



Centro de investigación científica de Yucatán A.C.
Posgrado en Materiales Poliméricos

**“Poliimidas a base de naftaleno:
Síntesis, caracterización y propiedades ópticas”.**

Tesis que presenta

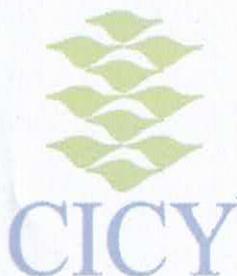
I.Q. Alejandra del Carmen Marrufo Estrada

En opción al título de:

MAESTRO EN CIENCIAS
MATERIALES POLIMÉRICOS

MÉRIDA, YUCATÁN. MÉXICO

DICIEMBRE DE 2017



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **I.Q. Alejandra del Carmen Marrufo Estrada** titulado **Poliimidas a base de naftaleno: Síntesis, caracterización y propiedades** ópticas, fue realizado en la Unidad de Materiales, en la Línea de Investigación de Materiales para Aplicaciones Avanzadas, en el Laboratorio de Membranas del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. José Luis Santiago García, dentro de la opción de Maestría en Materiales Poliméricos, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias en Materiales Poliméricos.

Atentamente.

Dr. Manuel Martínez Estévez
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 27 de Noviembre de 2017.

Dedicatoria

A dios

Por haberme permitido llegar hasta este punto y darme salud para lograr mis objetivos, darme fuerzas para seguir adelante y no desmayar en los problemas que se presentaban, enseñándome a encarar las adversidades sin perder nunca la dignidad ni desfallecer en el intento.

A mis padres

Quienes por ellos, soy lo que soy. Por su apoyo, consejos, comprensión, amor, ayuda en los momentos difíciles, y por ayudarme con los recursos necesarios para estudiar. Me han dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi carácter, mi empeño, mi perseverancia y mi coraje para conseguir mis objetivos.

A mis hermanos

Por estar siempre presentes, acompañándome para poderme realizar.

A mis amigos

Por brindarme su apoyo, amistad y acompañarme en los momentos difíciles.

“La dicha de la vida consiste en tener siempre algo que hacer, alguien a quien amar y alguna cosa que esperar”. Thomas Chalmers

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la Beca **No. 661827**, otorgada para realizar mis estudios de maestría.

Al proyecto “Desarrollo de membranas catalíticamente activas para producir biodiesel” CEMIE-BDA, proyecto 250014.

A mi director de tesis, **Dr. José Luis Santiago García** por su ayuda y consejos.

A mis tutores y a mi honorable comité revisor por sus valiosos comentarios, **Dra. María Ortencia González Díaz, Dra. Yamile Pérez Padilla, Dr. Rolando Ríos Soberanis y Dr. José Manuel Perez Francisco.**

Al I.Q. Wilberth Antonio Herrera Kao por su asesoría y apoyo técnico en las caracterizaciones por espectroscopia de FTIR y análisis termogravimétrico (TGA).

A la M.C. María Isabel de los Dolores Loría Bastarrachea por su apoyo técnico en el laboratorio de membranas.

Al M.M.P. Marco Antonio Cen Puc por el apoyo en las mediciones de conductividad realizadas en el equipo Kitller.

Al M.C. Martín Bass por su asesoría y consejos en el uso del equipo de espectroscopia de Impedancia.

Al Dr. José Manuel, Dr. Marcial Yam, M.C. Rita Sulub, Dr. Ángel Montes por sus consejos y ayuda en el laboratorio de membranas.

Al Dr. Manuel Aguilar Vega por su apoyo y consejos. Al M.C. José Antonio Tec Sánchez por su asesoría y su apoyo técnico en el equipo de espectroscopia de Uv-Visible.

A la Dra. Patricia Quintana y al Dr. Daniel Aguilar Treviño del CINVESTAV-Mérida, Yucatán por los análisis de difracción de rayos X.

A mis compañeros del laboratorio de membranas Manuel, Marcial, Rita, Will. A mis amigos Marco Cen, Alejandro Can, David Sánchez, Celin, Edgar Zacarias, Alonso Reyna Urrutia, Eduardo quienes de una u otra forma contribuyeron a enriquecer mi trabajo de tesis.

Índice de contenido

Lista de tablas	III
Lista de figuras	IV
Resumen	V
Abstract	VI
Introducción	1
Objetivos	2
Objetivo general.....	2
Objetivos específicos	2
Hipótesis	2
Capítulo 1. Antecedentes	3
1.1 Poliimidas aromáticas.....	3
1.2 Síntesis de poliimidas aromáticas	4
1.2.1 Método de dos pasos.....	4
1.2.2 Método de un solo paso.....	5
1.3 Poliimidas aromáticas a base del anhídrido ftálico	6
1.4 Poliimidas aromáticas a base del dianhídrido naftaleno	10
1.5 Naftaleno.....	12
1.5.1. Síntesis de poliimidas sulfonadas	13
1.5.2 Sistemas de host-guest (por sus siglas en inglés).....	13
1.5.3 Síntesis de poliimidas sulfonadas como membranas de intercambio de protón en celdas de combustible.	13
1.5.4 Síntesis de poliimidas sulfonadas como semiconductores (tipo aceptor)	14
Capítulo 2. Materiales y métodos	16
2.1 Reactivos	16
2.2 Purificación del ácido-4,4'-diamino-2,2'-etilbenosulfónico (DSDSA).....	16
2.3 Purificación del 1,5-diaminonaftaleno (1,5-DAN)	16
2.4 Síntesis de poliimidas.....	17
2.5 Síntesis de copoliimidas sulfonadas	18
2.6 Preparación de las películas.....	20
2.7 Caracterizaciones.....	20
2.7.1 Solubilidad	20

2.7.2 Espectroscopia de infrarrojo de reflexión total atenuada por transformada de Fourier (ATR-FTIR).....	21
2.7.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (¹ H RMN)	21
2.7.4 Viscosidad inherente (η_{inh})	21
2.7.5 Difracción de rayos-X (DRX)	21
2.7.6 Análisis termogravimétrico (TGA)	22
2.7.7 Capacidad de absorción de agua (G).....	22
2.7.8 Capacidad de intercambio iónico (IEC)	22
2.7.9 Método de dos puntas.....	23
2.7.10 Espectroscopia de impedancia (EI).....	24
2.7.11 Espectroscopia de uv-visible	25
Capítulo 3. Resultados y discusión	27
3.1 Síntesis de poliimidas.....	27
3.2 Estructura química	28
3.4 Viscosidad inherente (η_{inh}).....	30
3.5 Propiedades térmicas.....	32
3.6 Difracción de rayos-x (DRX)	34
3.7 Absorción de agua y capacidad de intercambio iónico (IEC)	35
3.8 Propiedades eléctricas	37
3.8.1 Conductividad	37
3.8.2 Análisis de impedancia	37
3.9 Propiedades ópticas.....	39
Conclusiones	40
Referencias	41

Lista de tablas

Tabla 1. Aplicaciones del naftaleno.....	12
Tabla 2. Concentración molar de los polímeros sulfonados	20
Tabla 3. Composición y propiedades de la poliimida y las copoliimidas	31
Tabla 4. Propiedades térmicas de los polímeros sulfonados.....	34
Tabla 5. Propiedades Absorción de agua e IEC de las películas sulfonadas	36
Tabla 6. Propiedades eléctricas y ópticas	38

Lista de figuras

Figura 1. Estructura química del dianhídrido piromelítico, PMDA.....	3
Figura 2. Estructuras químicas de poliimididas comerciales	4
Figura 3. Esquema de síntesis de poliimididas aromáticas por el método de dos pasos	5
Figura 4. Esquema de síntesis de poliimididas aromáticas por el método de un paso.....	6
Figura 5. Dianhídridos más comunes para la síntesis de poli (ftáliimida)s.....	7
Figura 6. Estructuras químicas de una poliimida sulfonada (SPI) a base del anhídrido ftálico	9
Figura 7. Dianhídridos naftalenos para la síntesis de poliimididas sulfonadas	11
Figura 8. Estructuras químicas de una poliimida sulfonada (SPI) a base del anhídrido naftaleno.....	11
Figura 10. Aplicaciones de las poliimididas a base del NTDA.....	15
Figura 11. Síntesis de la poliimida	17
Figura 12. Síntesis de la copoliimida.....	19
Figura 16. Películas densas de poliimididas y copoliimididas sulfonadas que incorporan unidades naftaleno	28
Figura 17. Espectros de ATR-FTIR de la serie de copoliimididas sulfonadas	29
Figura 18. Espectros de ¹ H-RMN de poliimididas y copoliimididas sulfonadas	30
Figura 19. Efecto del grado de sulfonación con respecto a la viscosidad inherente de la poliimida y las copoliimididas.....	32
Figura 20. Termograma de TGA de los polímeros sulfonados	33
Figura 21. Difractogramas de difracción de rayos-x de la poliimida y copoliimida	35
Figura 22. Espectros del complejo de impedancia de la poliimida y copoliimida	38
Figura 23. Espectros de absorción de uv-visible de las películas sulfonadas.....	39

Resumen

Una homopolimida y una serie copoliimidias sulfonadas: DSDSA-100, DSDSA-80, DSDSA-70 y DSDSA-50, fueron elaboradas a base del dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (NTDA) y dos diaminas: ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbenosulfónico (DSDSA) y la 1,5-diaminonaftaleno (1,5-DAN) por una reacción de policondensación. Las copoliimidias sulfonadas se sintetizaron en función de la solubilidad de la homopolimida DSDA-100. La estructura química y la presencia de los grupos funcionales en las copoliimidias se confirmaron por espectroscopia de FTIR y ¹H-RMN. Las copoliimidias mostraron valores de viscosidad inherente de 0.55 a 0.17 dL/g y fueron solubles en DMSO. Las películas obtenidas mostraron buena estabilidad térmica (> 50% de masa residual a 800°C), una IEC entre 0.67 a 0.44 (meq/g) y valores de absorción de agua entre 18.6 a 13.9 (% en peso). La prueba por DRX determinó que la distancia del empaquetamiento mejora el transporte de electrones. Mediante el método de dos hilos, la espectroscopía de impedancia y la espectroscopía de uv-vis, se determinó que las mejores candidatas para utilizarlas como materiales semiconductores son las copoliimidias que contienen entre 30 y 50 % en mol del 1,5-DAN .

Abstract

A homopolyimide and a series of sulfonated copolyimides: DSDSA-100, DSDSA-80, DSDSA-70 and DSDSA-50, were synthesized based on 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTDA) and two diamines: acid 4,4 '-diamino-2,2'-stilbenesulfonic acid (DSDSA) and 1,5-diaminonaphthalene (1,5-DAN) by a polycondensation reaction. The sulfonated copolyimides were synthesized according to the solubility of the homopolyimide DSDA-100. The chemical structure and the presence of the functional groups in the copolyimides were confirmed by FTIR and ¹H-NMR spectroscopy. The copolyimides showed inherent viscosity values of 0.55 to 0.17 dL / g and were soluble in DMSO. The films obtained showed good thermal stability (> 50% residual mass at 800 °C), an IEC in the range of 0.67-0.44 (meq / g) and water absorption values between 18.6 and 13.9 (weight %). The test by XRD determined that the packing distance improves the transport of electrons. Using two threads method, impedance spectroscopy and uv-vis spectroscopy, it was determined that the best candidates for use as semiconductor materials are copolyimides containing between 30 and 50 % mol of 1,5-DAN.

Introducción

En la actualidad la química de polímeros es una de las más importantes ramas de la industria química. Los polímeros están presentes de forma habitual en nuestra vida cotidiana. Entre ellos se encuentran: el polietileno y el polipropileno que son utilizados para la elaboración de bolsas de plástico; el policloruro de vinilo (PVC) para envases y tuberías, materiales poliméricos fáciles de procesar y lo más importante son económicos.

Por otro lado, los polímeros de alto rendimiento son materiales con conllevan propiedades específicas tales como alta estabilidad térmica, excelentes propiedades mecánicas y buenas propiedades químicas. Muchos de estos materiales son utilizados en la industria por ejemplo: en la elaboración de piezas aeroespaciales, celdas de combustible para generación de corriente eléctrica (tipo PEM), y en la optoelectrónica para la elaboración de celdas orgánicas a partir de materiales semiconductores.

Entre los polímeros de alto rendimiento, las poliimididas son una clase de materiales resistentes a altas temperaturas ($>200\text{ }^{\circ}\text{C}$), debido a su estructura aromática, que les confiere poca solubilidad y por lo tanto hacen que su procesamiento sea costoso. Sin embargo, las poliimididas presentan una baja solubilidad en solventes comunes debido las fuertes interacciones de inter e intra-cadena. La incorporación de grupos sulfónicos ha sido una alternativa para mejorar la procesabilidad y solubilidad de las poliimididas mediante la modificación estructural de la cadena polimérica [1].

Por otra parte se han desarrollado poliimididas a base del dianhídrido naftaleno que se caracteriza por tener un anillo aromático de seis elementos derivado del NTDA el cual ha demostrado que mejora la estabilidad térmica y química comparado con la poliimida de anillos heterocíclicos de cinco elementos [2]. También se ha demostrado que las poliimididas a base de NTDA tienen diversas aplicaciones por ejemplo: en membranas de intercambio de protón en celdas de combustible y como material semiconductor orgánico en la optoelectrónica que conllevan a generar energía. Dicha energía se obtiene a partir de polímeros conjugados, por lo tanto las copoliimididas se basan en polímeros cuya absorción de energía se encuentra en el rango 400-700 nm de la uv-visible que determina una baja brecha energética, lo cual es característico de materiales que presentan propiedades ópticas [3]. En el presente trabajo se realizó la síntesis de copoliimididas sulfonadas incorporando el naftaleno para la obtención de películas sulfonadas utilizadas como materiales semiconductores.

Objetivos

Objetivo general.

Sintetizar, caracterizar y evaluar las propiedades ópticas de las poliimidas sulfonadas que incorporen unidades de naftaleno.

Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar dos poliimidas a base del dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (NTDA) y del ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbenosulfónico (DSDSA) y de 1,5-diaminonaftaleno (1,5-DAN).
- ✓ Sintetizar una serie de copoliimidas a base del dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (NTDA) con diferentes grados de sulfonación.
- ✓ Caracterizar fisicoquímicamente y evaluar sus propiedades eléctricas y ópticas de las poliimidas y copoliimidas resultantes.

Hipótesis

La incorporación del naftaleno y grupos sulfónicos en las copoliimidas aromáticas permitirá obtener películas procesables con propiedades ópticas.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Poliimidas aromáticas

Las poliimidas aromáticas presentan excelentes propiedades mecánicas, químicas y térmicas, entre otras; motivo por el cual son consideradas polímeros de alto rendimiento [1,2] . Estas propiedades han sido aprovechadas en una amplia variedad de industrias tecnológicas, tales como: espacial, micro y nano electrónica, automotriz, celdas de energía, médica, separación de gases, entre otras [4]. Una de las poliimidas aromáticas más representativa es la Kapton®, la cual fue reportada en 1960 por Dupont [5]. Esta poliimida fue desarrollada en donde primeramente se obtiene un polímero procesable (películas y fibras, entre otras), que después de un tratamiento térmico se transforma en un material difícil de procesar [6]. La base de esta poliimida fue la utilización del dianhídrido piromelítico, PMDA (figura 1). El anhídrido heterocíclico en el PMDA de anillo de 5 elementos (4C y O) que reacciona con aminas, es la base de muchas poliimidas comerciales, tales como Uplyex®, Aurum®, Torlon®, cuyas estructuras químicas se muestran en la figura 2 [4,5,6].

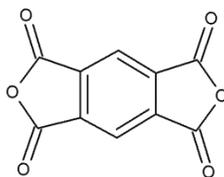


Figura 1. Estructura química del dianhídrido piromelítico, PMDA

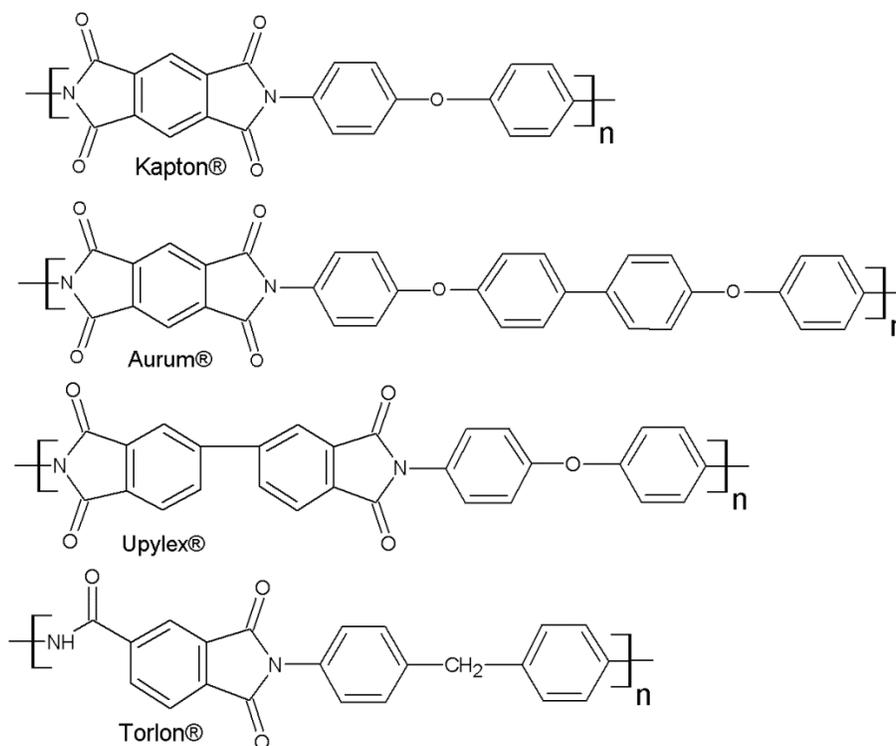


Figura 2. Estructuras químicas de poliimidas comerciales

1.2 Síntesis de poliimidas aromáticas

Las poliimidas aromáticas son sintetizadas empleando una reacción de policondensación entre dianhídridos y diaminas [6]. Para ello, se ha reportado que la formación del enlace imida (reacción de condensación) se puede llevar a cabo a través de dos pasos o de un paso.

1.2.1 Método de dos pasos

Este método se basa en la formación del ácido poliámico como primer paso. Posteriormente, el ácido poliámico puede ser ciclado o ciclodehidratado (eliminación de moléculas de agua), a través de dos rutas conocidas como imidación térmica, donde la ciclación térmica se lleva a cabo a temperaturas entre 280-300 °C; y la imidación química, la cual consiste en adicionar un agente deshidratante químico como anhídrido acético, anhídrido propiónico y anhídrido n-butírico combinado con un catalizador básico como piridina, trietilamina e isoquinolina. Este método consiste en obtener un polímero procesable (ácido poliámico) que se convierte posteriormente en una poliimida aromática difícil de procesar [10]. La síntesis de poliimidas aromáticas empleando el método de dos pasos se muestra en la figura 3.

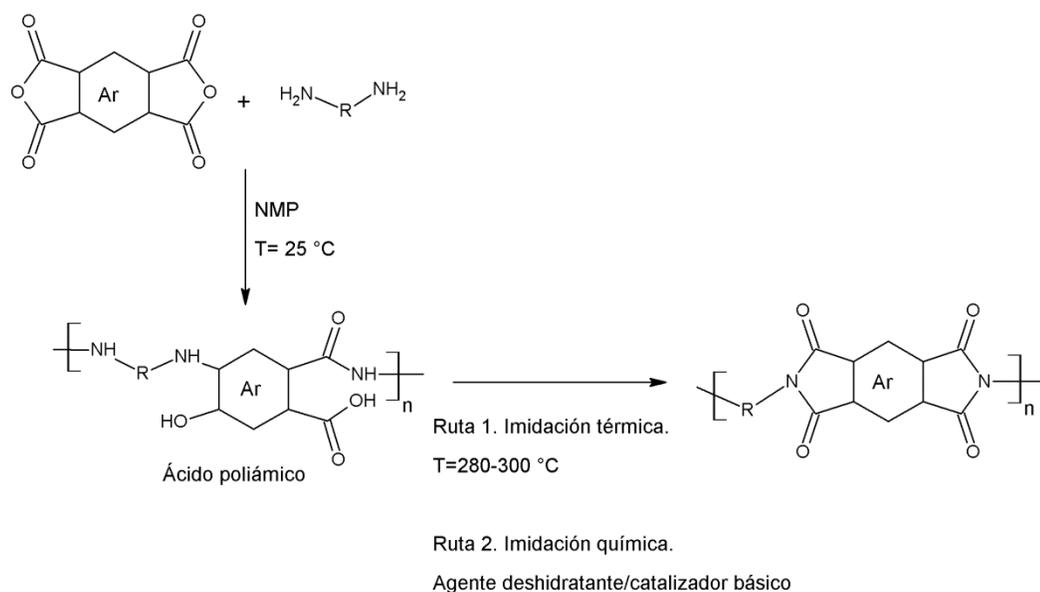


Figura 3. Esquema de síntesis de poliimidas aromáticas por el método de dos pasos [1]

1.2.2 Método de un solo paso

El método de un solo paso es empleado para la síntesis de las poliimidas aromáticas y se basa en que la formación del ácido poliámico y la ciclación, (formación del enlace imida), se lleva a cabo en solución, a temperaturas elevadas (150-200 °C). Varios estudios han encontrado que el método de un paso es una forma más efectiva para preparar poliimidas solubles, debido a que las poliimidas realizadas por este método permanecen en solución durante la polimerización [8,9]. Teniendo en cuenta como objetivo final de poliimidas solubles. El esquema de síntesis de poliimidas aromáticas por el método de un solo paso se muestra en la figura 4 [1,4,5].

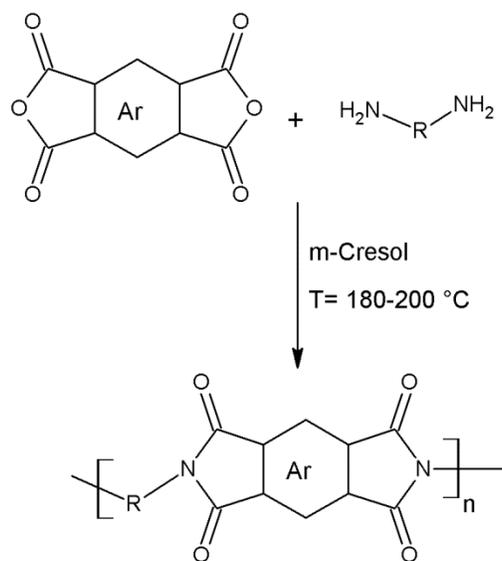


Figura 4. Esquema de síntesis de poliimidas aromáticas por el método de un paso [1]

1.3 Poliimidas aromáticas a base del anhídrido ftálico

La primera generación de poliimidas aromáticas fue sintetizada utilizando dianhídridos a base del anhídrido ftálico y reciben el nombre de poli (ftaliimida)s. Algunos ejemplos de estos dianhídridos se muestran en la figura 5. La mayoría de las poliimidas aromáticas obtenidas con estos dianhídridos presentan baja solubilidad, debido a la alta simetría que conduce a las fuertes interacciones que se originan a partir de la formación del complejo de transferencia de carga (CTC), en el cual el átomo de nitrógeno de la diamina es el electro-donador del grupo carbonilo del dianhídrido el cual es el electro-aceptor [9]. Para mejorar la solubilidad de las poliimidas aromáticas, se reduce la rigidez de la cadena, modificando la estructura química del polímero, incorporando enlaces flexibles como (-O-, -CH₂-, -SO₂-) [6,10], la introducción de sustituyentes colgantes en la estructura del polímero [14] y por copolimerización. [12,13].

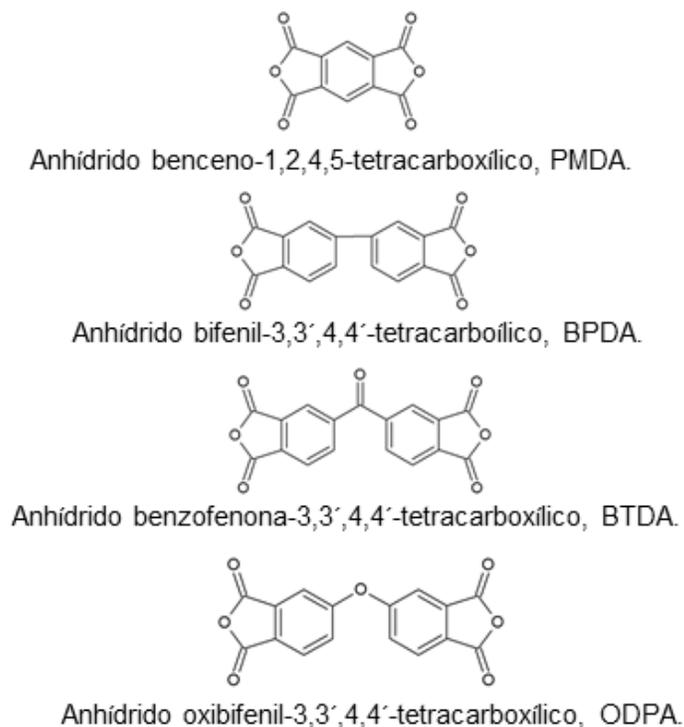


Figura 5. Dianhídridos más comunes para la síntesis de poli (ftálimida)s

Huang y colaboradores [17] polimerizaron los cuatro dianhídridos de la figura 5 con una diamina aromática, 4,4'-metileno-bis(2-*tert*-butil) anilina), que incorpora grupos voluminosos *tert*-butilos, por el método de un solo paso utilizando como disolvente *m*-cresol. Esta estrategia permitió obtener poliimidas aromáticas con altos pesos moleculares, con buena solubilidad sin detrimento de su estabilidad térmica.

El reto principal para cualquier aplicación de una poliimida aromática, es incrementar su solubilidad para poder ser procesada. La mayoría de las poliimidas aromáticas sintetizadas a partir del anhídrido 4,4'-(hexafluoroisopropilideno)-biftálico, 6FDA, han mostrado ser solubles en una gran variedad de disolventes. Este tipo de poliimidas aromáticas encuentran una aplicación en la tecnología de membranas para separación de gases, debido a que combinan alta permeabilidad y buena selectividad. Las propiedades de transporte de gases pueden ser mejoradas introduciendo grupos voluminosos que impiden el empaquetamiento de la cadena. Además, si se disminuye la libre rotación alrededor de los enlaces flexibles de los polímeros se puede mejorar la selectividad.

Un área importante donde las poliimidas aromáticas han encontrado un amplio uso, es en el desarrollo de membranas de intercambio de protones (PEM, por sus siglas en inglés) para su empleo en celdas de energía [17]. Actualmente, la membrana de Nafion (polímero perfluorado sulfónico), ha demostrado ser útil como membrana de intercambio de protones, con una conductividad protónica hasta 10^{-1} S/cm) [15]. Sin embargo, esta membrana no es aplicable a temperaturas mayores de 90 °C, debido a que pierden agua y disminuye la conductividad protónica. Sin embargo la membrana Nafion a temperaturas mayores de 90 °C, aumentando el grado de sulfonación permite mantener una conductividad protónica aceptable, pero tiene un efecto negativo en sus propiedades mecánicas [18]. Para esta aplicación la poliimidas aromáticas deben poseer grupos sulfónicos; los cuales pueden ser incorporados por post-sulfonación o polimerizando monómeros sulfonados (polimerización) [12, 16]

Deligoz y colaboradores [20], sintetizaron una serie de homo-/co-poliimidas sulfonadas a base del monómero 3,3',4,4'-benzofenotetracarboxílico (BTDA) y variaron la concentración de las diaminas 4,4'-oxidianilina (ODA) y 4,4'-diaminodifenilsulfona (DDS). El grado máximo de sulfonación obtenido fue 75 %, pero no se reportan los valores de la conductividad protónica debido a que las membranas fueron muy frágiles. Yul Lee y colaboradores [21], sintetizaron homo/co-poliimidas sulfonadas a base del dianhídrido piromelítico (PMDA) y variaron la concentración de las diaminas 2,2'-ácido benzidinodisulfónico (BDSA) y bis (4-(3-aminofenoxi-fenil) sulfona (3BAPPPS). El grado máximo obtenido de sulfonación fue de un 80 %.

Woo y colaboradores [22], sintetizaron una poliimida sulfonada a base del monómero 3,3',4,4'-benzofenotetracarboxílico (BTDA) y variaron la concentración de los monómeros ácido 2,2'-bencidinodisulfónico (BDSA) y 4,4'-oxidianiline (ODA) (figura 6). El grado máximo obtenido de sulfonación fue de 63 % y con una conductividad protónica de 4.16×10^{-2} S/cm. Sin embargo, reportaron que con 35 % mol de sulfonación en las membranas de poliimidas sulfonadas, se alcanza el mínimo necesario para llevar a cabo el fenómeno de percolación (al adicionar moléculas de agua, esta puede hincharse en los dominios iónicos (grupos ácidos sulfónicos) y por lo tanto los protones pueden moverse libremente en la membrana y como consecuencia poder observar la conductividad de protones) [23].

Las poliimidas aromáticas a base del dianhídrido ftálico muestran estabilidad química, térmica (la temperatura a la que se degrada un material) e hidrolítica (el tiempo que la membrana comienza a degradarse en agua, debido a que las moléculas de agua atacan al grupo carbonil, rompiendo el enlace imida) [22,19,17], sin embargo es posible mejorar estas propiedades reemplazando el dianhídrido ftálico por el dianhídrido naftálico [25].

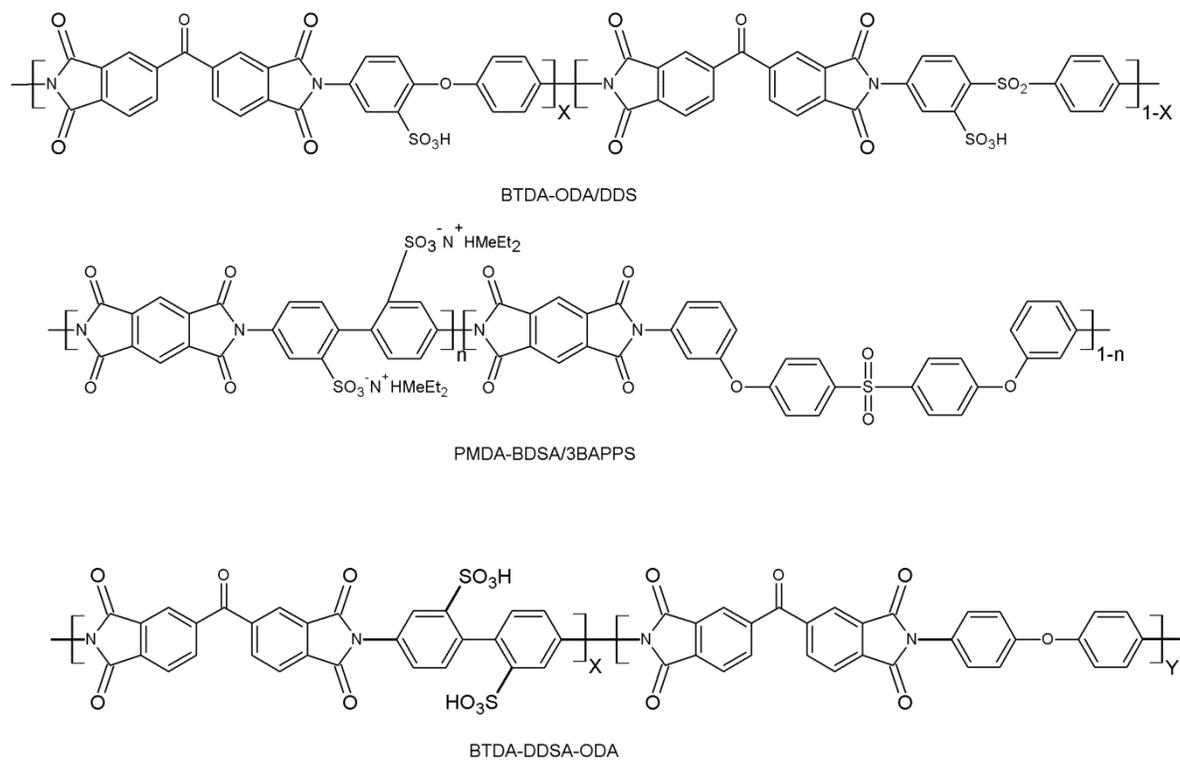


Figura 6. Estructuras químicas de una poliimida sulfonada (SPI) a base del anhídrido ftálico

1.4 Poliimidias aromáticas a base del dianhídrido naftaleno

La segunda generación de poliimidias aromáticas se sintetizó a base del dianhídrido naftaleno. Una importante característica que posee es su anillo de seis elementos (5C y oxígeno). Se han reportado artículos de la síntesis y caracterización de poliimidias de naftaleno sulfonadas, los cuales han llamado mucho la atención debido a que posee mejor estabilidad térmica [26], química y a la hidrólisis comparado con las poliimidias a base del dianhídrido ftálico [19,20,21]. En la figura 7 se muestran los diversos monómeros dianhídridos naftalenos para la síntesis de las poliimidias sulfonadas [23].

Yuan y colaboradores [29] sintetizaron una poliimida 100 % sulfonada a base del dianhídrido 1,4,5,8-naftaleno tetracarboxílico (NTDA) y de ácido 4,4'-diaminobifenil-2,2'-disulfónico (BDSA) y posteriormente la poliimida se mezcló con el polifluoruro de vinilideno (PVDF). Se obtuvo una conductividad protónica de 75 mS/cm. Miyatake y colaboradores [30] sintetizaron copoliimidias a base del dianhídrido 1,4,5,8-naftaleno tetracarboxílico (NTDA) y dos diaminas, ácido 4,4'-diaminobifenil-2,2'-disulfónico (DDSA) y 1,5-diaminonaftaleno (1,5-DA). Se obtuvo un grado de sulfonación de hasta de un 80 % con una conductividad protónica de 5×10^{-4} S/cm.

Ganeshkumar y colaboradores [31], sintetizaron copoliimidias a base del dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (NTDA) y variaron la concentración de las diaminas ácido 4,4'-diaminostilbeno-2,2'-disulfónico (DSDSA) y 4,4'-diaminotrifetilamina (DATPA). El grado máximo de sulfonación fue de 80 % con una conductividad protónica de 123.3 mS/cm a 30 °C y 41 h de estabilidad hidrolítica. Sin embargo, reportaron que con 50 % mol de sulfonación en las membranas de poliimidias sulfonadas, es el mínimo necesario para llevar a cabo el fenómeno de percolación, y poder observar la conductividad de protones que disminuye a 43.1 mS/cm a 30 °C y un aumento de 200 h de estabilidad hidrolítica.

Mistri y colaboradores [32], sintetizaron copoliimidias sulfonadas a base del NTDA controlando el grado de sulfonación entre un 40 y 90 % en mol de la diamina sulfonada DSDSA y la diamina no sulfonada. A un 90 % en mol de sulfonación la conductividad protónica es de 81.90 mS/cm a 30 °C con una estabilidad hidrolítica de 50 h. y disminuyendo a un 40 % en mol de sulfonación la conductividad protónica es de 5 mS/cm con una estabilidad hidrolítica de 400 h.

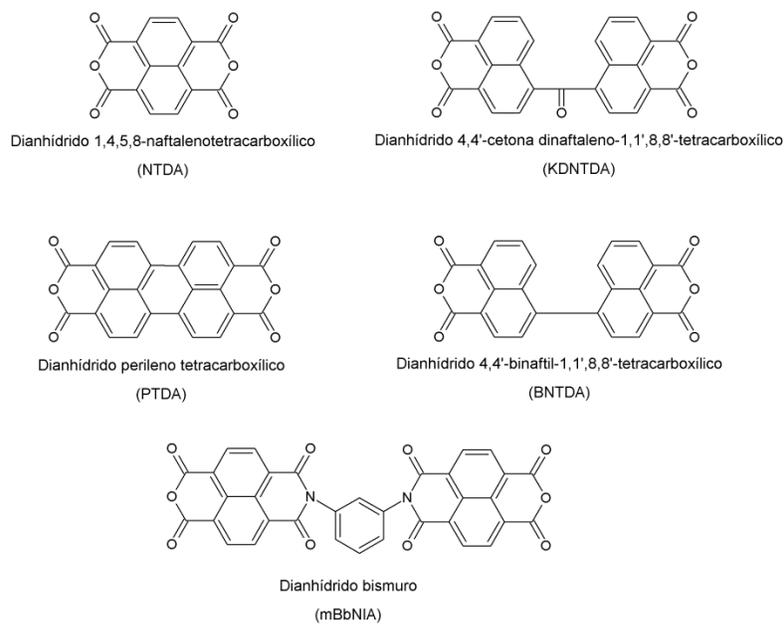


Figura 7. Dianhídridos naftalenos para la síntesis de poliimidas sulfonadas

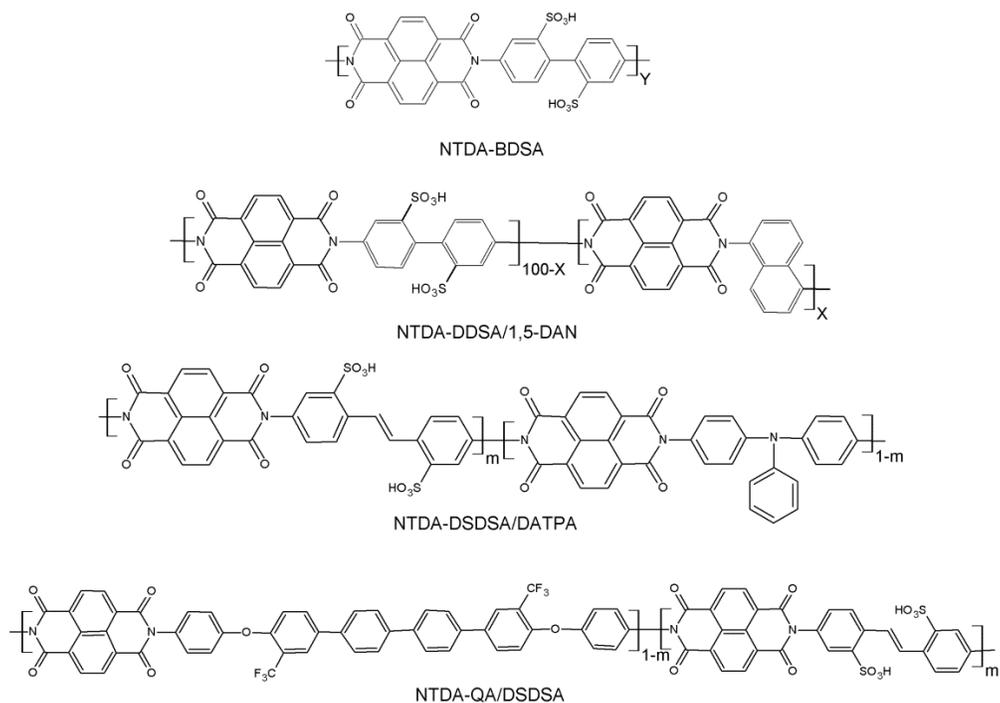
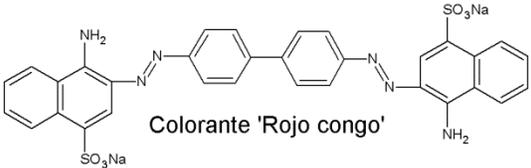
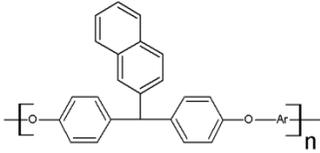
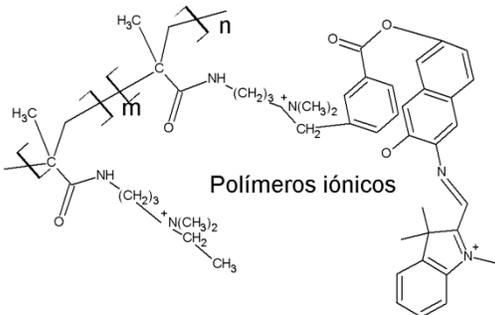


Figura 8. Estructuras químicas de una poliimida sulfonada (SPI) a base del anhídrido naftaleno.

1.5 Naftaleno

El naftaleno es un hidrocarburo aromático policíclico. Está compuesto de dos anillos de benceno. Se obtiene a partir del alquitrán del carbón o por la destilación de petróleo. El naftaleno comúnmente se utiliza como repelente de las polillas [33], como solvente (decalina y tetralina) [34], como combustible para encendedor y para remover grasa. También el naftaleno se utiliza en la ciencia de los polímeros. Se encuentra incorporado a diaminas que se utiliza como intermediario químico para la fabricación de colorantes; como el índigo; el rojo congo [35], en los polímeros como grupo voluminoso para mejorar la solubilidad [36] y en los polímeros que se utilizan como colorantes para material en el uso de dispositivos fotoconductores etc. [37]. En la figura 9 se ilustra los distintos usos del naftaleno.

Tabla 1. Aplicaciones del naftaleno

Polímeros	Aplicación
 <p>Colorante 'Rojo congo'</p>	Intermediario químico para la fabricación de colorantes.
 <p>Grupo voluminoso</p>	Para mejorar la solubilidad de los polímeros.
 <p>Polímeros iónicos</p>	Polímeros que se utilizan como material en dispositivos fotoconductores.

Por otro lado, el naftaleno se encuentra en la diamina 1,5-diaminonaftaleno (1,5-DAN) y en el 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (NTDA), como reactivos comerciales. El NTDA es considerado de gran interés ya que se utiliza como precursor en las síntesis de las poliimidas aromáticas, así como también proporciona estabilidad térmica, química, debido a la estructura planar y buena reactividad electrofílica [38]. Las poliimidas aromáticas a base de NTDA, son materiales muy óptimos para las siguientes aplicaciones mencionadas.

1.5.1. Síntesis de poliimidas sulfonadas

Li y colaboradores [39], sintetizaron poliimidas microporosas basadas en el NTDA. Los polímeros mostraron excelente estabilidad térmica con contenido residual de 64.7 % a 800 °C. Los resultados mostraron que el naftaleno basado en el NTDA tiene fuerte afinidad y adsorción selectiva hacia el vapor de benceno (figura 10a).

1.5.2 Sistemas de host-guest (por sus siglas en inglés).

Los sistemas host-guest son estructuras moleculares en bloques que requieren de un donador (DAN) y un aceptor (NTDI) de electrones. Lo que permite la formación de complejos de transferencia de carga debido a las interacciones aromáticas, permitiéndoles aplicaciones en máquinas moleculares [40].

1.5.3 Síntesis de poliimidas sulfonadas como membranas de intercambio de protón en celdas de combustible.

Miyatake y colaboradores [30], sintetizaron copoliimidas a base del dianhídrido 1,4,5,8-naftaleno tetracarboxílico (NTDA), variando la concentración de una diamina sulfonada y no sulfonada, ácido 4,4'-diaminobifenil-2,2'-disulfónico (DDSA) y 1,5-diaminonaftaleno (1,5-DAN). Ellos evaluaron el efecto de incorporar el monómero 1,5-DAN a un 20 y 30 % en mol en las copoliimidas sulfonadas para mejorar la conductividad protónica y otras propiedades, tales como la estabilidad térmica y química. Además, reportaron una conductividad protónica de 0.06 y 0.12 S/cm comparada con la membrana Nafion 100 % a 0.07 S/cm.

Debido a su estructura planar (π -apilamiento) del 1,5-DAN y NTDA, las poliimidas sulfonadas, son ideales como membrana de intercambio de protón, ya que promueven el transporte de protones; y por lo tanto, mejoran la conductividad protónica [41]. Los grupos ácidos sulfónicos son buenos conductores protónicos, al ser incorporados en estructuras

poliméricas planares, como las poliimididas aromáticas, también pueden contribuir a mejorar la solubilidad del polímero (figura 10c).

1.5.4 Síntesis de poliimididas sulfonadas como semiconductores (tipo aceptor).

Yan y colaboradores [42], demostraron que las polinaftalenoimididas se emplean como polímeros semiconductor de tipo (aceptor), debido a la alta movilidad de electrones por su estructura planar. Por otra parte, los polímeros conjugados son largas cadenas de carbono que presentan enlaces simples y dobles alternados a lo largo de su estructura principal. Tales polímeros se comportan como semiconductores eléctricos si se dopan químicamente. Este comportamiento es debido a que sus electrones- π se encuentran deslocalizados a lo largo de la cadena como una nube de electrones, esta nube se presenta por el traslape de orbitales p_z , debido a que presentan una estructura aromática, en el cual cada átomo de carbono presenta hibridación sp^2 .

Por lo que la estructura básica de la estructura aromática consiste en enlaces σ entre los átomos de carbono debido al solapamiento entre los orbitales sp_2 , y enlaces π debido al solapamiento de los orbitales p_z . Este solapamiento entre los orbitales p_z , da lugar a un orbital enlazante π (de menor energía) y un orbital antienlazante π^* (de mayor energía) que son los que dan lugar a la formación de la banda de valencia (HOMO) y a la banda de conducción (LUMO) y por lo tanto, determina la magnitud de la brecha energética (band gap) que es ocasionado por la excitación energética externa (absorción de UV-Visible). La brecha energética de un material es de gran importancia, ya que determina si el material posee características eléctricas (conductor $> 3\text{eV}$, semiconductor $< 3\text{ eV}$ y aislante $> 4\text{ eV}$) [40–43]. Por otro lado, también se puede clasificar el material midiendo la conductividad. Para los metales es $1 \times 10^7\text{ S/m}$, en semiconductores es 1×10^{-6} a $1 \times 10^4\text{ S/m}$ y los aislantes presentan un valor de 1×10^{-10} a $1 \times 10^{-20}\text{ S/m}$ [47]. Se han demostrados diversos estudios de homopoliimididas y copoliimididas derivadas del naftaleno como material en dispositivos optoelectrónicos [45,49–51] (figura 10d).

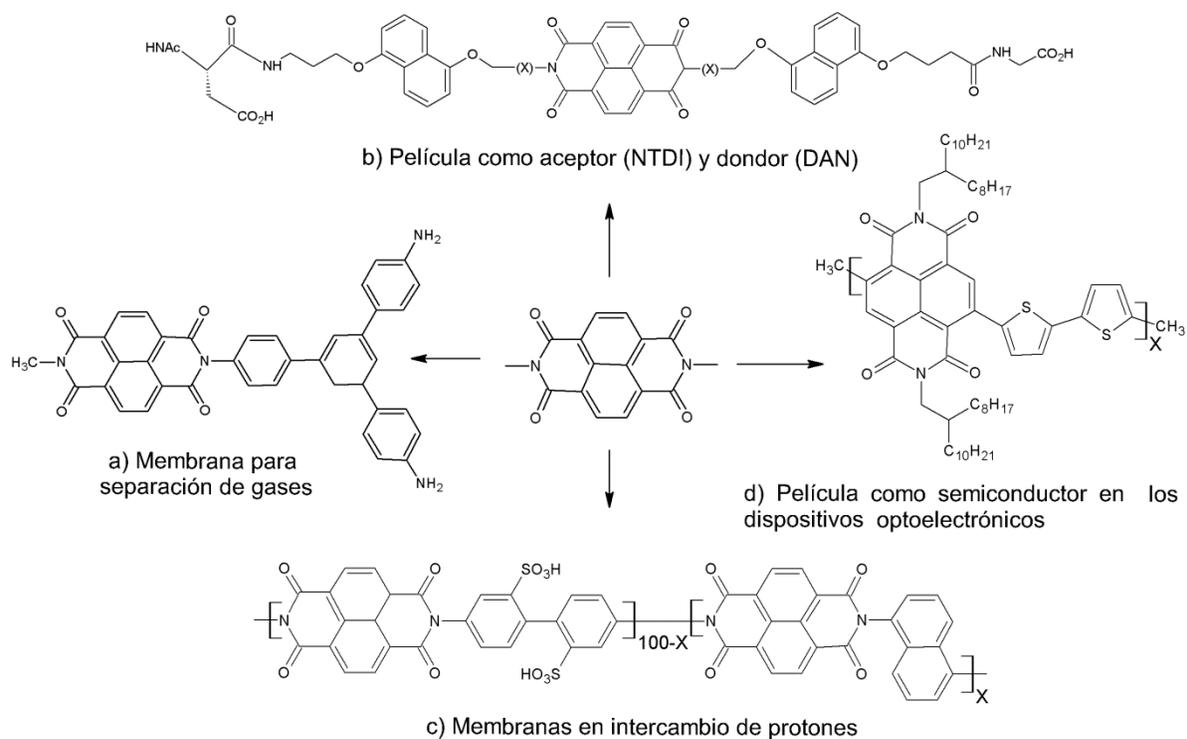


Figura 9. Aplicaciones de las poliimidas a base del NTDA

Capítulo 2. Materiales y métodos

2.1 Reactivos

A continuación se mencionan los reactivos empleados para la síntesis de las poliimidas y copoliimidas. El dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (NTDA, Sigma-Aldrich), el ácido 4,4'-diamino-2,2'-etilbenosulfónico (DSDSA, Sigma-Aldrich, 85%) y el 1,5-diaminonaftaleno (1,5-DAN, Sigma-Aldrich, 97%) fueron purificados por precipitación y recristalización, respectivamente. Los reactivos trietilamina (TEA), ácido benzoico, hidróxido de sodio (NaOH), ácido clorhídrico (HCl), así como los disolventes *m*-cresol etanol, diclorometano (DCM), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc) y dimetilsulfoxido (DMSO) fueron obtenidos de Sigma-Aldrich y se utilizaron sin ningún tratamiento previo.

2.2 Purificación del ácido-4,4'-diamino-2,2'-etilbenosulfónico (DSDSA)

La solubilidad del DSDSA fue evaluada en diferentes disolventes. Posteriormente, el DSDSA fue purificado por precipitación, empleando el siguiente protocolo. En un matraz balón de 250 mL equipado con un agitador magnético, se agregaron 2.5 g de la diamina DSDSA en 50 mL de una solución de NaOH 1.0 M hasta su completa disolución. Posteriormente, se adicionaron lentamente 45 mL de HCl 1.0 M, observando la formación de un precipitado; el cual fue recuperado por filtración, lavado exhaustivamente con etanol, y secado a 80 °C a presión reducida durante 24 h. El rendimiento obtenido de la diamina DSDSA fue de 67.72 % (1.568 g).

2.3 Purificación del 1,5-diaminonaftaleno (1,5-DAN)

La diamina 1,5-DAN fue purificada por recristalización empleando el siguiente procedimiento. En un matraz balón de fondo plano equipado con un condensador y un agitador magnético, se adicionaron 2.0 gramos de la diamina **1,5-DAN** en 60 mL de una mezcla de diclorometano y etanol. La mezcla fue calentada 60 °C hasta la disolución total del **1,5-DAN**. Posteriormente, la mezcla fue filtrada en caliente, observándose la formación de cristales, los cuales fueron recuperados por filtración y secados a 80 °C a presión reducida durante 24 h. El rendimiento obtenido de la **1,5-DAN** fue de 64.5 % (0.645 gr).

2.4 Síntesis de poliimidas

La síntesis de las poliimidas se llevó a cabo por medio de una reacción de policondensación en un solo paso (figura 11). Como ejemplo, se describe el procedimiento para la síntesis de la poliimida a base del NTDA y DSDSA. En un matraz de tres bocas, equipado con agitación mecánica y con atmósfera de nitrógeno (N_2), se colocaron 8 mL de *m*-Cresol, 2 mmol (0.2787 ml) de TEA y 1 mmol (370.40 mg) de la diamina DSDSA. La mezcla de reacción se calentó a 70 °C durante 6 h. Posteriormente, se adicionaron 1 mmol (268.18 mg) del dianhídrido NTDA, 2 mmol (244.24 mg) de ácido benzoico y 4 mL de *m*-cresol, y la temperatura de reacción se mantuvo a 80 °C durante 7.5 h. Finalmente, la reacción se llevó a 180 °C y se mantuvo durante 24 h. Finalizado el tiempo de reacción, la solución polimérica se precipitó en 800 mL de una solución de etanol acidificado con HCl 0.1 M. El precipitado obtenido se mantuvo en dicha solución durante 48 h a temperatura ambiente, con el fin de eliminar el exceso de TEA. El precipitado se recuperó por filtración, lavado exhaustivamente con etanol y agua destilada. La poliimida NTDA-DSDSA se secó a 200°C a presión reducida durante 24 h. Este mismo procedimiento fue seguido para sintetizar la poliimida a base del NTDA y 1,5-DAN.

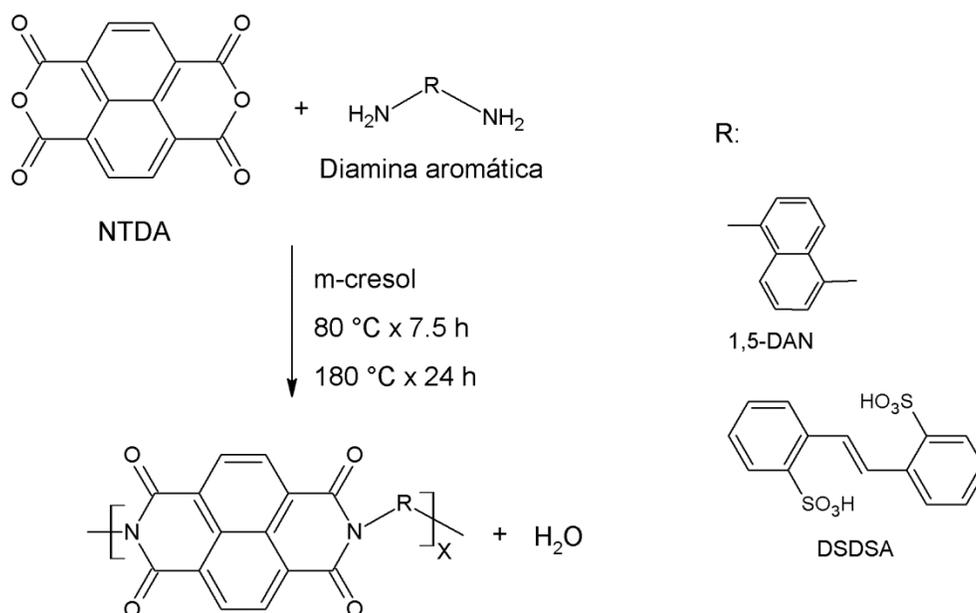


Figura 10. Síntesis de la poliimida

2.5 Síntesis de copoliimidas sulfonadas

En la figura 12 se muestra el esquema de síntesis de las copoliimidas sulfonadas. El grado de sulfonación fue controlado incorporando la diamina 1,5-DAN en concentraciones molares de 0.2, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7 % con respecto a la concentración de DSDSA, como se muestra en la tabla 1. De manera breve se describe la síntesis de la copoliimida NTDA-DSDSA-80:

En un matraz de tres bocas, equipado con agitación mecánica y atmósfera de nitrógeno, se colocaron 0.8 mmol (296.32 mg) de la diamina sulfonada DSDSA, 8 mL de *m*-cresol y 1.6 mmol (0.2230 ml) de TEA, la mezcla de reacción se llevó a cabo a 70 °C y se mantuvo durante 6 h. Una vez disuelta la diamina sulfonada, se añadieron 0.2 mmol (31.64 mg) de la diamina 1,5-DAN. Posteriormente se añadió 1 mmol (268.18 mg) del dianhídrido NTDA, 2 mmol (244.24 mg) de ácido benzoico y 4 mL de *m*-cresol, la temperatura de la mezcla de reacción fue llevada hasta 80 °C y mantenida a esa temperatura durante 7.5 h. Posteriormente, la mezcla de reacción se incrementó a 180 °C y mantenida durante 24 h. Finalizado el tiempo de reacción, la solución polimérica se precipitó en 800 mL de una mezcla etanol y HCl 0.1 M. Para asegurar la eliminación de residuos de TEA, el precipitado se dejó lavando en dicha solución, durante 48 h a temperatura ambiente. Finalmente, el polímero precipitado se recuperó por filtración, lavado varias veces con etanol y agua destilada. El polímero se secó a 200 °C a presión reducida durante 24 h.

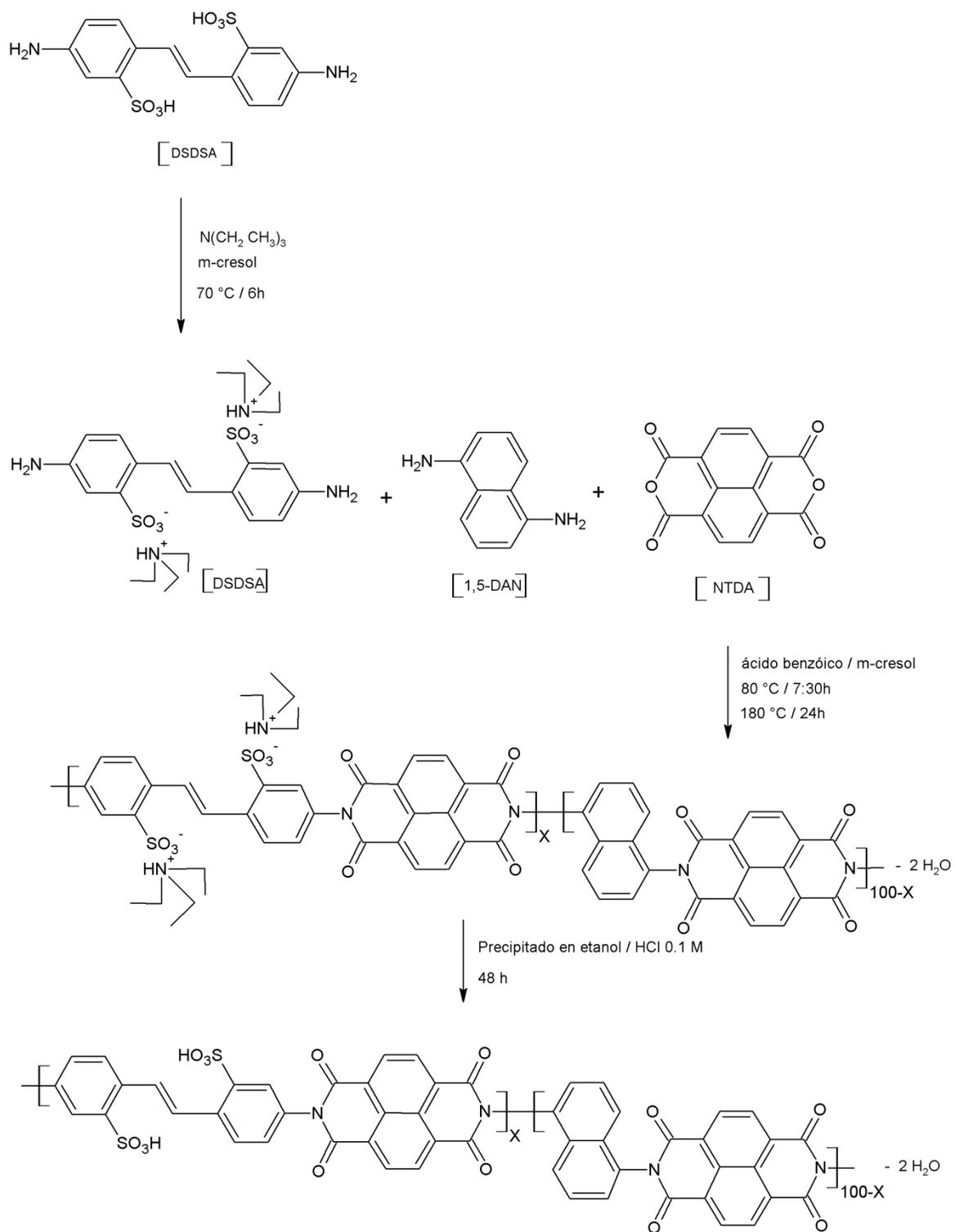


Figura 11. Síntesis de la copoliimida

Tabla 2. Concentración molar de los polímeros sulfonados

Polímero	DSDSA	1,5-DAN	NTDA
NTDA-DSDSA	1 mmol (370.40 mg)	X	1 mmol (268.18 mg)
NTDA-DAN	x	1 mmol (158.2 mg)	1 mmol (268.18 mg)
NTDA-DSDSA-80	0.8 mmol (296.32 mg)	0.2 mmol (31.64 mg)	1 mmol (268.18 mg)
NTDA-DSDSA-70	0.7 mmol (259.3 mg)	0.3 mmol (47.5 mg)	1 mmol (268.18 mg)
NTDA-DSDSA-50	0.5 mmol (185.2 mg)	0.5 mmol (79.10 mg)	1 mmol (268.18 mg)
NTDA-DSDSA-40	0.4 mmol (148.16 mg)	0.6 mmol (94.92 mg)	1 mmol (268.18 mg)
NTDA-DSDSA-30	0.3 mmol (111.12 mg)	0.7 mmol (110.74 mg)	1 mmol (268.18 mg)

2.6 Preparación de las películas

Las películas densas se prepararon disolviendo 250 mg de poliimididas en 6 mL de DMSO. Posteriormente, la solución polimérica se filtró y colocó en un molde de aluminio, sobre una placa de calentamiento previamente nivelada. La eliminación del disolvente en la película se llevó a cabo empleando el siguiente protocolo; a 50 °C durante 12 h, a 80 °C durante 12 h y, finalmente, ya formada la película, la temperatura se incrementó hasta 130 °C durante 12 h. Posteriormente, las películas se secaron a 200 °C a presión reducida durante 24 h.

2.7 Caracterizaciones

Los polímeros se caracterizaron mediante las técnicas que se describen a continuación.

2.7.1 Solubilidad

La solubilidad de las poliimididas y copoliimididas se evaluaron disolviendo 5 mg de polímero en 1.0 mL de disolvente durante 24 h a temperatura ambiente o hasta el punto de ebullición del disolvente utilizado. Los disolventes empleados fueron N,N-dimetilacetamida (DMAC), dimetilformamida (DMF), 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE), dimetil sulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), N-metil-2-pirrolidona (NMP), meta-cresol (*m*-cresol), dimetilcloroetano (DMC).

2.7.2 Espectroscopia de infrarrojo de reflexión total atenuada por transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Todos los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las poliimidas sulfonadas se realizaron mediante la técnica de reflexión total atenuada (ATR) con punta de selenuro de zinc (ZnSe), usando un espectrofotómetro Thermoscientific, Nicolet 8700. Las muestras fueron analizadas utilizando 100 barridos en el intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} .

2.7.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (^1H RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear ^1H RMN de la poliimida y las copoliimidas sulfonadas se realizaron en un espectrómetro Varian, operando a 400 MHz y usando como solvente dimetil/sulfóxido deuterado (DMSO- d_6).

2.7.4 Viscosidad inherente (n_{inh})

La viscosidad inherente (n_{inh}) de las poliimidas y copoliimidas se determinaron usando un Viscosímetro Oswald Ubbelohde-Cannon tamaño 50, la concentración de la solución polimérica fue de 0.5 mg/dL, usando como disolvente DMSO a una temperatura de 32 °C. La viscosidad inherente se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$n_{inh} = \frac{\ln \frac{t}{t_0}}{c} \quad (1)$$

donde:

t = Tiempo de la solución del polímero

t₀ = Tiempo del solvente

C = Concentración del polímero

2.7.5 Difracción de rayos-X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las poliimidas y copoliimidas se obtuvieron utilizando un difractómetro de rayos-X Siemens, el cual emplea una radiación Cu-K_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) a 34 kV y 25 mA. Las mediciones se realizaron en el intervalo de 0 a 60° 2θ a una velocidad de paso de 0.04°.

2.7.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las poliimididas y copoliimididas se evaluaron empleando un analizador termogravimétrico Perkin-Elmer TGA-7. La masa de la muestra fue de 10 mg, y las condiciones de prueba se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, en un intervalo de temperatura de 50 – 800 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

2.7.7 Capacidad de absorción de agua (G)

La capacidad de absorción de agua en las películas densas de poliimididas y copoliimididas se evaluó de acuerdo al protocolo previamente reportado [35-37] Para esta prueba, las películas se secaron previamente a 150 °C a presión reducida durante 24 h y el peso seco (G_d) de las películas se registró. Posteriormente, las membranas se sumergieron en agua destilada a temperatura ambiente y a 30 °C durante 48 h. A continuación, las películas se retiraron del agua desionizada, secadas suavemente con papel e inmediatamente su peso húmedo (G_w) se registró. La capacidad de absorción de agua de las películas se calculó usando la siguiente ecuación:

$$(G) = \frac{G_w - G_d}{G_d} * 100 \% \quad (2)$$

donde:

G_w = Muestra húmeda (gr)

G_d = Muestra seca (gr)

2.7.8 Capacidad de intercambio iónico (IEC)

La capacidad de intercambio iónico de las películas densas de poliimididas y copoliimididas en forma ácida se determinaron experimentalmente por el método de titulación ácido-base. Para este ensayo, las películas densas se secaron a 150 °C a presión reducida durante 24 h, y su peso seco se registró. Posteriormente, las películas se sumergieron en una solución de NaCl 1 M durante 24 h, con el fin de llevar a cabo el intercambio de protones por iones Na^+ . Después, la solución de NaCl acidificada se tituló usando una solución de NaOH 1M, y fenoftaleína como indicador. El volumen de NaOH consumido fue utilizado para calcular el valor de IEC, utilizando la siguiente ecuación:

$$IEC = \frac{(V_{NaOH} \times C_{NaOH})}{M_{simple}} \quad (3)$$

donde:

V_{NaOH} = Volumen de NaOH que fue titulado

C_{NaOH} = Concentración de NaOH que fue titulado

M_{Muestra} = Masa de la muestra del polímero

2.7.9 Método de dos puntas

La resistencia eléctrica se determinó utilizando el método de dos puntas empleando un multímetro (óhmetro) de marca KEITHLEY, 6517B en un rango de 50 a $10^{16} \Omega$ y con un voltaje de corriente de 100.00 V. Para llevar a cabo las medidas de la conductividad eléctrica (σ), se aplicaron dos electrodos de igual longitud y paralelos sobre las muestras, utilizando pintura de plata. De este modo se fijan los dos hilos de cobre para conectar el multímetro con los dos electrodos de la muestra como se muestra en la figura 13. La longitud de los electrodos fue de 1 cm, el espesor de la muestra es de $e = 3.17 \times 10^{-05}$ a 5.08×10^{-05} m. La conductividad eléctrica de las películas sulfonadas se calculó usando la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{l}{R * A_T} \quad (4)$$

donde:

σ = Conductividad eléctrica (Ω/m^{-1})

l = longitud que separa a las dos puntas (m)

Área transversal (A_T) = espesor x ancho (m^2)

R = Resistencia (Ω)

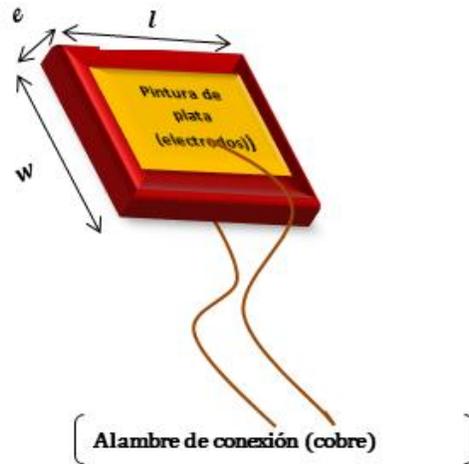


Figura 13. Método de las dos puntas para medir la resistividad de una muestra

2.7.10 Espectroscopia de impedancia (EI)

Espectroscopía de impedancia (EI) es una técnica que mide la resistencia de la película sulfonada [54]. Las películas sulfonadas fueron previamente activadas en una solución de H_2SO_4 0.001 M por 20 min. Los espectros se determinaron en una celda separada por la membrana conectada a un potencióstato modelo VSP (Biologic Science Instruments), usando un Software Ec-Lab. Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo en un rango de frecuencias de 500 KHz a 1.00 mHz con un potencial de voltaje máximo (potencial de circuito abierto (E_{oc})) de 0.258 V, a temperatura ambiente. El complejo de impedancia en un circuito de corriente alterna (C.A.) separa las componentes real e imaginaria por las reglas del álgebra y se obtiene:

$$Z_{real} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2}; \quad Z_{imag} = \frac{-\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}; \quad (5)$$

donde el ángulo de fase (ϕ) es: $\tan = -\omega RC$

donde:

R = Resistencia (Ω/m^{-1})

w = longitud que separa a las dos puntas (m)

C= Resistencia (Ω)

El circuito RC es un resistor a bajas frecuencias ($\omega RC \ll 1$, $Z_{re} \approx R$ y $Z_{imag} \approx 0$), y como un capacitor a altas frecuencias ($\omega RC \gg 1$, $Z_{re} \approx 0$ y $Z_{imag} \approx \frac{1}{\omega C}$) (figura 14).

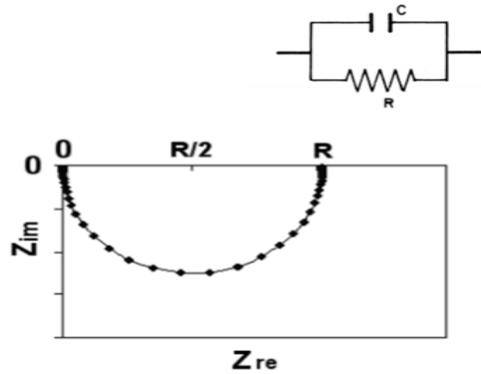


Figura 14. Representación gráfica de impedancia de CA de un circuito paralelo RC

Cuando $\omega \rightarrow 0$, la parte del eje real ($R, 0$). Cuando $\omega \rightarrow \infty$, la parte es en el origen. Si la frecuencia $\frac{\partial Z_{imag}}{\partial \omega} = 0$ se designa a una frecuencia, ω_c . Si la frecuencia, $\omega_c \tau_c = 1$

2.7.11 Espectroscopia de uv-visible

Los espectros de UV-Visible se midieron usando un espectrofotómetro de uv-visible A & E Lab, modelo AE-UV1608 para determinar la brecha energética del material. Las mediciones se llevaron a cabo por el método del punto de inflexión por absorbancia [55], usando las películas sulfonadas en un rango de longitud de onda de 400 a 700 nm. E_g^{opt} representa la banda estrecha óptica en eV, λ_{max} es la máxima absorción de longitud de onda para determinar los orbitales electrónicos y λ_{onset} es el borde de la absorción de la longitud de onda, se estima por la extrapolación lineal de la longitud de onda desde el borde de la curva de absorción con el eje de las x de longitud de onda, como se representa esquemáticamente en la figura 15. La brecha energética de las películas sulfonadas se calculó usando la siguiente ecuación:

$$E = h * \frac{c}{\lambda} \quad (6)$$

donde:

h = Constante de Planck ($4.13566733 \times 10^{-15}$ (eV*S))

C = Velocidad de la luz (299792458) (m/s)

$\lambda_{a.e.}$ = Número de onda (m)

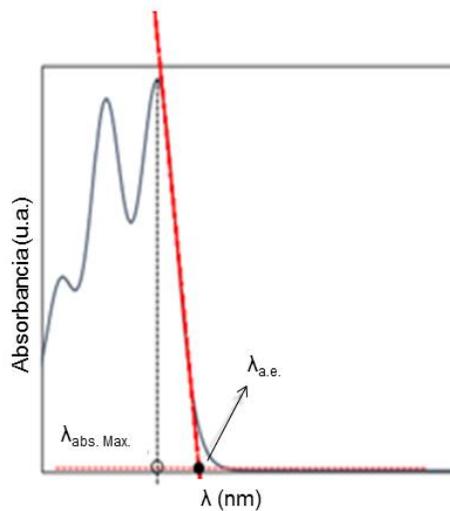


Figura 15. Representación esquemática de un espectro de UV-Visible y su respectiva estimación de la banda estrecha

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis de poliimidas

En el presente estudio se reporta la síntesis y caracterización de poliimidas que incorporan unidades de naftaleno. Las poliimidas fueron sintetizadas a base del dianhídrido NTDA y dos diaminas, la DSDSA y 1,5-DAN. La poliimida DSDSA-100 se obtuvo en forma de hojuelas de color café; mientras que, la poliimida DAN-100 se obtuvo en forma de polvo de color café. El rendimiento obtenido en la poliimida DSDSA-100 fue del 97 %; por otra parte, para la poliimida DAN-100 el rendimiento fue de 89 %. Esto se debió a que en el polímero DSDSA-100, la presencia de los grupos sulfónicos como grupos pendientes y el doble enlace permiten una mayor movilidad electrónica en la cadena principal y por lo tanto un mayor crecimiento de la cadena polimérica en comparación con el polímero DAN-100 que posee una estructura planar lo cual genera un impedimento para el crecimiento de la cadena. La solubilidad de ambas poliimidas fue evaluada utilizando diferentes disolventes a una concentración de 5 mg/mL; los resultados mostraron que la poliimida DSDSA-100 sólo fue soluble en DMSO; mientras que la poliimida DAN-100 fue insoluble en los disolventes evaluados.

Con base en lo anterior, se sintetizó una serie de copoliimidas sulfonadas disminuyendo el grado de sulfonación incorporando diferentes concentraciones en porcentaje mol de 1,5-DAN. En la tabla 1, se muestran las diferentes concentraciones utilizadas para la síntesis de las copoliimidas. Posteriormente, la solubilidad de las copoliimidas fue evaluada en diferentes disolventes y sólo fueron solubles en DMSO. Sin embargo, la solubilidad disminuyó a medida que se incrementó la concentración molar del 1,5-DAN; hasta una concentración máxima del 60 % (copoliimida DSDSA-40). La copoliimida DSDSA-30 resultó ser insoluble en DMSO. Este comportamiento de las homo-/co-poliimidas se debe a las interacciones $\pi - \pi$ de los monómeros planares del NTDA [40,41] y el 1,5-DAN [57]. Por otra parte, la diamina DSDSA presenta una estructura flexible debido al enlace C=C y sus grupos sulfónicos $-\text{SO}_3\text{H}$, son comúnmente conocidos como grupos pendientes, que son altamente polares y les confieren mayor solubilidad [37,43-46].

Por otra parte, todas las homo-/co-poliimidas solo fueron solubles en DMSO debido a la polaridad del disolvente en comparación con otros disolventes de menor polaridad como DMF y el NMP. Las películas densas de homo-/co-poliimidas se obtuvieron a una concentración de 4 % p/v en DMSO (figura 16).



Figura 12. Películas densas de poliimididas y copoliimididas sulfonadas que incorporan unidades naftaleno

3.2 Estructura química

Espectroscopía de FTIR y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ^1H NMR, se utilizaron para identificar la estructura molecular de las homo-/co-poliimididas. Los espectros de FTIR (figura 17) muestran la formación del grupo funcional imida, característico de las poliimididas. Las bandas de absorción en 1715 cm^{-1} (estiramiento asimétrico $\text{C}=\text{O}$) y 1669 cm^{-1} (estiramiento simétrico $\text{C}=\text{O}$), corresponden al grupo carbonilo, mientras que la banda a 1346 cm^{-1} corresponde al enlace $\text{C}-\text{N}$ del grupo imida [56]. Además, la banda de absorción a 1583 cm^{-1} fue asignada al doble enlace conjugado ($\text{C}=\text{C}$) presente en la diamina DSDSA [62]. Las señales de los enlaces $\text{S}=\text{O}$ (sim y asim) de los grupos ácidos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) fueron identificados a 1020 cm^{-1} y 1083 cm^{-1} [63], respectivamente. Por otra parte, las intensidades de los picos a 1020 cm^{-1} y 1083 cm^{-1} de los grupos sulfónicos aumentan al incorporar la diamina DSDSA, lo cual confirma que el grado de sulfonación aumenta. [51, 55–58].

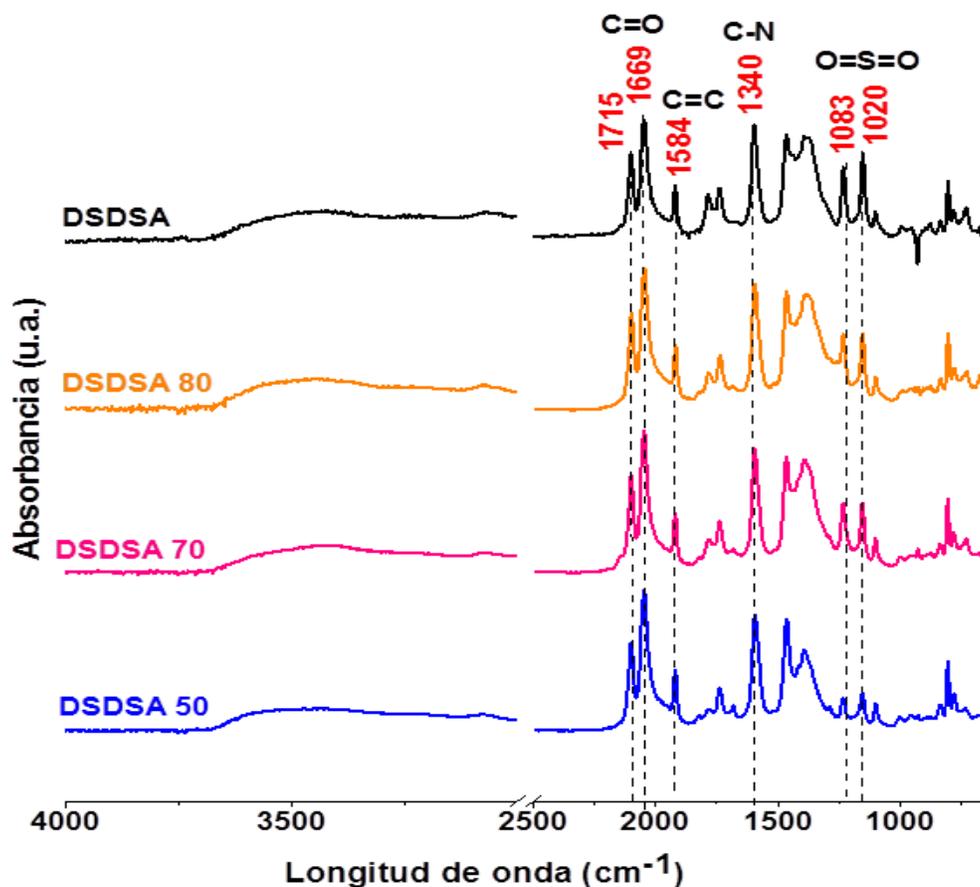


Figura 13. Espectros de ATR-FTIR de la serie de copoliimidas sulfonadas

Las señales de los protones de la homo-/co-poliimidas fueron identificadas y asignadas en los espectros de ^1H RMN (figura 18). Se identificaron las señales de 9.0 a 8.6 ppm correspondientes a los protones del NTDA y las señales a 8.4 a 8.0 ppm correspondientes a los protones del doble enlace de la diamina DSDSA respectivamente [59, 61–64]. Por otra parte, se encontró un doblete y pico agudo en el polímero DSDSA-100 a 8.14-8.35 ppm, esto se debe a la flexibilidad del doble enlace de la diamina DSDSA en el que se encuentran presentes los isómeros geométricos cis y trans. Conforme se va incorporando la diamina 1,5-DAN en el polímero, el doblete se va desplazando hacia la derecha formando un solo pico, por lo que genera una estructura más rígida en el polímero debido a las interacciones π - π .

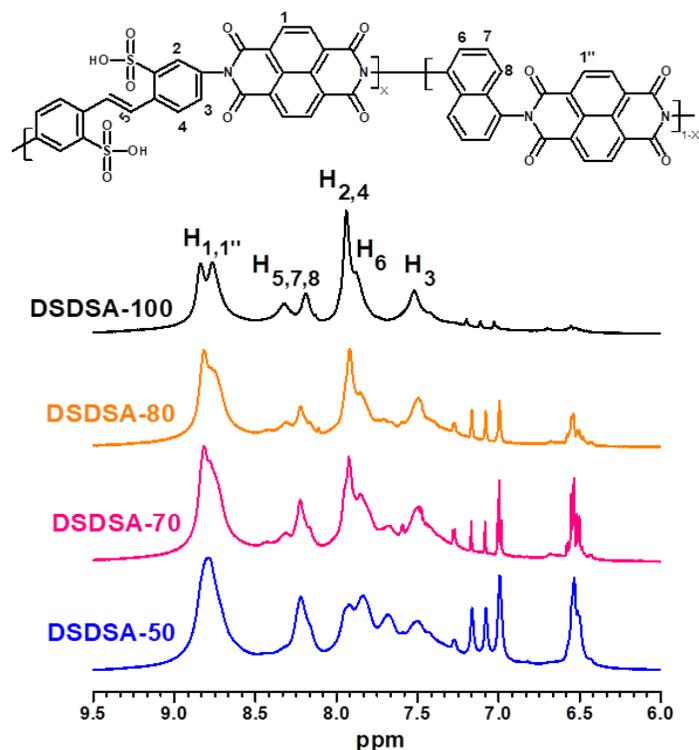


Figura 14. Espectros de ^1H -RMN de poliimidas y copoliimidas sulfonadas

3.4 Viscosidad inherente (η_{inh})

La viscosidad inherente nos da una idea del peso molecular de los polímeros y si el polímero es capaz de formar una película polimérica. En la tabla 3, se observan los valores de viscosidad inherente de la homo-/co-poliimida exhibiendo valores de viscosidad en el rango de 1.16 a 0.17 dL/g y se observa que conforme aumenta la concentración de la diamina 1,5-DAN en las copoliimidas la viscosidad inherente disminuye, esto es debido a que la disminución del crecimiento de la cadena polimérica disminuye el peso molecular y reduce la solubilidad. En la figura 19, se observa la tendencia de la disminución de la viscosidad inherente al agregarle el 1,5-DAN.

Tabla 3. Composición y propiedades de la poliimida y las copoliimidas

Polímeros sulfonados	DSDSA (mmol %)	1,5-DAN (mmol %)	^a GS		n _{inh} (dL/g)	^b Rendimiento (%)
			Teórico	TGA		
DSDSA-100	100	0	1	28.73	1.16	97.00
DSDSA-80	80	20	0.80	16.57	0.55	87.80
DSDSA-70	70	30	0.70	16.22	0.35	90.34
DSDSA-50	50	50	0.50	15.89	0.17	81.87

^aGrado de sulfonación (GS): el valor teórico se calculó de la concentración de alimentación de la diamina DSDSA.

TGA= 2^{da} pérdida de peso correspondiente a los grupos sulfónicos.

^b % Rendimiento = peso real / peso teórico.

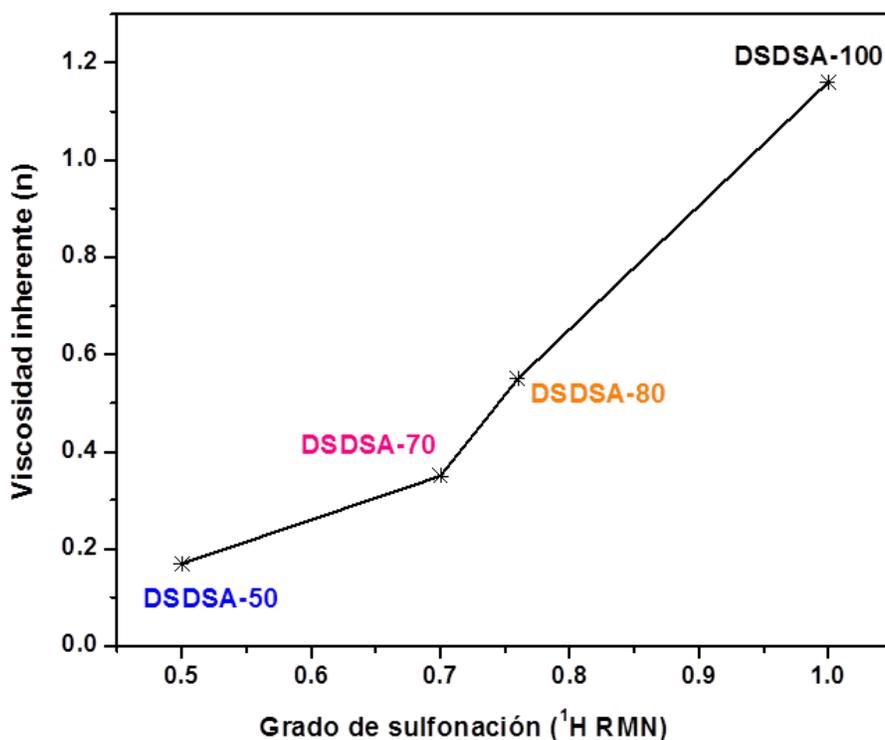


Figura 15. Efecto del grado de sulfonación con respecto a la viscosidad inherente de la poliimida y las copoliimidas

3.5 Propiedades térmicas

La estabilidad térmica de la homo-/co-poliimidas se evaluó por TGA. Las películas de homo-/co-poliimidas fueron analizadas para determinar las temperaturas iniciales de descomposición. En la figura 20 se observan los termogramas de TGA de la homo-/co-poliimidas y muestran 3 etapas de degradación térmica. La primera pérdida de peso se relaciona con la evaporación de moléculas de agua debido a la presencia de los grupos ácidos sulfónicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) altamente hidrofóbicos. La segunda pérdida de peso en el intervalo de 390-410 °C, corresponde a la eliminación de los grupos ácidos sulfónicos, así como en la tabla 3 se observa que la tendencia del grado de sulfonación concuerda con el teórico (disminuye conforme baja la concentración de la diamina sulfonada). Finalmente, la tercera pérdida de peso corresponde a la degradación de la cadena principal de la poliimida y copoliimidas sulfonadas. Los datos del comportamiento térmico se muestran en la tabla 4. En términos generales, la incorporación del 1,5-DAN incrementa la estabilidad térmica en las copoliimidas.

Se observó, que mientras que la poliimida DSDSA-100 se degrada completamente a 800°C (o puede ser un error del análisis con el equipo) y la copoliimida con mayor concentración de 1,5-DAN presento una masa residual hasta un 60 %. Este comportamiento es debido a la presencia del grupo naftaleno presente en la diamina 1,5-DAN que confiere mayor estabilidad térmica y rigidez a las cadenas poliméricas. Por otra parte, en el análisis de DSC de las películas sulfonadas no se observó alguna transición vítrea debido a que la técnica se mide a una temperatura de 25 a 300 °C, intervalo en el cual los grupos sulfonados presentes en las homo-/co-poliimidas comienzan a degradarse [28, 29, 66].

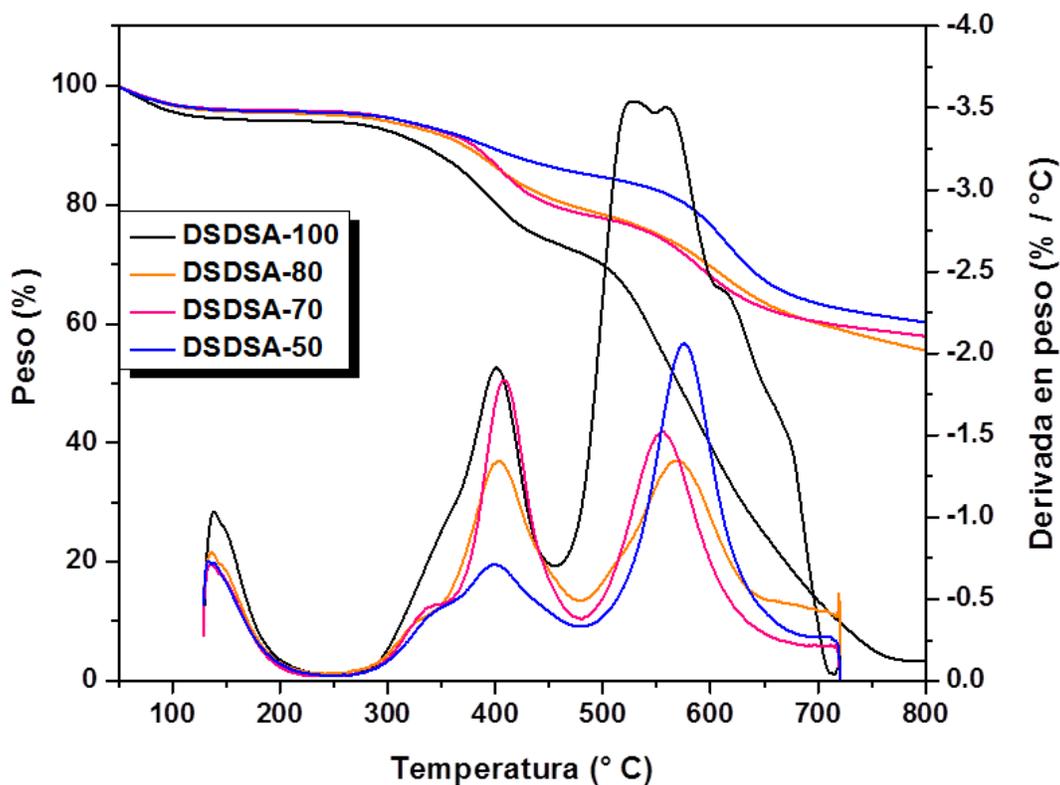


Figura 16. Termograma de TGA de los polímeros sulfonados

Tabla 4. Propiedades térmicas de los polímeros sulfonados

Películas sulfonadas	Máxima temperatura con respecto a la derivada:			Muestra residual hasta: 800 °C en (%)
	1 ^a (°C)	2 ^a (°C)	3 ^a (°C)	
DSDSA-100	60	393	544-605	4.65
DSDSA-80	58	398	607	55.36
DSDSA-70	58	404	589	57.51
DSDSA-50	56	391	616	60.23

3.6 Difracción de rayos-x (DRX)

Se utilizó la técnica de difracción de rayos-x para conocer la morfología (semicristalina o amorfa) de las homo-/co-poliimidas. En la figura 21, todas las películas sulfonadas mostraron halos amorfos [53,54] (debido a la presencia del doble enlace flexible (C=C) y a los grupos pendientes sulfónicos en la estructura polimérica, que restringe la disposición ordenada del empaquetamiento en la cadena polimérica [55-57]. Los polímeros DSDSA-100, DSDSA-80, DSDSA-70 mostraron tres picos máximos, uno apareció en ángulo más alto y los otros dos en el ángulo inferior. En la tabla 5 se muestran los valores del espacio de la cadena polimérica donde se puede inferir que conforme se aumenta la diamina 1,5-DAN el espacio entre cadenas disminuye, por la interacción del π -apilamiento tanto de los monómeros planares NTDA y de la diamina 1,5-DAN [55,58] y por lo tanto aumenta el transporte de los electrones en las películas. La película DSDSA-50 obtuvo una mayor distancia de apilamiento debido a la morfología de la homogeneidad de la película.

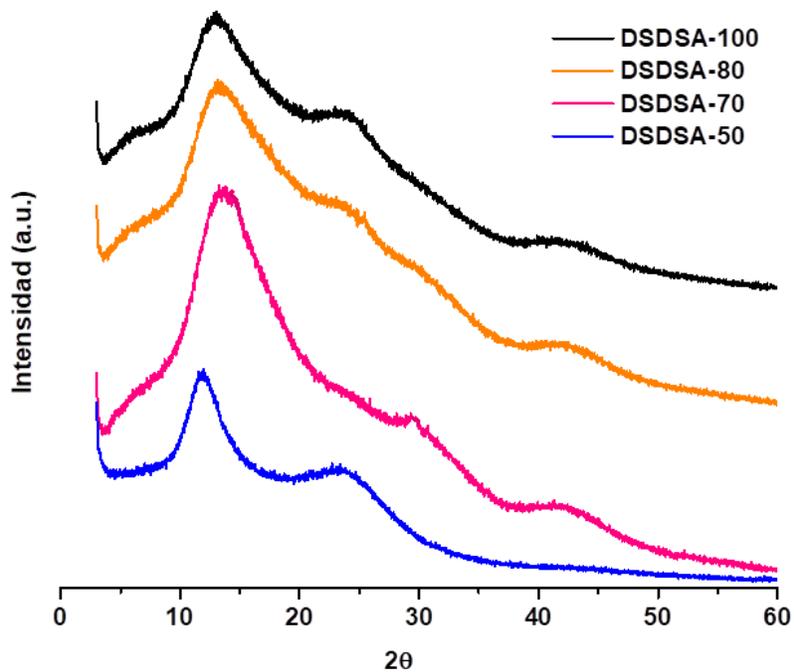


Figura 17. Difractogramas de difracción de rayos-x de la poliimida y copoliimida

3.7 Absorción de agua y capacidad de intercambio iónico (IEC)

La capacidad de intercambio iónico (IEC) se considera un parámetro muy importante en el que influye la absorción de agua y la conductividad. Los grupos sulfónicos tienen la capacidad de disociarse en agua y a medida que aumenta el contenido de grupo iónico, la absorción de agua incrementa. La capacidad de intercambio iónico en los polímeros sulfonados depende del número disponible de grupos ácidos sulfónicos. En la tabla 4 se observan los valores del $IEC_{\text{experimental}}$ se encuentran muy lejanos comparado con los valores del $IEC_{\text{teórico}}$. Una posible razón para éstos resultados, puede ser debido al tiempo de residencia en la solución utilizada para el intercambio de iones de (H^+) con los iones (Na^+) [29, 50, 72].

En la tabla 5, se observa el incremento de los valores de absorción de agua con respecto a la capacidad de intercambio iónico (IEC). Se observó que siguen un mismo comportamiento tanto teórico como el experimental con excepción de la DSDSA-80 y la DSDSA-70 en el IEC_{experimental}. Esto puede deberse a que la IEC está relacionada con la capacidad de absorción de agua, debido que al aumentar la concentración de los grupos ácidos sulfónicos (mayor hidrofílicidad), se incrementa la cantidad de agua absorbida en polímeros sulfonados [47,60-62]. Sin embargo, en las copoliimidias sintetizadas con un excesivo aumento de grupos sulfónicos puede causar hinchamiento y visualmente obtener películas frágiles [59].

Tabla 5. Propiedades de absorción de agua e IEC de las películas sulfonadas

Películas sulfonadas	Absorción de agua (WU) (peso %)	IEC (meq/g)		^b Distancia (Á)		
		^a Teórico	Experimental	d ₁	d ₂	d ₃
		DSDSA-100	27.08	3.32	1.33	0.68
DSDSA-80	18.60	2.85	0.67	0.66	0.35	0.21
DSDSA-70	16.66	2.59	0.71	0.64	0.30	0.21
DSDSA-50	13.95	2.01	0.44	0.74	0.36	-

^aIEC_{Teórico} = (1000 / M_W unidades repetitivas) x DS_{Teórico} x 2; DS_{Teórico} se determinó teóricamente de la alimentación de la concentración del monómero DSDSA. GS=Grado de sulfonación.

^b $d = \lambda / 2 \sin \theta$.

3.8 Propiedades eléctricas

3.8.1 Conductividad

La conductividad de corriente directa (C.D.) de la poliimida y las copoliimidas se determinó para conocer la capacidad de transporte de los electrones. En la tabla 6 se muestra los valores de la conductividad. Se observa que en las películas DSDSA-100, DSDSA-80 y DSDSA-70, al incorporar el monómero 1,5-DAN la conductividad aumenta, debido a diversas razones: La conductividad que depende del contenido de los grupos sulfónicos en la película polimérica [37,42,63,64], la incorporación del monómero planar 1,5-DAN debido al transporte de electrones y al doble enlace de la estructura polimérica [65–69], que le confieren características semiconductoras. Los valores obtenidos de las películas sulfonadas se encontraron entre el rango de 1×10^{-6} a 1×10^4 S/m correspondiente a los materiales semiconductores. También observa que la película DSDSA-70 es la que obtuvo mayor conductividad (2.32×10^{-1} S/m).

3.8.2 Análisis de impedancia

La técnica de espectroscopia de impedancia (EIS, por sus siglas en inglés), se basa en aplicar una pequeña señal de corriente alterna (CA) para determinar los componentes como la resistencia (R), capacitancia (C) en los circuitos eléctricos. La resistencia es la oposición al flujo de electrones del material, lo que indica que tan conductor es el material. La poliimida y las copoliimidas se evaluaron por el modelo de Nyquist en la cual se muestran los componentes real (Z') e imaginario (Z'') del complejo de impedancia. El espectro de impedancia de los polímeros sulfonados mostrados en la figura 22, se puede observar que en las películas DSDSA-70 y DSDSA-50 presentan una resistencia de 418 y 217 Ohms, mientras que en las películas DSDSA-100 y la DSDSA-80 no se observó el mismo resultado, por lo tanto no se calculó la resistencia debido a que no se observa el corte característico en el eje real (eje x). En la tabla 6 se observan los valores de las películas DSDSA-70 y DSDSA-50 con los valores de conductividad adecuadas.

Tabla 6. Propiedades eléctricas y ópticas

Películas sulfonadas	^a Conductividad (S/m)	^b Resistencia (Ω)	^b Conductividad (S/m)	λ_{max} (nm)	λ_{onset} (nm)	E_g^{opt} (eV)
DSDSA-100	1.89×10^{-4}	-	-	500	690	1.80
DSDSA-80	8.30×10^{-3}	-	-	545	727	1.71
DSDSA-70	2.32×10^{-1}	418	4.7×10^1	473	672	1.85
DSDSA-50	7.16×10^{-2}	217	1×10^2	551	810	1.53

λ_{max} : La longitud máxima de absorción del espectro de uv-visible de las películas sulfonadas.

E_g^{opt} = Energía requerida para romper el enlace que une a dos electrones (se utiliza la longitud del onset para determinar la brecha de energía óptica) [70-73].

^aConductividad = Método de dos puntas.

^bConductividad = Método de impedancia

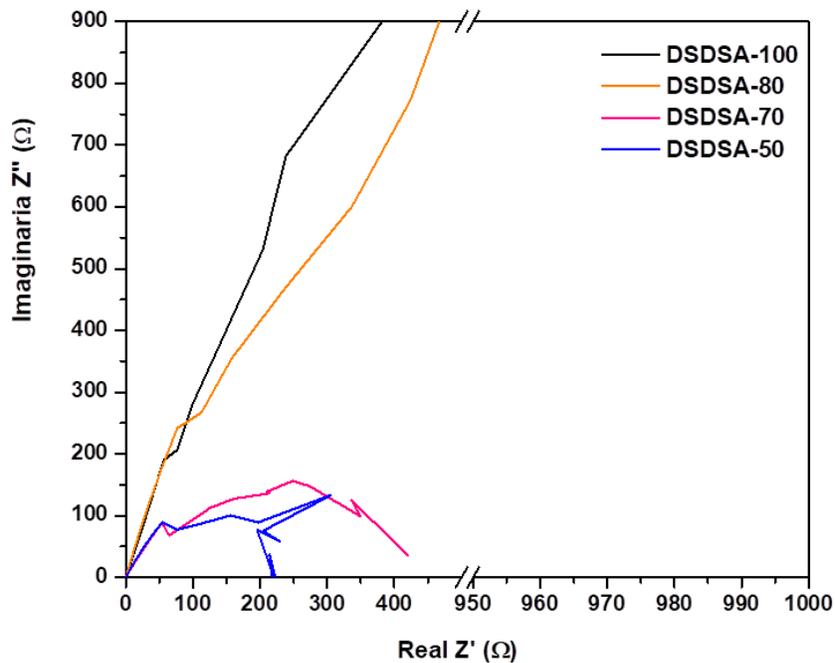


Figura 18. Espectros del complejo de impedancia de la poliimida y copoliimida

3.9 Propiedades ópticas

En la figura 23 se muestran los espectros de uv-visible de las películas sulfonadas DSDSA-100 a DSDSA-50. El espectro de absorción de las películas muestran longitudes de onda máximas (λ_{\max}) en el orden de 500, 545, 473 y 551 nm correspondientes al nivel energético de mayor capacidad de absorción (π - π) cuyos sitios energéticos permiten la mayor absorción de luz y por lo tanto la movilidad de los electrones aumenta [88]. En base a las λ_{\max} se calcularon las longitudes del onset (λ_{onset}) correspondientes a la recta que corta en el eje de las x. La mayor λ_{set} se encontró en la DSDSA-50 con un valor de 810 nm y 1.53 eV, energía requerida para el transporte de electrones (E_g^{opt}), la cual nos da como resultado una brecha energética que confirma que las películas sulfonadas utilizadas son semiconductoras ya que se encuentran en el rango reportado en la literatura (tabla 6) [89]. El empaquetamiento intermolecular, la estructura plana y rígida son características comunes en los polímeros conjugados que indican que las películas sulfonadas son buenos materiales candidatos para materiales semiconductores [52,53, 56,59].

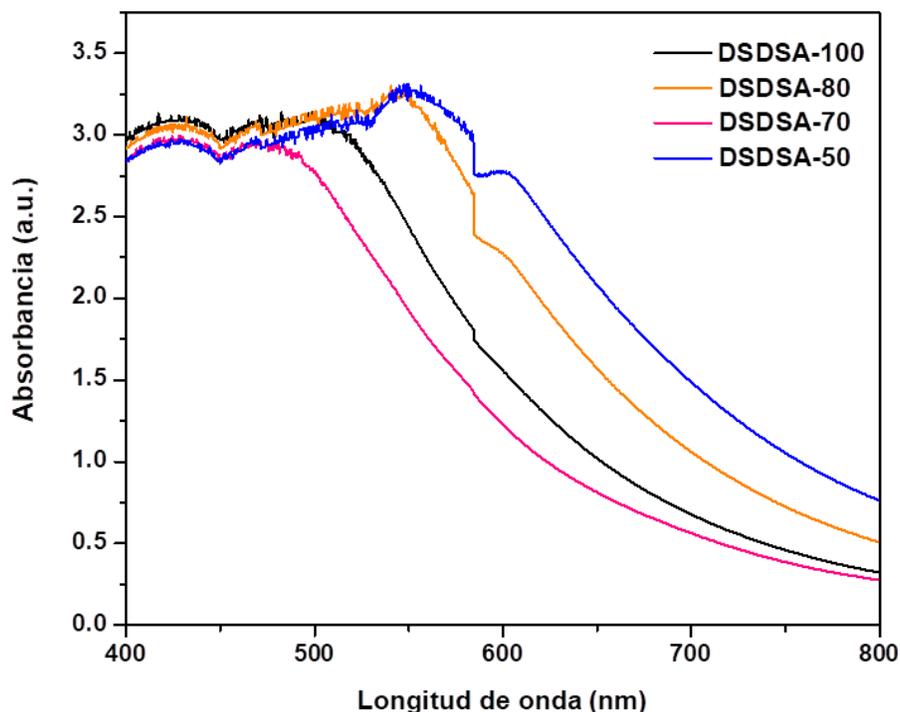


Figura 19. Espectros de absorción de uv-visible de las películas sulfonadas

Conclusiones

Una serie copoliimidas sulfonadas: DSDSA-100, DSDSA-80, DSDSA-70 y DSDSA-50, fueron exitosamente elaboradas a partir del dianhídrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico (NTDA) y dos diaminas: ácido 4,4'-diamino-2,2'-estilbenosulfónico (DSDSA) y la 1,5-diaminonaftaleno (1,5-DAN) por policondensación. Las copoliimidas sulfonadas presentan una excelente solubilidad en DMSO. La presencia de los grupos funcionales en las copoliimidas se confirmó por espectroscopia de FTIR y ¹H RMN. Las copoliimidas mostraron valores de viscosidad inherente de 0.55 a 0.17 dL/g. Las películas sulfonadas mostraron buena estabilidad térmica (> 50% de masa residual a 800°C), una IEC entre 0.67 a 0.44 (meq/g) con valores de absorción de agua entre 18.6 a 13.9 (% en peso). Por DRX se determinó que la distancia del empaquetamiento mejora el transporte de electrones. Mediante el método de dos hilos, la espectroscopía de impedancia y la espectroscopía de uv-vis, se determinó que incorporando entre 30 y 50 % de porcentaje en mol del 1,5-DAN que las películas de copoliimidas sulfonadas son buenas candidatas para utilizarlas como materiales semiconductores.

Referencias

- [1] X. Huang, M. Mei, C. Liu, X. Pei, and C. Wei, "Synthesis and characterization of novel highly soluble and optical transparent polyimides containing tert-butyl and morpholinyl moieties," *J. Polym. Res.*, vol. 22, no. 9, p. 169, 2015.
- [2] C. P. Yang, Y. Y. Su, W. Guo, and S. H. Hsiao, "Synthesis and properties of novel fluorinated polynaphthalimides derived from 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride and trifluoromethyl-substituted aromatic bis(ether amine)s," *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 3, pp. 721–729, 2009.
- [3] Y. Geng, J. Huang, K. Tajima, Q. Zeng, and E. Zhou, "A low band gap n-type polymer based on dithienosilole and naphthalene diimide for all-polymer solar cells application," *Polymer (Guildf.)*, vol. 63, pp. 164–169, 2015.
- [4] M. J. M. Abadie, *High Performance Polymers - Polyimides Based - From Chemistry to Applications*. 2012.
- [5] W. C. Wilson and G. M. Atkinson, "Review of Polyimides Used in the Manufacturing of Micro Systems," *NASA*, no. NASA/TM-2007-214870, April 2007, pp. 1–16, .
- [6] P. M. Hergenrother, "Condensation polyimides," *Encycl. Compos.*, 1990.
- [7] I. Polyimides, "Chapter 1 POLYIMIDES : chemistry & structure-property relationships – literature review," pp. 3–28.
- [8] C. Sroog, "Polyimides," *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, vol. 11, no. 1, pp. 161–208, 1976.
- [9] M. J. M. Abadie and A. L. Rusanov, "State of the Art Organic Matrices for High-performance Composites: A Review," *Iran. Polym. J.*, vol. 15, no. 1, pp. 65–77, 2006.
- [10] A. Ghosh, S. K. Sen, S. Banerjee, and B. Voit, "Solubility improvements in aromatic polyimides by macromolecular engineering," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 14, pp. 5900-5926, 2012.
- [11] D. Liaw, B. Liaw, B. Sillion, R. Thiria, C. Mate, and M. Curie, "Synthesis and Characterization of New Soluble Dianhydride and Various Diamines," *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 9, pp. 734–739, 1998.

- [12] L. Jin, Q. Zhang, Y. Xu, Q. Xia, and D. Chen, "Homogenous one-pot synthesis of polyimides in polyphosphoric acid," *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 10, pp. 2805–2811, 2009.
- [13] P. Thiruvassagam, "Synthesis of new unsymmetrical diamine and polyimides," *J. Polym. Res.*, vol. 19:9965, pp. 3–9, 2012.
- [14] S. H. Hsiao, S. C. Peng, Y. R. Kung, C. M. Leu, and T. M. Lee, "Synthesis and electro-optical properties of aromatic polyamides and polyimides bearing pendent 3,6-dimethoxycarbazole units," *Eur. Polym. J.*, vol. 73, pp. 50–64, 2015.
- [15] C. Genies, R. Mercier, B. Sillion, N. Cornet, G. Gebel, and M. Pineri, "Soluble sulfonated naphthalenic polyimides as materials for proton exchange membranes," *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, no. 2, pp. 359–373, 2001.
- [16] X. Tian, X. Jiang, H. Lu, and D. Huang, "Synthesis and characterization of soluble and transparent co-polyimides with controlled glass transition temperature," *Indian J. Chem. Technol.*, vol. 19, no. July, pp. 271–277, 2012.
- [17] W. Huang, D. Yan, Q. Lu, and P. Tao, "Preparation of Aromatic Polyimides Highly Soluble in Conventional Solvents," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 40, no. 2, pp. 229–234, 2002.
- [18] Y. S. Sedesheva, V. S. Ivanov, A. I. Wozniak, and A. S. Yegorov, "Proton-exchange membranes based on sulfonated polymers," *Orient. J. Chem.*, vol. 32, no. 5, pp. 2283–2296, 2016.
- [19] H. Pu, *Polymers for PEM Fuel Cells*, 2nd ed. 2014.
- [20] S. O. and M. A. G. Huseyin Deligoz, Sibel Vatanserver, Faruk Oksuzomer, S. Naci Koc, "Preparation and characterization of sulfonated polyimide ionomers via post-sulfonation method for fuel cell applications," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 17, pp. 395–418, 2006.
- [21] S. Y. Lee, T. Yasuda, and M. Watanabe, "Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 18, pp. 5909–5914, 2010.
- [22] Y. Woo, S. Y. Oh, Y. S. Kang, and B. Jung, "Synthesis and characterization of sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell," *J. Memb. Sci.*, vol. 220, no. 1–2, pp. 31–45, 2003.

- [23] C. Marestin, G. Gebel, O. Diat, and R. Mercier, "Sulfonated polyimides," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 216, no. 1, pp. 185–258, 2008.
- [24] W. Jang, C. Lee, S. Sundar, Y. G. Shul, and H. Han, "Thermal and hydrolytic stability of sulfonated polyimide membranes with varying chemical structure," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, no. 3, pp. 431–440, 2005.
- [25] B. R. Einsla, J. G. Dillard, J. S. Riffle, D. J. Leo, and A. R. Esker, "High Temperature Polymers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells change Membrane Fuel Cells by," faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, 2005.
- [26] S. Adanur, "Synthesis and Characterization of Sulfonated Polyimide Based Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, vol. 10, no. 4, pp. 041001-041005, 2013.
- [27] C. P. Yang, Y. Y. Su, W. Guo, and S. H. Hsiao, "Synthesis and properties of novel fluorinated polynaphthalimides derived from 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride and trifluoromethyl-substituted aromatic bis(ether amine)s," *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 3, pp. 721–729, 2009.
- [28] A. Kraysberg and Y. Ein-Eli, "Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 12, pp. 7303–7330, 2014.
- [29] Q. Yuan, P. Liu, and G. L. Baker, "Sulfonated polyimide and PVDF based blend proton exchange membranes for fuel cell applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 7, pp. 3847–3853, 2015.
- [30] K. Miyatake, N. Asano, and M. Watanabe, "Synthesis and Properties of Novel Sulfonated Polyimides Containing 1,5-Naphthylene Moieties," *J. Polym. Sci.*, vol. 41, pp. 3901–3907, 2003.
- [31] A. Ganeshkumar, D. Bera, E. A. Mistri, and S. Banerjee, "Triphenyl amine containing sulfonated aromatic polyimide proton exchange membranes," *Eur. Polym. J.*, vol. 60, pp. 235–246, 2014.
- [32] E. A. Mistri, A. K. Mohanty, S. Banerjee, H. Komber, and B. Voit, "Naphthalene dianhydride based semifluorinated sulfonated copoly(ether imide)s: Synthesis, characterization and proton exchange properties," *J. Memb. Sci.*, vol. 441, pp. 168–177, 2013.
- [33] Aromaticos, "Hidrocarburos aromaticos," *enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*. pp. 104.284–104.337.

- [34] J. Aguado, D. P. Serrano, G. Vicente, and N. Sánchez, "Effect of decalin solvent on the thermal degradation of HDPE," *J. Polym. Environ.*, vol. 14, no. 4, pp. 375–384, 2006.
- [35] J. A. Tm. T. Carreon-Ve¿alencia; S. San José; H.S.Freeman; C.W, *IARC Monographs on the Evaluation Of Carcinogenic Risks to Humans*, vol. 99, no. 6. 2010.
- [36] L. Wang, D. Tao, X. Z. Xiang, and G. M. Zhu, "Synthesis and Preliminary Properties of Novel Poly (aryl ether) s Containing -Naphthalene Pendant Group," *J. Chem.*, vol. 2014, pp. 1–6, 2014.
- [37] A. R. Lang, *Dyes and Pigments: New Research*, 2nd ed. Nova science publishers, Inc., 2009.
- [38] M. Damaceanu, R. Rusu, M. Bruma, and B. Jarzabek, "Photo-optical properties of poly (oxadiazole-imide) s containing naphthalene rings," *Polym. J.*, vol. 42, no. 8, pp. 663–669, 2010.
- [39] G. Li and Z. Wang, "Naphthalene-Based Microporous Polyimides: Adsorption Behavior of CO 2 and Toxic Organic Vapors and Their Separation from Other Gases," *J. Phys. Chem.*, vol. 117, pp. 24428–24437, 2013.
- [40] M. Al Kobaisi, S. V. Bhosale, K. Latham, A. M. Raynor, and S. V. Bhosale, "Functional Naphthalene Diimides: Synthesis, Properties, and Applications," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 19, pp. 11685–11796, 2016.
- [41] K. Krishnan, H. Iwatsuki, M. Hara, S. Nagano, and Y. Nagao, "Influence of Molecular Weight on Molecular Ordering and Proton Transport in Organized Sulfonated Polyimide Thin Films," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 38, pp. 21767–21774, 2015.
- [42] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J. R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, and A. Facchetti, "A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors," *Nature*, vol. 457, no. 7230, pp. 679–686, 2009.
- [43] R. Blanco Bazaco, "Diseño, síntesis y estudio de polímeros conjugados funcionalizados.," Universidad complutense de madrid, 2010.
- [44] C. Basados and E. N. Tiofeno, "Semiconductores Orgánicos Pi-," Universidad de Jaen, 2012.

- [45] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck, "Electroluminescence in conjugated polymers," *Nature*, vol. 397, pp. 121–128, 1999.
- [46] R. Cabriaes-Gómez, "Luminiscencia en polímeros semiconductores," *Ingenierías*, vol. VII, no. 23, pp. 12–16, 2004.
- [47] W. Callister and D. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 7th ed., vol. 94. 2007.
- [48] B. De Boer and A. Facchetti, "Semiconducting Polymeric Materials (PDF Download Available).pdf," *Polymer (Guildf)*., pp. 423–431, 4240.
- [49] R. P. Ortiz, "Semiconductores Orgánicos basados en Oligotiofenos Tetracianosustituidos : Estudio Espectroscópico , Electroquímico y Teórico," universidad de malaga, 2006.
- [50] B. a. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, and T. J. Marks, "Tuning orbital energetics in arylene diimide semiconductors. Materials design for ambient stability of n-type charge transport," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 49, pp. 15259–15278, 2007.
- [51] K. Yamazaki and H. Kawakami, "High proton conductive and low gas permeable sulfonated graft copolyimide membrane," *Macromolecules*, vol. 43, no. 17, pp. 7185–7191, 2010.
- [52] F. Zhai, X. Guo, J. Fang, and H. Xu, "Synthesis and properties of novel sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell application," *J. Memb. Sci.*, vol. 296, no. 1–2, pp. 102–109, 2007.
- [53] E. Kowsari, V. Ansari, and A. Moradi, "Poly (amide-imide) bearing imidazole groups / sulfonated polyimide blends for low humidity and medium temperature proton exchange membranes," *J. Polym. Sci.*, vol. 41, pp. 3901–3907, 2015.
- [54] J. d. A. J. Benavente, J.M. García, R. Riley, A. Lozano, "Sulfonated poly (ether sulfones) Characterization and study of dielectrical properties by impedance spectroscopy," *J. Memb. Sci.*, vol. 175, pp. 43–52, 2000.
- [55] J. G. O. Morales, K. Janampa, O. Cerón, "Cálculo de banda de energía prohibida de CdTe por el método de punto de inflexión," *XIX Simposio de Energía Solar y del medio Ambiente*, pp. 12–17, 2012.

- [56] I. Sava, A. Burescu, and B. Jarzabek, "Thermal stability and optical properties of aromatic polyimides containing side-substituted azobenzene groups," *High Perform. Polym.*, vol. 26, no. 1, pp. 73–80, 2014.
- [57] B. K. Chen, J. M. Wong, T. Y. Wu, L. C. Chen, and I. C. Shih, "Improving the conductivity of sulfonated polyimides as proton exchange membranes by doping of a protic ionic liquid," *Polymers (Basel)*, vol. 6, no. 11, pp. 2720–2736, 2014.
- [58] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*, 3rd ed. 2004.
- [59] P. Xing, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, "Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 229, no. 1–2, pp. 95–106, 2004.
- [60] H. Bai and W. S. W. Ho, "Synthesis and Characterization of New Sulfonated Polyimide Copolymers and Blends As Proton-Exchange Membranes for Fuel Cells," *J. Environ. Eng. Manage.*, vol. 18, no. 5, pp. 289–300, 2008.
- [61] A. K. Mohanty, E. A. Mistri, A. Ghosh, and S. Banerjee, "Synthesis and characterization of novel fluorinated poly(arylene ether sulfone)s containing pendant sulfonic acid groups for proton exchange membrane materials," *J. Memb. Sci.*, vol. 409–410, pp. 145–155, 2012.
- [62] R. Mukherjee, S. Banerjee, H. Komber, and B. Voit, "Highly proton conducting fluorinated sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers with side chain grafting," *R. Soc. Chem.*, vol. 4, no. 87, pp. 46723–46736, 2014.
- [63] R. Mukherjee, A. K. Mohanty, S. Banerjee, H. Komber, and B. Voit, "Phthalimidine based fluorinated sulfonated poly(arylene ether sulfone)s copolymer proton exchange membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 435, no. April, pp. 145–154, 2013.
- [64] M. Pirali-Hamedani and S. Mehdipour-Ataei, "Effect of sulfonation degree on molecular weight, thermal stability, and proton conductivity of poly(arylene ether sulfone)s membrane," *Des. Monomers Polym.*, vol. 20, no. 1, pp. 54–65, 2017.
- [65] I. J. Fernández, "Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera," *Rev. Iberoam. Polímeros*, pp. 1–14, 2003.
- [66] F. M. Abu-Orabi, M. H. Kailani, B. A. Sweileh, M. Y. Mustafa, and M. Al-Hussein, "Sulfonated polyimide copolymers based on 4,4'-diaminostilbene-2,2'-disulfonic acid and 3,5,3',5'-tetramethylbenzidine with enhanced solubility," *Polym. Bull.*, vol. 74, no. 3, pp. 895–909, 2017.

- [67] R. Mukherjee, S. Banerjee, H. Komber, and B. Voit, "Carboxylic acid functionalized fluorinated sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers with enhanced oxidative stability," *J. Memb. Sci.*, vol. 510, pp. 497–509, 2016.
- [68] R. L. Miller, R. F. Boyer, and J. Heijboer, "X-ray scattering from amorphous acrylate and methacrylate polymers: Evidence of local order," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 22, no. 12, pp. 2021–2041, 1984.
- [69] S. Handayani, E. L. Dewi, J. Hardy, L. Christiani, and Kurniawan, "Influence of Composite Electrolyte Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *Procedia Chem.*, vol. 4, pp. 123–130, 2012.
- [70] A. Singh, R. Mukherjee, S. Banerjee, H. Komber, and B. Voit, "Sulfonated polytriazoles from a new fluorinated diazide monomer and investigation of their proton exchange properties," *J. Memb. Sci.*, vol. 469, pp. 225–237, 2014.
- [71] P. Bandyopadhyay, D. Bera, and S. Banerjee, "Semifluorinated, organo-soluble new aromatic poly(ether amide)s: Synthesis, characterization and gas transport properties," *J. Memb. Sci.*, vol. 382, no. 1–2, pp. 20–29, 2011.
- [72] S. H. Hsiao and Y. H. Chang, "New soluble aromatic polyamides containing ether linkages and laterally attached p-terphenyls," *Eur. Polym. J.*, vol. 40, no. 8, pp. 1749–1757, 2004.
- [73] H. E. Katz, J. Johnson, A. J. Lovinger, and W. Li, "Naphthalenetetracarboxylic diimide-based n-channel transistor semiconductors: Structural variation and thiol-enhanced gold contacts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 32, pp. 7787–7792, 2000.
- [74] P. Sarkar, K. Mohanty, and P. Bandyopadhyay, "Proton exchange properties of flexible diamine- based new fluorinated sulfonated polyimides," *RSC Adv. Pap.*, vol. 4, pp. 11848–11858, 2014.
- [75] W.-E. Sosa-Gonzalez, P.-C. R. del Jesus, and A.-V. M. de Jesus, "Sulfonated aromatic copoly(ether-amide) membranes: preparation and characterization for possible application in polymer electrolyte membrane fuel cells," *High Perform. Polym.*, vol. 26, no. 8, pp. 997–1006, 2014.
- [76] Y. Y. Xiaoxia Guo, Wei Li, Jianhua Fang, "Synthesis and properties of novel multiblock copolyimides consisting of benzimidazole-groups-containing sulfonated polyimide hydrophilic blocks and non-sulfonated polyimide hydrophobic as proton exchange membranes," *Electrochim. Acta*, vol. 177, pp. 151–160, 2015.

- [77] Y. Hong and J. E. McGrath, "Synthesis and properties of soluble sulfonated polyimides based on new sulfonated diamine and naphthalenic dianhydride as proton exchange membrane for fuel cells," *e-Polymer*, no. 1, pp. 24–25, 2008.
- [78] X. Chen, K. Chen, P. E. I. Chen, M. Higa, K. Okamoto, and T. Hirano, "Effects of Tetracarboxylic Dianhydrides on the Properties of Sulfonated Polyimides," *J. Polym. Sci.*, vol. 48, pp. 905–915, 2010.
- [79] N. Asano, M. Aoki, S. Suzuki, K. Miyatake, H. Uchida, and M. Watanabe, "Aliphatic/aromatic polyimide Ionomers as a proton conductive membrane for fuel cell applications," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 9, pp. 1762–1769, 2006.
- [80] K. I. Nakayama, Y. Niguma, Y. Matsui, and M. Yokoyama, "High electric conductivity in a naphthalene tetracarboxylic dianhydride film molecularly doped with indium," *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.*, vol. 42, no. 12 A, pp 1478-1480 2003.
- [81] M. S. Chen, J. R. Niskala, D. A. Unruh, C. K. Chu, O. P. Lee, and J. M. J. Fréchet, "Control of polymer-packing orientation in thin films through synthetic tailoring of backbone coplanarity," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 20, pp. 4088–4096, 2013.
- [82] S. Aronson, A. Liss, and R. Hirsh, "Electrical conductivity of naphthalene–iodine and pyrene–iodine liquid solutions," *J. Chem. Phys.*, vol. 66, no. 2, p. 877-879, 1977.
- [83] K. I. Nakayama, M. Umehara, and M. Yokoyama, "Electron injection layers consisting of naphthalene tetracarboxylic dianhydride and indium in n-type organic field-effect transistors," *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 45, no. 2 A, pp. 974–976, 2006.
- [84] D. C. Trivedi and S. Srinivasan, "Benzene-Naphthalene Copolymer as a Processible Conductive Polymer," *J. chemistry Soc. communities*, no. 410, 1988.
- [85] D. C. Huaiquimilla, "Polímeros Base de Schiff de Banda-prohibida modificada a través de Ácidos de Lewis y Colorantes," *Universida Austral de Chile*, 2011.
- [86] J. Hou, M. Park, S. Zhang, Y. Yao, L. Chen, J. Li, and Y. Yang, "Bandgap and Molecular Energy Level Control of Conjugated Polymer Photovoltaic Materials Based on Benzo [1,2-b :4,5-b'] dithiophene," *Society*, vol. 41, pp. 6012–6018, 2008.

- [87] J. A. Mikroyannidis, G. D. Sharma, S. S. Sharma, and Y. K. Vijay, "Novel Low Band Gap Phenylenevinylene Copolymer with BF₂-Azopyrrole Complex Units: Synthesis and Use for Efficient Bulk Heterojunction Solar Cells.," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 3, pp. 1520–1527, 2010.
- [88] M. Wang, X. Hu, P. Liu, W. Li, X. Gong, F. Huang, and Y. Cao, "Donor-acceptor conjugated polymer based on naphtho[1,2-c:5,6-c']bis[1,2,5]thiadiazole for high-performance polymer solar cells.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 25, pp. 9638–9641, 2011.
- [89] J. Dharma, A. Pisal, and I. PerkinElmer, "Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO₂ in the Powder Form using a UV / Vis / NIR Spectrometer," *Glob. Appl. Libr.*, pp. 4–7, 2012.