

**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS
POLIELECTROLITOS FLUORADOS A PARTIR DEL ÁCIDO OLEICO**

TESIS

PRESENTA

CARLOS DANIEL CORONA GARCÍA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

ASESOR

DR. SALOMÓN RAMIRO VÁSQUEZ GARCÍA

CO-ASESOR

DR. JOEL VARGAS ORTEGA

MORELIA MICHOACAN, FEBRERO DEL 2017

Dedicatoria

Este trabajo es dedicado a mis padres por su apoyo incondicional, su paciencia, su comprensión y amor, a quienes admiro y respeto mucho.

Agradecimientos

A Dios porque siempre otorga oportunidades en el momento correcto y los desafíos que nos daes porque somos capaces de superarlos satisfactoriamente.

A mis padres Ma. Dolores y Mateo porque siempre me han dedicado tiempo, cariño y esfuerzo, me han acompañado en los momentos importantes, ya que sin su ayuda este trabajo y mi formación profesional no habría sido posible. Son mi ejemplo a seguir.

A mis hermanos José y Juan que me han acompañado durante todos mis estudios y hemos compartido muy buenos momentos juntos.

A mi novia Karen porque me ha acompañado durante todo el proceso, me apoyó y apoya incondicionalmente, aun en los peores momentos y siempre encuentra una forma de hacerme sentir bien.

A la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por permitirme realizar mi formación profesional en sus instalaciones, con la cual estoy infinitamente agradecido.

A Todos los profesores que me impartieron clase, porque de todos ellos aprendí algo.

A la M.C. María del Rosario Gallardo Reyes por su apoyo durante la carrera.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial al Instituto de Investigaciones en Materiales campus Morelia por la oportunidad de realizar mi tesis en sus instalaciones.

De manera muy especial al Dr. Joel Vargas Ortega por darme la oportunidad de desarrollarme bajo su dirección en este trabajo de Investigación, así como de sus consejos y aclaraciones técnicas que me proporcionó.

Agradecimientos

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IA102115 Desarrollo de Nuevos Polielectrolitos Sustentables para Celdas de Combustible Tipo PEM. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

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

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

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

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

Contenido

Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
Índice de abreviaturas	VI
Índice de Figuras	VIII
Índice de Tablas	IX
Lista de compuestos sintetizados	X
Resumen	XI
Justificación	XIII
Objetivo general	XIV
Objetivos específicos	XIV
Hipótesis	XV
1.-Generalidades	- 1 -
1.3.- Metátesis	-2-
1.2-Autometátesis del ácido oleico	- 3 -
1.3-Polímero	- 5 -
1.4-Polimerización por condensación	- 5 -
1.5-Copolimerización	- 6 -
1.6-Poliamidas	- 6 -
1.7-Celdas PEM	- 9 -
1.8-Clasificación de las celdas de combustible	- 10 -
2.-Parte experimental	- 15 -
2.1-Reactivos	- 15 -
2.2-Obtención del monómero ácido 1,18-octadec-9-enedioico (DIC)	- 18 -
2.3-Reacción de Policondensación	- 19 -
2.4-Síntesis de las copoliamidassulfonadas	- 19 -
2.4.1-Síntesis de la copoliamidaDIC/DABS	- 20 -
2.4.2-Síntesis de la copoliamidaDIC/HFDA	- 20 -

2.4.3-Síntesis de la copoliamidaDIC/DABS/HFDA.....	- 21 -
2.5-Preparación de las películas poliméricas.....	- 22 -
2.6-Absorción de Agua (W_U).....	- 23 -
2.7-Capacidad de Intercambio Iónico (IEC).....	- 24 -
2.7.1-Determinación teórica del IEC.....	- 25 -
2.8-Fracción de volumen libre (FFV).....	- 25 -
2.9-Conductividad protónica (σ).....	- 26 -
2.10-Técnicas de caracterización.....	- 27 -
3.-Resultados y discusiones.....	- 29 -
4.-Conclusiones.....	- 48 -
5.-Recomendaciones.....	- 50 -
Bibliografía.....	- 51 -
Anexos.....	- 53 -
Anexo 1.....	- 53 -

Índice de abreviaturas

σ :	conductividad protónica.
$^{\circ}\text{C}$:	grado Celsius.
^{13}C -RMN:	espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono.
^{19}F -RMN:	espectroscopía de resonancia magnética nuclear de flúor.
^1H -RMN:	espectroscopía de resonancia magnética nuclear de hidrógeno.
AFC:	celda de combustible Alcalina.
cm:	centímetro.
DABS:	ácido 2,5-diaminobencensulfónico.
DIC:	ácido 1,18-octadec-9-enedioico.
DMF:	N,N-dimetilformamida.
DMFC:	celda de combustible de metanol directo.
DMF-d7:	dimetilformamidadeuterada.
DRX:	difracción de rayos X.
FFV:	fracción de volumen libre.
FT-IR:	espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.
g:	gramo.
h:	hora
HFDA:	4,4'-(hexafluoroisopropiliden) bis(<i>p</i> -fenilenoxi)dianilina.
IEC:	capacidad de intercambio iónico.
M:	concentración molar.
MCFC:	celda de combustible de carbonato fundido.
MEA:	ensamble electrodo membrana.
mL:	mililitro.
mmol:	milimol.
N:	concentración normal.
NMP:	1-metil-2-pirrolidona.
PA:	poliamida.
PAFC:	celda de combustible de ácido fosfórico.

PEM:	membranas de intercambio protónico
S:	siemens
SD:	grado de sulfonación.
SOFC:	celda de combustible de óxido sólido.
T_d :	temperatura de descomposición de los polímeros.
TFF:	trifenilfosfito.
T_g :	temperatura de transición vítrea de los polímeros.
TGA:	análisis termogravimétrico.
TMA:	análisis termomecánico.
TMS:	tetrametilsilano.
W_{dry} :	peso de la membrana en estado seco.
W_u :	absorción de agua.
W_{wet} :	peso de la membrana en estado húmedo.

Índice de Figuras

Figura 1. Principales tipos de reacción de metátesis de olefinas.....	- 2 -
Figura 2. Tipos de reacción de autometátesis.....	- 2 -
Figura 3. Estructura química del catalizador de Grubbs de 2 ^a generación.....	- 3 -
Figura 4. Autometátesis del ácido oleico.....	- 4 -
Figura 5. Producción de Nylon (6,6).....	- 5 -
Figura 6. Copolímero por condensación HFA-co-DABS/ISO. ^[14]	- 6 -
Figura 7. Estructura química del rayon.....	- 7 -
Figura 8. Vía de síntesis del nylon (6,6).....	- 8 -
Figura 9. Estructura química del Kevlar.....	- 8 -
Figura 10. Estructura química del Nomex.....	- 9 -
Figura 11. Estructura química del Nafion.....	- 12 -
Figura 12. Transporte de protones en una membrana ácida. ^[25]	- 13 -
Figura 13. Estructura química de membranas perfluorosulfonadas. ^[27]	- 14 -
Figura 14. Síntesis del ácido 1,18-octadec-9-enedioico.....	- 18 -
Figura 15. Síntesis de poliamidas sulfonadas vía policondensación.....	- 19 -
Figura 16. Procedimiento de síntesis vía policondensación.....	- 21 -
Figura 17. Procedimiento de obtención de las membranas poliméricas.....	- 22 -
Figura 18. Determinación de la Absorción de Agua (W_U).....	- 23 -
Figura 19. Determinación experimental de la Capacidad de Intercambio Iónico.....	- 24 -
Figura 20. Espectro de FT-IR de DIC	- 29 -
Figura 21. Espectro de ¹ H-RMN del monómero DIC	- 30 -
Figura 22. Espectro de ¹³ C-RMN del monómero DIC	- 30 -
Figura 23. Polímero virgen DIC/HFDA , DIC/DABS/HFDA y DIC/DABS , de izquierda a derecha.....	- 31 -
Figura 24. Espectro de ¹ H-RMN del polímero DIC/DABS	- 32 -
Figura 25. Espectro de ¹ H-RMN del polímero DIC/DABS/HFDA	- 33 -
Figura 26. Espectro de ¹ H-RMN del polímero DIC/HFDA	- 34 -
Figura 27. Espectro de ¹³ C-RMN del polímero DIC/DABS	- 35 -
Figura 28. Espectro de ¹³ C-RMN del polímero DIC/HFDA	- 35 -
Figura 29. Espectro de ¹⁹ F-RMN del polímero DIC/DABS/HFDA	- 36 -
Figura 30. Espectro de ¹⁹ F-RMN del polímero DIC/HFDA	- 37 -
Figura 31. Espectro de FT-IR de DIC/DABS	- 38 -
Figura 32. Membrana DIC/HFDA , DIC/DABS/HFDA , DIC/DABS , de izquierda a derecha, respectivamente.....	- 38 -
Figura 33. TGA del polímero DIC/DABS	- 39 -
Figura 34. TGA del polímero DIC/DABS/HFDA	- 40 -

Figura 35. TGA del polímero DIC/HFDA	- 40 -
Figura 36. TMA del polímero DIC/DABS	- 41 -
Figura 37. TMA del polímero DIC/DABS/HFDA	- 42 -
Figura 38. TMA del polímero DIC/HFDA	- 42 -
Figura 39. Patrón de difracción de Rayos X del polímero DIC/DABS	- 43 -
Figura 40. Patrón de difracción de Rayos X del polímero DIC/DABS/HFDA	- 44 -
Figura 41. Patrón de difracción de Rayos X del polímero DIC/HFDA	- 44 -
Figura 42. Gráfica de conductividad por dieléctricas del nuevo polímero DIC/DABS/HFDA	- 46 -
Figura 43. Gráfica de conductividad por dieléctricas del nuevo polímero DIC/DABS	- 46 -

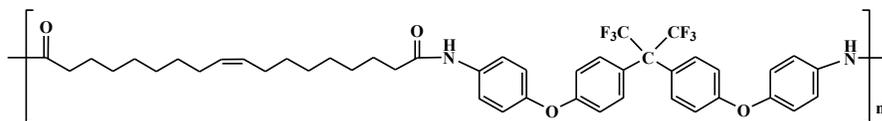
Índice de Tablas

Tabla 1. Contenido de ácidos grasos respecto a su fuente vegetal.	- 1 -
Tabla 2. Tipos de celdas y sus características.	- 11 -
Tabla 3. Relaciones molares (%) para la síntesis de los polímeros.	- 22 -
Tabla 4. Propiedades físicas de los nuevos polímeros obtenidos.	- 45 -
Tabla 5. Propiedades iónicas de los nuevos polímeros.	- 47 -

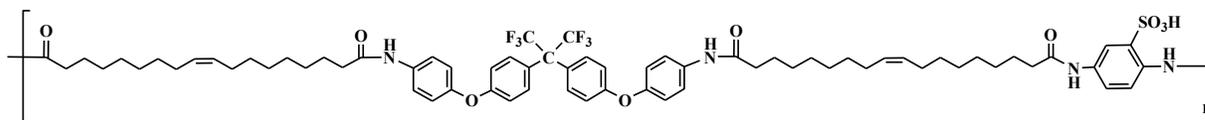
Lista de compuestos sintetizados



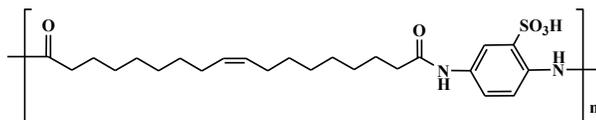
Ácido 1,18-octadec-9-enedioico



DIC/HFDA



DIC/DABS/HFDA



DIC/DABS

Resumen

En el presente trabajo se reporta la reacción de autometátesis del ácido oleico utilizando el catalizador de Grubbs de 2^a generación con base en rutenio para producir el monómero difuncionalizado ácido 1,18-octadec-9-enedioico (**DIC**) el cual es posteriormente polimerizado vía policondensación a alta temperatura con la diamina 4,4'-(hexafluoroisopropilideno) bis(*p*-fenilenoxi)dianilina (**HFDA**) y el ácido 2,5-diaminobencensulfónico (**DABS**), respectivamente. En todas las polimerizaciones fue utilizado trifenilfosfito (TFF) como catalizador, cloruro de calcio y 1-metil-2-pirrolidona (NMP) además de piridina como disolventes. El grado de sulfonación de las poliamidas fue ajustado controlando el radio molar de la diaminasulfonada **DABS**.

A partir de las poliamidas sintetizadas fueron preparadas películas densas por el método de disolución-evaporación (casting) utilizando dimetilformamida (DMF) como disolvente. Las estructuras químicas de los nuevos materiales fueron confirmadas por las técnicas de FT-IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN y ¹⁹F-RMN las cuales evidenciaron la presencia de grupos amidas y grupos sulfónicos en las concentraciones propuestas. Los valores de absorción de agua (W_u) a temperatura ambiente para los polímeros **DIC/HFDA**, **DIC/DABS** y **DIC/DABS/HFDA** fueron 1.98 %, 17.00% y 3.48 %, respectivamente. La capacidad de intercambio iónico (IEC), determinada por titulación química, para las membranas sulfonadas **DIC/DABS** y **DIC/DABS/HFDA** fue de 1.86 mmol/g y 0.67 mmol/g, respectivamente. La conductividad protónica para el nuevo polímero **DIC/DABS** fue de 2.2×10^{-6} S/cm a 30 °C y 1.4×10^{-6} S/cm a 25 °C. Asimismo, los polímeros sintetizados fueron caracterizados mediante análisis termomecánico (TMA), análisis termogravimétrico (TGA) y difracción de rayos x (DRX), entre otros.

PEM, ácido oleico, policondensación, metátesis, polímero.

Abstract

This work reports on the self-metathesis reaction of oleic acid using the 2nd generation Grubbs catalyst based on ruthenium to produce the monomer 1,18-octadec-9-enedioic acid (**DIC**) which is subsequently polymerized via polycondensation at high temperature with the diamine 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)bis(p-phenyleneoxy)dianiline (**HFDA**) and 2,5-diaminobenzenesulfonic acid (**DABS**), respectively. Triphenylphosphite (TPP) was used in all polymerizations as catalyst, calcium chloride and 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) in addition to pyridine were used as solvents. The degree of sulfonation in the polyamides was adjusted by controlling the molar ratio of the diamine sulfonated **DABS**.

Membranes were prepared from the synthesized polyamides by the casting method using dimethylformamide (DMF) as the solvent. The chemical structures of the new materials were confirmed by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and ¹⁹F-NMR which showed the presence of amide and sulfonic groups in the proposed concentrations. The water absorption values (Wu) at room temperature for the **DIC/HFDA**, **DIC/DABS** and **DIC/DABS/HFDA** polymers were 1.98 %, 17.00 % and 3.48 %, respectively. The ion exchange capacity (IEC), determined by chemical titration, for the sulfonated membranes **DIC/DABS** and **DIC/DABS/HFDA** was 1.86 mmol/g and 0.67 mmol/g, respectively. The proton conductivity for the new **DIC/DABS** polymer was 2.2×10^{-6} S/cm at 30 °C and 1.4×10^{-6} S/cm at 25 °C. Also, the polymers synthesized were characterized by thermomechanical analysis (TMA), thermogravimetric analysis (TGA) and x-ray diffraction (XRD), among others.

Justificación

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

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

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nuevos polielectrolitos fluorados a partir del ácido oleico.

Objetivos específicos

- Obtener el monómero ácido 1,18-octadec-9-enedioico (**DIC**) a partir de la reacción de autometátesis del ácido oleico.
- Sintetizar copoliamidas aromáticas fluoradas y sulfonadas mediante el método de policondensación directa en solución, empleando el 4,4'-(hexafluoroisopropiliden) bis(*p*-fenilenoxi)dianilina(**HFDA**), el ácido 1,18-octadec-9-enedioico (**DIC**), y variando de manera sistemática las concentraciones del ácido 2,5-diaminobencensulfónico(**DABS**).
- Preparar membranas poliméricas a partir de disoluciones de los polímeros en *N,N*-dimetilformamida (DMF) mediante el método de disolución-evaporación.
- Caracterizar los nuevos polímeros sintetizados mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C , ^{19}F -RMN), análisis termogravimétrico (TGA), análisis termomecánico (TMA) y rayos X, entre otros.
- Determinar la capacidad de intercambio iónico (IEC), la absorción de agua (W_U) y la conductividad protónica (σ) de las membranas obtenidas.

Hipótesis

Se espera que la autometátesis del ácido oleico genere un ácido dicarboxílico de cadena larga que participe eficazmente en las reacciones de policondensación con aminas aromáticas sulfonadas y fluoradas. Se espera que la introducción de grupos fluorados en las copoliamidas en conjunto con la cadena alifática derivada del ácido oleico genere regiones hidrofóbicas que a su vez conlleve a la formación de microfases generando microhuecos para una mayor absorción de agua.

Se espera que la introducción de grupos sulfónicos en las cadenas de las copoliamidas induzca en estos materiales propiedades de conducción iónica y que un aumento en la concentración de los grupos funcionales sulfónicos resulten una mejora de las propiedades de intercambio protónico. Asimismo, la presencia de grupos sulfónicos en las cadenas poliméricas incrementará la hidrofiliidad del material favoreciendo el transporte de protones, un hecho que sería indicado en el incremento de la absorción de agua y la capacidad de intercambio iónico.

1.-Generalidades

El desarrollo sustentable se define como el desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones venideras para satisfacer sus propias necesidades. Dentro de la química verde aún existen un sin fin de posibilidades en el futuro para la innovación y los productos amigables con el medio ambiente.

El uso de polímeros es cada vez más común para diversas aplicaciones en la actualidad y tiene un papel muy importante dentro de la química verde. En particular, en el área de polímeros existe una gran oportunidad de utilizar recursos renovables para satisfacer las necesidades actuales sin crear efectos adversos en la salud o el medio ambiente, además estos recursos ofrecen productos potencialmente menos tóxicos, ya que pueden ser biodegradables e incluso a veces biocompatibles, además de evitar desperdicios, contaminación, alto consumo de energía, entre otras.

Los aceites vegetales son ideales como recursos renovables, ya que pueden ser considerados como productos químicos con pureza técnica y pueden ser utilizados sin tratamientos previos (purificación). En la **Tabla 1** se puede observar el porcentaje de contenido de los ácidos grasos respecto a la fuente vegetal.^[1]

Tabla 1. Contenido de ácidos grasos respecto a su fuente vegetal.

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

1.1-Metátesis

La palabra metátesis es derivada del griego meta (cambio) y tithemi (lugar). En química de olefinas describe el intercambio de átomos de carbono entre un par de dobles enlaces.

Las reacciones de metátesis de olefinas se dividen en tres grupos principales en los que la química global está representada por la **Figura 1**.^[2]

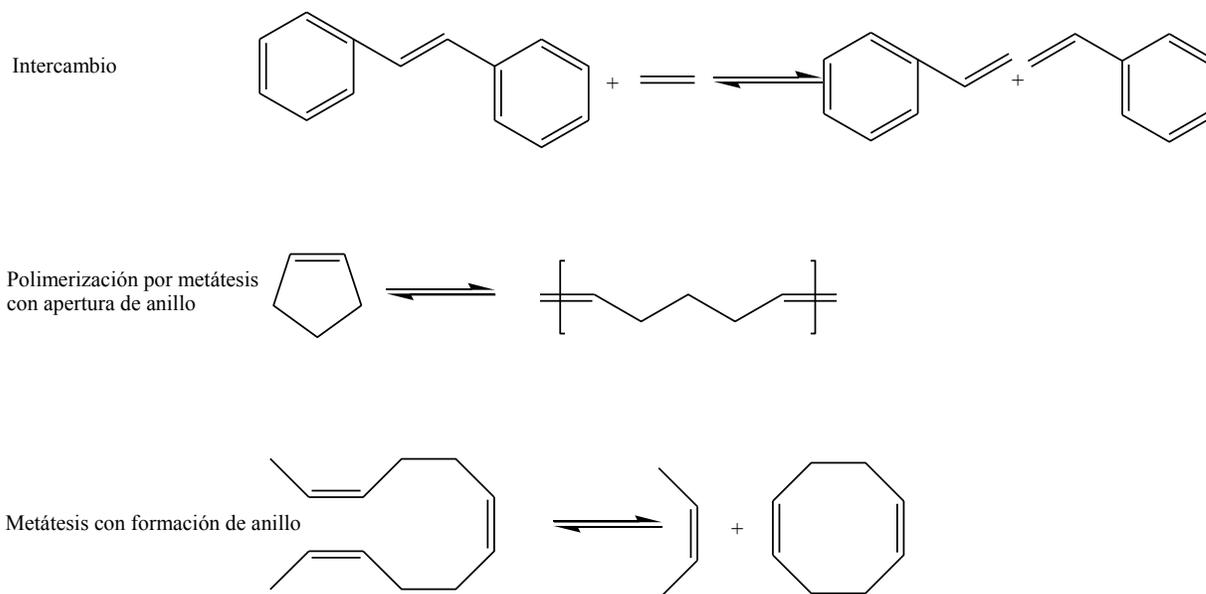


Figura 1. Principales tipos de reacción de metátesis de olefinas.

Una reacción de auto-metátesis puede ser productiva o no productiva (también llamada degenerada, **Figura 2**).

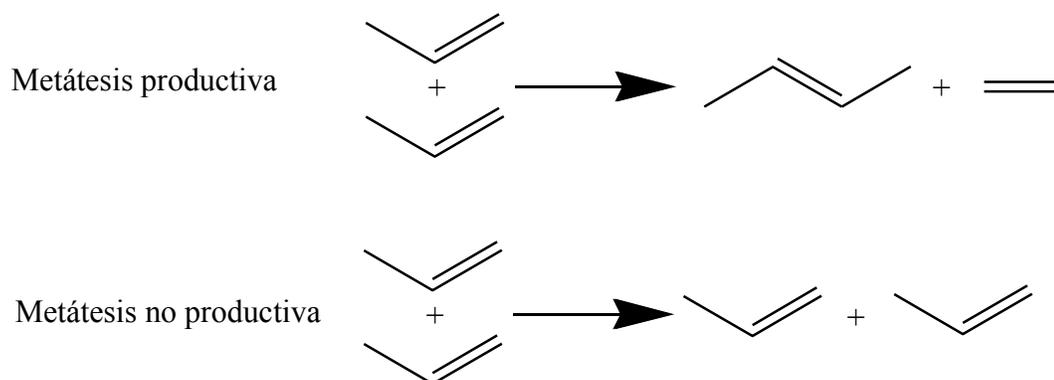


Figura 2. Tipos de reacción de autometátesis.

Las reacciones son generalmente reversibles y con el catalizador adecuado se puede obtener el equilibrio en cuestión de segundos.

El avance más importante en los últimos años ha sido la preparación de numerosos complejos metálicos de carbeno bien definidos que pueden actuar directamente como iniciadores de todo tipo de reacción de metátesis de olefinas. Estos catalizadores de "segunda generación" permiten un control mucho más estrecho del peso molecular y son más tolerantes a los grupos funcionales (**Figura 3**).

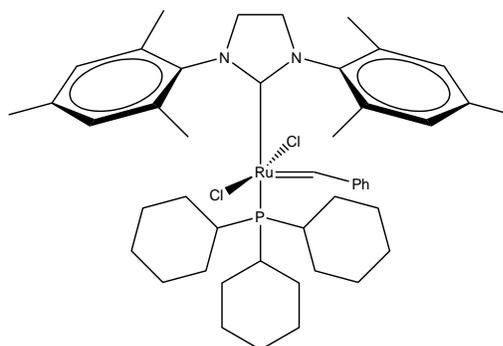


Figura 3. Estructura química del catalizador de Grubbs de 2^a generación.

Los catalizadores para la metátesis de olefinas contienen un compuesto de metal de transición. Los sistemas más utilizados se basan en los cloruros, óxidos u otros compuestos fácilmente accesibles de Mo, Ru, W ó Re. Se usan a veces compuestos de Os ó Ir y ocasionalmente compuestos de Ti, V, Cr, Co, Nb, Rh ó Ta.^[3]

1.2-Autometátesis del ácido oleico

En la naturaleza existen más de un centenar de ácidos grasos mono insaturados, sin embargo la mayoría son componentes poco comunes. El ácido oleico es el ácido graso monoinsaturado más común y está presente en fuentes tanto de origen animal como vegetal. En las fuentes de origen vegetal es fácil encontrarlo en aceites vegetales como el de oliva, girasol, cártamo, aguacate. El aceite de girasol puede llegar a tener un contenido de ácido oleico de hasta el 93%.

La fórmula química molecular del ácido oleico es $C_{18}H_{34}O_2$. Su nombre en IUPAC es ácido cis-9-octadecenoico.

Los ácidos dicarboxílicos son intermediarios importantes para la síntesis de polímeros, la autometátesis de ácidos grasos tiene el potencial de ser una vía de síntesis de estos ácidos dicarboxílicos (**Figura 4**). Estudios previos han descubierto que el catalizador de Grubbs de segunda generación puede catalizar eficazmente la autometátesis para producir dos productos importantes ácidos dicarboxílicosmonoinsaturados e hidrocarburos^[4]. Se sabe que la longitud de cadena del ácido dicarboxílico en los polímeros influye no solo en las propiedades del polímero sino también en las tasas de degradación del polímero^[5]. La producción de ácidos dicarboxílicos alifáticos de longitud de cadena mayores a diez comenzó en los años setenta.^[6]

En los años ochenta, varios grupos de investigación informaron que los microorganismos podían transformar alcanos y ácidos grasos en ácidos dicarboxílicos^[7]. Aunque se han utilizado procesos de fermentación microbiana para la producción comercial de ácidos dicarboxílicos de cadena larga aún existen preocupaciones medioambientales con estos procesos^[8].

En la década de los noventa, Grubbs demostró que los catalizadores basados en rutenio son eficaces para catalizar la metátesis de olefinas. Además, estos catalizadores, a diferencia de los catalizadores de tungsteno y renio, con frecuencia toleran alquenos funcionalmente sustituidos.^[9]

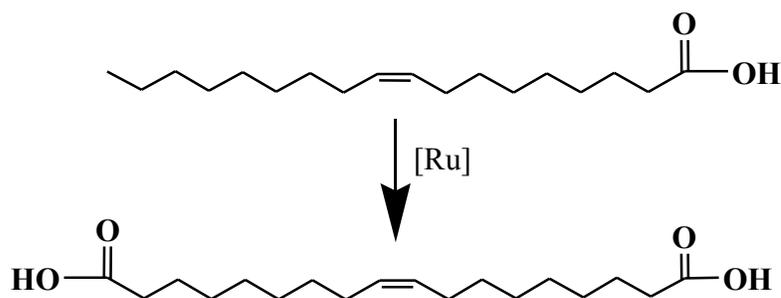


Figura 4.Autometátesis del ácido oleico.

1.3-Polímero

Un polímero es una molécula que se distingue por tener una masa molecular elevada y que está formada por muchas unidades más pequeñas (monómeros) que se van repitiendo, enlazándose químicamente unas a otras. Las propiedades físicas de los polímeros son distintas a las de las moléculas pequeñas comunes y para su estudio se necesitan técnicas especiales. Aunque existen materiales poliméricos naturales comercialmente importantes, por ejemplo: hule, madera y algodón, los polímeros de mayor importancia comercial son sintéticos.

1.4-Polimerización por condensación

En este proceso, la unión química de dos moléculas solo se consigue mediante la formación de una molécula secundaria (usualmente pequeña) con átomos de las dos moléculas para crear la unión (de las moléculas), con lo cual la polimerización puede continuar (**Figura 5**). En estas reacciones, el producto secundario residual se extrae inmediatamente del polímero, porque puede inhibir la polimerización subsecuente o permanecer como impureza indeseable en los productos terminados.^[10-11]

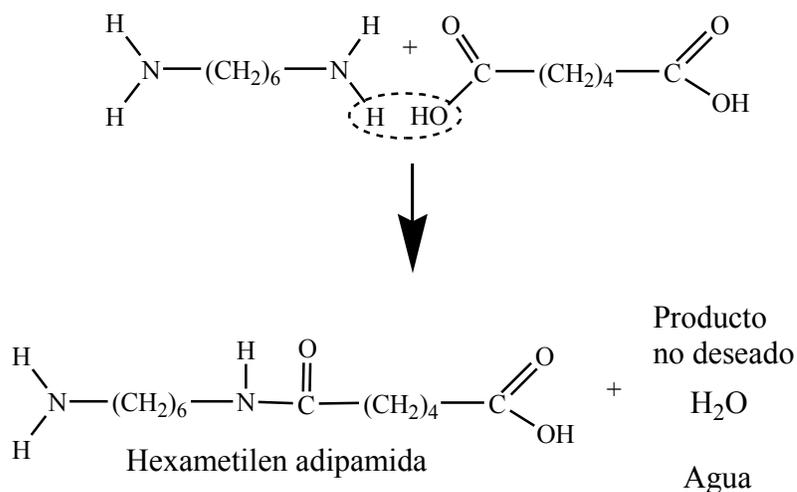


Figura 5. Producción de Nylon (6,6).

1.5-Copolimerización

Es posible modificar la composición química y, por ende, la forma, estructura y propiedades de un polímero mezclando diferentes tipos de grupos estructurales o unidades repetitivas fundamentales dentro de la cadena de un polímero. Esto se consigue mediante un procedimiento llamado copolimerización (**Figura 6**).^[12-13]

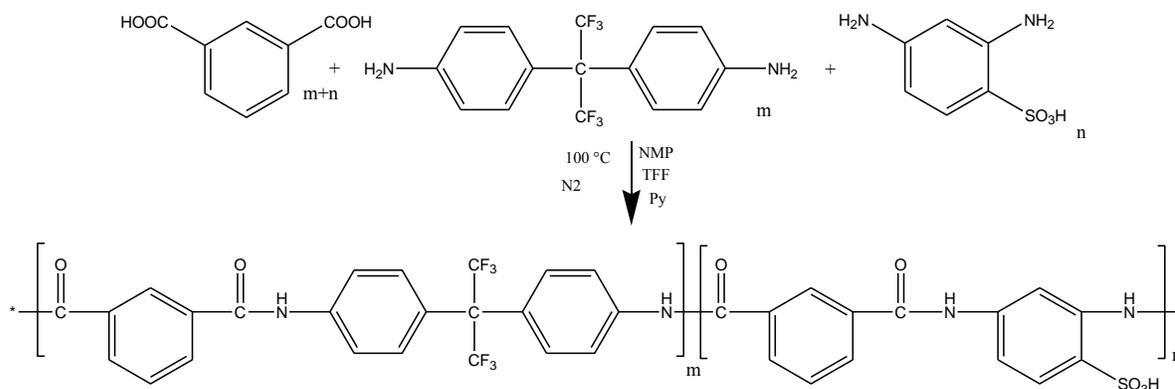


Figura 6. Copolímero por condensación HFA-co-DABS/ISO.^[14]

1.6-Poliamidas

Todas las fibras, naturales o sintéticas, pertenecen a alguna clase de polímero. El algodón por ejemplo, es celulosa, y ésta es un polímero natural de la glucosa. La seda y la lana son polímeros naturales de aminoácidos. Una de las metas antiguas de inventores e inversionistas era producir fibras a partir de otros polímeros naturales. Sus primeros esfuerzos consistieron en modificar químicamente las fibras cortas de celulosa obtenidas de la madera, para después procesarlas formando fibras más largas, parecidas a las del algodón y la seda. Estos esfuerzos tuvieron éxito, y las fibras resultantes de celulosa modificada, llamadas de forma general rayon (**Figura 7**), se han producido usando diversas técnicas desde finales del siglo XIX.^[15]

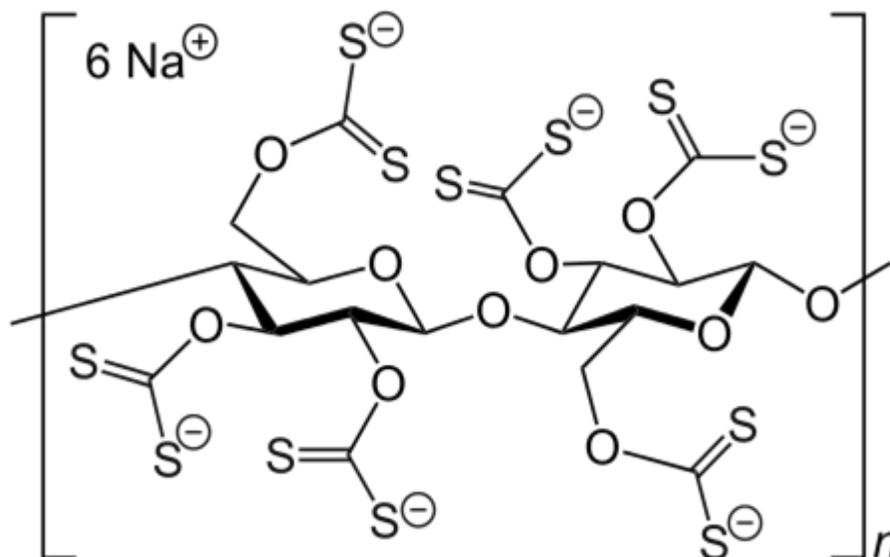


Figura 7. Estructura química del rayon.

Un segundo método consistió en una síntesis química directa de polímeros, uniendo moléculas pequeñas seleccionadas de forma adecuada, para formar una cadena larga. En 1938, E. I. DuPont de Nemours and Company, anunciaron el desarrollo del nylon, la primera fibra polimérica sintética.^[16]

El líder en las actividades en DuPont fue Wallace H. Carothers, quien pensó que podía reproducir las propiedades de la seda construyendo una cadena polimérica unida por enlaces de amida, como la seda. Los enlaces amida necesarios se formaron calentando un ácido dicarboxílico con una diamina. El ácido dicarboxílico y la diamina reaccionaron formando una sal que, cuando se calienta, produce una poliamida llamada nylon 66 (**Figura 8**). Los enlaces de amida se forman por una reacción de condensación.

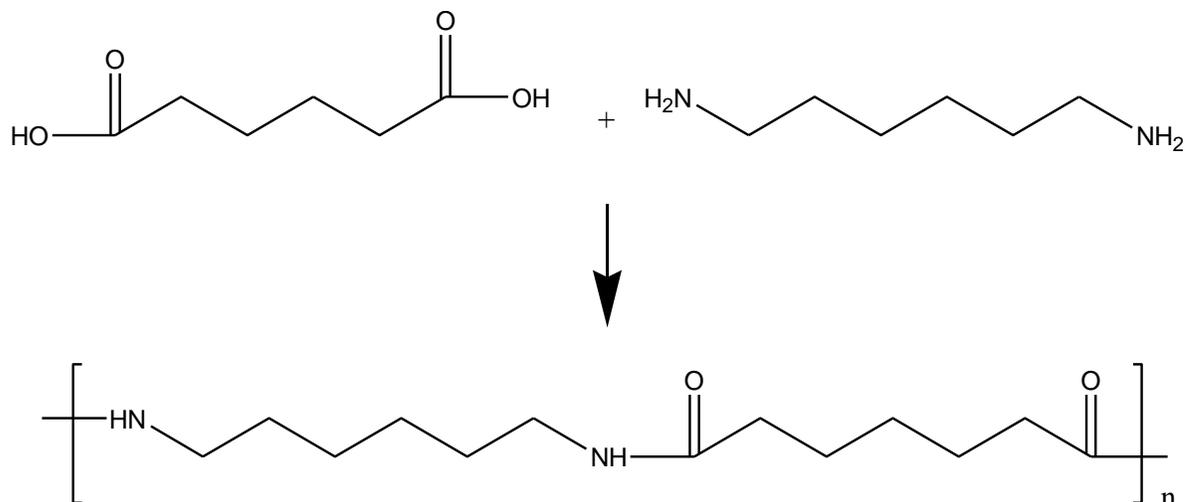


Figura 8. Vía de síntesis del nylon (6,6).

El nylon 66 tuvo un éxito inmediato, e impulsó el desarrollo de una gran cantidad de poliamidas relacionadas.

Una clase algo distinta de poliamidas es la de las aramidas, o poliamidas aromáticas. Al igual que el nylon, las aramidas se preparan a partir de un ácido dicarboxílico y una diamina, pero los grupos funcionales están anclados en anillos de benceno. Un ejemplo de aramida es el Kevlar (**Figura 9**). Las fibras de Kevlar son muy resistentes, por lo que es una opción frecuente en aplicaciones donde es importante la relación entre la resistencia y el peso.

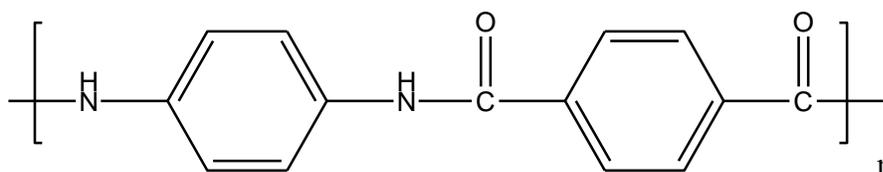


Figura 9. Estructura química del Kevlar.

Nomex es otra fibra de aramida y difiere del Kevlar solo en que el patrón de sustitución en los anillos aromáticos es *para* en el Kevlar, pero *meta* en el Nomex (**Figura 10**). El Nomex es bien conocido por sus propiedades de resistencia al fuego, y se usa en la ropa protectora de bomberos, astronautas o conductores de coches de carreras.^[17]

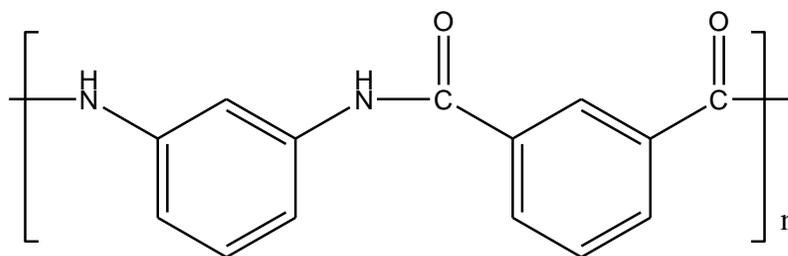


Figura 10. Estructura química del Nomex.

1.7-Celdas PEM

Una celda es un convertidor de energía electroquímica que convierte la energía química de un combustible directamente en electricidad. Típicamente un proceso de generación de electricidad a partir de combustibles implica varios pasos para la conversión de la energía.

Una celda de combustible evita todos estos pasos y genera electricidad en uno solo, esta es la principal característica que las hace tan llamativas. Este dispositivo es más sencillo, por lo tanto menos costoso y más eficiente que un proceso que tiene varios pasos.

Las celdas de combustible son consideradas como tecnología amigable con el medio ambiente y provee una solución para ciertos tipos de contaminación, además de tener una alta eficiencia.^[18] Debido a que tienen el potencial para reducir el impacto ambiental y las consecuencias geopolíticas de utilizar combustibles fósiles, las celdas de combustible han surgido como alternativas potenciales a los motores de combustión.

Las principales ventajas de una celda de combustible son su funcionamiento sin generación de contaminación y su alta densidad de energía. Tienen una alta eficiencia, no producen ruido, tienen costos de mantenimiento bajos.^[19]

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química del combustible y del oxidante directamente en electricidad y calor con gran eficiencia. La operación de las celdas de combustible es mucho más sencilla y más eficiente que los motores de combustión interna.

Dada su alta eficiencia las celdas de combustible son una excelente opción para distintas aplicaciones, incluyendo transporte, dispositivos estacionarios y electrónicos portátiles como laptops, cámaras de video, etc.^[20]

Todas las celdas de combustibles constan de un ánodo, al cual se suministra el combustible, un cátodo al que se suministra el oxidante (por ejemplo oxígeno) y un electrolito, que permite el flujo de iones entre el ánodo y el cátodo. El electrolito debe ser altamente resistivo a la corriente de electrones. La reacción química neta es exactamente la misma que si se quemara el combustible, pero al separar espacialmente los reactantes, la celda de combustible intercepta la corriente de electrones que fluye espontáneamente del combustible al oxidante y la desvía para su uso en un circuito externo. La fuerza motriz fundamental detrás de este proceso de migración iónica es el gradiente de concentración entre las dos interfaces (electrodo - electrolito). La diferencia entre una celda de combustible y una batería convencional es que el combustible y el oxidante no son partes integrales de una celda de combustible, sino que se suministran continuamente para generar energía. Una celda de combustible está "cargada" siempre y cuando haya un suministro constante de combustible a la celda, por lo que la autodescarga está ausente^[21]

1.8-Clasificación de las celdas de combustible

Las celdas de combustible se clasifican de acuerdo al tipo de electrolito que usan. Los seis tipos de celdas de combustible más usados son:

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

En la **Tabla 2** se muestran algunos tipos de celdas y sus características.

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

Estas celdas de combustible utilizan actualmente membranas de Nafion® perfluoradas (Du Pont). Las membranas de polímero representan aproximadamente el 30% del coste de material de la celda de combustible.^[22]

Tabla 2. Tipos de celdas y sus características.

Celda de combustible	Temperatura de operación (°C)	Eficiencia	Aplicaciones	
			Energía	Domestica
AFC	50-90	50-70	Si	Si
PEMFC	50-120	40-50	Si	Si
PAFC	175-220	40-45	No	Si
MCFC	600-650	50-60	No	Si
SOFC	800-1000	50-60	Si	Si

Las PEMFC tienen dos funciones, actúan como el electrolito que proporciona la comunicación iónica entre el ánodo y el cátodo, y también sirve como un separador para los dos gases reactivos. Tanto las propiedades optimizadas de transporte de membrana de protones como de agua y la gestión adecuada del agua son cruciales para el funcionamiento eficiente de las celdas de combustible. La deshidratación de la membrana reduce la conductividad del protón, y el exceso de agua puede inundar los electrodos. Ambas condiciones pueden resultar en una baja eficiencia.^[23]

Las membranas de polímero de ácido perfluorosulfónicos, tales como las membranas de Nafion (**Figura 11**), se consideran actualmente los materiales PEM más adecuados debido a su estabilidad química y oxidativa. Sin embargo, algunas desventajas de estos materiales son el alto costo, alta permeabilidad al metanol y pérdida de conductividad a altas temperaturas (>80 °C). En años recientes, algunos polímeros de hidrocarburos aromáticos han sido extensamente explorados debido a su estabilidad térmica y electroquímica.^[24]

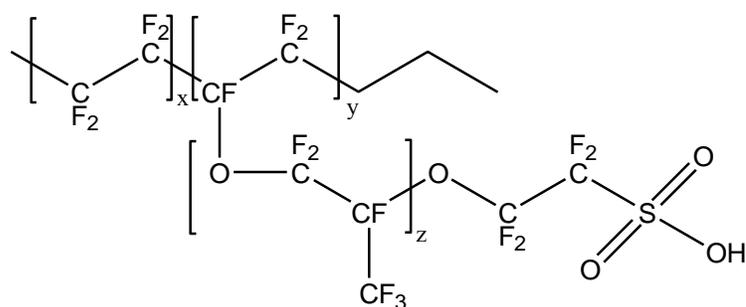


Figura 11. Estructura química del Nafion.

Las membranas de ácido perfluorosulfónicas (Nafion) tienen una estructura multifase: una fase hidrofóbica como una fase continua y grupos sulfónicos que pueden actuar como una fase hidrofílica. La fase hidrofóbica es esencial para asegurar la integridad estructural de la membrana, y la fase hidrofílica actúa como almacén de agua. El agua es muy importante debido a que promueve la disociación de protones de los grupos ácidos sulfónicos, y proporciona protones hidratados altamente móviles. Por lo tanto, la hidratación de las membranas es clave para asegurar el óptimo desempeño de la membrana. Para mantener la membrana hidratada, uno o ambas corrientes de gas, en la celda de combustible, deben de ser humidificadas.

El grado de hidratación es el principal factor que rige la conductividad protónica en una membrana polimérica. El mecanismo de transporte de un protón puede ser descrito por un mecanismo de saltos o por un fenómeno de difusión. De cualquier manera, el mecanismo de transporte a través de una PEM es básicamente conducción a través del agua. La interacción molecular dominante en el agua son los puentes de hidrógeno. La introducción de un protón extra conduce a defectos del protón, dando lugar a una contracción del enlace de hidrógeno en la vecindad de tales defectos. El poder de unión de una molécula de agua depende del número de enlaces de hidrógeno involucrados en ella. Esto también conduce a efectos de relajación en los enlaces de hidrógeno vecinos como respuesta a la formación y separación de enlaces de hidrógeno. Cuando un enlace de hidrógeno es formado, los enlaces cercanos son debilitados pero la separación de estos enlaces fortalece a los más cercanos. Por lo tanto, los defectos causados por la incorporación de protones en exceso debilitan la interacción intermolecular mediante la rotura y la reformación de los enlaces en combinación con grandes variaciones en la longitud del enlace.

El transporte a través de una membrana ácida es básicamente un fenómeno de superficie. La exposición de sitios ácidos puede retener agua y transportar el protón de un electrodo a otro. La **Figura 12** ilustra este proceso.

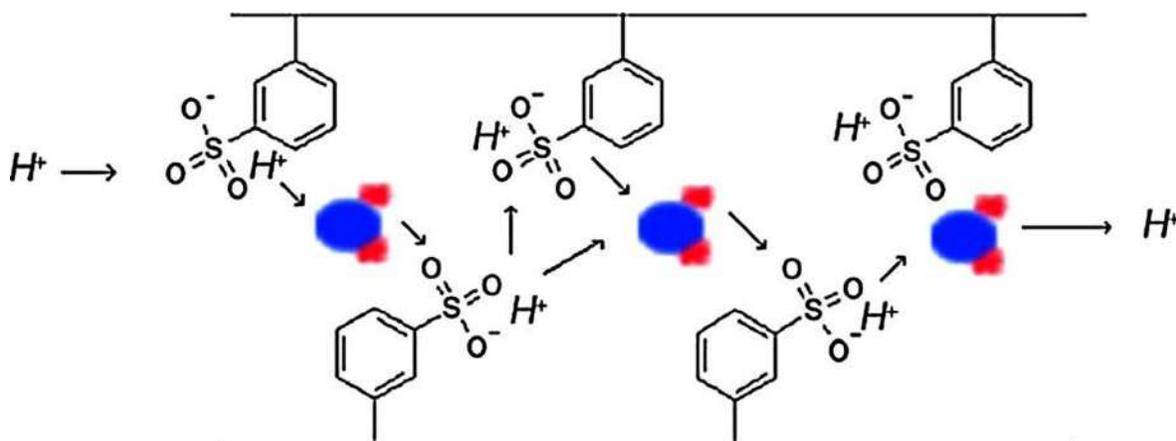
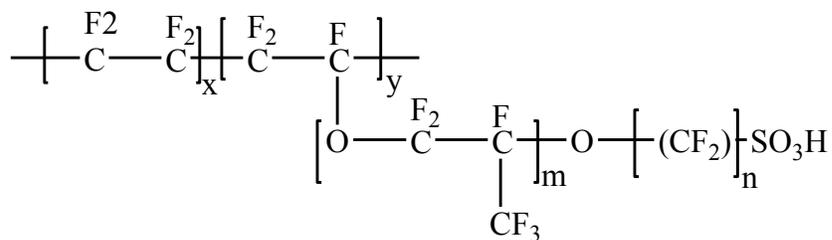


Figura 12. Transporte de protones en una membrana ácida.^[25]

En 1966 el Nafion, fue utilizado por primera vez para una celda de combustible, trayendo una gran mejora respecto a la estabilidad química.^[26]

Algunas compañías e institutos se han dedicado a la búsqueda y desarrollo de membranas de intercambio protónico. La Asahi Chemical Industry Co., Ltd. (ACI) y la Asahi Glass Co., Ltd (AGC) han desarrollado membranas de ácidos perfluorosulfónicos (Aciplex and Flemion, respectivamente). Las estructuras de ambas membranas son similares morfológicamente al Nafion, también muestran excelente desempeño debido a su alta conductividad y alta estabilidad térmica, además de tener una vida útil muy larga. Estas membranas no se han comercializado a gran escala y raramente sus desempeños son reportados en la literatura (**Figura 13**).



Nafion 117	$m \geq 1, n=2, x=5-13.5, y=1000$
Flemion	$m=0, 1; n=1-5$
Aciplex	$m=0, 3; n=2-5, x=1.5-14$
Dow	$m=0, n=2, x=3.6-10$

Figura 13. Estructura química de membranas perfluorosulfonadas.^[27]

A pesar de tener alta estabilidad química y conductividad de protones el Nafion es costoso y tiene limitaciones técnicas:

Disminuye la conductividad de protones alrededor de los 100 °C no solo del Nafion, la mayoría de los polímeros sulfonados tienden a deshidratarse a esta temperatura. Existen razones para operar la celda de combustible a 130 °C ó incluso a temperaturas más elevadas: se mejoraría la cinética de reacción y se minimizaría la contaminación del catalizador por CO y los problemas con el arrastre de agua en la membrana.

2.-Parte experimental

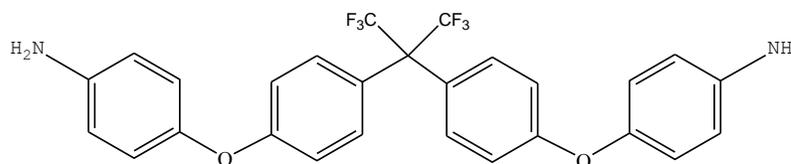
A continuación se presenta la metodología experimental que se utilizó para llevar a cabo el estudio presentado en esta tesis. Dicha metodología incluye una breve descripción de los reactivos, instrumentos y técnicas utilizadas así como los procedimientos que permitieron la síntesis de las diferentes membranas propuestas.

2.1-Reactivos

Los reactivos con los cuales se trabajaron son de tipo analítico por lo cual fueron utilizados sin ningún tipo de modificación a excepción de aquellos cuya purificación es detallada más adelante. Todos los reactivos fueron adquiridos de Aldrich Chemical Co. y de J. T. Baker Co, respectivamente.

Los reactivos son los siguientes:

- **4,4'-(Hexafluoroisopropiliden) bis(*p*-fenilenoxi) dianilina 97% (HFDA).**

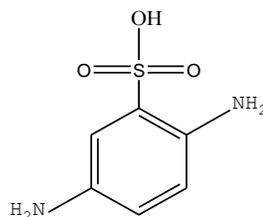


Proveedor: Sigma-Aldrich Chemical Co.

Peso molecular: 518.46 g/mol.

Formula molecular: $(CF_3)_2C(C_6H_4OC_6H_4NH_2)_2$

- **Ácido 2,5-Diaminobencensulfónico 97% (DABS).**

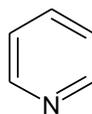


Proveedor: Sigma-Aldrich Chemical Co.

Peso molecular: 188.20 g/mol.

Formula molecular: $(H_2N)_2C_6H_3SO_3H$

- **Piridina**

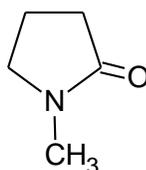


Proveedor: Sigma-Aldrich Chemical Co.

Peso molecular: 79.10 g/mol.

Formula molecular: C₅H₅N

- **1-Metil-2-Pirrolidinona (NMP)**

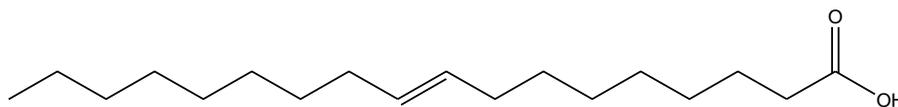


Proveedor: Sigma-Aldrich Chemical Co.

Peso molecular: 99.13 g/mol.

Formula molecular: C₅H₉NO

- **Ácido oleico.**

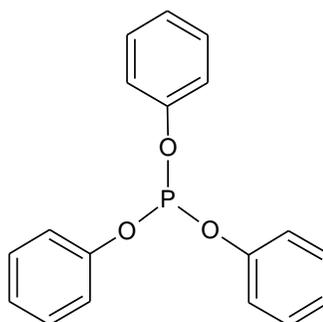


Proveedor: Sigma-Aldrich Chemical Co.

Peso molecular: 282.46 g/mol.

Formula molecular: CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH

- **Trifenilfosfito 97% (TFF)**



Proveedor: Sigma-Aldrich Chemical Co.

Peso molecular: 310.28 g/mol.

Formula molecular: $(C_6H_5O)_3P$

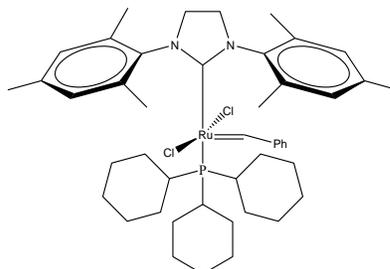
- **Cloruro de calcio.**

Proveedor: Sigma-Aldrich Chemical Co.

Peso molecular: 110.98 g/mol.

Formula molecular: $CaCl_2$

- **Catalizador de Grubbs de 2^{da} generación**



Proveedor: Sigma-Aldrich Chemical Co.

Peso molecular: 848.97 g/mol.

Formula molecular: $C_{46}H_{65}Cl_2N_2PRu$

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

La reacción es llevada a cabo en un matraz de fondo redondo de 25 mL provisto de un agitador magnético y un tapón de vidrio (**Figura 14**). El matraz debe tener una atmósfera de nitrógeno para que la reacción proceda en condiciones inertes, así, como primer paso al matraz se le aplica una succión de vacío y después le es suministrado nitrógeno. Posteriormente, son adicionados 6 mg de catalizador de Grubbs de 2^{da} Generación y 2.0 g (7.08 mmol) de ácido oleico. La disolución es calentada en un intervalo de 45 °C a 50 °C durante 3 h y mantenida con agitación constante. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla es enfriada a temperatura ambiente. Finalmente, el producto es purificado por recristalización en tolueno tres veces (80 mL) y secado con vacío por 24 h.

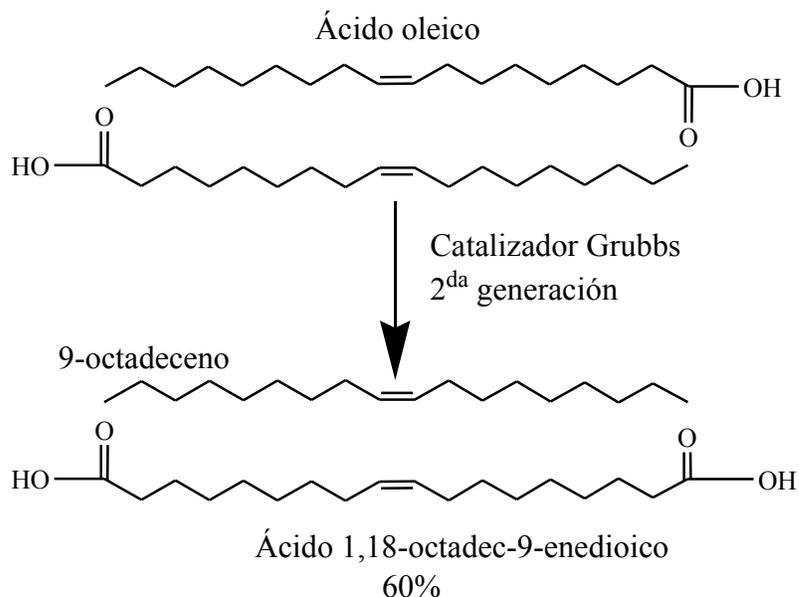


Figura 14. Síntesis del ácido 1,18-octadec-9-enedioico.

2.3-Reacción de Policondensación

Las poliamidas generalmente se sintetizan a partir de monómeros difuncionales: diaminas y diácidos. La reacción se efectúa en fase homogénea, por lo que monómeros y polímero deben ser solubles en el disolvente empleado a la temperatura de polimerización. La Policondensación en disolución a elevada temperatura permite la condensación directa mediante la activación de aminas y ácidos empleando difenil o triaril fosfitos, piridina y 1-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente. En este sentido, se pueden emplear sales como el cloruro de calcio y el cloruro de litio para aumentar la solubilidad de las macromoléculas en el medio de reacción y evitar su precipitación una vez alcanzado un determinado peso molecular.

2.4-Síntesis de las copoliamidassulfonadas

Una policondensación típica en alta temperatura usando ácidos y diaminas aromáticas se describe en la siguiente **Figura 15**, donde los subíndices m y n varían de acuerdo al porcentaje molar utilizado de la diaminasulfonada en la síntesis.

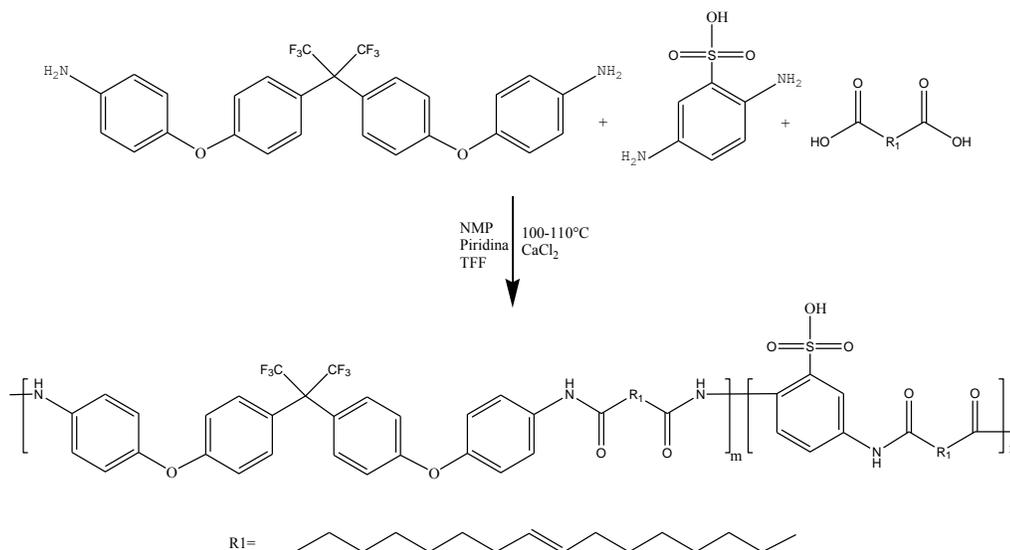


Figura 15. Síntesis de poliamidas sulfonadas vía policondensación.

2.4.1-Síntesis de la copoliamidaDIC/DABS.

En un matraz de 3 bocas de 50 mL provisto de un agitador magnético se agregan los monómeros, 0.64mmol (0.2 g) del ácido 1,18-octadec-9-enedioico (**DIC**) y 0.64 mmol (0.1205 g) de la diaminaácido 2,5-diaminobencensulfónico (**DABS**) respectivamente y 15 % en peso de cloruro de calcio CaCl_2 , (**Tabla 3**). A la mezcla se le hace vacío y después se le introduce N_2 . Posteriormente, son adicionados 2 mL de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) y es mantenida en agitación por 5 min. A continuación, se agrega 0.41 mL de piridina y 0.41 mL de trifenilfosfito (TFF) y se mantiene en agitación moderada hasta tener una mezcla completamente incorporada. La disolución se calienta en un intervalo de 100 °C a 110 °C durante 12 h. Transcurrido estetiempo de reacción, la mezcla se deja enfriar a una temperatura menor de 50 °C y después se precipita en metanol frío y se lava en repetidas ocasiones con metanol frío y agua caliente para purificar el producto e incrementar su pH a valores cercanos al neutro. Finalmente, el polímero es secado a 100°C en un horno con vacío por 24 h.

2.4.2-Síntesis de la copoliamidaDIC/HFDA.

En un matraz de 3 bocas de 50 mL provisto de un agitador magnético se agregan los monómeros, 0.64mmol (0.2 g) del ácido 1,18-octadec-9-enedioico (**DIC**) y 0.64 mmol (0.3318 g) de la diamina4,4'-(Hexafluoroisopropiliden)bis(p-Fenilenoxi)dianilina (**HFDA**) respectivamente y 15 % en peso de cloruro de calcio CaCl_2 . A la mezcla se le hace vacío y después se le introduce N_2 . Posteriormente, son adicionados 2 mL de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) y es mantenida en agitación por 5 min. A continuación, se agrega 0.41 mL de piridina y 0.41 mL de trifenilfosfito (TFF) y se mantiene en agitación moderada hasta tener una mezcla completamente incorporada. La disolución se calienta en un intervalo de 100 °C a 110 °C durante 12 h. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se deja enfriar a una temperatura menor de 50 °C y después se precipita en metanol frío y se lava en repetidas ocasiones con metanol frío y agua caliente para purificar el producto e incrementar su pH a valores cercanos al neutro. Finalmente, el polímero es secado a 100°C en un horno con vacío por 24 h.

2.4.3-Síntesis de la copoliámidaDIC/DABS/HFDA.

En un matraz de 3 bocas de 50 mL provisto de un agitador magnético se agregan los monómeros, 0.64mmol (0.2 g) del ácido 1,18-octadec-9-enedioico (**DIC**), 0.32 mmol (0.1659 g) de la diamina4,4'-(Hexafluoroisopropiliden)bis(p-Fenilenoxi)dianilina (**HFDA**) y 0.32 mmol (0.0602 g) de la diaminaácido 2,5-diaminobencensulfónico (**DABS**) respectivamente y 15 % en peso de cloruro de calcio CaCl_2 . A la mezcla se le hace vacío y después se le suministra N_2 . Posteriormente, son adicionados 2 mL de 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) y es mantenida en agitación por 5 min. A continuación, se agrega 0.41 mL de piridina y 0.41 mL de trifenilfosfito (TFF) y se mantiene en agitación moderada hasta tener una mezcla completamente incorporada. La disolución se calienta en un intervalo de 100 °C a 110 °C durante 12 h. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se deja enfriar a una temperatura menor de 50 °C y después se precipita en metanol frío y se lava en repetidas ocasiones con metanol frío y agua caliente para purificar el producto e incrementar su pH a valores cercanos al neutro. Finalmente, el polímero es secado a 100°C en un horno con vacío por 24 h. Este procedimiento se puede apreciar en la **Figura 16**.

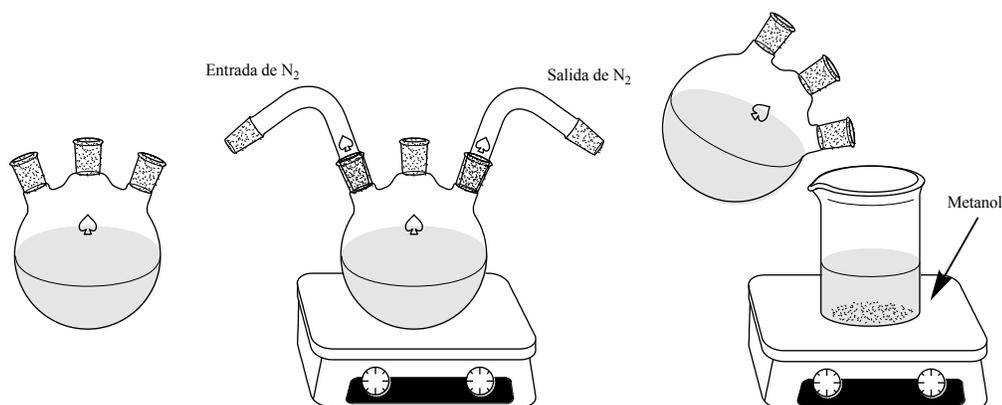


Figura 16. Procedimiento de síntesis vía policondensación.

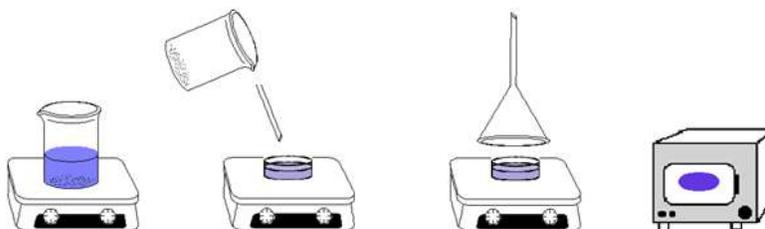
La **Tabla 3** muestra la relación molar utilizada para sintetizar los demás polímeros.

Tabla 3. Relaciones molares (%) para la síntesis de los polímeros.

Polímero	DIC %	Diaminas %	
		HFDA	DABS
DIC/HFDA	50	50	0
DIC/DABS/HFDA	50	25	25
DIC/DABS	50	0	50

2.5-Preparación de las películas poliméricas.

Las películas de las poliamidas sintetizadas fueron preparadas disolviendo aproximadamente 0.3 g del polímero en 15 mL de DMF. La solución obtenida fue filtrada y vertida en un molde de vidrio de forma redonda de 5 cm de diámetro y 1.5 cm de alto, el molde de vidrio con la solución se colocó en la parrilla de calentamiento a 80°C y fue cubierta con un embudo de vidrio forrado con papel aluminio por un tiempo de 24 h para la eliminación lenta del disolvente. La membrana obtenida fue retirada del molde de vidrio y colocada dentro de un horno con vacío a 100°C por un tiempo de 24 h. Dichas membranas fueron utilizadas para la caracterización de los polímeros. En la **Figura 17** se muestra el procedimiento utilizado para la obtención de las membranas.

**Figura 17.** Procedimiento de obtención de las membranas poliméricas.

2.6-Absorción de Agua (W_U).

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

$$W_U = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} * 100$$

El proceso para la determinación del (W_U) es ilustrado en la **Figura 18**.

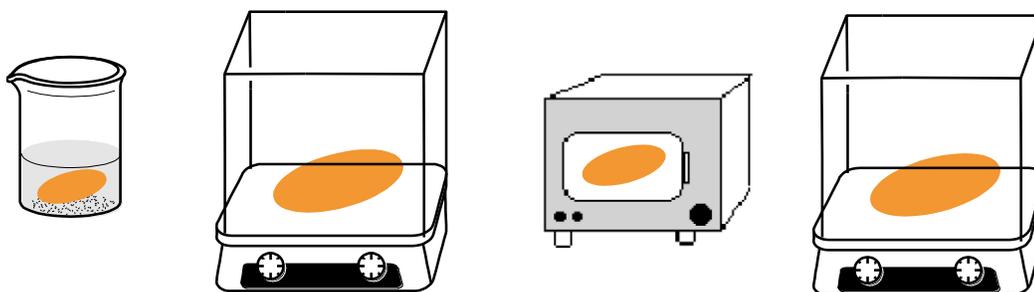


Figura 18. Determinación de la Absorción de Agua (W_U).

2.7-Capacidad de Intercambio Iónico (IEC).

La medición de la capacidad de intercambio iónico (IEC) de las membranas fue determinada por titulación química. Inicialmente, la membrana es secada en el horno con vacío por 24 h a 100 °C. Posteriormente, la membrana es pesada y colocada en un vaso de precipitado con 50 mL de HCl 1 N con agitación lenta por 24 h para su activación completa. Transcurrido el tiempo se retira la membrana de la solución de HCl 1 N y es lavada en repetidas ocasiones con 500 mL de agua destilada hasta que el agua de lavado alcanza un pH neutro. A continuación, la membrana es sumergida en 50 mL de NaCl 1 M y mantenida en agitación lenta por 24 h para asegurar el intercambio de los protones del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ por cationes de sodio. Transcurrido el tiempo se procede a titular la disolución con una solución de NaOH. Este procedimiento se realizó 3 veces y a partir del promedio de las mediciones fueron realizados los cálculos correspondientes para la determinación del IEC utilizando la siguiente expresión:

$$IEC = \frac{CV}{W_{dry}}$$

Donde: C= Concentración molar de la solución de NaOH

V= Volumen gastado de solución molar de NaOH en mL

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

El proceso se ejemplifica en la **Figura 19**.

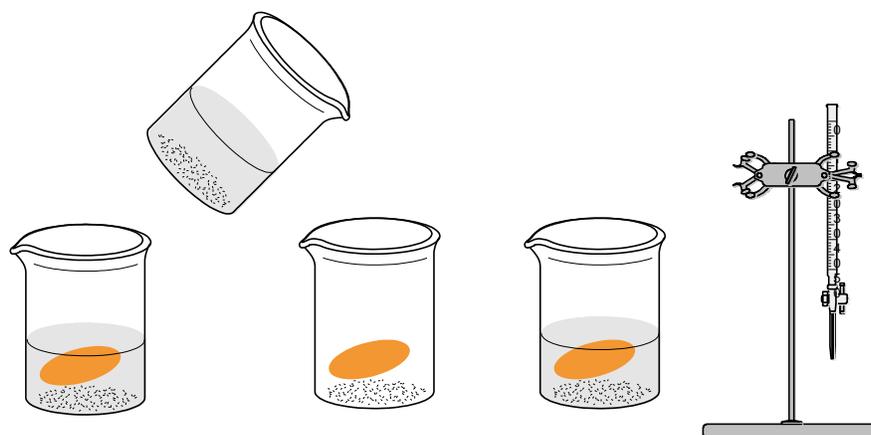


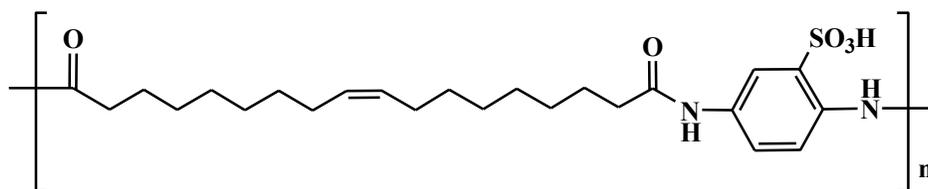
Figura 19. Determinación experimental de la Capacidad de Intercambio Iónico.

2.7.1-Determinación teórica del IEC.

En la determinación teórica del **IEC** es necesario conocer la unidad repetitiva constitucional del polímero para saber el número de grupos sulfónicos que se tienen en total.

Por ejemplo:

El polímero **DIC/DABS** tiene solo un grupo sulfónico en dicha unidad



Para la obtención del polímero **DIC/DABS** utilizando 0.2 g del monómero **DIC** es necesario adicionar 0.1204 g (0.64 mmol) de **DABS**.

Utilizando la siguiente expresión para el IEC:

$$IEC = \frac{mmol_{diamina\ sulfonada} * grupos\ SO_3H^-}{g_{polimero\ teórico}} = \frac{0.64\ mmol_{diamina} * 1SO_3^-}{0.2\ g + 0.1204\ g}$$

$$= 1.99\ \frac{mmol}{g}$$

2.8-Fracción de volumen libre (FFV)

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

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

donde V y V_o son, respectivamente, el volumen específico (1/ρ) y el volumen ocupado

especifico. V_O puede ser calculado a partir del volumen de van der Waals (V_W) como $V_O = 1.3V_W$ utilizando los datos publicados en el libro de van Krevelen (Anexo 1)^[28].

2.9-Conductividad protónica (σ).

La conductividad protónica en las membranas es medida mediante espectroscopía de Impedancia Electroquímica (*IES*) usando un Potenciostato-Galvanostato mediante el módulo *IES* sobre un rango de frecuencia de 10^6 a 1 Hz, aplicando una amplitud de corriente de 10 V. Previo a las mediciones, la membrana se sumerge en una solución de HCl 1M por un periodo de 12 h y finalmente se lava con abundante agua desionizada hasta que el pH de las membranas alcance valores cercanos al neutro. A continuación, el agua en exceso de la superficie se elimina con un papel adsorbente, y la membrana hinchada se colocó rápidamente entre dos electrodos (13 mm de diámetro) de acero inoxidable en una celda de conductividad de teflón. (Esta celda se utiliza para alojar la muestra). El contenido de agua de la membrana permanece constante durante el corto período de tiempo requerido para la medición. Las mediciones de impedancia se realizan a 25°C y 30°C con una humedad relativa del 100%. La resistencia de la membrana (R_0) se obtiene a partir de la intersección de la curva de impedancia con el eje real en el extremo de alta frecuencia (obtenida a partir de una gráfica Nyquist). A continuación, la conductividad de protones de la membrana, σ (S/cm), se calcula de acuerdo a la ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{R_0 \cdot A}$$

donde R_0 es la resistencia de la membrana (Ohm), L es el espesor de la membrana (cm) y A es el área de la membrana (cm^2), respectivamente.

2.10-Técnicas de caracterización

Con la espectroscopía de infrarrojo se confirmaron los grupos funcionales del monómero y de los nuevos polímeros sintetizados. El análisis del monómero se realizó en forma de polvo mientras que los análisis de los polímeros se efectuaron en forma de películas. Las mediciones se realizaron empleando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo 510P.

La estructura química del monómero y los nuevos polímeros sintetizados fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear. Para ello, el monómero se disolvió en cloroformo deuterado, mientras que para los nuevos polímeros se disolvieron las muestras en dimetilformamida deuterada, DMF-d7, a una concentración típica de 0.1 g/mL. El tetrametilsilano (TMS) se utilizó como estándar en los análisis de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN mientras que el ácido trifluoroacético fue utilizado como estándar en los análisis de ^{19}F -RMN los cuales fueron efectuados a 300, 75 y 300 MHz, respectivamente, en un equipo Varian modelo Unity 300.

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

Las temperaturas de descomposición de los polímeros (T_d) se determinaron mediante un análisis termogravimétrico (TGA), los cuales fueron efectuados a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando un instrumento DuPont2100.

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

La densidad de las muestras fue medida a temperatura ambiente por el método de flotación en una balanza analítica Sartorius modelo Quintix 124-1s usando etanol como líquido. Las medidas de densidad fueron repetidas 3 veces a las condiciones dadas, y el promedio de los valores obtenidos es el reportado.

3.-Resultados y discusiones.

En la obtención del monómero **DIC** el rendimiento que se obtuvo fue del 60 %, el punto de fusión está en un intervalo de 93-95 °C. La estructura química fue confirmada a partir de los espectros de FT-IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, respectivamente.

En la **Figura 20** se muestra el espectro de infrarrojo del monómero **DIC** con base en éste se confirmaría la presencia de los grupos funcionales de la estructura química propuesta. En él se observan las bandas de absorción características de los grupos carbonilos (C=O) alrededor de 1694 cm^{-1} . Las señales correspondientes a la tensión antisimétrica y simétrica del grupo C-H son observadas en 2918 cm^{-1} y 2849 cm^{-1} , respectivamente. La tensión del enlace C=C se observa en 1470 cm^{-1} .

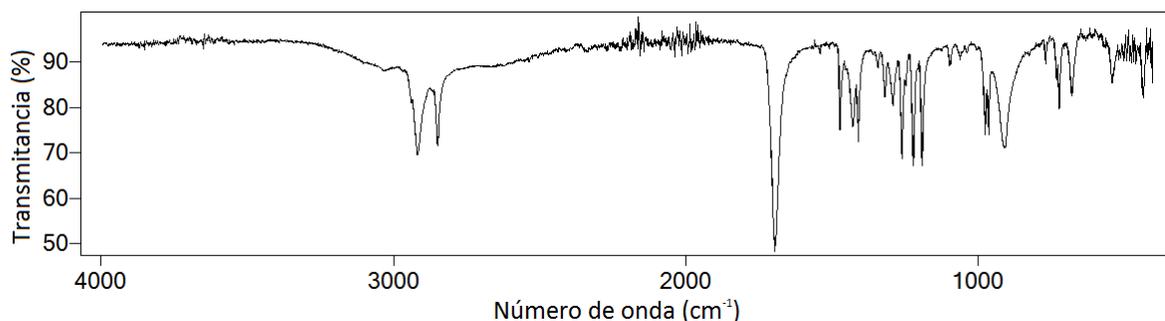


Figura 20. Espectro de FT-IR de **DIC**.

En la **Figura 21** se presenta el espectro de ^1H -RMN en él se puede apreciar el pico característico del doble enlace C=C de la parte alifática del monómero en aproximadamente 5.5 ppm. La **Figura 22** muestra el ^{13}C -RMN en donde se puede observar en 180ppm aproximadamente el pico correspondiente al grupo carbonilo y en 130 ppm el pico correspondiente al doble enlace C=C del monómero.

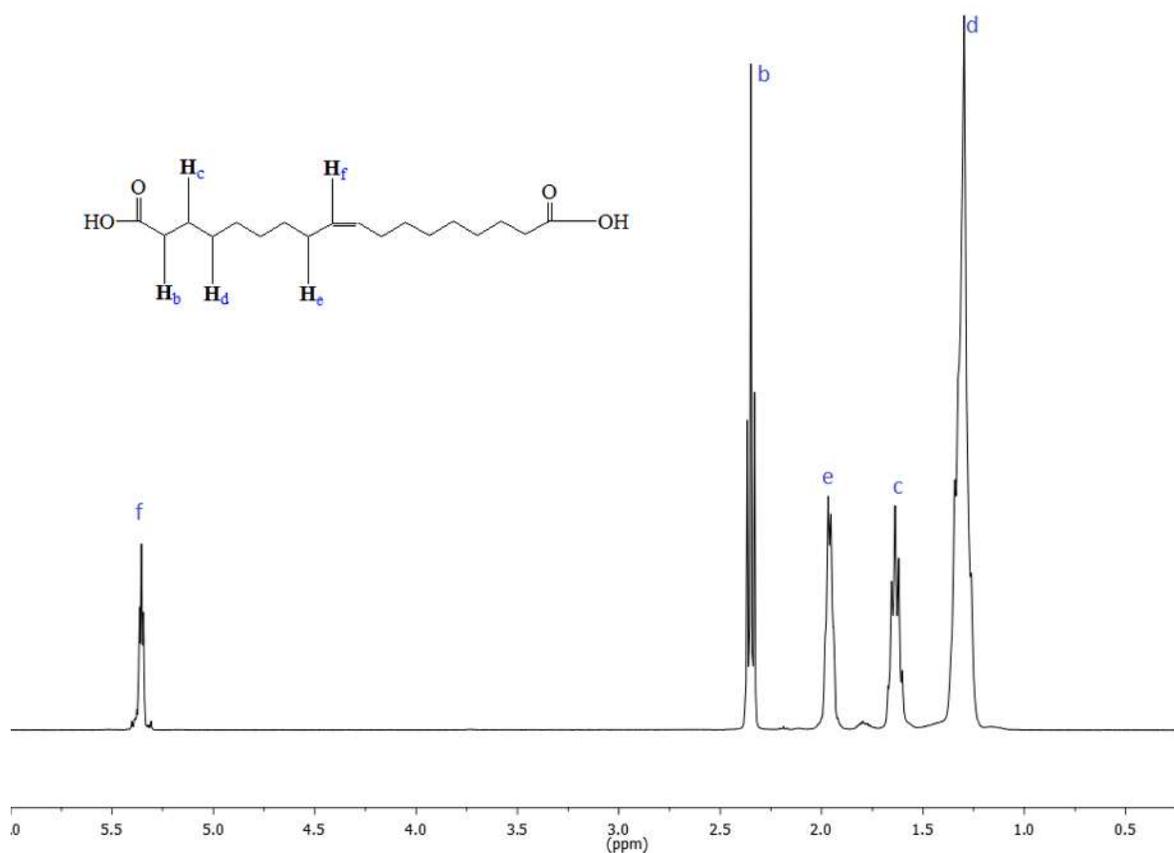


Figura 21. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del monómero DIC.

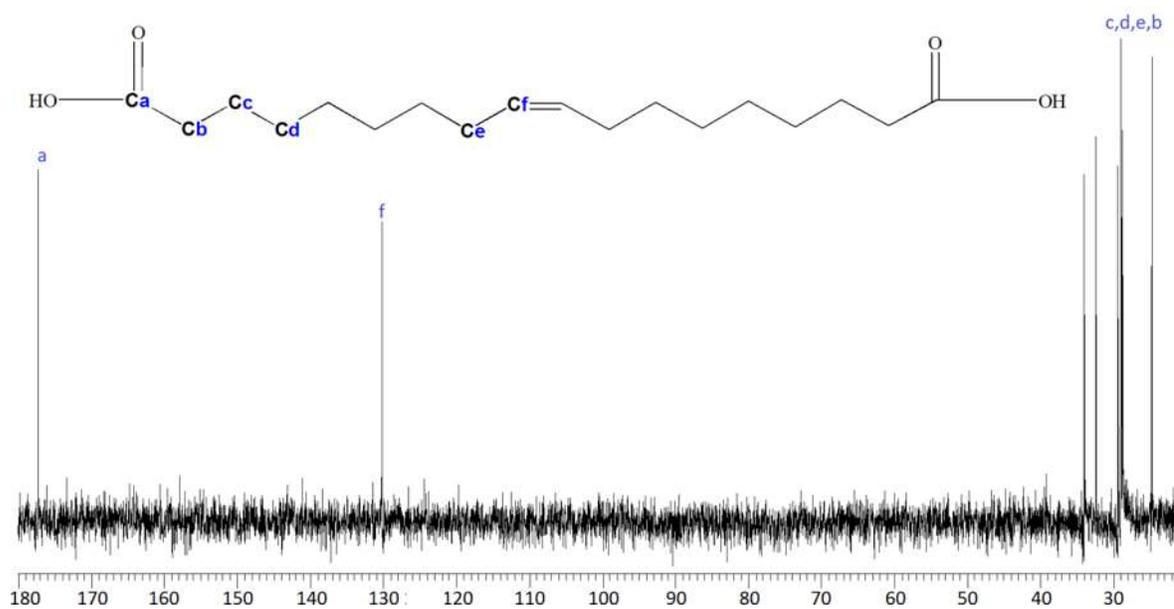


Figura 22. Espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ del monómero DIC.

Una vez obtenido el monómero se llevaron a cabo reacciones de polimerización vía policondensación de acuerdo con la metodología descrita anteriormente. Las polimerizaciones se efectuaron a diferentes relaciones molares de las diaminas. La relación de las polimerizaciones se presenta en la **Tabla 3**. Los polímeros obtenidos **DIC/HFDA**, **DIC/DABS/HFDA** y **DIC/DABS** son de color blanco, morado tenue y morado, respectivamente **Figura 23**.

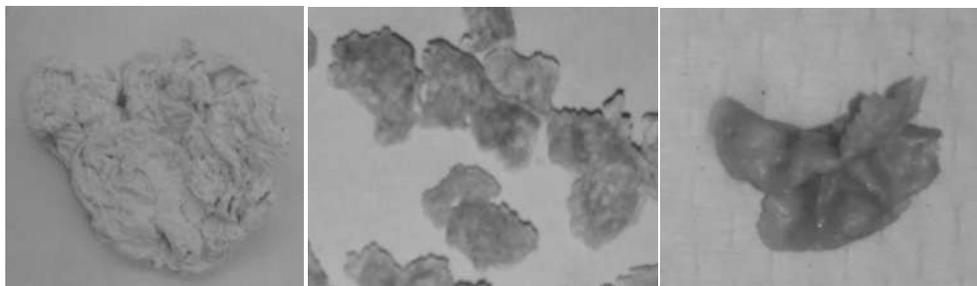


Figura 23. Polímero virgen **DIC/HFDA**, **DIC/DABS/HFDA** y **DIC/DABS**, de izquierda a derecha.

La estructura química de los nuevos polímeros sintetizados es determinada a partir de los espectros de ^1H , ^{13}C y ^{19}F -RMN. En los espectros de ^1H -RMN (ver **Figuras24,25y26**) las señales correspondientes a los protones del doble enlace carbono-carbono existentes en cada una de las moléculas de los nuevos polímeros respecto a la parte alifática son observadas alrededor de 5.5 ppm, los protones aromáticos se observan en la región de 7-8.5 ppm, mientras que los protones de la parte alifática se encuentran de 1-3 ppm. En los espectros de ^{13}C -RMN (ver**Figuras27y28**) también pueden observarse la señal del grupo carbonilo y del doble enlace carbono-carbono en 175-180 ppm y 130-135 ppm, respectivamente. Finalmente, en los espectros de ^{19}F -RMN (**Figuras29 y 30**)se observa una sola señal correspondiente a los átomos de flúor equivalentes contenidos en los grupos - CF_3 , esta señal se localiza en la región de -62 a -64 ppm.

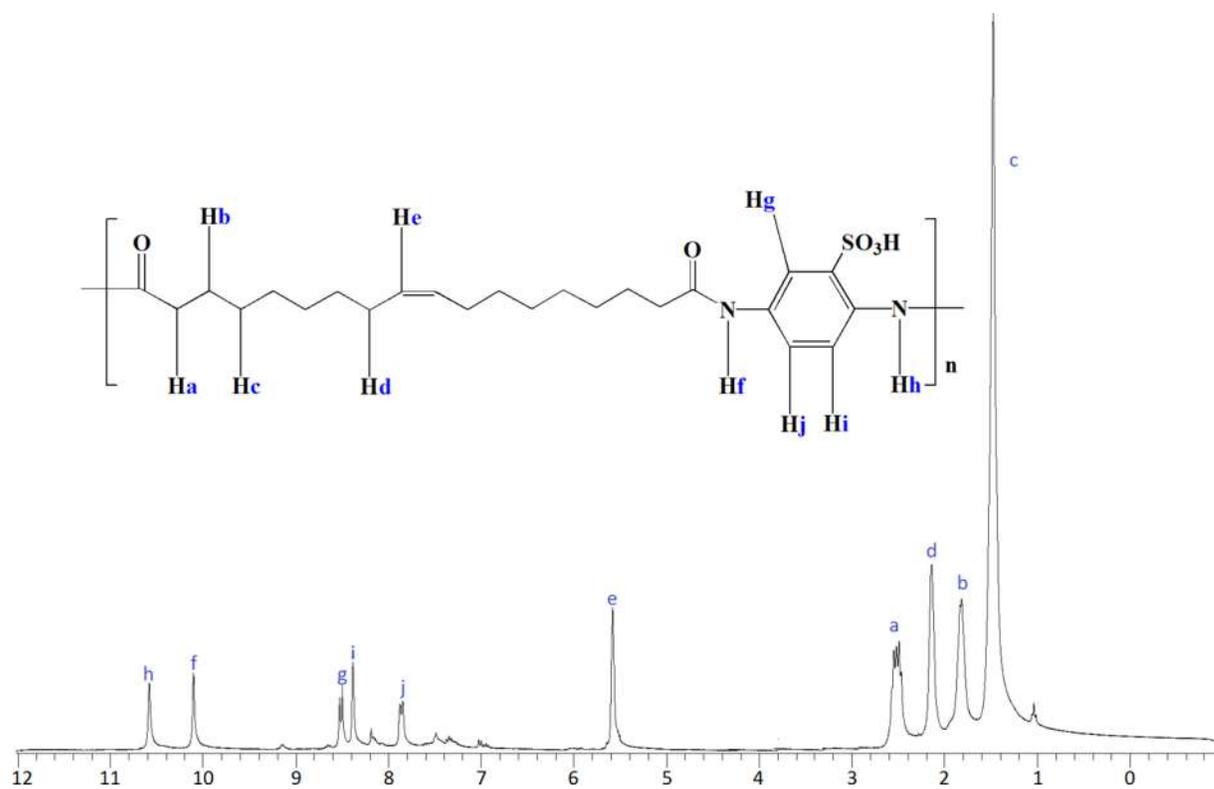


Figura 24. Espectro de ^1H -RMN del polímero DIC/DABS.

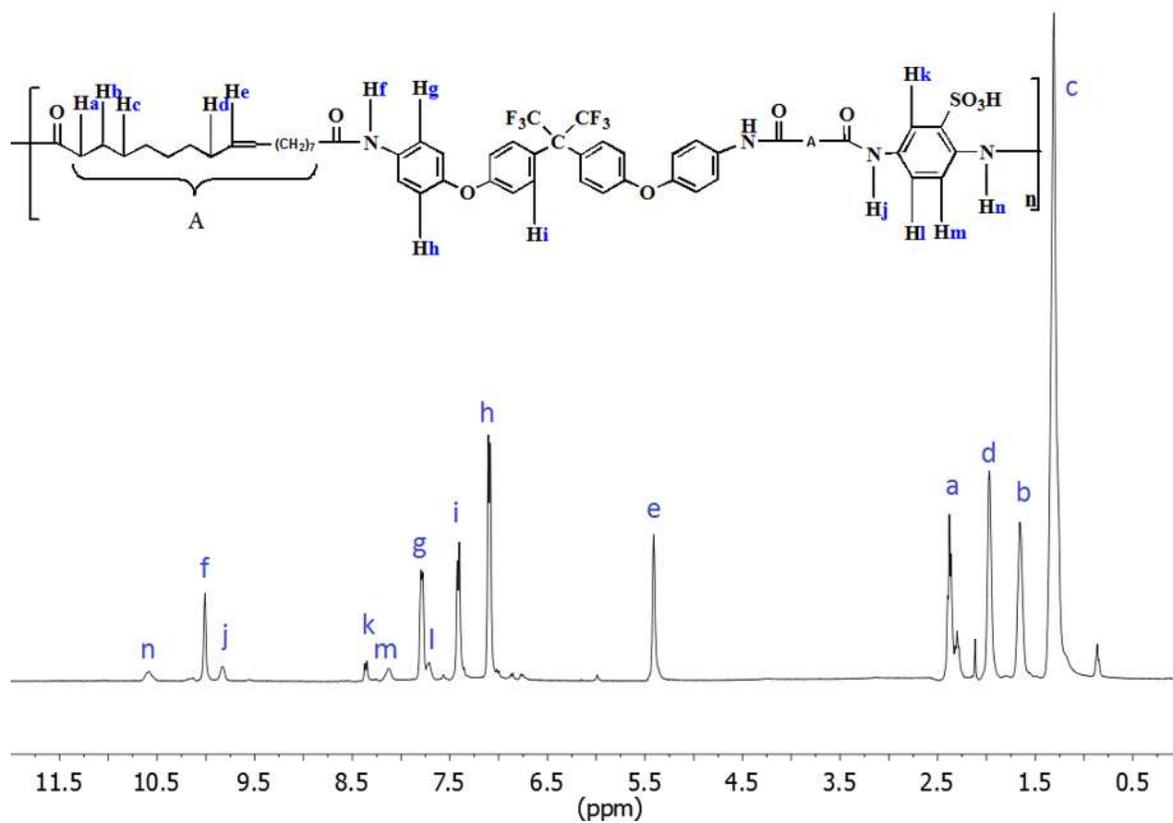


Figura 25. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del polímero DIC/DABS/HFDA.

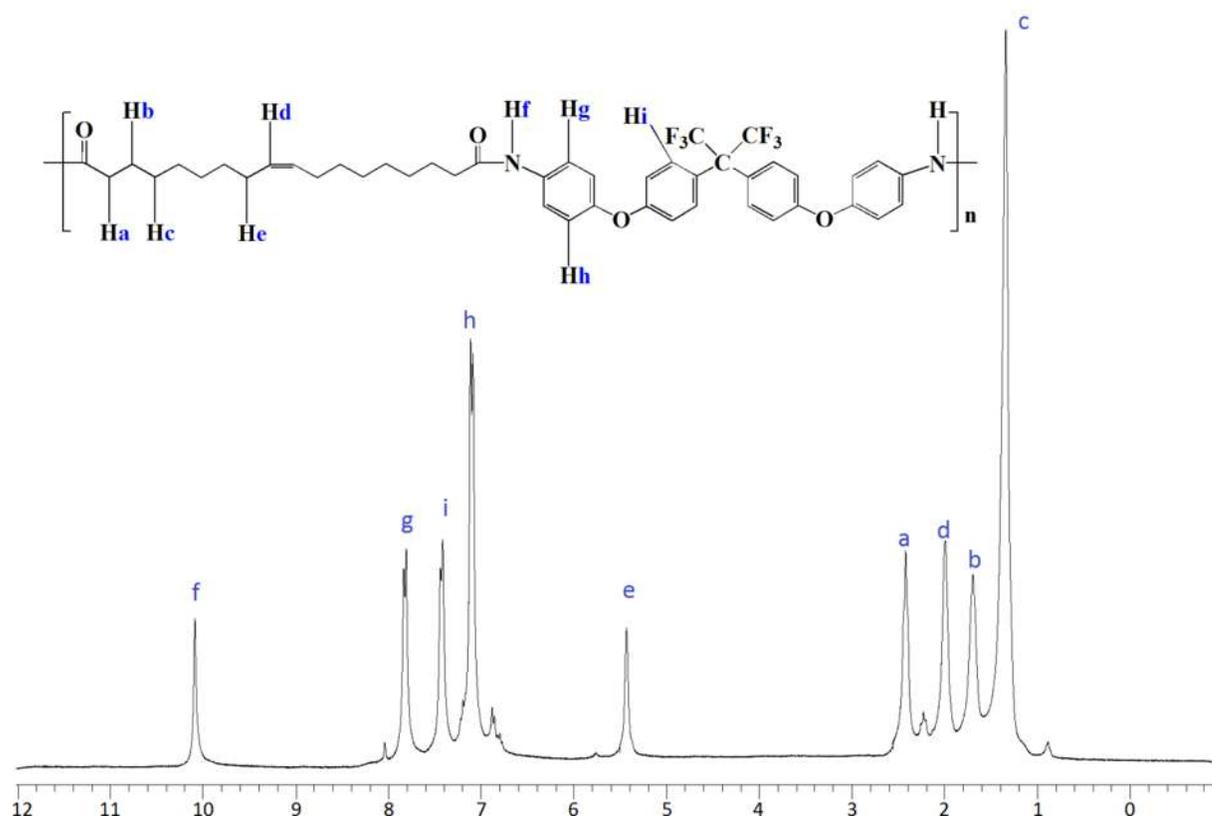


Figura 26. Espectro de ^1H -RMN del polímero DIC/HFDA.

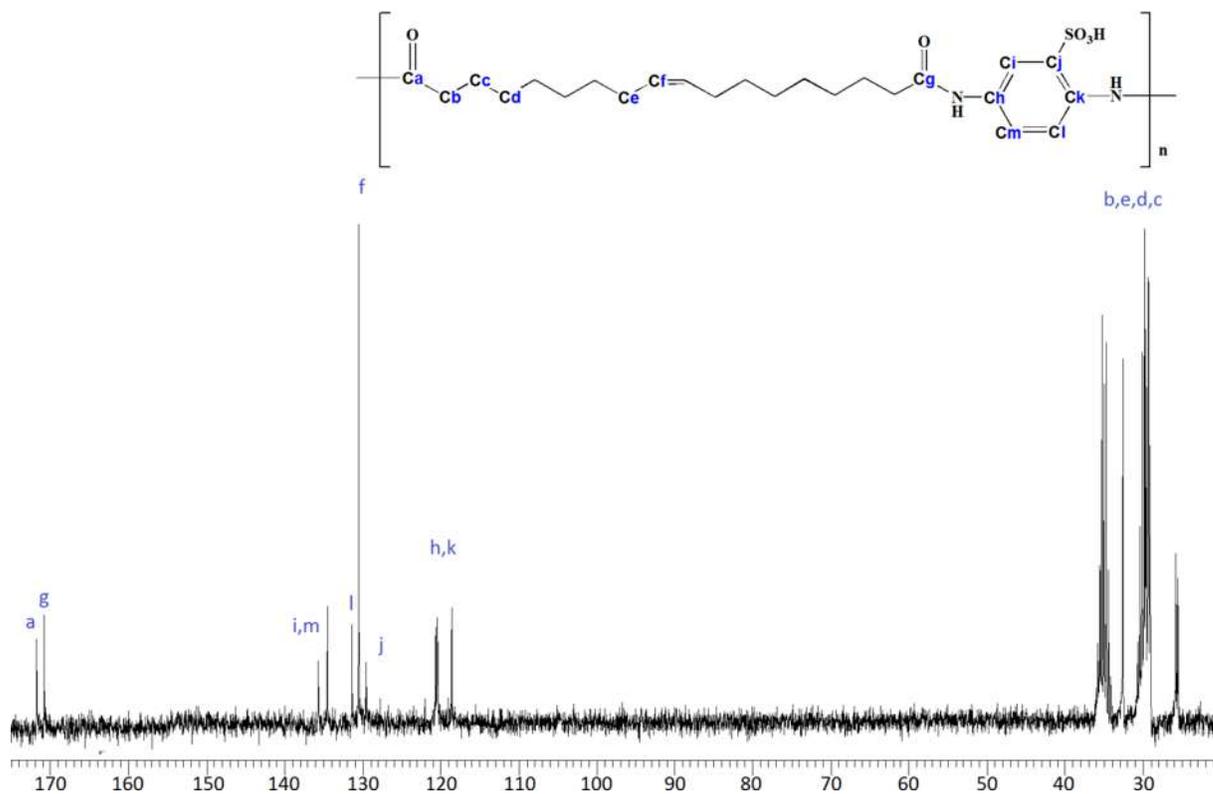


Figura 27. Espectro de ^{13}C -RMN del polímero DIC/DABS.

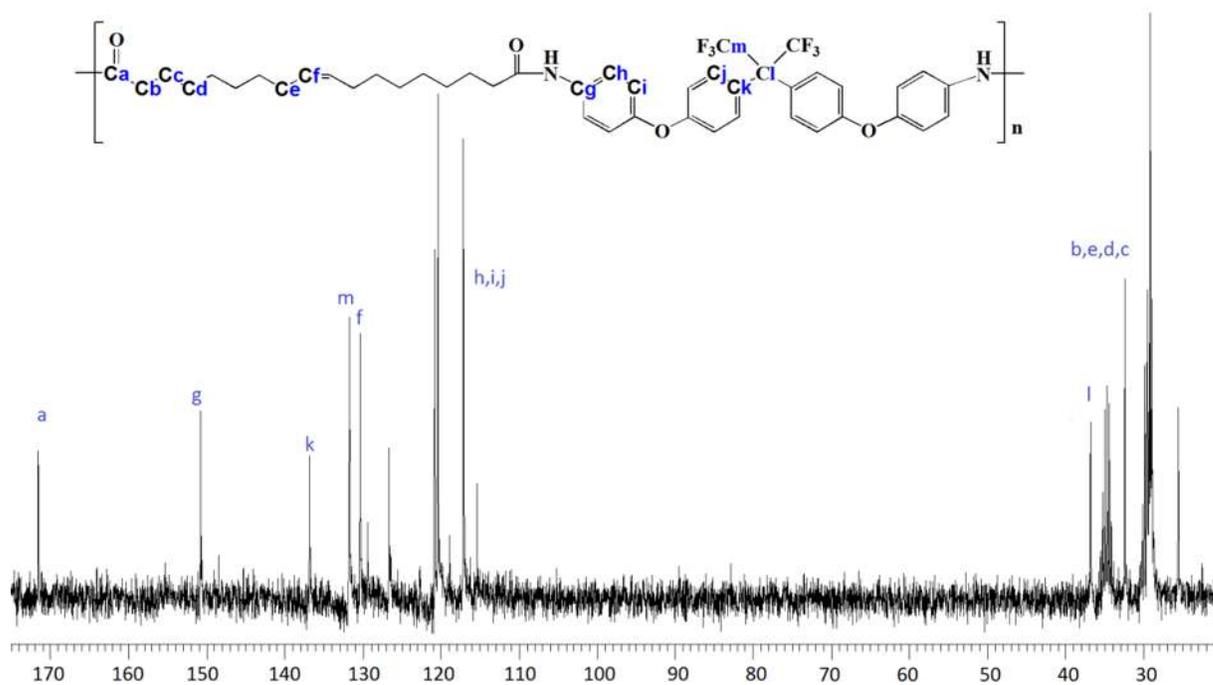


Figura 28. Espectro de ^{13}C -RMN del polímero DIC/HFDA.

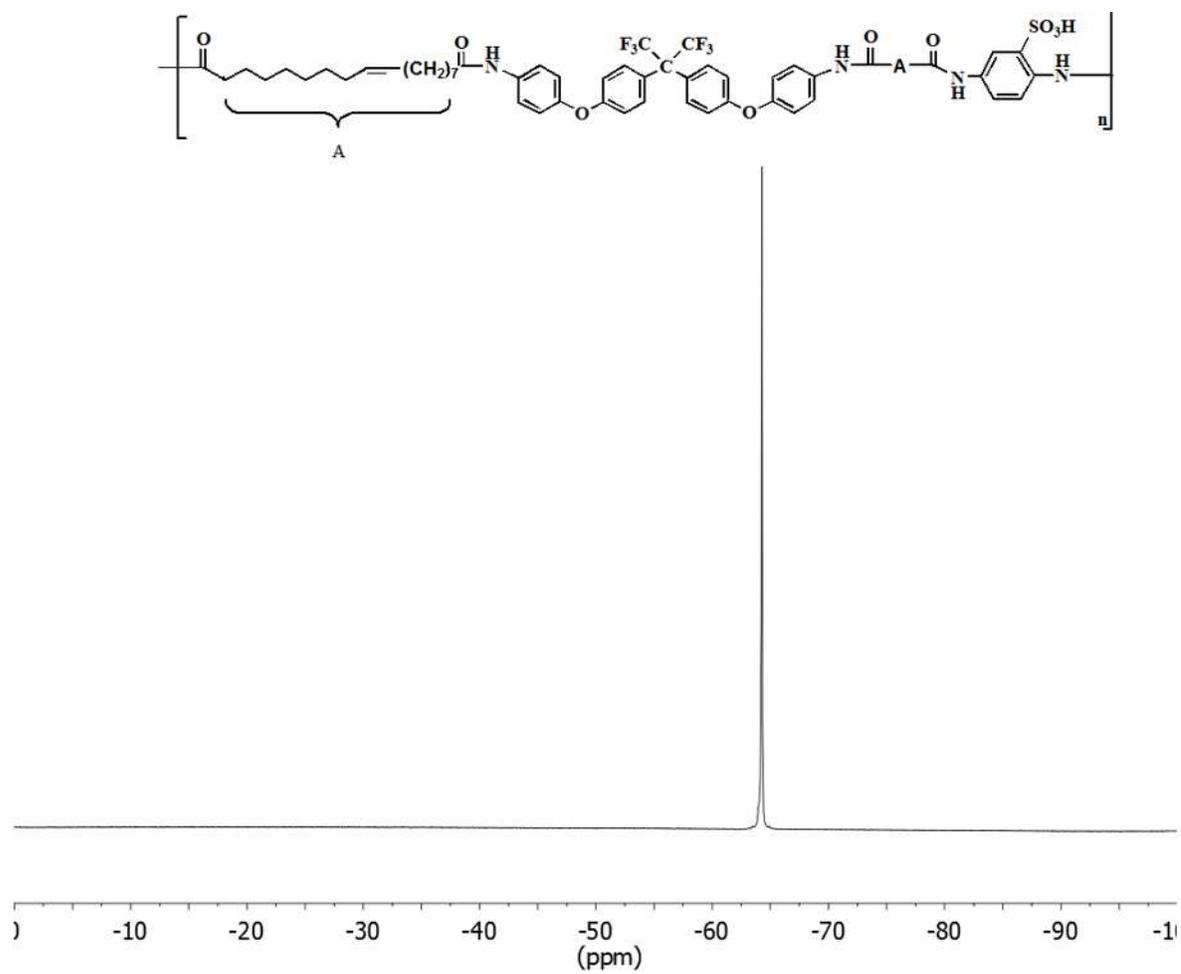


Figura 29. Espectro de ^{19}F -RMN del polímero **DIC/DABS/HFDA**.

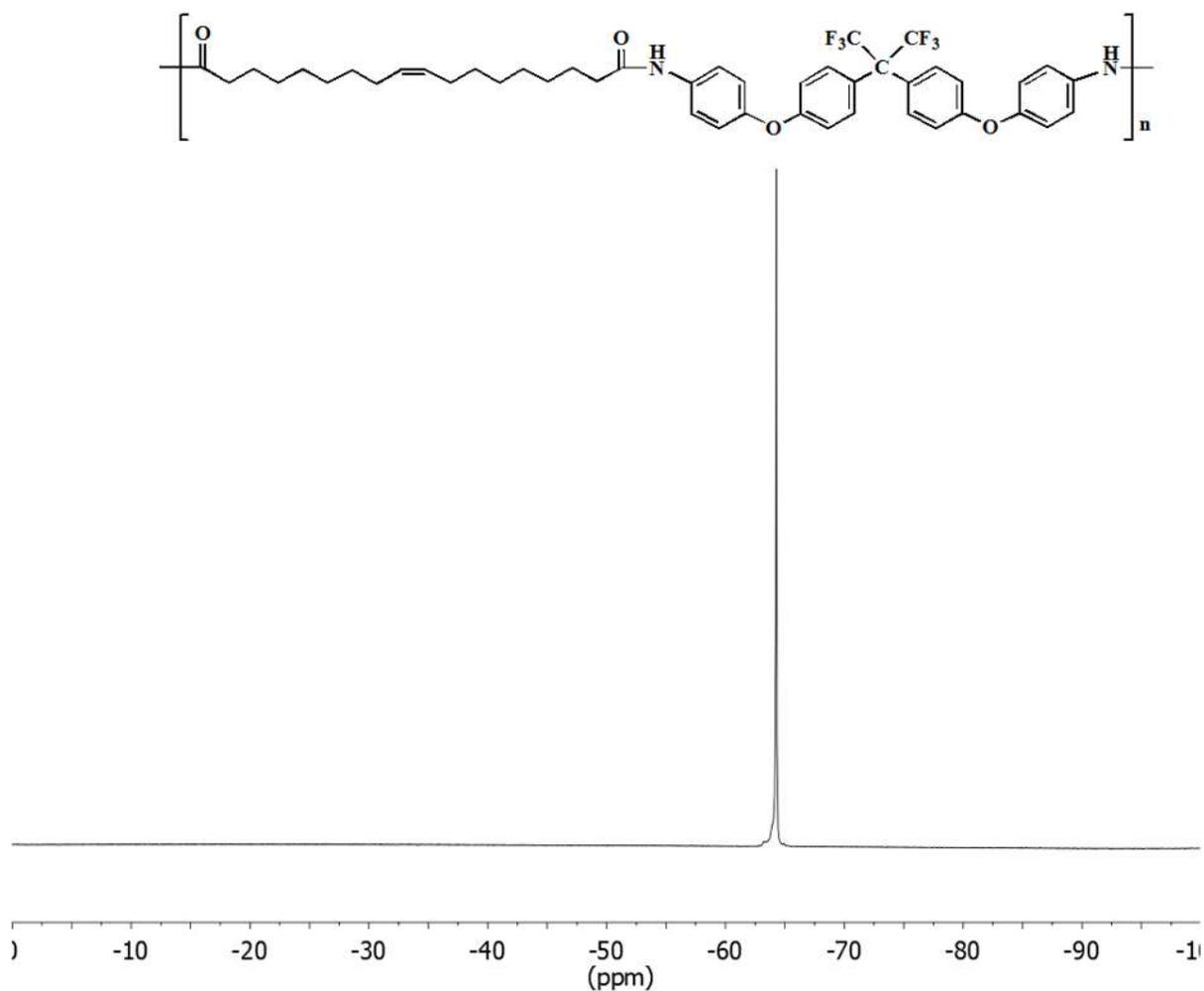


Figura 30.Espectro de ^{19}F -RMN del polímero **DIC/HFDA**.

En la **Figura 31** se muestra el espectro de infrarrojo del polímero **DIC/DABS** con base en éste se confirmó la presencia de los grupos funcionales de la estructura química propuesta. En él se observan las bandas de absorción características de los grupos carbonilos ($\text{C}=\text{O}$) alrededor de 1656 cm^{-1} . Las señales correspondientes a la tensión antisimétrica y simétrica del grupo C-H son observadas en 2923 cm^{-1} y 2852 cm^{-1} , respectivamente. La tensión del enlace $\text{C}=\text{C}$ respecto a la parte alifática se observa en 1604 cm^{-1} . La señales correspondientes a la tensión simétrica y antisimétrica del grupo SO_3H^- son observadas en 1087 cm^{-1} y 1025 cm^{-1} , respectivamente. La señal correspondiente al grupo amida es observada alrededor de 3302 cm^{-1} . Alrededor de 618 cm^{-1} se puede observar la banda correspondiente al enlace C-S. Los enlaces $\text{C}=\text{C}$ correspondientes a la parte aromática se pueden apreciar cerca de 1500 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} .

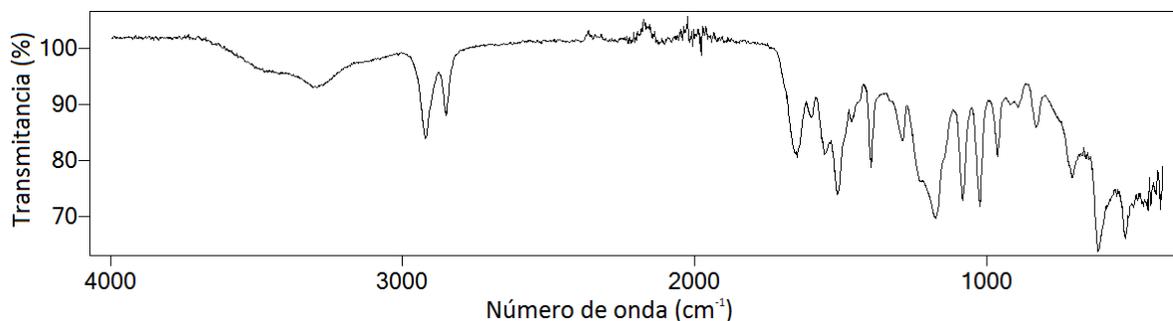


Figura 31. Espectro de FT-IR de **DIC/DABS**.

Se disolvieron los nuevos polímeros vírgenes **DIC/DABS**, **DIC/DABS/HFDA** y **DIC/HFDA** en NMP para hacer membranas y realizarles pruebas. Las membranas obtenidas (**Figura 32**) tienen mayor rigidez de acuerdo al grado de sulfonación que tienen y al momento de colocarlas en contacto con el agua, a medida que tiene mayor cantidad de grupos sulfónicos éstas tienden a volverse más quebradizas debido a las fuertes interacciones iónicas entre los grupos ácidos sulfónicos.



Figura 32. Membrana **DIC/HFDA**, **DIC/DABS/HFDA**, **DIC/DABS**, de izquierda a derecha, respectivamente.

De acuerdo a la anterior se observa que a medida que se introducen grupos sulfónicos al polímero, la membrana adquiere una coloración más café.

Se observa claramente mediante el análisis termogravimétrico (TGA), **Figuras 33,34y35**, que la temperatura de descomposición, T_d de los polímeros son: 444 °C, 451 °C

y 455 °C respectivamente. Esta alta temperatura de descomposición es atribuida a la degradación del esqueleto hidrocarbonado del polímero.

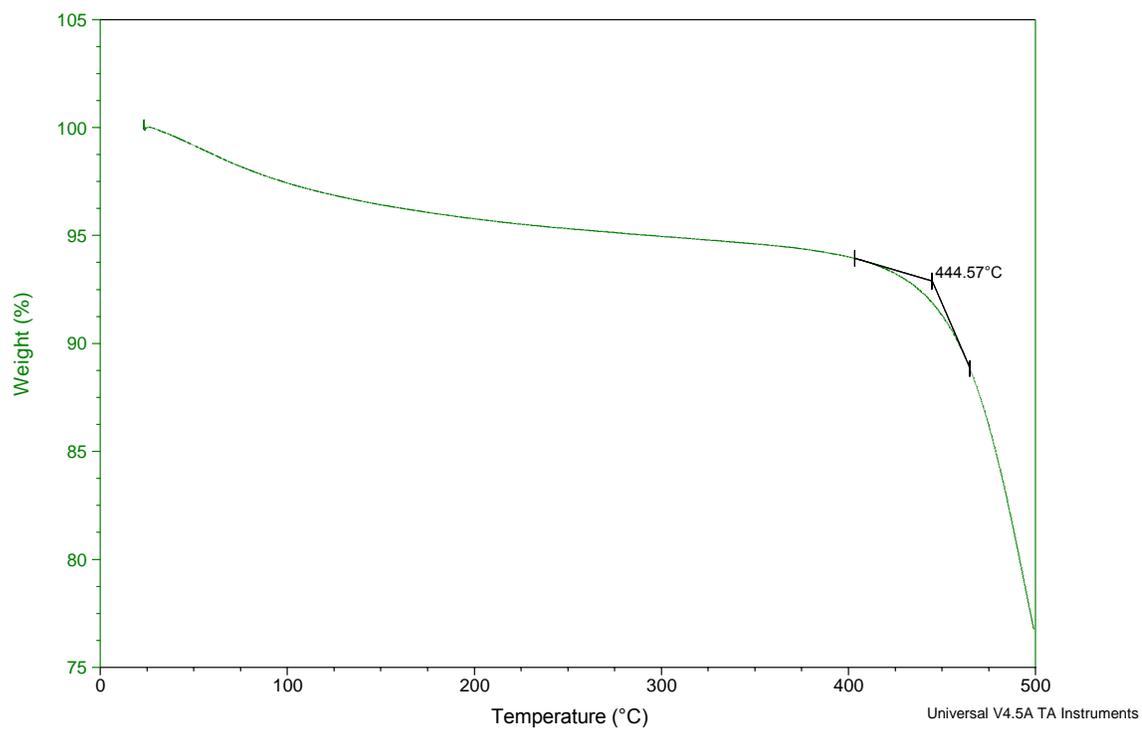


Figura 33. TGA del polímero **DIC/DABS**.

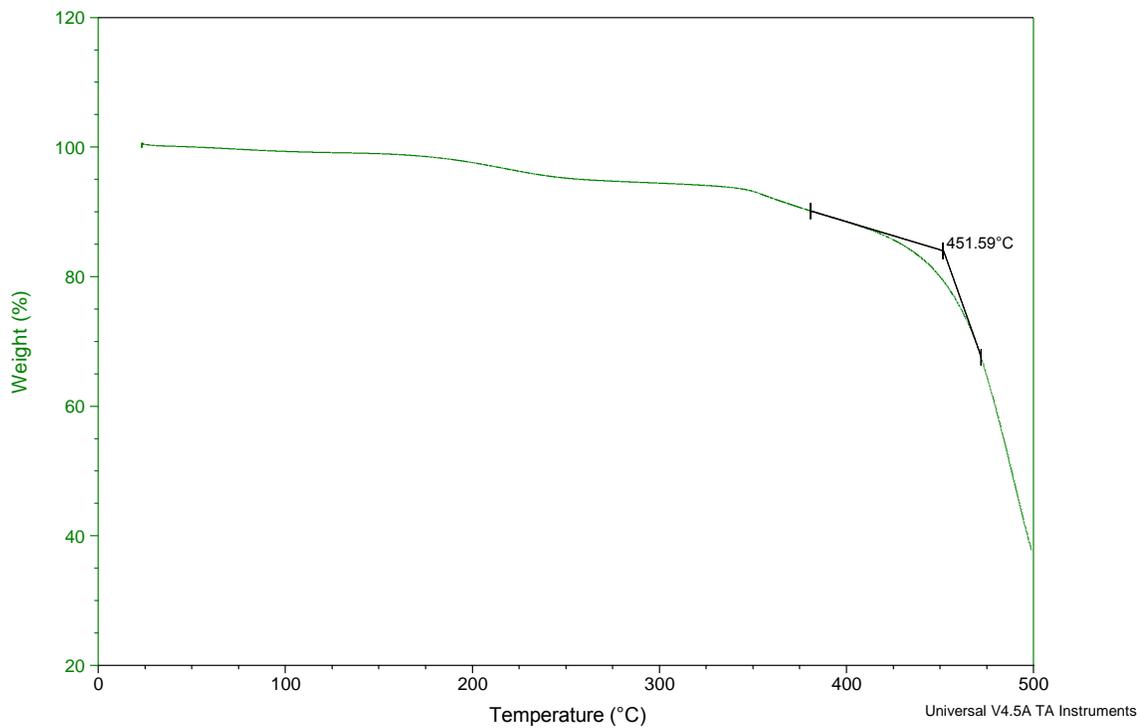


Figura 34. TGA del polímero DIC/DABS/HFDA.

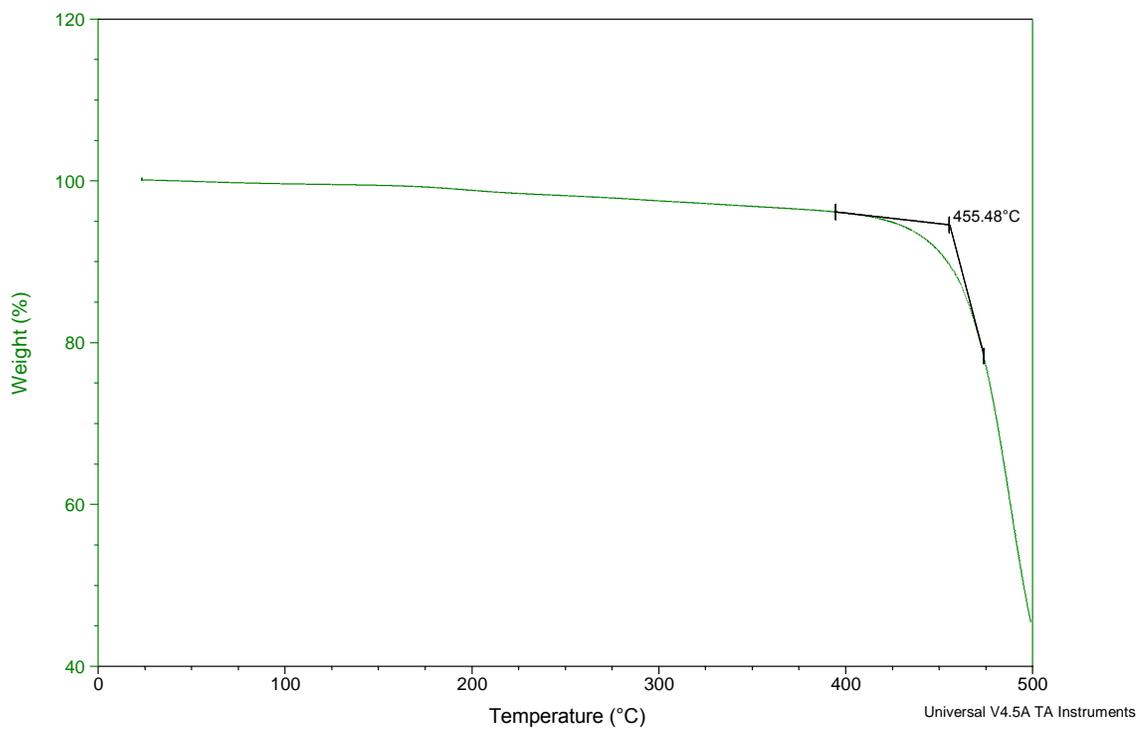


Figura 35. TGA del polímero DIC/HFDA.

Asimismo, en el análisis termomecánico (TMA), **Figuras36, 37y38**, se observa que el polímero **DIC/HFDA** exhibe dos temperaturas de transición vítrea, T_g , alrededor de 104 °C y otra alrededor de 134 °C (**Figura 41**) las cuales se pueden atribuir a la sección alifática y la otra a la parte aromática del polímero. Asimismo, el polímero **DIC/DABS/HFDA** presenta también dos T_g la primera alrededor de 104 °C y la segunda en 215 °C. Finalmente, el polímero **DIC/DABS** también exhibe dos T_g , una transición a 93 °C y otra a 299°C. Los polímeros sulfonados tienen una T_g más elevada respecto a los polímeros que no tienen grupos sulfónicos en su estructura química.

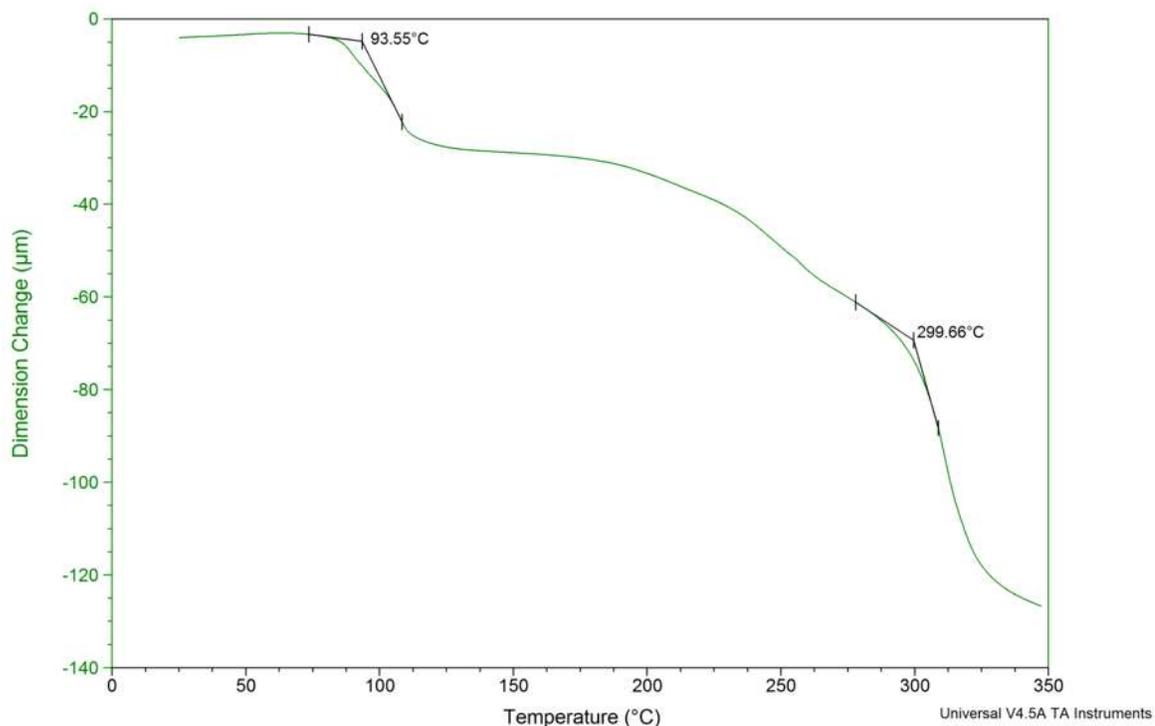


Figura 36. TMA del polímero **DIC/DABS**.

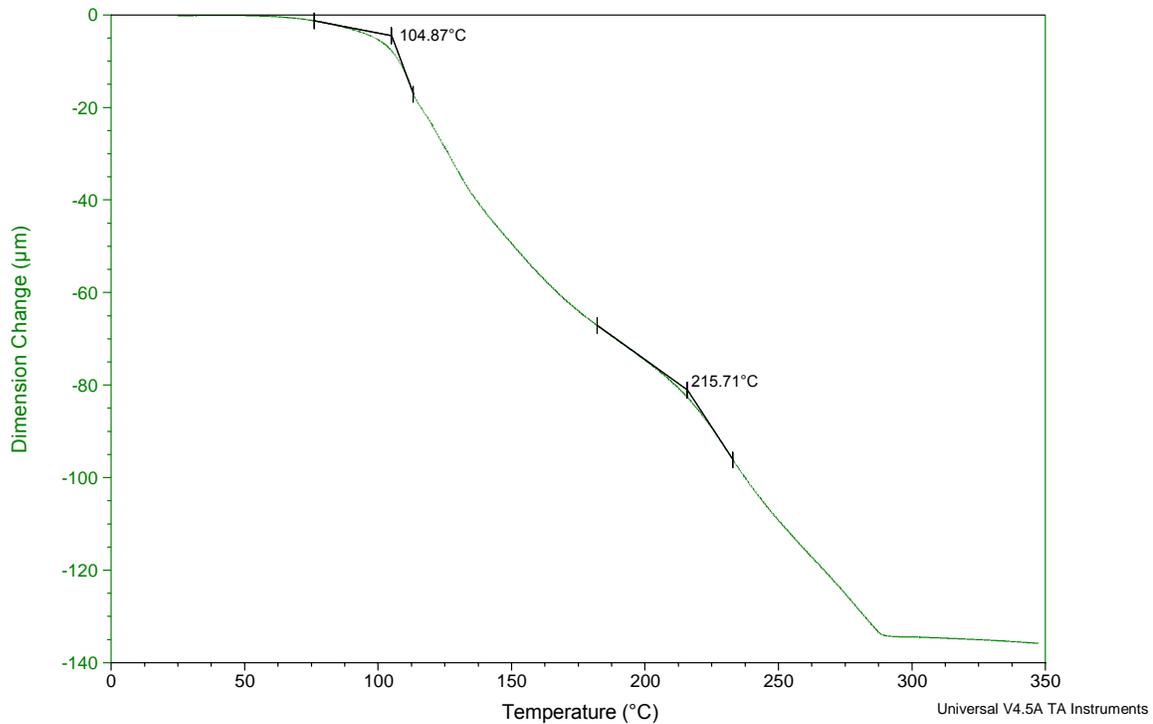


Figura 37. TMA del polímero **DIC/DABS/HFDA**.

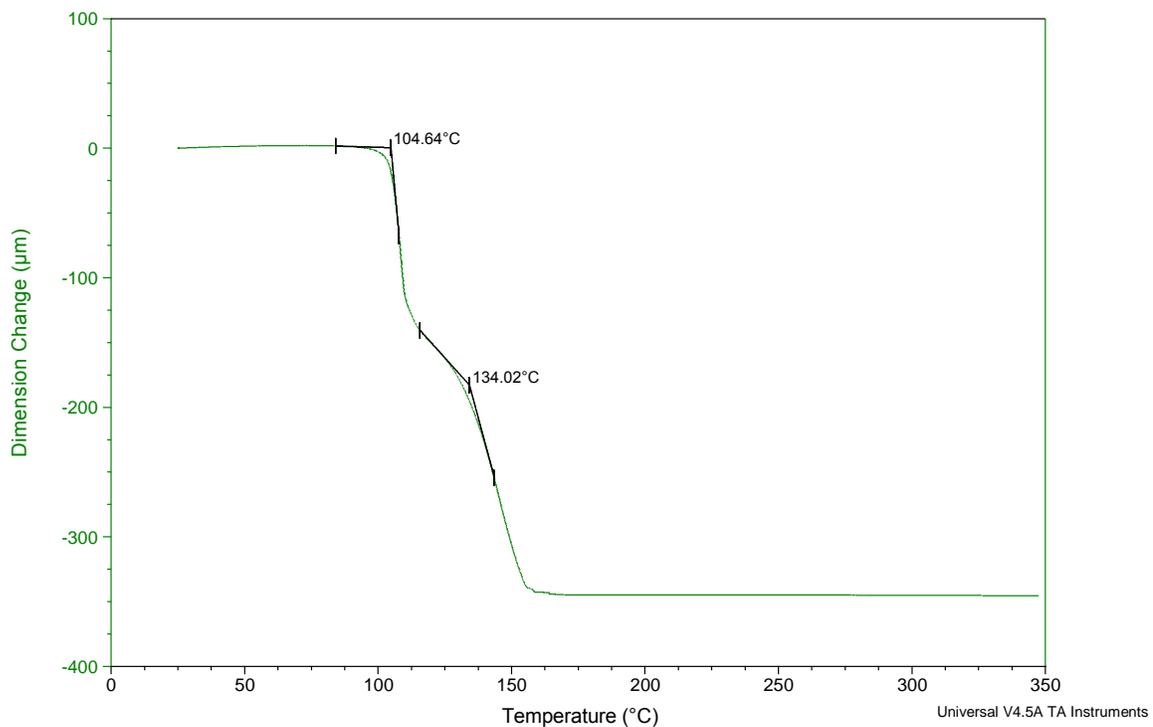


Figura 38. TMA del polímero **DIC/HFDA**.

Los difractogramas de los polímeros **DIC/DABS**, **DIC/DABS/HFDA** y **DIC/HFDA** se presentan en las **Figuras 39, 40 y 41**, en ellos se observan picos de difracción que indican la existencia de regiones cristalinas en los materiales obtenidos. El nuevo polímero **DIC/DABS** presenta un 15.1 % de cristalinidad, el nuevo polímero **DIC/DABS/HFDA** presenta un 14.8 % de cristalinidad y el nuevo polímero **DIC/HFDA** tiene un 14.2 % de cristalinidad.

La distancia entre cadena del nuevo polímero **DIC/DABS** es de 4.246 Å, para el nuevo polímero **DIC/DABS/HFDA** es de 4.456 Å y en el nuevo polímero **DIC/HFDA** la distancia entre cadenas poliméricas es de 4.935 Å, se ha observado que la distancia entre cadenas disminuye de acuerdo al grado de sulfonación que tiene el polímero debido a la interacción entre cadenas por el carácter iónico de los grupos sulfónicos ácidos, este grupo causa un aumento en la interacción entre las cadenas del polímero y reduce en gran medida la movilidad conformacional.

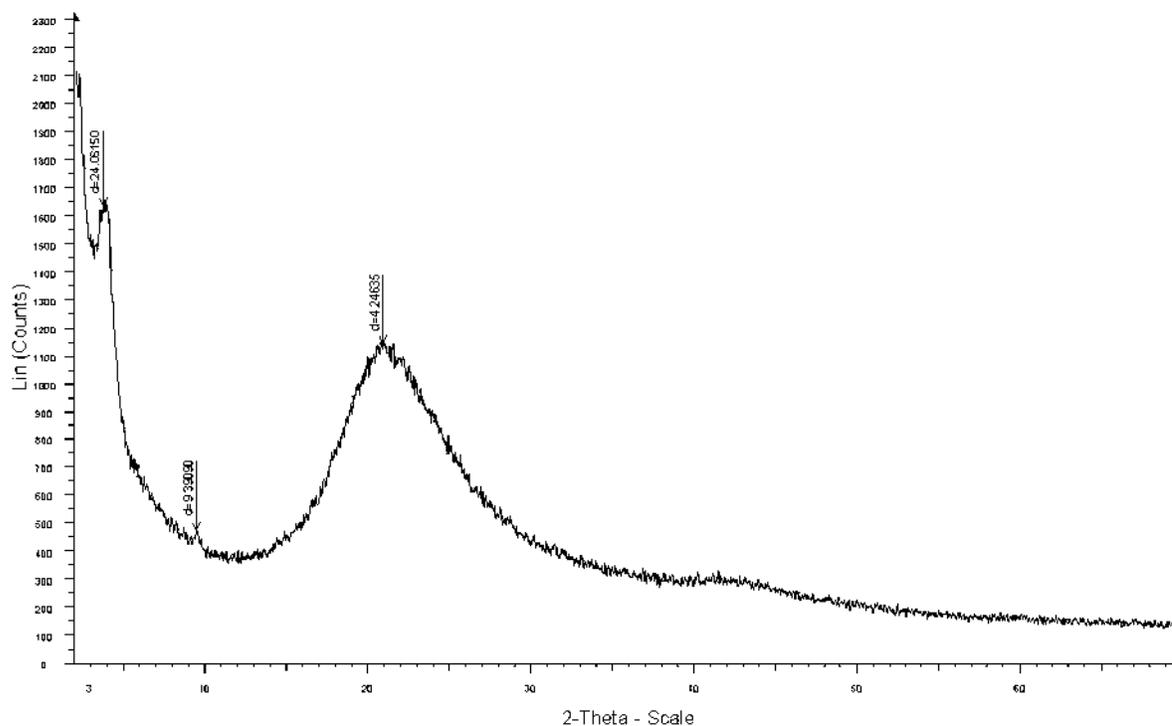


Figura 39. Patrón de difracción de Rayos X del polímero **DIC/DABS**.

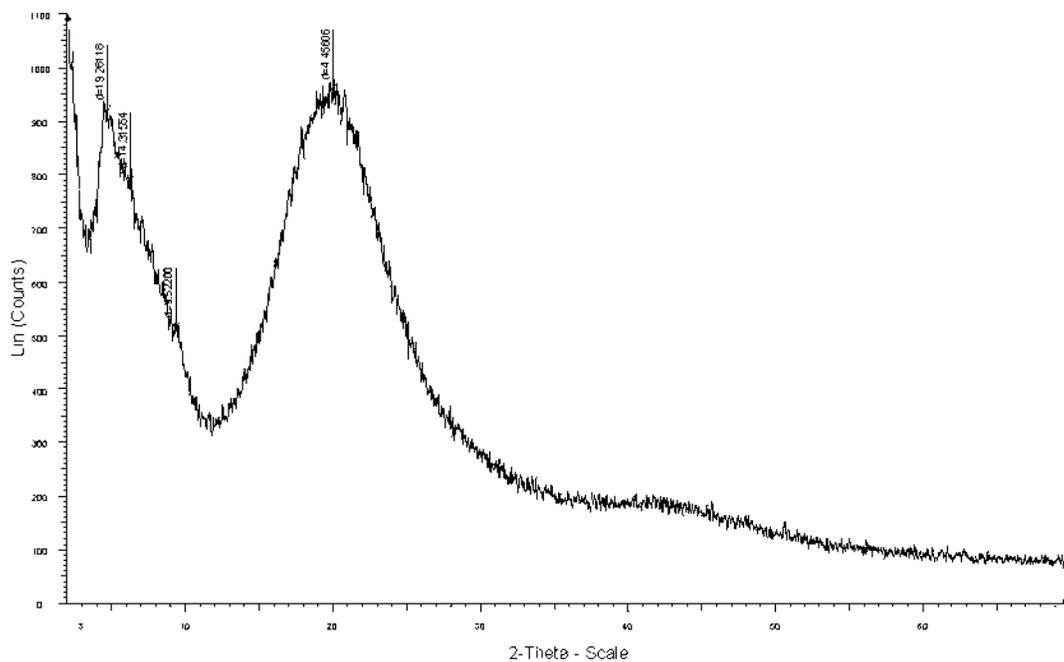


Figura 40. Patrón de difracción de Rayos X del polímero DIC/DABS/HFDA.

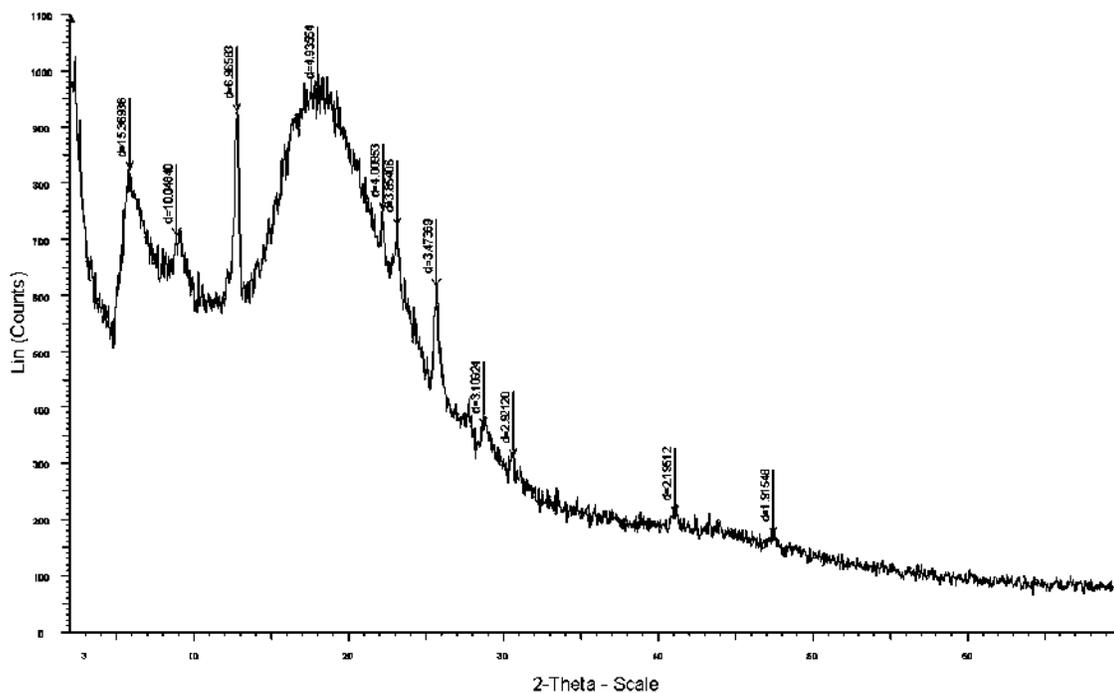


Figura 41. Patrón de difracción de Rayos X del polímero DIC/HFDA.

En la **Tabla 4** se presentan las propiedades físicas de los nuevos polímeros **DIC/DABS**, **DIC/DABS/HFDA** y **DIC/HFDA**. La membrana más densa es la **DIC/HFDA** después se encuentra la membrana **DIC/DABS/HFDA** y la menos densa es la del polímero **DIC/DABS**. A partir de la densidad se puede determinar la fracción de volumen libre (FFV). En cuanto al factor de volumen libre se puede apreciar que éste no varía mucho en los tres tipos de copoliamidas.

Tabla 4. Propiedades físicas de los nuevos polímeros obtenidos.

Polímero	T_g (°C) ^a	T_d (°C) ^b	$d_{intercadena}$ (Å) ^c	Cristalinidad (%) ^d	Densidad (g/mL) ^e	FFV (%) ^f
DIC/DABS	93/299	444	4.246	15.1	1.1988	15.05
DIC/DABS/HFDA	104/215	451	4.456	14.8	1.2241	15.54
DIC/HFDA	104/134	455	4.935	14.2	1.2706	13.72

^aTemperatura de transición vítrea determinada por TMA.

^bTemperatura de descomposición determinada por TGA.

^cDistancia de separación promedio entre cadenas determinada por rayos x.

^dCristalinidad determinada por rayos x.

^eDensidad determinada por el método de flotación.

^fFactor de volumen libre calculado por el método de contribución de grupo de Bondi.

En las **Figuras 42y43** se puede observar la gráfica de conductividad por dieléctricas de los nuevos polímeros **DIC/DABS/HFDA** y **DIC/DABS**, respectivamente. Se puede establecer que la conductividad protónica para el nuevo polímero **DIC/DABS** aumenta a medida que la temperatura de medición es incrementada.

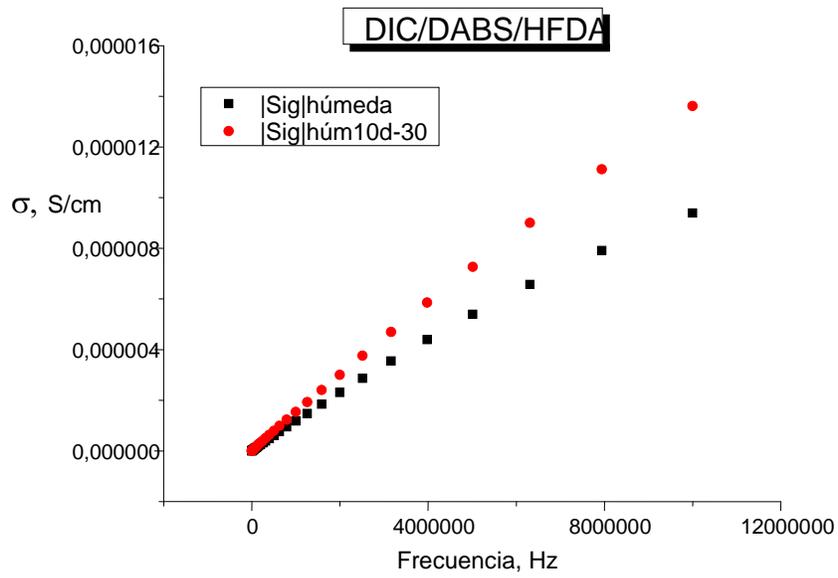


Figura 42.Gráfica de conductividad por dieléctricas del nuevo polímero **DIC/DABS/HFDA**.

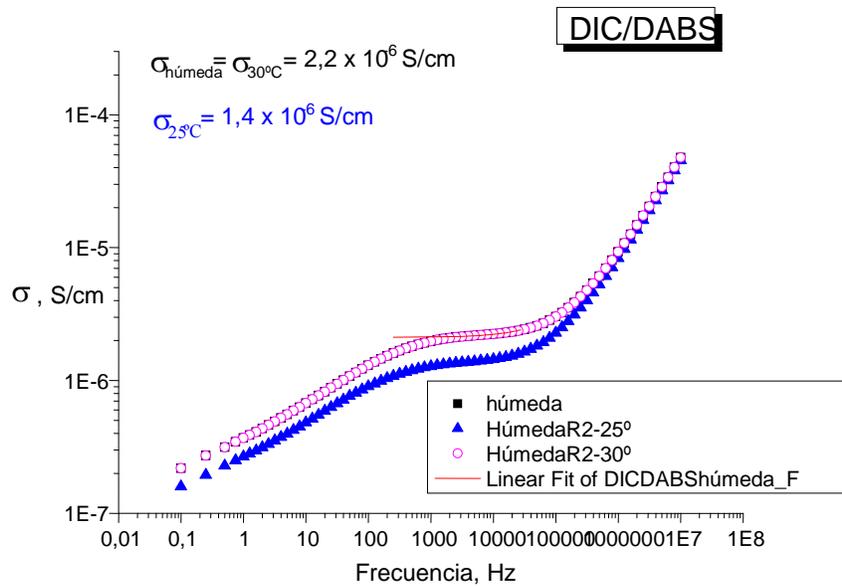


Figura 43.Gráfica de conductividad por dieléctricas del nuevo polímero **DIC/DABS**.

En la **Tabla 5** se muestran las propiedades iónicas de los nuevos polímeros obtenidos. Se puede apreciar que el polímero **DIC/DABS** tiene una mayor absorción de agua y una mayor conductividad protónica en comparación con los otros polímeros reportados. Lo anterior es atribuido a que el nuevo polímero **DIC/DABS** presenta el mayor grado de sulfonación.

Tabla 5. Propiedades iónicas de los nuevos polímeros.

Polímero	SD ^a (%)	IEC ^b (mmol/g)		Water uptake (%)	σ^c (S/cm)	
		Teórico	experimental		25 °C	30 °C
DIC/DABS	50	1.99	1.86	17.0	1.4×10^{-6}	2.2×10^{-6}
DIC/DABS/HFDA	25	0.75	0.67	3.48	No observable	No observable
DIC/HFDA	0	0	0	1.98	No determinada	No determinada

^a Determinado por ¹H-RMN.

^b Determinado por titulación química.

^c Determinado por impedancia electroquímica.

4.-Conclusiones

Fue obtenido satisfactoriamente el monómero dicarboxílicoácido 1,18-octadec-9-enedioico (**DIC**) a partir de la reacción de autometátesis del ácido oleico en masa utilizando el catalizador de Grubbs de 2^a generación con base en rutenio.

El método de policondensación a alta temperatura utilizando el monómero **DIC** y el ácido 2,5-diaminobencensulfónico (**DABS**) y la 4,4'-(Hexafluoroisopropilideno)bis(p-fenilenoxi) dianilina (**HFDA**) como comonómeros es eficaz para la síntesis de nuevas fluorocopoliamidas aromáticas sulfonadas. Las copoliamidas fueron obtenidas utilizando trifenilfosfito (TFF) como catalizador, cloruro de calcio y 1-metil-2-pirrolidinona (NMP) además de piridina como disolventes.

El grado de sulfonación de los nuevos polímeros fue controlado eficazmente variando de manera sistemática la concentración molar del monómero sulfonado **DABS** con respecto a la concentración molar del monómero fluorado **HFDA** alimentados inicialmente a la mezcla de reacción.

Las estructuras químicas de los nuevos materiales poliméricos fueron confirmadas exitosamente por las técnicas de FT-IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN y ¹⁹F-RMN las cuales evidenciaron la presencia de grupos amida, grupos fluorados y grupos sulfónicos en las concentraciones inicialmente propuestas.

Fueron obtenidas membranas poliméricas por el método de evaporación en solución utilizando la *N,N*-dimetilformamida, la rigidez de las mismas incrementó conforme el grado de sulfonación de la copoliamida también incrementaba lo cual puede ser atribuido a las fuertes interacciones entre los grupos sulfónicos y los grupos amida que a su vez restringen la relajación molecular de las cadenas poliméricas.

La introducción de grupos sulfónicos en las cadenas poliméricas de las copoliamidas alifáticas-aromáticas con base en los monómeros **DIC** y **HFDA** permite la obtención de

ionómeros cuyas propiedades iónicas, IEC, W y σ , se incrementan a medida que la concentración de grupos sulfónicos, SD, también es incrementada en el esqueleto polimérico.

5.-Recomendaciones

El siguiente paso de la investigación consiste en mejorar las propiedades físicas y el desempeño electroquímico de las poliamidas sulfonadas obtenidas a partir del ácido oleico, se recomienda incorporar a la estructura química macromolecular más protones ácidos intercambiables por unidad repetitiva constitucional. Lo anterior puede ser efectuado al sustituir en la reacción de policondensación al comonomero **DABS** por compuestos tales como el ácido 4,4'-Diamino-2,2'-etilbenodisulfónico o el ácido 4,4'-diamino[1,1'-bifenil]-2,2'-disulfónico, los cuales al contener dos grupos sulfónicos por molécula incrementarán el IEC y la absorción de agua con respecto a los valores determinados para los nuevos polímeros sintetizados en este estudio.

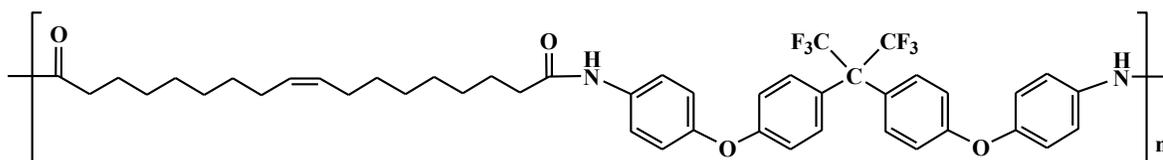
Bibliografía

- 1.- Mathers, R. T., & Meier, M. A. (2011). *Green Polymerization Methods*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- 2.-Grela, K. (2014). *Olefin metathesis Theory and Practice*. WILEY.
- 3.-Ivin, K. J., & Mol, J. C. (1997). *Olefin metathesis and metathesis polymerization*. Academic Press Inc.
- 4.-Grubbs, R. H. (2003). *Handbook of Metathesis: Catalyst Development*. WILEY-VCH.
- 5.-Kroha, K. (2004). Industrial biotechnology provides opportunities for commercial production of new long-chain dibasic acids. *inform* , 568-571.
- 6.-Stevens, M. P. (1999). *Polymer Chemistry: An Introduction*. Oxford University Press.
- 7.-Liu, S., Li, C., Fang, X., & Cao, Z. (2004). Optimal pH control strategy for high-level production of long-chain α,ω -dicarboxylic acid by *Candida tropicalis*. *Enzyme and Microbial Technology* , 73-77.
- 8.-Hill, F. F., Venn, I., & Lukas, K. L. (1986). Studies on the formation of long-chain dicarboxylic acids from puren-alkanes by a mutant of *Candida tropicalis*. *Applied Microbiology and Biotechnology* , 168-174.
- 9.-Helen L. Ngo, K. J. (2006). Metathesis of Unsaturated Fatty Acids: Synthesis of Long-Chain Unsaturated- α,ω -Dicarboxylic Acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society* , 629-634.
- 10.-Billmeyer, F. W. (2004). *Ciencia de los polímeros*. Reverte.
- 11.-Askeland, D. R., Fulay, P. P., & Wright, W. J. (2012). *Ciencia e ingeniería de materiales*. CENGAGE Learning.
- 12.-Mangonon, L. (2001). *Ciencia de materiales selección y diseño*. Pearson Educación.
- 13.-Pero-Sanz Elorz, J. A. (2000). *Ciencia e ingeniería de materiales*. CIE inversiones editoriales-DOSSAT 2000.
- 14.-Pérez Padilla, Y., Smit, M. A., & Aguilar Vega, M. J. (2011). Preparation and Characterization of Sulfonated Copolyamides Based on Poly(hexafluoroisopropylidene) Isophthalamides for Polymer Electrolytic Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* , 9617-9624.

- 15.-Irie, M., & Mohri, M. (1987). Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of Diarylethene Derivatives. *Journal of Chemical Education* , 803-808.
- 16.-Seymour, R. B. (1988). Polymers Are Everywhere. *Journal of Chemical Education* , 327-334.
- 17.-Carey, F. A. (2006). *Química orgánica*. Mc Graw Hill.
- 18.-Wadi-Elim, Sosa-González, Palí-Casanova, R. d., & Aguilar Vega, M. d. (2014). Sulfonated aromatic copoly(ether–amide) membranes: preparation and characterization for possible application in polymer electrolyte membrane fuel cells. *High Performance Polymers* , 997-1006.
- 19.-Shuvra, S., & Tushar, J. (2014). Effect of composition on the properties of PEM based on polybenzimidazole and poly(vinylidene fluoride) blends. *Polymer* , 594-601.
- 20.-Kunusch, C., Puleston, P. F., Mayosky, M. A., & Moré, J. J. (2010). Characterization and experimental results in PEM fuel cell electrical behaviour. *international journal of hydrogen energy* , 5876-5881.
- 21.-Iojoiu, C. F. (2006). From polymer chemistry to membrane elaboration — A global approach of fuel cell polymeric electrolytes. *Journal of Power Sources* , 198-209.
- 22.-Li, H., Knights, S., Shi, Z., Van Zee, J. W., & Zhang, J. (2010). *Proton exchange membrane fuel cells*. CRC Press Taylor & Francis Group.
- 23.-S. M. Javaid Zaidi, M. A. (2009). *Polymer Membranes for Fuel Cells*. Springer US.
- 24.-Huixiong Xie, D. T. (2016). Synthesis and properties of highly branched star-shaped sulfonated block polymers with sulfoalkyl pendant groups for use as proton exchange membranes. *Journal of Membrane Science* , 55-66.
- 25.-Saswata Bose, T. K.-t. (2011). Polymer membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cell: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science* , 813-843.
- 26.-Hickner, M. A., Ghassemi, H., Kim, Y. S., Einsla, B. R., & McGrath, J. E. (2004). Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). *Chem Rev.* , 4587-4612.
- 27.-Rikukawa*, M., & Sanui, K. (2000). Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Progress in polymer science* , 1463-1502.
- 28.-Van Krevelen, D. W. (2009). *Properties of polymers*. Elsevier B. V.

Anexos**Anexo 1**

Ejemplo de cálculo de FFV

Polímero**DIC/HFDA**Densidad= 1.2706 g/cm³

De acuerdo a los datos de van Krevelen se pueden encontrar los siguientes grupos funcionales:

Grupo	M _i (g/mol)	V _{wi} (cm ³ /mol)	No _i (Cantidad)
	14.03	10.23	14
	28.01	8.5	2
	26.04	16.9	1
	15.02	4	2
	76.09	43.3	4
	69.01	21.3	2
	16.00	5.5	2
	12.01	3.3	1

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

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

$$PM = 14.03 * 14 + 28.01 * 2 + 26.04 * 1 + 15.02 * 2 + 76.09 * 4 + 69.01 * 2 + 16.00 * 2 + 12.01 * 1 = 794.91 \text{ g/mol}$$

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

$$V_w = \sum V_{wi} N_{o_i}$$

$$V_w = 10.23 * 14 + 8.5 * 2 + 16.9 * 1 + 4 * 2 + 43.3 * 4 + 21.3 * 2 + 5.5 * 2 + 3.3 * 1 = 415.22 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_o = 1.3V_w = 1.3 * 415.22 = 539.786 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_T = \frac{1}{\rho} * PM = \frac{1}{1.2706 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} * 794.91 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 625.618 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$FFV = \frac{V_T - V_o}{V_T} = \frac{625.618 - 539.786}{625.618} = 0.1372$$