tubo acarreado a las moléculas de H₂O generadas en la condensación del polímero.

Cabe destacar que el nuevo sistema montado ayudó y facilitó la síntesis en paralelo de varias reacciones de polimerización, además de que se aprovechó el flujo de nitrógeno con un ahorro significativo.

Los polibencimidazoles obtenidos se lavaron mediante una solución de saturada de NaHCO₃. (Leykin, Fomenkov, Garlpern, Stanjevich, & Rusanov, 2010). Posteriormente se filtraron y se lavaron tres veces con agua desionizada y con metanol grado HPLC; finalmente se llevaron a peso constante y se guardaron para sus posterior análisis.

Al finalizar las polimerizaciones, se procedió a realizar la caracterización de peso molecular a través de la técnica de viscosidad inherente, análisis termogravimétrico y espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier.

Finalmente se planeó utilizar el perácido trifluorometanosulfónico para ver su actividad como catalizador en la síntesis de los polibencimidazoles en parámetros como en el aumento

del peso molecular y en la disminución del tiempo de reacción a temperaturas más bajas que las utilizadas en las síntesis convencionales.

4.2.1. Caracterización por medio de la técnica de viscosimetría

Para revisar el peso molecular obtenido de los polímeros uso la técnica de viscosimetría por medio del (Ubbelohde).

Se prepararon disoluciones en cantidades de 50 mg/mL, utilizando dos disolventes Dimetilsulfóxido (DMSO), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y Dihidrolevo glucosanona (Cyrene); este último es un disolvente altamente polar que se probó para saber si también puede ser empleado como disolvente para polibencimidazoles.

Se procedió a medir los tiempos de flujo de las disoluciones poliméricas con un contador marca PS scientific GCA corporation, “time it”, y con base en la metodología ASTM D 445 se obtuvieron las viscosidades inherentes (η_{inh}) de cada uno de los PBI’s sintetizados (EMA, 2018). Para finalizar esta parte se realizaron los cálculos pertinentes para obtener los valores de viscosidad intrínseca. (Seymour, 1912). (J. Lobato, 2007).

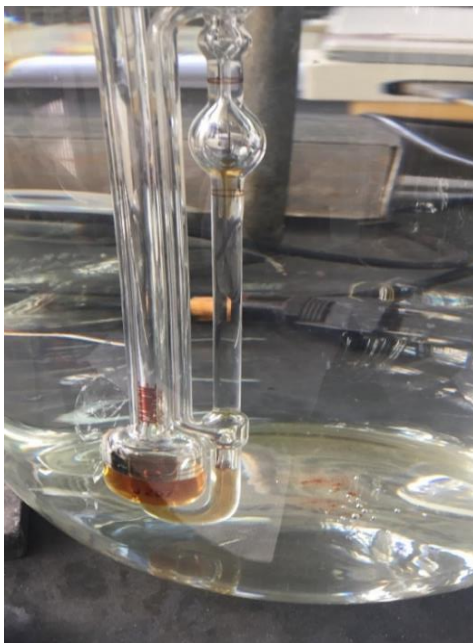


Figura 24. Se muestra el viscosímetro de Ubbelohde, utilizando la técnica con base en la metodología ASTM D 445.

4.2.2. Caracterización por medio del análisis de FTIR

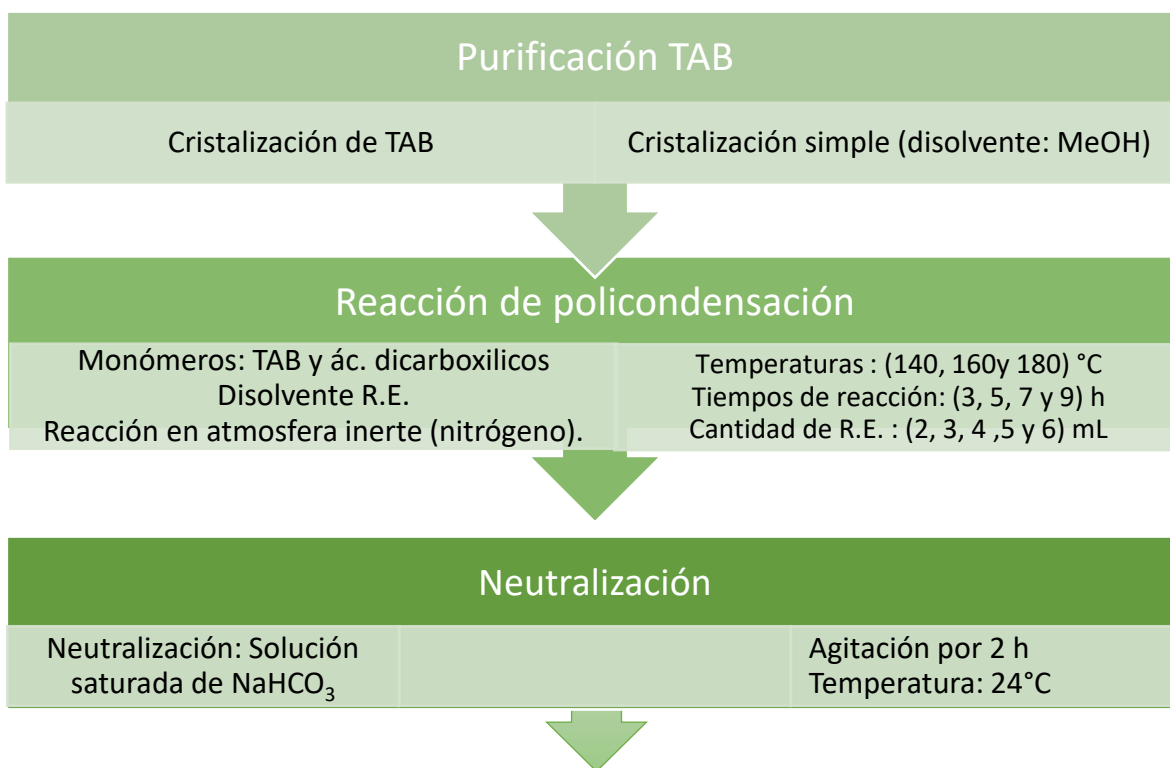
En conjunto se realizaron pruebas de confirmación de grupos funcionales presentes en los polímeros sintetizados por medio de la técnica espectroscópica de infrarrojo, con el fin de corroborar la síntesis y corroborar si hay grupos característicos de PBI's.

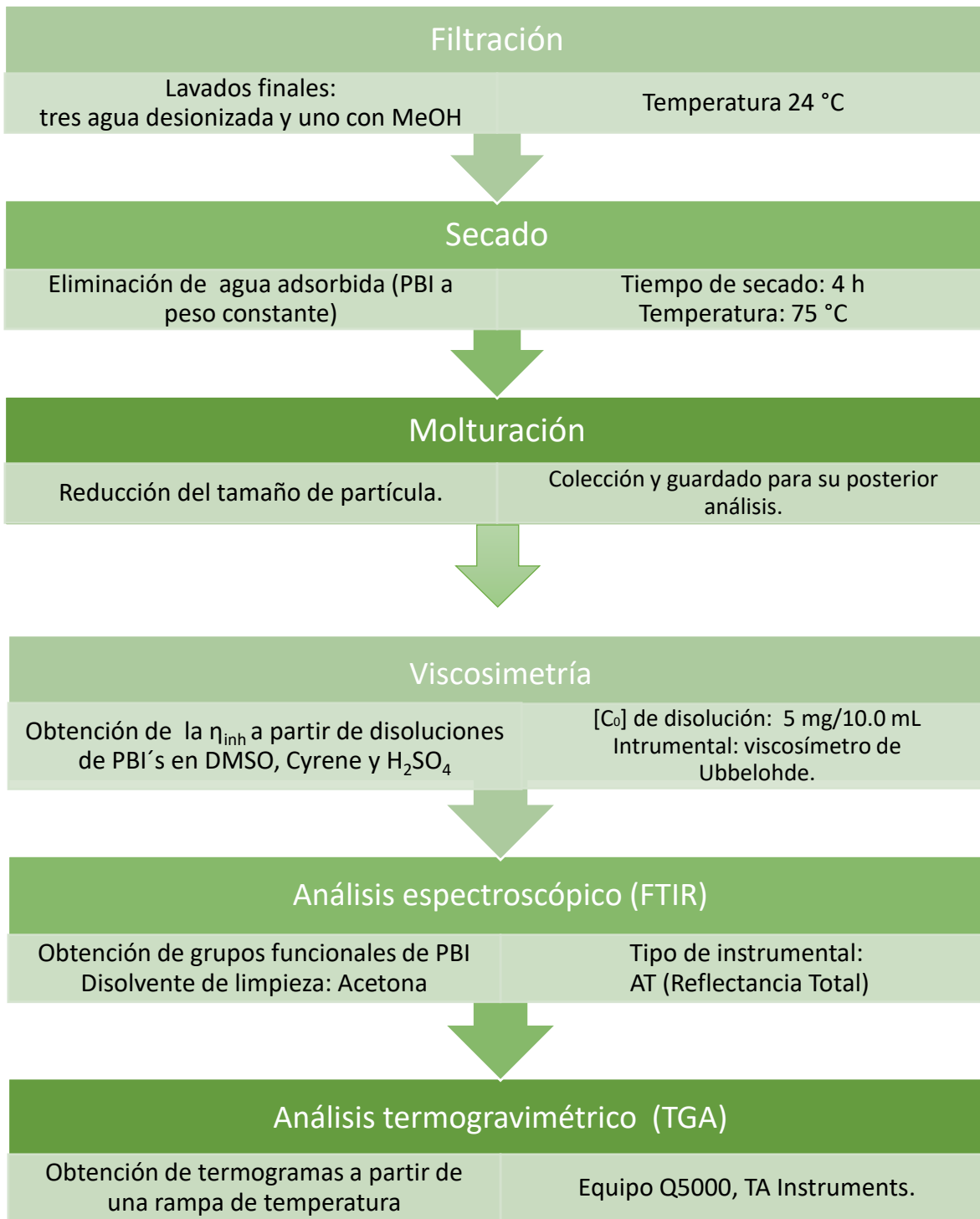
4.2.3. Caracterización por medio del análisis de TGA

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo para cotejar y constatar que la síntesis del producto deseado se llevó a cabo con éxito y que los polibencimidazoles obtenidos también poseen una alta resistencia a altas temperaturas como se reporta en la literatura. (Singh, Li, Dudeck, Benicewicz, & Berchtold, 2017).

4.3. Diagrama de Bloques

A continuación se muestra el diagrama de bloques para la síntesis y caracterización de PBI's.



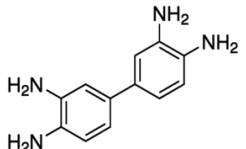
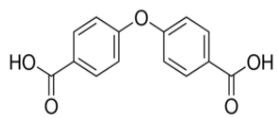


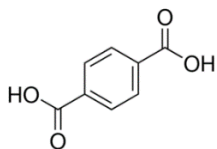
4.4. Materiales y Reactivos

A continuación se muestran tres tablas, en la primera de ellas se presentan los reactivos utilizados en la síntesis de PBI's; en la segunda tabla se muestran todos los disolventes utilizados para llevar a cabo pruebas de caracterización. En tercera tabla se muestra el peracido.

En cada una de las tablas se muestra la estructura de la formula desarrollada, semidesarrollada y nombre común (si es que aplica); el lugar donde se consiguieron los reactivos y disolventes; así como sus propiedades fisicoquímicas más relevantes y la toxicidad que presentan cada uno de los reactivos, reportados por los fabricantes.

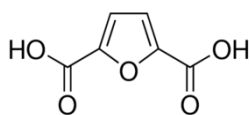
Tabla 5. Reactivos para la síntesis de polibencimidazoles.

Nombre y estructura	Proveedor	Propiedades	Toxicidad
 <p>3,3',4,4'- tetraaminobifenilo (TAB) (NH₂)₂C₆H₃C₆H₃(NH₂)₂</p>	Sigma Aldrich	Sólido cristalino café [M]: 214.27 g/mol Pf: 175- 177 °C Ps: sin datos disponibles Pureza: 99% Densidad: 1.395 g/cm ³ Insoluble en agua	DL ₅₀ Oral - Ratón - 1,834 mg/kg Inhalación: Sin datos disponibles Cutáneo: Sin datos disponibles.
 <p>Ácido 4-4'-Oxobis benzoico C₁₄H₁₀O₅</p>	Sigma Aldrich	Polvo blanco [M]: 258.23 g/mol Pf: 329-332 °C Ps: sin datos disponibles Pureza: 99% Densidad: 1.39 g/cm ³ Insoluble en agua	Sin datos disponibles



Ácido tereftálico

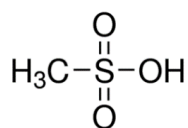
$C_8H_6O_4$



Ácido 2,5-

Furandicarboxílico

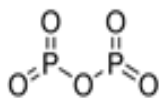
$C_6H_4O_5$



Ácido

metanosulfónico

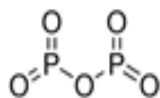
CH_4O_3S



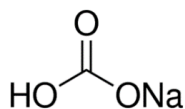
Pentóxido de fosforo

P_2O_5

Sigma Aldrich	Sólido cristalino blanco [M]: 166.13 g/mol Pf: 250-280 °C Ps: 270-280°C Pureza: 98% Densidad: 1.58 g/cm ³ Soluble en DMSO	DL ₅₀ Oral >15.380 mg/kg DL ₅₀ cutáneo >2,000 mg/kg CL ₅₀ inhalación: 2 h >2.02 mg/L
Sigma Aldrich	Sólido cristalino blanco [M]: 156.09 g/mol Pf: >200 °C Ps: 230 °C Pureza: 97% Densidad: 1.60 g/cm ³ Soluble en DMSO, Cloroformo, MeOH	No hay datos disponibles
Sigma Aldrich	Líquido incoloro e inodoro [M]: 96.11 g/mol Pf: 20 °C Pe: 189 °C Pureza: 99.5% Densidad: 1.48 g/cm ³ Soluble en agua	Altamente corrosivo Toxicidad aguda: Quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves Toxicidad cutánea: Nocivo en caso de ingestión o en contacto con la piel.
Sigma Aldrich	Polvo blanco (higroscópico) [M]: 141.94 g/mol Pf: 340 °C	Corrosivo Toxicidad cutánea: nocivo al contacto con la piel y ojos, puede producir lesiones oculares graves.



Pentóxido de fosforo
 P_2O_5



Bicarbonato de sodio
 $NaHCO_3$

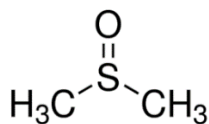
Cloruro de calcio
 $CaCl_2$

	Ps: sin datos disponibles. Pureza: 98% Densidad: 2.30 g/cm ³ Reacciona violentamente con el agua	
Sigma Aldrich	Polvo blanco [M]: 84.0 g/mol Pf: 98 °C Pureza: 99% Miscible en agua.	Toxicidad Aguda: Inhalación: CL ₅₀ : rata, > 4,74 mg/l. Oral: DL ₅₀ : rata, > 4 mg/kg. Irritación: Conejo, irritación leve (ojos y piel).
	Sólido blanco [M]: 110.98 g/mol Pf: 772 °C Pureza: 99% Densidad: 2.15 g/cm ³ Miscible en agua.	Contacto dérmico: irritación por contacto prolongado. Inhalación: Irritación en el tracto respiratorio superior, tos y dificultad respiratoria. Ingestión: de baja toxicidad, dolor abdominal.

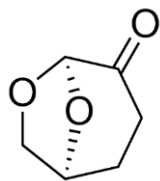
Tabla 6. Disolventes utilizados para la caracterización de polibencimidazoles.

Nombre y estructura	Proveedor	Propiedades	Toxicidad
<p><i>Reactivo de Eaton</i></p>	Sigma Aldrich	Líquido incoloro [M]: 32.04 g/mol Pe: 122 °C	Sin datos disponibles

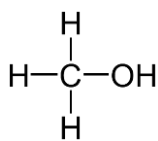
(Mezcla de P_2O_5 y CH_4O_3S)



Dimetil Sulfóxido
(DMSO)
 $(CH_3)_2SO$



Dihidrolevogluconona
(Cyrene)
 $C_6H_8O_3$



Metanol
 CH_3OH

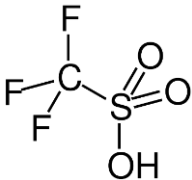
Ácido Sulfúrico

	Densidad: 1.5 g/cm ³ Reacciona violentamente con el agua	
J.T. Baker	Líquido incoloro [M]: 78.13 g/mol Pe: 189 °C Pureza: 99-100% Densidad: 1.1 g/cm ³	DL ₅₀ (rata): 14,500 mg/Kg CL ₅₀ (rata): 29 mg/Kg por 4 h DL ₅₀ (conejo): cutáneo > 5,000 mg/kg
Sigma Aldrich	Líquido amarillo claro [M]: 128.13 g/mol Pf: 19.9 °C Pe: 227 °C Pureza: 99% Densidad: 1.12 g/cm ³	Toxicidad aguda DL ₅₀ Oral - Rata - hembra - > 2,000 mg/kg Inhalación: Sin datos disponibles Cutáneo: Sin datos disponibles Sin datos disponibles
Sigma Aldrich	Líquido incoloro Inflamable [M]: 32.04 g/mol Pf: -98 °C Pe: 64.5 °C Densidad: 0.79 g/cm ³ Soluble en agua Tasa de evaporación: 6.3 (sustancia de Ref. éter etílico).	Toxicidad oral aguda: 100.1 mg/kg LDLO hombre: 143 mg/kg Síntomas: Náusea, Vómitos Toxicidad aguda por inhalación CL ₅₀ Rata: 131.2 mg/L por 4 h
J.T. Baker	Líquido transparente incoloro	Inhalación: irritaciones en vías respiratorias.

H_2SO_4

[M]: 32.04 g/mol	Contacto con la piel:
Pf: -15 °C	provoca quemaduras.
Pe: 330°C	Contacto ocular:
Densidad: 1.8 g/cm ³	quemaduras graves,
Miscible en agua	ceguera.
Higroscópico,	Ingestión: Quemaduras
corrosivo	en el aparato digestivo
	con riesgo de perforación
	al estómago y esófago.
	(puede provocar náuseas,
	vómitos).

Tabla 7. Perácidos propuestos para la catálisis de polibencimidazoles.

Nombre y estructura	Proveedor	Propiedades	Toxicidad
 <p>Perácido trifluorometansulfónico CF_3SO_3H</p>	Sigma	Líquido amarillo	Altamente corrosivo
	Aldrich	claro	Irritante
		[M]: 150.08 g/mol	Toxicidad aguda
		Pf: 39.9 °C	DL ₅₀ (Oral Rata) macho
		Pe: 162 °C	1.605.3 mg/kg
		Pureza: 99 %	Puede irritar las vías respiratorias.
		Densidad: 1.7 g/cm ³	Toxicidad oral aguda: Si es ingerido, provoca quemaduras severas de la boca y garganta, así como peligro de perforación del esófago y del estómago.
		Pka: -14.9	
		H ₀ : -14.6	
		Soluble en DMF, DMSO, acetonitrilo, Dimetilsulfona	

4.4.1. Purificación de tetramina (TAB)

Como se mencionó en los antecedentes, la TAB requiere de purificación para tener un mejor rendimiento en la síntesis de los PBI's, por lo cual se purificó la TAB a partir de una cristalización simple. Para su purificación, se realizaron los pasos que se enlistan a continuación:

1. Se pesó 10 g de TAB y 2 g de carbón activado, estos se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 150 mL.
2. Se adicionó lentamente metanol previamente calentado mientras se mantenía una agitación constante para poder disolver todo el reactivo. (La disolución total se llevó a 40 mL como volumen final).
3. Posteriormente se filtró en caliente (filtración rápida).
4. El filtrado se dejó reposar en las aguas madre por 1h (con la finalidad de hacer que la tetramina pudiera generar centros de nucleación y generar cristales más grandes y así inducir mejor la cristalización).
5. El vaso de precipitados se colocó en baño de hielo dejando reposar la solución de manera que cuando se formó una disolución turbia se rasparon las paredes del vaso.
6. Finalmente se filtró al vacío obteniendo así los cristales de TAB purificados, los cuales se pesaron y se colectaron en un vial de coloración ámbar para su posterior utilización.

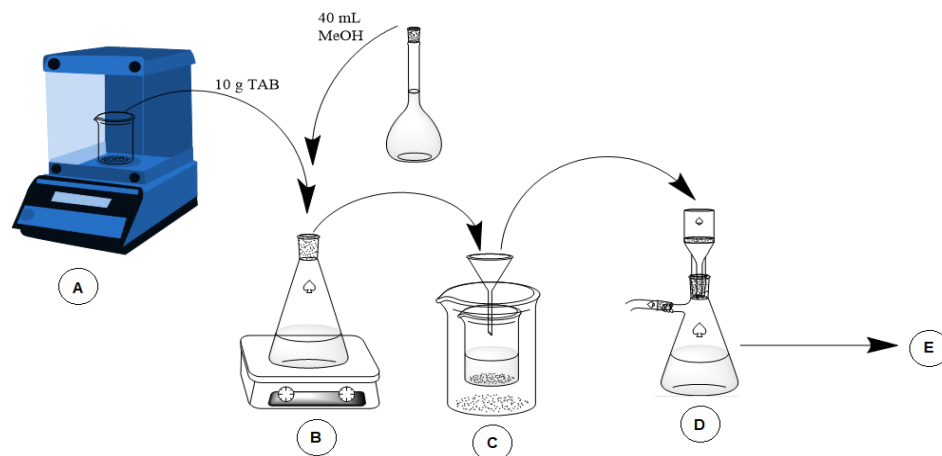


Figura 25. Esquema de purificación de la TAB, donde: A) pesado de muestra, B) preparación de disolución, C) filtración rápida, D) filtración al vacío, E) colección del producto purificado.

4.4.2. Preparación de Reactivo de Eaton

Para realizar la policondensación de PBI's se preparó RE Para llevar a cabo este cometido se requirió de una mezcla de ácido metanosulfónico y pentóxido de fosforo (10:1 p/p a 30 °C bajo nitrógeno.) conforme a lo indicado en la literatura, (Rusanov & Komarova, 2005); (J.Olvera, 2019).

Procedimiento:

1. Se utilizó un matraz Schlenk de 250 mL (previamente secado a 120 °C por 4 h) al cual se le colocó un agitador magnético, 16 g de pentóxido de fosforo y 160 mL de ácido metanosulfónico.
2. Posteriormente se cerró el sistema y se generó un flujo suave de nitrógeno para obtener una atmosfera inerte, además se colocó una trampa de CaCl₂ (debido a que el pentóxido de fosforo es muy higroscópico).
3. La disolución se dejó en agitación constante, a 40 °C durante 3 h.
4. Finalmente se guardó el RE para su posterior utilización en la síntesis de PBI's.



Figura 26. Preparación del Reactivo de Eaton.

5.1. Síntesis de Polibencimidazoles (PBI-O, PBI-T y PBI-F)

Para las primeras síntesis de PBI's, se partió con la búsqueda de qué cantidad de reactivo de Eaton es adecuada para un mejor rendimiento de producto al finalizar la reacción, por lo que se sintetizó polibencimidazoles variando de 2 a 7 mL de Eaton por reacción.

También se realizó un cálculo de porcentaje en peso/peso para saber cuánto se obtenía de producto final con diferentes cantidades de RE y así determinar cuál es la cantidad más adecuada para la síntesis de polibencimidazoles y poder continuar con las pruebas de caracterización.

$$\%p/p \text{ PBI} = \frac{P \text{ reactivos}}{P \text{ disolución}} * 100$$

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos de cada una de la síntesis para cada tipo de monómeros utilizados en la obtención de polibencimidazoles.

Tabla 8. Porcentajes peso/peso de monómeros con respecto al RE.

Volumen de RE (mL)	PBI-T (%)	PBI-O (%)	PBI-F (%)
2	61.1	55.9	55.4
3	51.2	45.8	45.3
4	44.0	38.8	38.4
5	38.6	33.6	33.2
6	34.42	29.7	29.3
7	31.0	26.6	26.2

La comparativa se graficó donde se muestra la viscosidad inherente vs la cantidad de reactivo de Eaton.

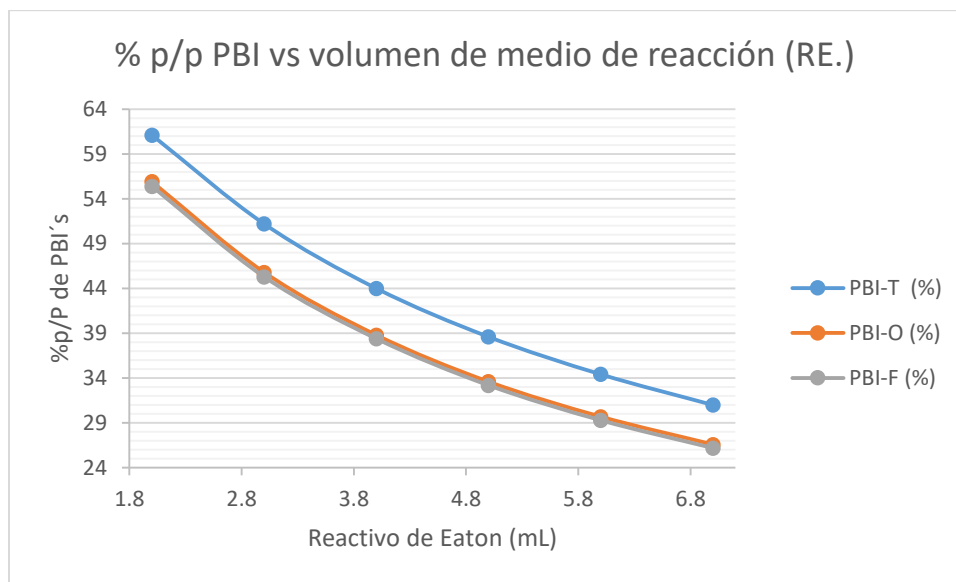


Figura 27. Porcentaje de p/p de polímeros vs el cambio en el volumen RE para cada reacción.

En la figura 26. Podemos ver una clara tendencia a la disminución de la viscosidad de polímero con respecto al aumento del volumen en el medio de reacción.

Con los resultados obtenidos se puede decir que la mejor opción es usar 2 mL de RE, no obstante, al finalizar las reacciones con volúmenes muy bajos de Reactivo de Eaton, los polímeros se volvían muy aglomerados y era difícil disminuir su tamaño de partícula para disolverlos.

En volúmenes como 6 y 7 mL de RE, la cantidad de polímero sintetizado al final de la síntesis no era suficiente para hacer las pruebas de caracterización.

Para realizar las policondensaciones es conveniente usar un volumen de 3 a 4 mL de RE para cantidades equimolares (relación 1:1 de monómeros) en síntesis de polibencimidazoles.

Para fines prácticos se utilizó 4 mL de RE para todas las demás experimentaciones que se plantean a continuación, ya que en artículos de investigación científica, se reporta que esta

es la cantidad de reactivo idónea para cantidades de monómeros en cantidades equimolares. (J.Olvera, 2019).

Posteriormente se llevó a cabo la síntesis para poder llevar a cabo las pruebas de caracterización. Al finalizar la experimentación se compararon los productos de síntesis para corroborar si los polímeros obtenidos tenían una buena viscosidad para poder ser caracterizados. Dichos productos, se obtenían como disoluciones de color café oscuro, las cuales al trasvasarse mostraban si eran muy fluidas (como el agua) o eran más viscosas (como la miel). Con base en estas observaciones se hizo la elección de condiciones para obtención de polímeros para cada ácido dicarboxílico utilizado.

Sobre los experimentos para obtener el PBI-O se encontró que los productos finales con mejor viscosidad fueron los que tuvieron una temperatura de 160 y 180 °C en tiempos de 5, 7 y 9 h de reacción.

Para los PBI-F se encontró que los polímeros que se sintetizaron fueron a temperatura de 180°C durante 7 y 9 h; todos los demás experimentos, solo resultaban en disoluciones líquidas con poco polímero. Cabe destacar que dichas mezclas resultaron ser ineficientes en cuanto a polimerizarse, puesto que al neutralizar y filtrar la disolución, todo el producto de la reacción se iba en la disolución de residuos.



Figura 28. Muestra de disoluciones de residuos después de la síntesis de PBI-F.

En la Figura 28. De lado izquierdo se puede apreciar que el residuo de la neutralización quedó de color amarillo claro, lo que muestra que el polímero en su mayoría se sintetizó de forma

satisfactoria encontrándose detenido por el papel filtro; mientras que la disolución del lado derecho muestra que todos los monómeros involucrados no lograron polimerizarse y se fueron en los lavados (de estos experimentos no se obtuvo ningún polvo al final de la filtración). Para los PBI-T se encontró que solo se sintetizaron PBI's viscosos a en condiciones de 160°C a 7 y 9 h y 180°C a 5, 7 y 9 h.

Tabla 9. Experimentos realizados para obtener las condiciones de polimerización en medio de reacción (Reactivo de Eaton).

PBI sintetizado	Parámetros		
	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (min)	Producto viscoso (PBI)
PBI-O	140	3, 5, 7 y 9	NO
	160	3, 5 y 7	NO
		9	SI
	180	3	NO
		5, 7 y 9	SI
PBI-F	140	3, 5, 7 y 9	NO
	160	3, 5, 7 y 9	NO
	180	3 y 5	NO
		7 y 9	SI
	PBI-T	140	3, 5, 7 y 9
160		3 y 5	NO
		7 y 9	SI
180		3	NO
		5, 7, y 9	SI

Con los resultados obtenidos, se puede ver que los productos de cada policondensación tienen una tendencia al aumento de su viscosidad siempre y cuando el tiempo de reacción sea mayor; asimismo la temperatura a la cual se sintetizan funge un papel importante, ya que entre mayor sea la temperatura de reacción, más se propicia la reacción de polimerización entre los monómeros.

Los PBI's sintetizados de manera adecuada, se neutralizaron, y al momento de colocarlos en la disolución saturada de NaHCO_3 se pudo apreciar un "hilo" del polímero depositándose lentamente (lo cual también se describe en la literatura). (L. Alexandrova, 2018)

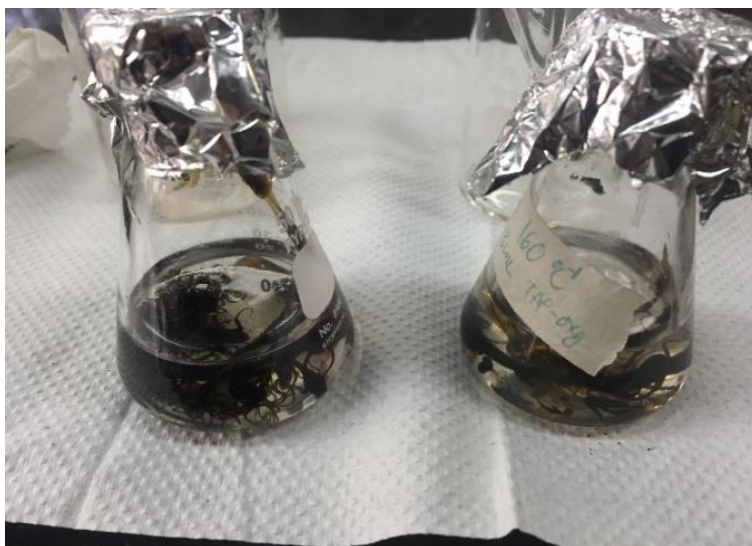


Figura 29. Colección del polímero obtenido; se puede apreciar su forma de "hilo" al momento de realizar la neutralización con NaHCO_3 .

Posteriormente, los polímeros se secaron por 4 h a $75\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener un peso constante. Algunos de los polímeros recibieron un tratamiento de molienda para obtenerlos como polvos finos para facilitar su disolución y características para los análisis pertinentes. En general, estos PBI's fueron aquellos que se prepararon con tiempos de reacción más prolongados.

Entre estos polímeros colectados se notó que en el producto final los PBI's iban desde un color rojo-cobrizo hasta de un café oscuro, esto puede ser atribuible al color impuesto por la propia TAB y al aumento en los tiempos de reacción, ya que los polímeros más oscuros eran los de mayor tiempo de reacción. Para los polímeros de PBI-F se mostraron coloraciones amarillo oscuro en los productos de policondensación.



Figura 30. Polímeros obtenidos, el cambio en la coloración aumenta a tonalidades más oscuras en los polímeros de mayor tiempo en la reacción.

Finalmente, se guardaron en un desecador para posteriormente pesar los productos y comparar qué cantidad de polímero se obtuvo con respecto a la cantidad de monómeros inicial en la reacción.

Tabla 10. Porcentajes de síntesis de polibencimidazoles obtenidos después de cada una de las policondensaciones.

<i>Temperatura de reacción</i>	<i>Tiempo de reacción</i>	<i>Polímero sintetizado</i>	<i>Masa inicial (mg)</i>	<i>Masa final (mg)</i>	<i>Rendimiento (%)</i>
160	7	PBI-T-01	380.4	260.6	68.5
160	9	PBI-O-01	472.5	334.6	70.8
		PBI-T-02	380.4	256.3	67.4
180	5	PBI-O-02	472.5	310.8	65.8
		PBI-T-03	380.4	256.3	67.4
180	7	PBI-F-01	376.36	167.3	44.4
		PBI-O-03	472.5	342.1	72.4
		PBI-T-04	380.4	260.7	68.5
180	9	PBI-F-02	376.36	200.1	53.2
		PBI-O-04	472.5	358.7	75.9
		PBI-T-05	380.4	268.3	70.5

5.2. Caracterización de los polibencimidazoles por la técnica de viscosimetría

Para la caracterización de PBI's se realizó la prueba de viscosimetría. Para llevarla a cabo se disolvieron los polímeros obtenidos en DMSO, H₂SO₄ y en cyrene; este último, como prueba para ver si los polibencimidazoles son solubles en un disolvente altamente polar y que es una opción para la química verde.

Aquellos que fueron disueltos se procedieron a analizar con el viscosímetro de Ubbelohde. Con esto se obtuvieron gráficos donde se graficó la viscosidad inherente contra la concentración de cada una de las disoluciones.

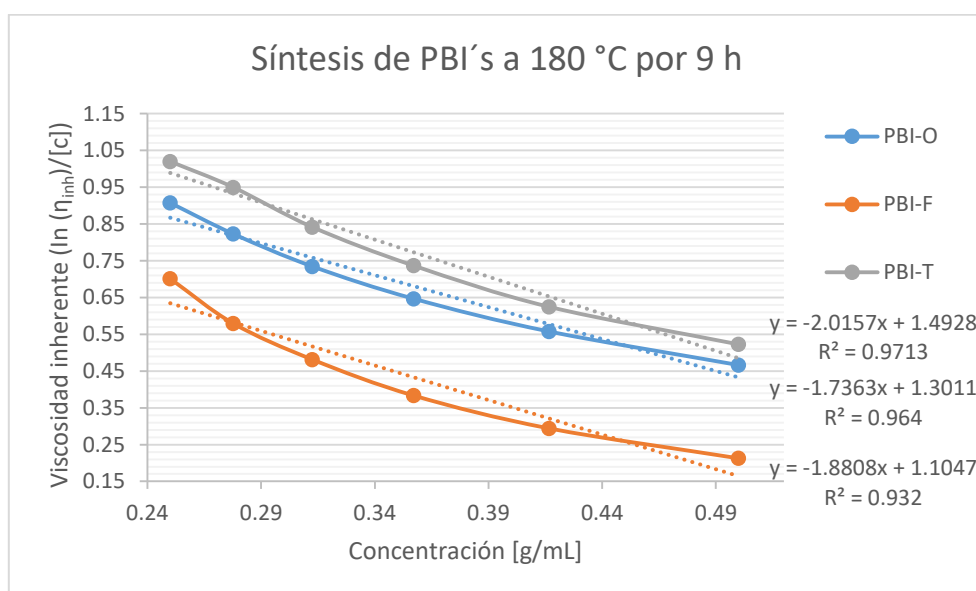


Figura 31. Viscosidad inherente (η_{inh}) vs concentración (g/mL) de cada uno de los polibencimidazoles sintetizados.

En la figura 30. Se puede apreciar tres curvas, cada una correspondiente a un tipo de polibencimidazol sintetizado con un monómero diferente; dichas curvas están en función de cada una las viscosidades inherentes de los polímeros disueltos en H₂SO₄.

El polímero con mayor η_{inh} fue el PBI-T-05 seguido del PBI-O-04 y por último el PBI-F-02 este orden es debido al peso molecular de cada uno de los polímeros sintetizados, lo que muestra que el polímero obtenido a partir de la síntesis de la tetramina y ácido furan dicarboxílico tiene un peso molecular más bajo que los polibencimidazoles obtenidos de

ácido tereftálico y oxo-bis benzoico, a las mismas condiciones de síntesis de reacción. Los cuales tienen cadenas más largas y estables lo que les confiere mayor peso molecular.

Con los gráficos de viscosidad inherente vs concentración, se calculó cada una de las viscosidades límite $[\eta]$ (o viscosidad intrínseca) usando el siguiente modelo matemático:

$$[\eta] = LVN = \lim_{[C] \rightarrow 0} \left(\ln \frac{\eta_r}{[C]} \right)$$

Tabla 11. Viscosidades intrínsecas obtenidas en cada uno de los polibencimidazoles

Polibencimidazol sintetizado (código)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	Viscosidad intrínseca $[\eta]$ (dL/g)
PBI-F-01	180	7	0.75
PBI-F-02	180	9	1.10
PBI-O-01	160	9	0.91
PBI-O-02	180	5	0.68
PBI-O-03	180	7	0.95
PBI-O-04	180	9	1.23
PBI-T-01	160	7	0.86
PBI-T-02	160	9	1.30
PBI-T-03	180	5	0.71
PBI-T-4	180	7	1.16
PBI-T-5	180	9	1.44

Algunos de los polímeros sintetizados no fueron caracterizados por esta técnica, debido a que fueron insolubles tanto en DMSO como en cyrene, por lo que no se logró determinar las viscosidades inherentes en esos disolventes y se recurrió al uso del H₂SO₄; otros polímeros como el PBI-O-05 fueron solubles en DMSO, aunque tardaron 24 horas para poder disolverse en su totalidad.



Figura 32. Polibencimidazol obtenido, insoluble en cyrene.

De los polímeros obtenidos se realizó una tabla comparativa para ver sus características de síntesis y en qué disolventes fueron solubles; a partir de esta información se procedió a elegir el disolvente para realizar las siguientes pruebas de caracterización.

Tabla 12. Datos experimentales sobre la solubilidad y viscosidad intrínseca de los polibencimidazoles obtenidos experimentalmente.

Experimento (código)	T (°C)	Tiempo (h)	Observaciones visuales	Soluble en DMSO	Soluble en H ₂ SO ₄	Soluble en Cyrene	[η] (dL/g)
PBI-F-01	180	7	polvo fino color amarillo	Si	Si	Si	0.75
PBI-F-02	180	9	polvo fino color amarillo oscuro	Si	Si	Si	1.10

Capítulo 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PBI-O-01	160	9	polvo fino color rojo ladrillo	Si	Si	No	0.91
PBI-O-02	180	5	polvo fino color ojo cobrizo	Si	Si	No	0.68
PBI-O-03	180	7	polvo no tan fino color café-rojizo	No	Si	No	0.95
PBI-O -04	180	9	polvo poco fino color café oscuro	No	Si	No	1.23
PBI-T-01	160	7	Polvo fino, color rojizo	Si	Si	No	0.86
PBI-T-02	160	9	polvo poco fino, color rojo oscuro	Si	Si	No	1.30
PBI-T-03	180	5	polvo poco fino, color café oscuro	No	Si	No	0.71
PBI-T-04	180	7	polvo fino color rojizo oscuro	Si	Si	No	1.16
PBI-T-05	180	9	polvo poco fino color oscuro	No	Si	No	1.44

Una tendencia notable es que a mayor temperatura de reacción, los polibencimidazoles tienen un mayor peso molecular, lo que es un comportamiento típico de una policondensación.

Además se puede ver que todos los polímeros fueron solubles en DMSO y H₂SO₄ sin embargo solo los PBI's sintetizados a partir de furan dicarboxílico, fueron solubles en dihidrolevoglucosano.

5.3. Caracterización de los polibencimidazoles por la técnica de FTIR

Con respecto al análisis espectroscópico, se realizó usando un equipo FTIR, se eligieron tres muestras de PBI-O, tres muestras de PBI-T y una de PBI-F que fueron sintetizadas a partir de una formulación de cantidades equimolares de monómeros con cuatro mL de Reactivo de Eaton a diferentes tiempos de reacción (5, 7 y 9 h).

Los espectros de PBI-T muestran bandas representativas en 3410 cm^{-1} , que está relacionada con la vibración enlace de una amina N-H, dicha banda se caracteriza principalmente por ser grande y achatada en comparación con los picos más finos; también muestra bandas representativas en 1650 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} donde hay vibraciones de enlaces dobles entre C=C y C=N, muy claros de las vibraciones presentes entre los pares electrónicos en los anillos aromáticos y en los anillos de imidazol; además, en todos los espectros de este polibencimidazol, tienen un gran pico pronunciado a 800 cm^{-1} , lo que indica presencia en el anillo de aromático.

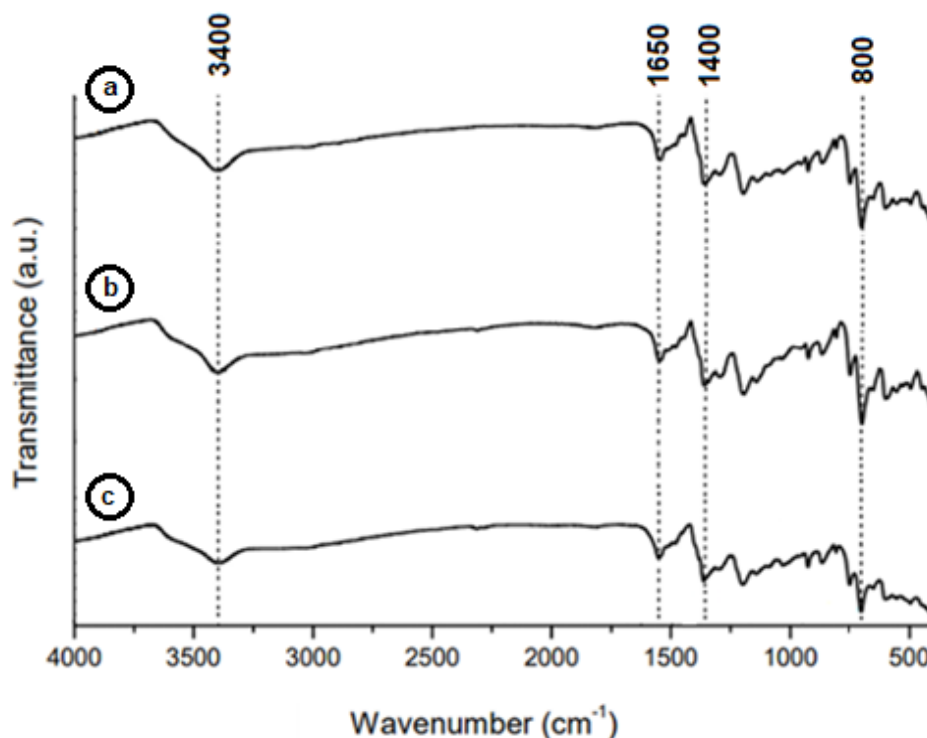


Figura 33. Espectros de Infrarrojo acoplados de PBI-T sintetizados a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a diferentes tiempos de reacción (5, 7 y 9) h donde: a) PBI-T-03; b) PBI-T-04; y c) PBI-O-05; (cantidad de Reactivo de Eaton: 4 mL).

Los espectros de infrarrojo para PBI-O muestran bandas alrededor de 3500 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} relacionado con la vibración del enlace entre el hidrógeno y el nitrógeno de la amina (N-H).

Hay algunas bandas cerca de 1670 cm^{-1} además hay presencia de bandas pronunciadas en 1500 cm^{-1} dichos picos, son vibraciones características de un anillo aromático, tanto de vibraciones C=C y C=N.

Cabe mencionar que las bandas en 1125 cm^{-1} corresponden a vibraciones entre el heteroátomo y los anillos aromáticos presentes en la cadena de PBI (Ar-O-Ar).

Finalmente para estos espectros hay bandas pequeñas desde 650 cm^{-1} a 900 cm^{-1} las cuales corresponden a las vibraciones enlongacionales entre los átomos de carbono presentes en el anillo aromático y los átomos de hidrógeno enlazados a ellos.

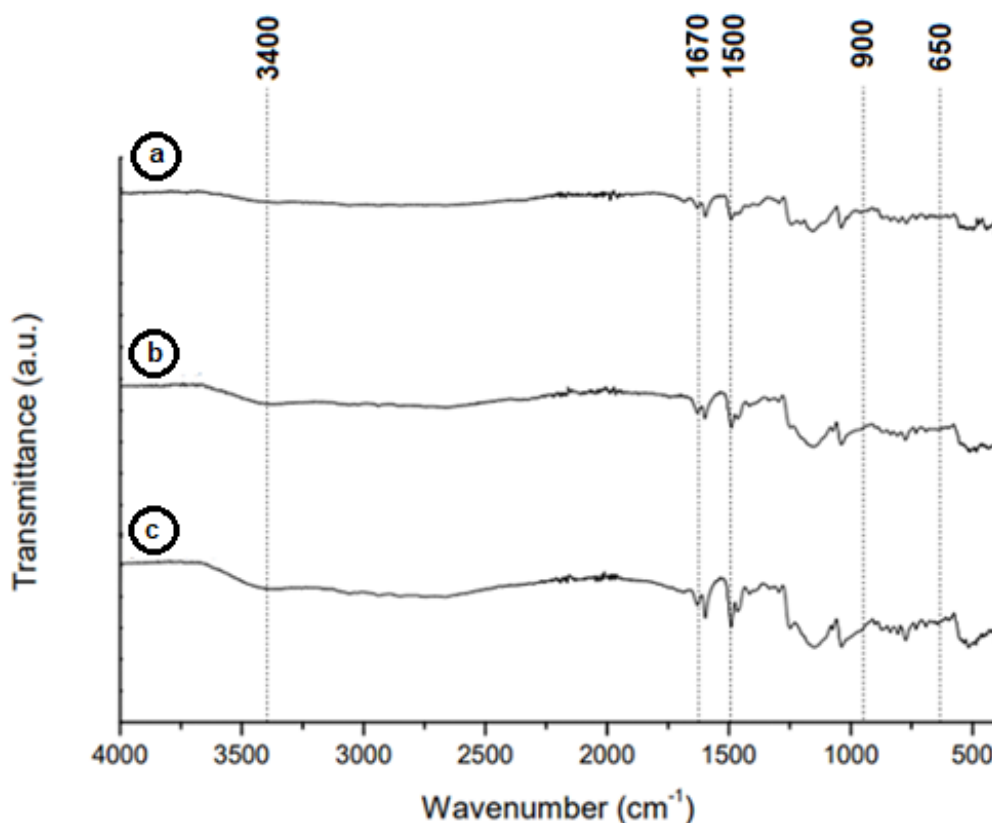


Figura 34. Espectros de Infrarrojo acoplados de PBI-O sintetizados a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a diferentes tiempos de reacción (5, 7 y 9 h donde: a) PBI-O-02; b) PBI-O-03; y c) PBI-O-04; (cantidad de Reactivo de Eaton: 4 mL).

5.4. Caracterización de los polibencimidazoles por la técnica de TGA

Para el análisis termogravimétrico se analizaron tres muestras, una de cada polibencimidazol representativo obtenidos a 180 °C y 9 h de reacción.

De cada uno de los polímeros se tomó una cantidad de muestra menor a un gramo (aproximadamente 0.5 g de PBI) la cual se sometió a un aumento gradual de la temperatura registrando la pérdida de masa desde 0 °C hasta 600 °C.

Dicho análisis mostró que el polímero más estable térmicamente y con menor pérdida de porcentaje en peso fue el PBI-T-05, mientras que el de mayor pérdida de peso PBI-F-02.

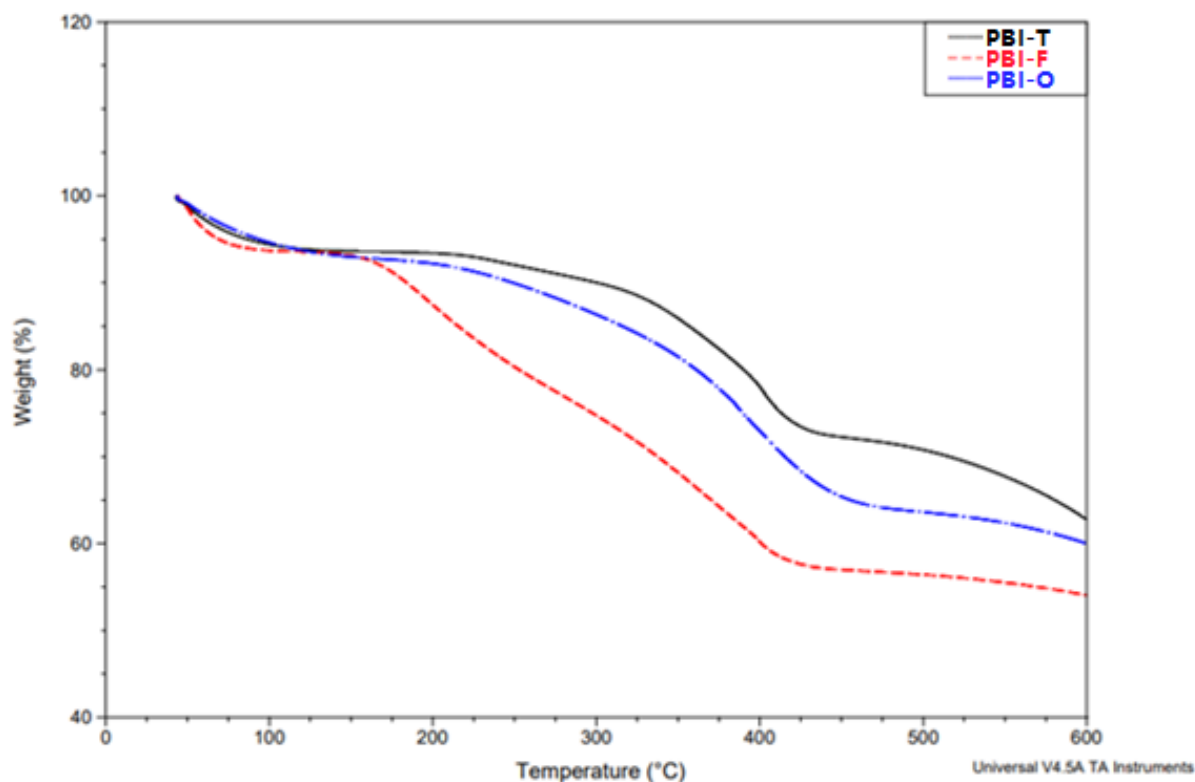


Figura 35. Termograma acoplado de muestras de polibencimidazoles (sintetizados a 180°C por 9 h).

Esto se puede explicar debido a que el PBI sintetizado a partir de ácido tereftálico tiene una cadena más rígida y resistente por cada uno de los anillos de benceno que están presentes en el monómero. Por este motivo su resistencia a altas temperaturas es mayor llegando a tener una pérdida de masa del 9% a 300 °C.

También se puede apreciar que la pérdida más grande de masa fue en un rango de temperaturas que iban desde los 428 °C a 500 °C.

Tabla 13. Análisis termogravimétrico de PBI-T

Muestra : PBI-T-05

Temperatura (°C)	Porcentaje de masa presente	Pérdida de masa (%)	Origen
100	97	3	H ₂ O adsorbida (humedad relativa).
125	95	5	Impurezas presentes en el PBI, (sublimación de las mismas).
300	91	9	Punto intermedio de temperatura en el análisis termogravimétrico (muestra estabilidad a la degradación).
428	73	27	Degradación más abrupta del PBI.
600	64	36	Final del análisis termogravimétrico.

El polímero que resultó ser el segundo más estable a las altas temperaturas fue el sintetizado a partir del diácido oxobis benzoico. Dicho polibencimidazol tiene en su estructura un grupo puente entre los anillos de benceno, lo cual disminuye su resistencia a las altas temperaturas; no obstante, aún mantiene una buena resistencia a la degradación ya que a 300 °C solo ha perdido el 13% de la masa total (lo cual muestra una diferencia de pérdida de solo el 4% en comparativa con el PBI-O a la misma temperatura).

Tabla 14. Análisis termogravimétrico de PBI-O

Muestra : PBI-O-04

Temperatura (°C)	Porcentaje de masa presente	Pérdida de masa (%)	Origen
117	95	5	H ₂ O adsorbida (humedad relativa).
150	93	7	Impurezas presentes en el PBI, (sublimación de las mismas).
250 - 400	87	13	Perdida abrupta de masa del PBI.

440	66	34	Punto intermedio de temperatura en el análisis termogravimétrico.
600	60	40	Final del análisis termogravimétrico.

El polibencimidazol que resultó ser el menos resistente de los tres analizados fue el obtenido a partir del ácido Furan dicarboxílico. Si bien este polibencimidazol no posee grupos puente entre sus cadenas, el anillo de furano es menos estable que el anillo de benceno (en cuanto a aromaticidad se refiere) (José Elguero e Ibon Alkorta, 2000), lo cual puede explicar el por qué a 300 °C ya se observa una pérdida de la cuarta parte del peso inicial y a 420 °C ya había disminuido al 59% de masa presente.

Tabla 15. Análisis termogravimétrico de PBI-F

Muestra : PBI-F-02

Temperatura (°C)	Porcentaje de masa presente	Pérdida de masa (%)	Origen
110	94	6	H ₂ O adsorbida (humedad relativa).
160	92	8	Impurezas presentes en el PBI, (sublimación de las mismas).
200 - 400	75	25	Degradación más abrupta del PBI.
420	59	41	Punto intermedio de temperatura en el análisis termogravimétrico.
600	54	46	Final del análisis termogravimétrico.

En la literatura se menciona que los polibencimidazoles en general, son higroscópicos por lo que cabe destacar que de los tres polibencimidazoles, el que tuvo mayor retención de agua fue el PBI-O, ya que cuando se evaporó el agua adsorbida fue el que tuvo mayor pérdida de peso (del 5% de masa perdida) siguiéndole el PBI-F con 4% de masa perdida y finalmente el PBI-T con el 3% de masa perdida.

Finalmente se puede concluir que:

- ❖ Se comprobó la hipótesis, el empleo del disolvente R.E. fue muy satisfactoria puesto que se pudieron sintetizar polibencimidazoles con un buen peso molecular.
- ❖ Los polibencimidazoles sintetizados a partir de los monómeros: ácido 4-4'-Oxobis benzoico, ácido tereftálico y 2,5-Furandicarboxílico son solubles en su totalidad en H₂SO₄, en disolventes altamente polares (como el DMSO) demostraron ser solubles (a excepción de los PBI's de mayor tiempo de síntesis, los cuales no se disolvieron en su totalidad o tardaron más tiempo en disolverse). En Cyrene (Dihidroleovoglucosenona) no fueron solubles a excepción de los PBI-F.
- ❖ Se lograron obtener PBI's de alto peso molecular a tiempos de síntesis más prolongados y a temperaturas a partir de 160 a 180 °C.
- ❖ Con base en los artículos relacionados con el tema de síntesis de PBI, se logró demostrar que una cantidad adecuada para sintetizar polibencimidazoles es de 3 a 4 mL de Reactivo de Eaton, siempre y cuando se trabaje con cantidades equimolares de monómeros (1:1); de no ser así se pueden obtener polibecimidazoles que sean prácticamente insolubles o porcentajes de rendimiento menores al 30% p/p
- ❖ Con base al trabajo experimental realizado, se considera que las condiciones de síntesis más adecuadas para obtener polibencimidazoles fueron: 180 °C por 9 h, 160 °C 9 h y 180 por 7 h de reacción para PBI-T, PBI-O y PBI-F respectivamente.
- ❖ Por la situación de la contingencia sanitaria coronavirus SARS-CoV-2, no se pudo probar el perácido trifluorometanosulfónico, sin embargo la literatura asegura que este tipo de súper ácidos mejoran mucho la obtención de síntesis orgánicas. (A, Surya, Árpád, & Jean, 1976).
- ❖ el uso de este nuevo medio de reacción (RE) resultó ser efectivo en cuanto a la síntesis de polibencimidazoles se refiere.
- ❖ Se propone realizar nuevas síntesis de polibencimidazoles utilizando perácidos para comprobar su eficacia de catálisis y así lograr una nueva ruta de síntesis efectiva logrando disminuir los tiempos de reacción y las temperaturas a las cuales se realizan este tipo de policondensaciones.

- A, O. G., Surya, P. G., Árpád, M., & Jean, S. (1976). Superacid Chemistry. En G. A. Ola, *SUPERACID CHEMISTRY* (Vol. SECOND EDITION, págs. 501-755). United States, New Jersey: Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Inc. doi:DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470421604.ch5>
- A. Asensio, E. M.-R. (24 de Jun de 2010). Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers. (C. (-I.-0. Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología, Ed.) *Chemical Society Reviews*, volume 39, 3210-3239. doi:DOI: 10.1039/b922650h
- A. Frazer, F. K. (May de 1964). Reed U.S. Air Force Tech. Doc. Rep. págs. 2-4.
- Alvarez, G. C., Palacios, A. J., Barcelo, S. F., & Vera, G. R. (1993). How to obtain molecular parameters using intrinsic viscosity of poly (Acrylic acid). 4-7.
- Ascensio, J., S, B., & Gomez-Romero. (2002). Proto conducting Polymers based on bencimidazoles and sulfonated benzimidazoles. En J. Ascensio, B. S, & Gomez-Romero, *J. polim A polym chemistry* (págs. 40, 3793-3710).
- Baek, J.-B., Park, S.-Y., Price, G. E., Lyons, C. B., & Tan, L.-S. (2005). Unusual Thermal Relaxation of Viscosity-and-Shear-Induced Strain in Poly(Ether-Ketones) Synthesized in Highly Viscous Polyphosphoric Acid/P2O5 Medium. *Polymer*. 46, 1543–1552. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.12.022.
- Bucley, A., Stutetz, D. E., & Serad, G. A. (1986). Encyclopedia of Polymer Science an Engineering. . En A. Bucley, D. E. Stutetz, & G. A. Serad, *Encyclopedia of Polymer Science an Engineering*. (págs. Vol. 11 pp. 572-601). New York: J. Willey & Sons.
- Cabasso, Y. Y. (06 de March de 2009). Polybenzimidazole (PBI) molecular weight and Mark-Houwink equation. *Journal of Applied Polymer Science*, 5,6. doi:<https://doi.org/10.1002/app.29817>
- Cassidy, P. E. (1980). *Thermally stable Polymers (syntheses and properties)*. New York: M. Dekker.

- Celenease Research Co A., D. S. (s.f.). . unpublished data. *polymer A sci*.
- Chang, T. S. (1997). *Handbook of Thermoplastics*. New York: Marcel Dekker. Inc.
- Charlotte. (NC 28273). *corporación Celenease*. Obtenido de PBI Performance Products:
<https://pbiproducts.com/fabrics/contacto/?lang=es>
- Choe, E. W., & Choe, D. D. (1996). Polymeric Materials Encyclopedia. En E. W. Choe, & D. D. Choe, *D. D. Polymeric Materials Encyclopedia* (págs. Vol. 7, pp. 5619-5637.). CRC Press: Boca Raton.
- Choi, S. H., Kim, D. H., Kim, D. Y., Han, J., Yoon, C., Ham, H., . . . Han, J. (2015). Highly Selective Polybenzimidazole-4,40-(hexafluoroi-sopropylidene)bis(benzoic acid) Membrane for High Temperature Hydrogen Separation. *J. Appl. Polym. Sci. Epub Ahead of Print*, DOI: 10.1002/APP.42371.
- Christopher B. Shogbon, J.-L. B. (22 de November de 2006). Determination of the Molecular Parameters and Studies of the Chain Conformation of Polybenzimidazole in DMAc/LiCl. (D. o. NYS Center for Polymer Synthesis, Ed.) *Macromolecules*, pp. 9409–9418. doi:DOI: <https://doi.org/10.1021/ma0609836>
- Chuang, S. W., Hsu, S. L., & Hsu, C. L. (2007). Synthesis and Properties of Fluorine-Containing Polybenzimidazole/Montmorillonite Nanocomposite Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *J. Power Sources*, 168, 172–177. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.03.021.
- Critchlev, J. P., & Wriyth, W. W. (1983). Heat- Resistant Polymers. En J. P. Critchlev, & W. W. Wriyth, *Heat- Resistant Polymers. Plenum Press* (pág. 259). New York.
- Critchley, J. P. (1983). Heat-resistant Polymers. pp 259-322.
- Eaton, P. E., Carlson, G. R., & Lee, J. T. (1973). Phosphorus Pentazoide-Methanesulfonic Acid. Convenient Altenative to Polyphosoric Acid. *J. Org Chem.* ., En P. E. Eaton, G. R. Carlson, & J. T. Lee, *Phosphorus Pentazoide-Methanesulfonic Acid. Convenient Altenative to Polyphosoric Acid. J. Org Chem* (págs. 38, 4071- 4073. DOI: 10.1021/jo00987a028.).

- Eliana Quartarone, P. M. (18th de January de 2012). Polymer fuel cells based on polybenzimidazole/H₃PO₄. (S. o. Dept. of Chemistry, Ed.) *Energy & Environmental Science, Volume 5*, 6436-6444. doi:10.1039/c2ee03055a
- EMA. (1 de Agosto de 2018). *Lista de verificación de ASTM D 445-12* Método de prueba estándar para la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos*. Obtenido de Lista de verificación de ASTM D 445-12* Método de prueba estándar para la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos: http://200.57.73.228:75/directorio_le/ListasVerif/LP/Q009.pdf
- Feifei, N., & Perón, G. D. (2011). Synthesis of noble proton-conduction highly sulfonated polybenzimidazoles for PEMFC and the effect of the types of bisphenyl bridge on polymer and membrane properties. En N. Feifei, & G. D. Perón, *Synthesis of noble proton-conduction highly sulfonated polybenzimidazoles for PEMFC and the effect of the types of bisphenyl bridge on polymer and membrane properties* (pág. 49).
- George A. Olah, G. K. (5 de October de 1979). Superácidos (Ácidos hasta miles de millones de veces más fuertes que el sulfúrico). (t. U. Massachusetts, Ed.) *Science, Vol. 206*(Issue 4414), pp. 13-20. doi:DOI: 10.1126/science.206.4414.13
- Gillman J. K. (1972). Crit review. *macromol polymer A sci. Chem*, 1, 83.
- Herberte A. Laitinen; Walter E. Harris. (1982). acidez y soluciones fuertemente ácidas. (Función de acidez de Hammett). En H. A. Laitinen, & W. E. Harris, *Análisis químico (Texto avanzado y de referencia)* (págs. 97-99). Barcelona-Bogotá- Buenos Aires- Caracas -México - Río de Janeiro: Editorial Reverté, S.A.
- Herward Vogel, C. S. (april de 1961). Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers. *Journal of Polymer Science*, 511-539. doi:<https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205015419>
- Hoffman, K. (1953). Imidazoles and Its derivatives. *Interscience Publishers New York*, 3, 24.
- Huai Liu, X. j. (27 April 2019). Efficient synthesis of bio-monomer 2,5-furandicarboxylic acid from concentrated 5-hydroxymethylfurfural or fructose in DMSO/H₂O mixed solvent. *ScienceDirect*, 3,4,6.

- Hyoung-Juhn Kim, S. Y.-Y.-K.-J. (13 de April de 2004). Synthesis of Poly(2,5-benzimidazole) for Use as a Fuel-Cell Membrane. (E. L.-5.-r.-e.-s.-d. Center, Ed.) *Macromolecular Rapid Communications*, Volume 25, Pages 894-897. doi: <https://doi.org/10.1002/marc.200300288>
- Ilkay O zaytekin, I. K. (29 de April de 2008). Synthesis and Characterization of Thermally Stable Polymers (Polybenzimidazoles). (A. a. Department of Chemistry, Ed.) *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 1862- 1870 . doi:DOI 10.1002/app.28252
- J. Lobato, P. C. (03 de 08 de 2007). Improved polybenzimidazole films for H3PO4-doped PBI-based. (U. o.-L. Mancha, Ed.) *Journal of Membrane Science*, 306, 47,48,49,52,53. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.08.028>
- J. Olvera, A. L.-B.-A. (September de 2016). Comparative Kinetic Study on the Preparation of Poly(Vinyl Acetate) Activated by Microwave and Conventional Heating. (F. o. UNAM, Ed.) *Current Microwave Chemistry*,, Volume 3(Number 2), pp. 114-123. Obtenido de <https://www.ingentaconnect.com/content/ben/cmich/2016/00000003/00000002/art00006#Supp>
- J.Olvera, J. P.-B. (27 de march de 2019). Some aspects of polybenzimidazoles, synthesis in Eaton reagent under different temperatures and microwave irradiation. *Journal of Macromolecular Science*, Pages: 1-6. doi: <https://doi.org/10.1080/10601325.2019.1593046>
- Jingshuai Yanga, R. H. (21 de June de 2009). Preparation and characterization of polybenzimidazole membranes prepared by gelation in phosphoric acid. (D. o. Correspondence to: R. He, Ed.) *Polymers Advanced Technologies*, volume 21(Número 12), pages 874-880. doi: <https://doi.org/10.1002/pat.1513>
- José Elguero e Ibon Alkorta, C. P. (2000). Aromaticity and Antiaromaticity. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 11 - 22. Obtenido de <http://are.iqm.csic.es/cursos/aromaticidad.pdf>

- Jouanneau, J., Mercier, R., Gonon, L., & Gebel, G. (2007). Synthesis of Sulfonated Polybenzimidazoles from Functionalized Monomers: Preparation of Ionic Conducting Membranes. *Macromolecules. Macromol. Sci. A.* , 40, 983–990. DOI: 10.1021/ma0614139. .
- Julien Jouanneau, R. M. (17 de January de 2007). Synthesis of Sulfonated Polybenzimidazoles from Functionalized Monomers: Preparation of Ionic Conducting Membranes. (L. d. Spe´cifiques, Ed.) *ACS publications Macromolecules, volume 40*, 983-990. doi:<https://doi.org/10.1021/ma0614139>
- Justo Lobato, P. C. (25 de November de 2010). A novel titanium PBI-based composite membrane for high temperature PEMFCs. (U. o.-L. Chemical Engineering Department, Ed.) *Journal of Membrane Science*, 369, 106,107 y 108. doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.051>
- Kumbharkar, S. C., Liu, Y., & Li, K. (2011). High Performance Polybenzimidazole Based Asymmetric Hollow Fibre Membranes for H₂/CO₂ Separation. *J. Memb. Sci.*, 375, 231–240. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.03.049. .
- L. Alexandrova, J. O.-A. (01 de August de 2018). Eaton’s reagent in polybenzimidazole. (I. d. México, Ed.) *High Performance Polymers, Vol 30*(Issue 6), page(s): 699-709. doi:<https://doi.org/10.1177/0954008317716977>
- Leonard, N. J. (11 de Semptember de 1994). Carl Shipp Marvel Biography. (N. J. Leonard, Ed.) *National Academy of Sciences*, 242-245. Obtenido de <http://www.nasonline.org/publications/biographical-memoirs/memoir-pdfs/marvel-carl.pdf>
- Leykin, A. Y., Fomenkov, A., Garlpern, E., Stanjevich, I., & Rusanov, A. L. (2010). Some aspects of polybenzimidazoles synthesis in P₂O₅ containing condensation media. En A. Y. Leykin, A. Fomenkov, E. Garlpern, I. Stanjevich, & A. L. Rusanov, *polybenzimidazoles synthesis* (págs. 51, 4053-4057).

- Li, J., Li, X., Zhao, Y., Lu, W., Shao, Z., & Yi, B. (2012). High- Temperature Proton-Exchange-Membrane Fuel Cells Using an Ether-Containing Polybenzimidazole Membrane as Electrolyte. *Chem. Sus. Chem*, 5, 890–896.
- Mark, H. B. (1987). Encyclopedia of polymer science and engineering. En H. B. Mark, *Vol. 11: Photographic applications to polyesters, elastomeric*. (págs. 575-577). New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: A Wiley - interscience.
- Marvel. (1967). Thermally Stable Polymers with aromatic. En M. C.S..
- Marvel, C. S. (06 de September de 1966). Thermally Stable Polymers with Aromatic Recurring Units. *Journal of Macromolecular Science*, 2,3. doi:<https://doi.org/10.1080/10601326708053915>
- Musto, P., Karasz, F. E., & MacKnight, W. J. (1989). Hydrogen Bonding in Polybenzimidazole/Polyimide Systems: A Fourier-Transform Infra-Red Investigation Using Low-Molecular-Weight Monofunctional Probes. . *Polymer*, 30, 1012–1021. DOI: 10.1016/0032-3861(89)90072-4.
- Neuse, E. L. (1983). Ultrathin heteroaromatic polymer films and process for making the same. *Macromolecule*, 16, 128.
- ODIAN, G. (2004). MOLECULAR WHEIGHT. En G. ODIAN, *PRINCIPLES OF POLYMERIZATION* (págs. 19-28). City University of New York: A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, Fourth Edition.
- Odian, G. (2004). PRINCIPLES OF POLIMERIZATION. En G. Odian. City University of New York: A JOHN WILEY & SONS, INC, PUBLICATION FOURTH EDITION.
- Olvera Mancilla, J., Palacios Alquisira, J., & Alexandrova, L. E. (2018). Reagent in Plybenzimidazole Synthesis, High Perform. En J. Olvera-Mancilla, J. Palacios-Alquisira, & L. E. Alexandrova, *Reagent in Plybenzimidazole Synthesis, High Perform*. (págs. 30, 699-709). DOI:10.1177/0954008317716977.
- PBI Lightweight Gold, S. (04 de april de 2020). *PBI Lightweight Gold System*. Obtenido de <https://pbiproducts.com/international/acerca-de-pbi/?lang=es>

- Qingfeng Lia, J. O. (07 de December de 2009). High temperature proton exchange membranes based on. (C. W. Department of Chemical Engineering, Ed.) *Progress in Polymer Science*, 34, 449-477. Obtenido de [https://www.bing.com/search?q=Q.+Li%2C+J.O.+Jensen%2C+R.F.+Savinell%2C+N.J.+Bjerrum%2C+High+temperature+proton+exchange+membranes+based+on+polybenzimidazoles+for+fuel+cells%2C+Prog.+Polym.+Sci.+34+\(2009\)+449%E2%80%93477.&cvid=07bf8fc65a274a11882d220157c7f](https://www.bing.com/search?q=Q.+Li%2C+J.O.+Jensen%2C+R.F.+Savinell%2C+N.J.+Bjerrum%2C+High+temperature+proton+exchange+membranes+based+on+polybenzimidazoles+for+fuel+cells%2C+Prog.+Polym.+Sci.+34+(2009)+449%E2%80%93477.&cvid=07bf8fc65a274a11882d220157c7f)
- Qingfeng, L. R. (15 de Marzo de 2004). Absorción de agua y dopaje ácido de polibenzimidazoles como membranas electrolíticas para celdas de combustible. *Science Direct*, páginas 177-185. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.013>
- Quian, G., & Benicewicz, B. C. (2009). Synthesis and Characterization of High Molecular Weight Hexafluoroisopropylidene-Containing Polybenzimidazolefor High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 47, 4064–4073. DOI: 10.1002/pola.23467.
- Rusanov, A. L., & Komarova, L. (2005). Synthesis of Heterochian and Heterocyclic Condensation Ploymers in Novel Reaction Media. *Polym. Sci. B*. En A. L. Rusanov, & L. Komarova, *Synthesis of Heterochian and Heterocyclic Condensation Ploymers in Novel Reaction Media. Polym. Sci. B*. (págs. 47, 284-303).
- S. Angioni, P. R. (08 de April de 2011). Novel aryloxy-polybenzimidazoles as proton conducting. (U. o. Dept. of Organic Chemistry, Ed.) *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Pages 7174-7182. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.016>
- Sadeghi, M., & Semsarzadeh, M. A. (2009). Moadel, H. Enhancement of the Gas Separation Properties of Polybenzimidazole (PBI) Membrane by Incorporation of Silica Nano Particles. *J. Memb. Sci. . Memb. Sci.* , 331, 21 –30. DOI: 10.1016/j.memsci.2008.12.073.
- Sannigrahi, A., Ghosh, S., Lalnuntluanga, J., & Jana, T. (2009). How the Monomer Concentration of Polymerization Influences Various Properties of

- Polybenzimidazole: A Case Study with Poly(4,40Diphenylether-5,50-Bibenzimidazole). *J. Appl. Polym. Sci.* , 111, 2194.
- Seonghan Yu, d. B. (14 de October de 2009). Synthesis and Properties of Functionalized Polybenzimidazoles for High-Temperature PEMFCs. (D. o. Biology, Ed.) *Macromolecules*, pp. 8640–8648. doi:DOI: 10.1021/ma9015664
- Seymour, R. B. (1912). Introducción a la química de los polímeros. En R. Benedict., *Introducción a la química de los polímeros*. (págs. 71- 89). Hattiesburg, Mississippi.: Reverte, S.A.
- Shuang Wang, G. Z. (05 de May de 2011). Novel epoxy-based cross-linked polybenzimidazole for high. (C. o. Alan G. MacDiarmid Institute, Ed.) *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, 8412-8416. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.147>
- Singh, R. P., Li, X., Dudeck, K. W., Benicewicz, B. C., & Berchtold, K. A. (2017). Polybenzimidazole Based Random Copolymers Containing Hexafluoroisopropylidene Functional Groups for Gas Separations at Elevated Temperatures. *Polymer* , 119, 134–141. DOI: 10.101.
- So, Y. H., & Heeschen, J. P. (1997). Mechanism of Polyphosphoric Acid and Phosphorus Pentoxide-Methanesulfonic Acid as Synthetic Reagents for Benzoxazole Formation. En Y. H. So, & J. P. Heeschen, *Mechanism of Polyphosphoric Acid and Phosphorus Pentoxide-Methanesulfonic Acid as Synthetic Reagents for Benzoxazole Formation*. (págs. 62, 3552-3556.). *J. Org Chem*.
- Sorell, T. (1999). purification techniques. En T. Sorell, *Organic chemistry* (págs. 256-259). California.
- Tai-Shung Chung, T. P. (2006). A Critical Review of Polybenzimidazoles (Historical Developmetn and Future R & D.). *Polymer Reviews*, No. 77974116, 37-41.
- UNAM. (2013). Manual de prácticas para el laboratorio de química orgánica I. En D. d. Norma Castillo Rangel, *purificación por cristalización por par de disolventes* (págs. 14-18). CDMX.

- Varma, I. K. (1977). Polybenzimidazoles: Thermally Stable Materials. . *J. Macromol. Sci. A.* , 4, 845–858.
- Vogel, H; Marvel. (1963). *C. S. J Polym Sci. A.*, 1,50, 511, 1531.
- Wan-Zhong Lang, Z.-L. X. (18 de November de 2007). Preparation and characterization of PVDF–PFSA blend hollow fiber UF membrane. (E. C. Laboratory for Ultrafine Materials of the Ministry of Education, Ed.) *Journal of Membrane Science, Volume* 288, (1–2,), pp. 123-131. doi:DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.009>
- Wrasidlo, W., & Levine, H. H. (August de 2008). Synthesis and characterization of thermally stable polymers (polybenzimidazoles). pp. 1861 - 1870. doi:10.1002/app.28252
- Wright-Patterson Air Force, b. (1965). Dayton . Ohio, <https://www.wpafb.af.mil/Welcome/Fact-Sheets/Display/Article/1146061/wright-patterson-air-force-base/>.
- Yeganeh Hamid, B. T. (20 de may de 2004). A novel direct method for preparation of aromatic polyimides via microwave-assisted polycondensation of aromatic dianhydrides and diisocyanates. *European polymer Journal*, 3,4. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.05.022
- Zewge, D., C-Y, C., Deer, C., P-G-, D., & Hughes, D. L. (2007). A mild and efficient synthesis of 4-Quinolones and Quinolone heterocycles. . En D. Zewge, C. C-Y, C. Deer, D. P-G-, & D. L. Hughes, *A mild and efficient synthesis of 4-Quinolones and Quinolone heterocycles. J. org. Chem* (pág. 72).

8.1. Fundamentos de las técnicas empleadas en este trabajo experimental

8.1.1. FTIR

Principio de la técnica:

La espectroscopia de absorción infrarroja (IR) es el método utilizado para determinar las estructuras de moléculas con características de absorción de la radiación infrarroja según su vibración molecular. La región IR va de 12,800 a 10 cm^{-1} y se puede dividir en la región de IR cercano (NIR) ($12,800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), IR medio ($4,000 - 400\text{ cm}^{-1}$) e IR lejano o FAR-IR ($50\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de ésta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, polímeros, geles, fibras, películas, gases o superficies son algunos ejemplos.

La espectroscopía FTIR es ampliamente utilizada en síntesis orgánica, ciencia de polímeros, ingeniería petroquímica, industria farmacéutica y análisis de alimentos y estimación de contaminantes atmosféricos provenientes de los procesos industriales.

No se requiere preparación de muestras en estado sólido por Reflectancia Total Atenuada (ATR). Las muestras líquidas preferentemente deben ser liofilizadas.

8.1.2. TGA

Principio de la técnica:

El Análisis Termogravimétrico (TGA), mide la masa (pérdida o ganancia) de una muestra cuando ésta se somete a un programa controlado de temperatura.

Por esta técnica pueden determinarse:

- Porcentaje de pérdida de peso por descomposición.
- Porcentaje de pérdida de peso por deshidratación.
- Porcentaje de pérdida de peso por pérdida de disolvente.
- Porcentaje de pérdida de peso por pérdida de plastificante.

También puede determinarse la estabilidad térmica u oxidativa, la descarboxilación, la pirólisis, el % de aditivos. Dentro de las áreas de aplicación se encuentran: la industria farmacéutica, de polímeros, de alimentos, la de cosméticos, la automotriz, la de construcción, de cerámicos, la de metalurgia, catalizadores, cristales líquidos, retardadores de fuego, entre otras. La técnica puede trabajar muestras tanto sólidas como líquidas.



Figura 36. Muestra del instrumental de TGA.

8.1.3. Técnica de viscosimetría (Viscosidad inherente / Viscosidad intrínseca)

Principio de la técnica:

Este Método de Ensayo está reportado en la metodología de ASTM D445, el cual es un procedimiento para la determinación de la viscosidad cinemática, dicha viscosidad, se define como la resistencia al flujo de un líquido bajo efecto de la gravedad.

Se usa con líquidos tanto transparentes como opacos, mediante la medición del tiempo en que un volumen líquido fluye bajo efecto de la gravedad a través de un viscosímetro capilar de vidrio calibrado. El rango de viscosidades cinemáticas comprendido en este Método de ensayo es de 0.2 a 300 000 mm²/s.

La viscosidad inherente (η_{inh}) es una propiedad de los fluidos líquidos y/o gaseosos, y se define como la relación del logaritmo natural de la viscosidad relativa y la concentración [C]. El método más sencillo para medir esta viscosidad es mediante un viscosímetro Ubbelohde, en donde se mide el tiempo que tarda en pasar un flujo de un volumen dado y concentración conocida a través de un capilar.

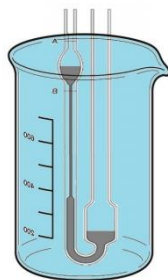


Figura 37. Muestra del instrumental de viscosimetría para obtener la viscosidad inherente.

Para la determinación de la η_{inh} de los polibenzimidazoles se prepararon disoluciones de la disolución polimérica de 0.5 g/dL en H₂SO₄ y DMSO, que se añadió al viscosímetro.

Para estas mediciones se necesita tener un control de temperatura constante en todo el viscosímetro para asegurar que el flujo del líquido no tiene fluctuación en toda la medición.

La relación entre la viscosidad y la concentración fue demostrada empíricamente por Huggins y Kramer. Las ecuaciones propuestas por estos investigadores son las siguientes: (Cecopieri Gómez & Palacios, 2001)

Ecuación de Huggins

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_k [\eta]^2 c$$

Ecuación de Kramer

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{red}}{c} = [\eta] - k_k [\eta]^2 c$$

La viscosidad inherente está relacionada con el índice de viscosidad límite (también denominado viscosidad intrínseca) que se define como el límite de la viscosidad inherente cuando su concentración tiende a cero.

$$[\eta] = LVN = \lim_{[C] \rightarrow 0} \left(\ln \frac{\eta_r}{[C]} \right)$$

Una vez conocida la viscosidad intrínseca del sistema polímero-disolvente, puede determinarse el peso molecular promedio viscoso del polímero mediante la ecuación de Mark- Houwink – Sakurada:

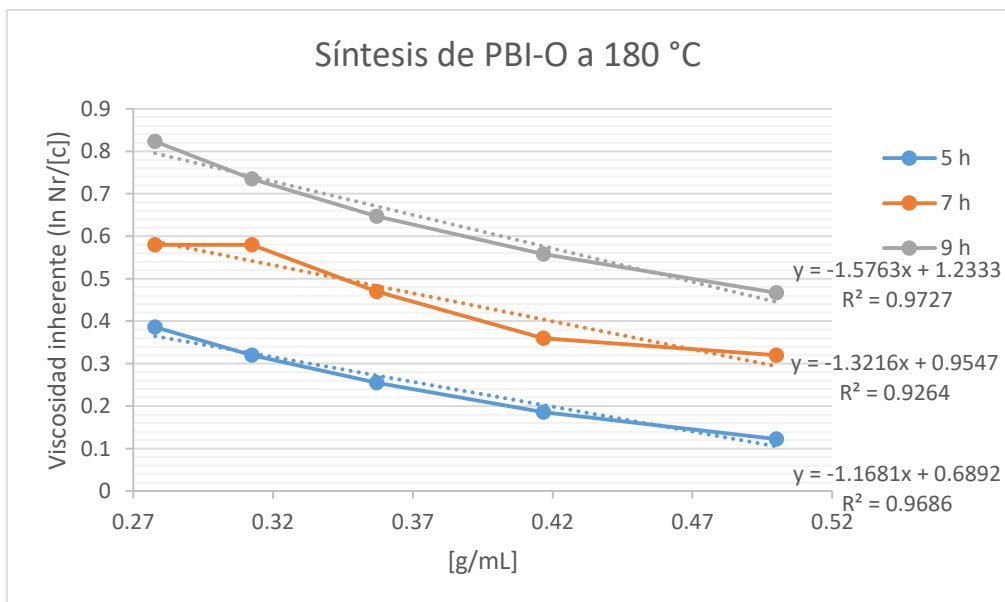
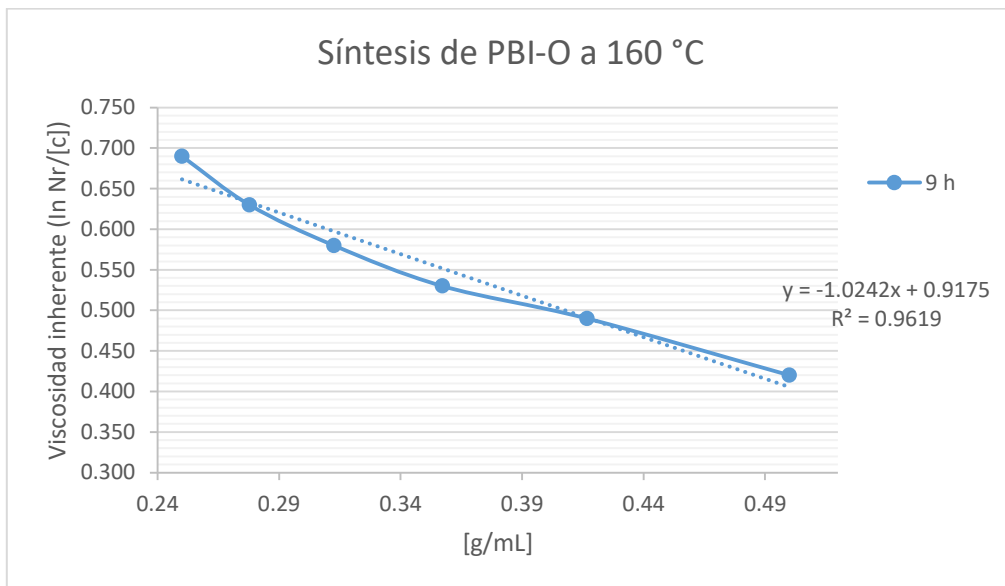
$$[\eta] = K \bar{M}^a$$

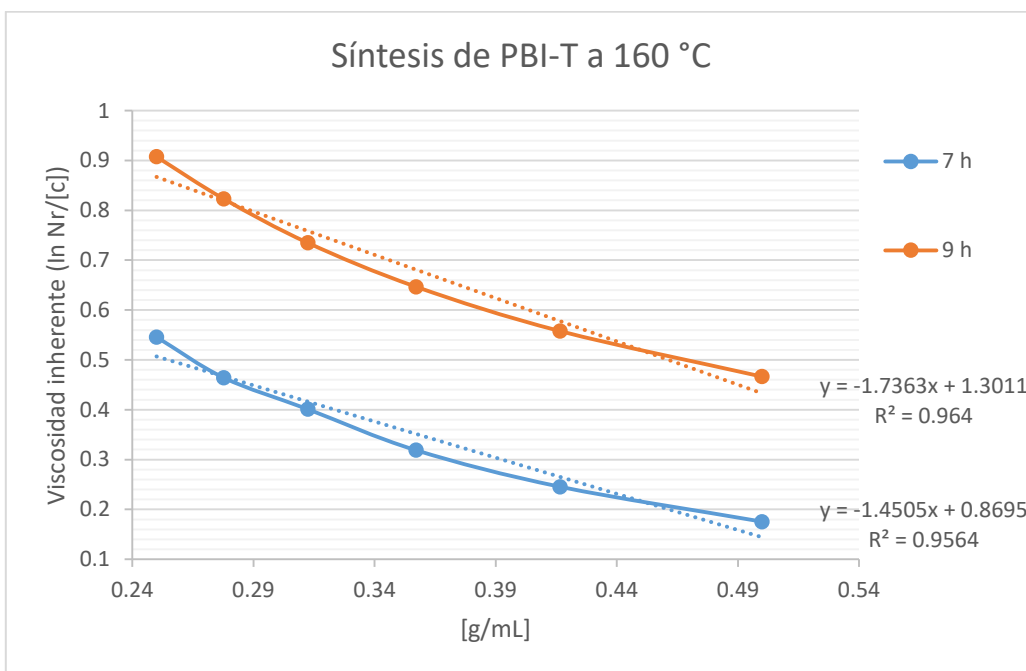
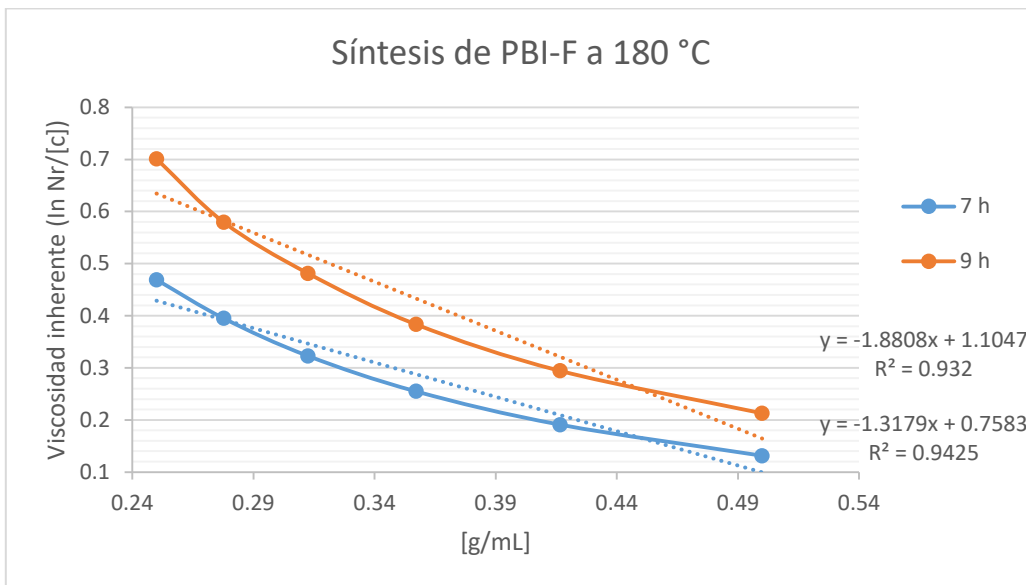
Donde:

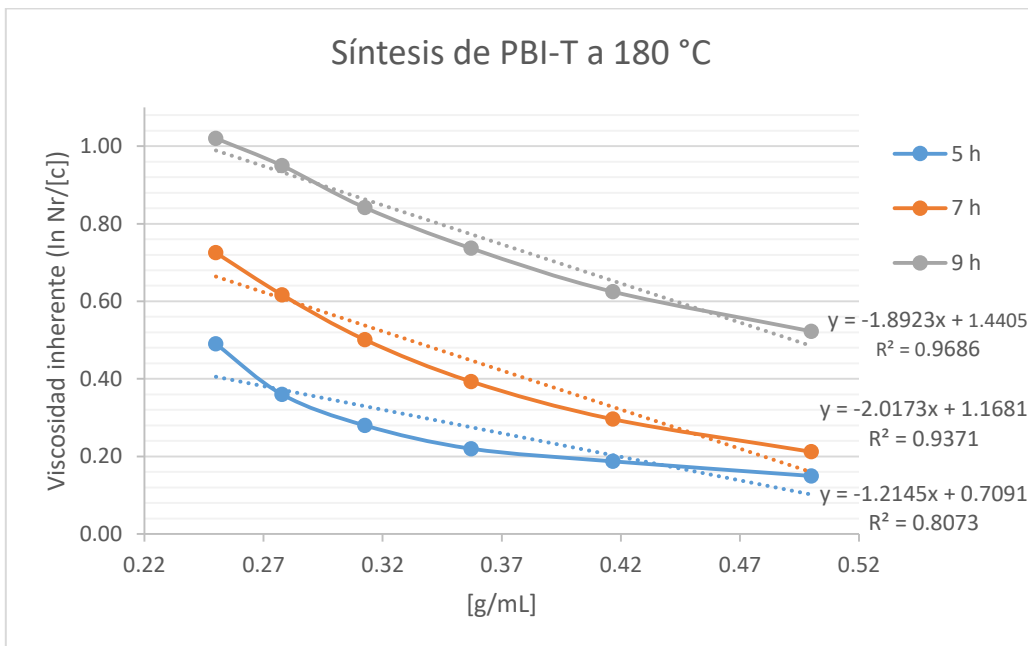
K	Constante de Mark Houwink (dependiente del disolvente)
\bar{M}	Peso molecular promedio del polímero
a	Constante de Mark Houwink (dependiente de la temperatura)

8.2. Gráficos de viscosidad inherente vs concentración de disolución polimérica

Se anexan los gráficos de viscosidad inherente vs concentración [g/mL] obtenidos en cada una de las disoluciones poliméricas preparadas 0.05g/10.0 mL de DMSO; separando las muestras por temperatura y tiempo de reacción en cada corrida experimental.



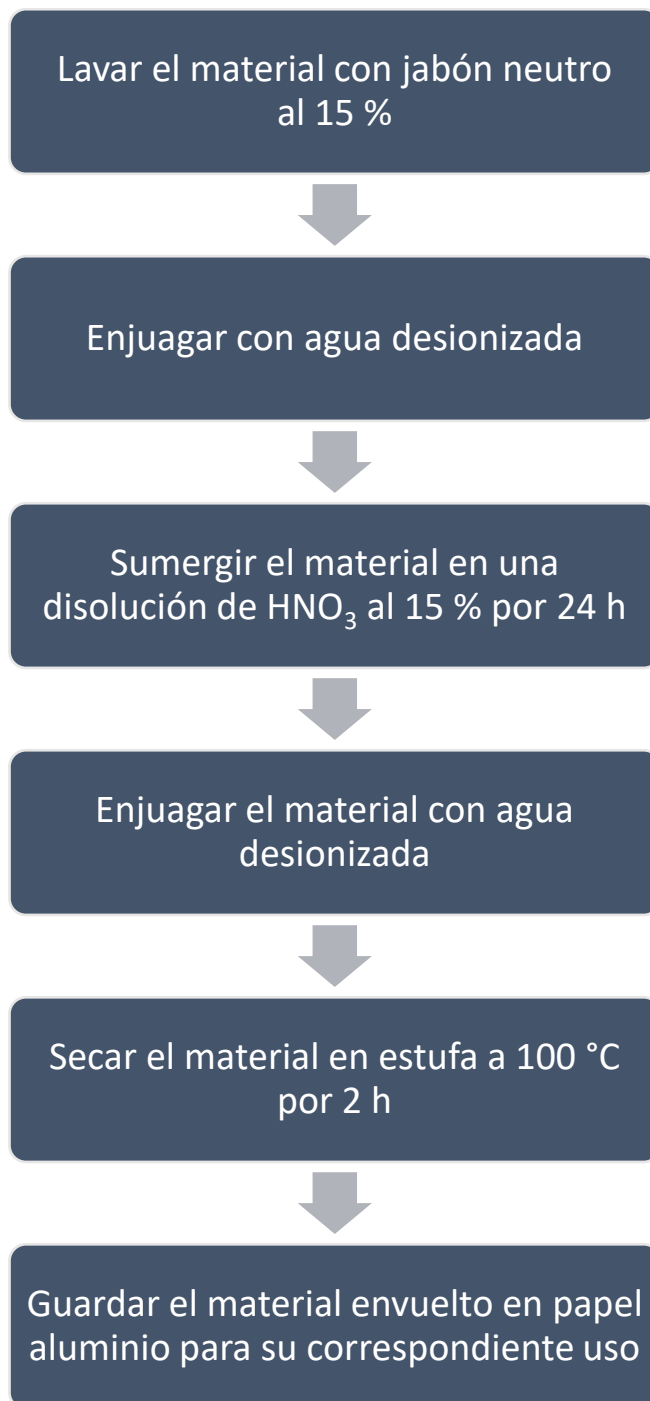




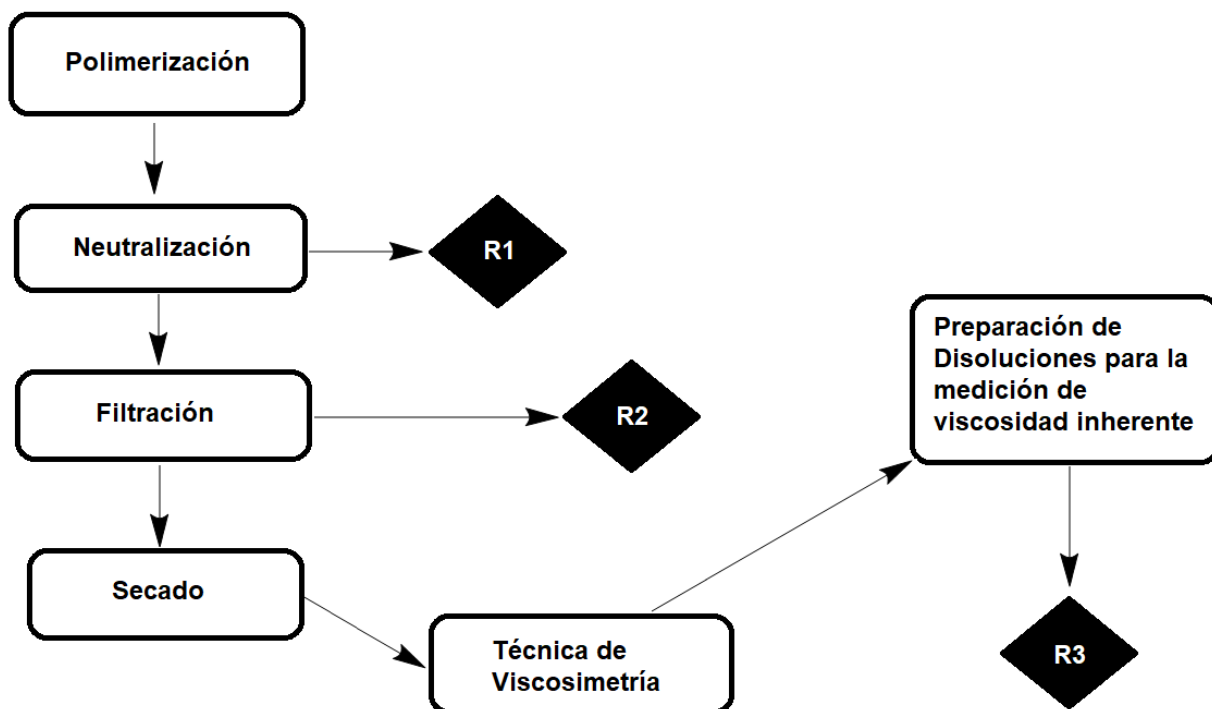
8.3. Recomendaciones

8.3.1. Lavado de Material

Para llevar a cabo la síntesis de polibencimidazoles, se recomienda realizar estos pasos para asegurar una limpieza del material y obtener un trabajo más reproducible.



8.3.2. Tratamiento de Residuos



Residuo	Tratamiento
R ₁ y R ₂	Se desechan en un frasco ámbar de vidrio y se desecha con los residuos orgánicos enviados a la Unidad de Gestión Ambiental (UGA) de la de la Facultad de Química.
R ₃	Se coloca en un frasco de vidrio (debidamente etiquetado) La disolución de polibencimidazoles indicando que disolvente se utilizó. Se entregan a la Unidad de Gestión Ambiental (UGA) de la Facultad de Química.