

“Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos”

Saltillo, Coahuila a 22 de noviembre de 2017

**Coordinación de Posgrado**

**Presente**

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por LUANA FRANCISCO VIEIRA titulado *Síntesis y caracterización de copolímeros de estireno-acrilato de butilo y estireno-acrilonitrilo como membranas para uso en celdas de combustible* el cual fue presentado el día **20 de Octubre de 2017**, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

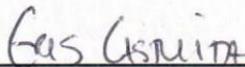
**Sinodales**



**Dra. Odilia Pérez Camacho**  
Presidente

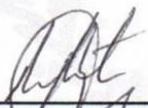


**Dr. Héctor Ivan Meléndez Ortiz**  
Secretario



**Dra. Griselda Castruita de León**  
Vocal

**Vo. Bo. De los Asesores**



**Dr. Roberto Benavides Cantú**



**Dra. Diana Morales Acosta**

## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: LUANA FRANCISCO VIEIRA FIRMA 

TITULO: Síntesis y caracterización de copolímeros de estireno-acrilato de butilo y estireno-acrilonitrilo como membranas para uso en celdas de combustible

ASESORES: Dr. Roberto Benavides Cantú FIRMA \_\_\_\_\_

Dra. Diana Morales Acosta FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 20 de Octubre de 2017



  
\_\_\_\_\_  
Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández  
Director General del CIQA

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA  
MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO-  
ACRILATO DE BUTILO Y ESTIRENO-ACRILONITRILO COMO MEMBRANAS  
PARA USO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE**

**PRESENTADO POR:**  
LUANA FRANCISCO VIEIRA

**ASESORES:**

DR. ROBERTO BENAVIDES CANTÚ  
DRA. DIANA MORALES ACOSTA

**SALTILLO, COAHUILA**

**OCTUBRE 2017**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

***TESIS***

**Síntesis y caracterización de copolímeros de estireno-acrilato de butilo y estireno-acrilonitrilo como membranas para uso en celdas de combustible**

***Presentada por:***

**LUANA FRANCISCO VIEIRA**

***Para obtener el grado de:***

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

***Asesorado por:***

**Dr. Roberto Benavides Cantú  
Dra. Diana Morales Acosta**

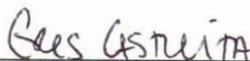
**SINODALES**



**Dra. Odilia Pérez Camacho**  
**Presidente**



**Dr. Héctor Ivan Meléndez Ortiz**  
**Secretario**



**Dra. Griselda Castruita de León**  
**Vocal**

## **DECLARACIÓN**

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 20 de octubre de 2017



LUANA FRANCISCO VIEIRA

Nombre y Firma

## **DEDICATORIA**

Primeramente a Dios por darme fuerza y perseverancia en todo lo largo de este trabajo.

En especial a las personas más importantes de mi vida, las que hicieron posible la realización de ese sueño profesional, mi familia. Por todo el amor, apoyo, esfuerzo y confianza brindada en todas las etapas de mi vida, los agradezco infinitamente.

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Centro Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el apoyo financiero otorgado a través del proyecto bilateral México-Brasil 174689 y CB-6377.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por la oportunidad brindada para realización de mi maestría.

A mis asesores, Dr. Roberto Benavides Cantú y la Dra. Diana Morales Acosta por toda la paciencia, confianza y apoyo brindado para realización de este trabajo.

A mis sinodales, Dra. Odilia Pérez Camacho, Dra. Griselda Gastruita de León y Dr. Héctor Ivan Meléndez Ortiz por la evaluación y aportes realizados para el mejoramiento del trabajo.

A mis hermanos de corazón, Asunción y Roberto, por toda la confianza, cuidado y amistad en esos dos años de convivio, agradezco por ser mi familia Saltillense. Los quiero mucho.

A mis queridas amigas mexicanas, Adriana y Melisa, por la bonita amistad, consejos, paseos y risa compartida en esos años. A Nidia, mi hermana de laboratorio, por brindarme de su amistad y confianza en el trabajo y en la vida personal.

A Paulina, Ariadna y Nora por toda la enseñanza y los buenos momentos compartidos. A Gina, Dennise y Rene por la amistad, apoyo y momentos de distracción.

Los agradezco mucho por brindarme su amistad y cariño, todos tienen un espacio en mi corazón.

L.C.Q. María Concepción González Cantú por todo el apoyo y disponibilidad para la realización del trabajo en el laboratorio de química de Planta Piloto I.

Al Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera por la ayuda en la realización de los análisis de RMN.

L.I.Q. Jesús Alfonso Mercado Silva y M.C. Anabel Ochoa Córdoba por el apoyo con la realización de los análisis de TGA y DSC.

M.C. Silvia Torres Rincón y la M.C. Hortensia Maldonado Textle por el apoyo con la realización del análisis de GPC.

L.C.Q. Julieta Sánchez Salazar por la disponibilidad del equipo de FTIR.

Al Dr. Edgar Cuara Diaz por el apoyo y ayuda con la interpretación de los resultados de EIS.

I.B.T. Liliana Naranjo Naranjo por la ayuda con la preparación de las muestras para el análisis de SEM.

M.C. Mónica Aimeé Ceniceros Reyes por la realización del análisis de SEM.

M.C. Gladys de los Santos Villarreal, Irma Imelda Vargas García y Nancy Guadalupe Espinosa por el apoyo en la coordinación de posgrado. Las agradezco mucho.

## RESUMEN

Las celdas de combustible de intercambio protónico (PEMFC) y las de metanol directo (DMFC) son promisoras para su aplicación en dispositivos portátiles y de transporte. Ambos tipos de celdas, utilizan membranas poliméricas como electrolito. En este trabajo, se presentan los resultados sobre la síntesis y caracterización de copolímeros de estireno-*co*-acrilato de butilo (St:BuA) y estireno-*co*-acrilonitrilo (St:AN) obtenidos mediante polimerización en masa vía radicales libres. Los materiales obtenidos fueron modificados mediante la sulfonación directa de los copolímeros. La composición molar entre ambos monómeros fue variada para obtener una relación de St:BuA de 90:10, 80:20 y 70:30; y de St:AN de 90:10 y 70:30, mientras que la concentración de agente sulfonante ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) fue de 50, 100 y 150% mol para los copolímeros de St:BuA. Por otro lado los copolímeros de St:AN fueron sulfonados solamente a las concentraciones mayores (DS = 100 y 150%). Las membranas se prepararon utilizando el método *casting* y se caracterizaron fisicoquímicamente mediante RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  y GPC. La sulfonación de los copolímeros fue confirmada por FTIR y TGA. La influencia del grado de sulfonación (DS) sobre la capacidad de intercambio iónico (IEC) de las membranas fue también evaluada. Los copolímeros presentaron estabilidad térmica cercana a los 350°C y temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) entre 50 °C y 80 °C, según resultados de TGA y DSC, respectivamente. Las membranas con DS entre 20 y 30% presentaron valores de IEC entre 0.83 a 1.18 meq·g $^{-1}$ , los cuales son superiores al reportado para membranas comerciales de Nafion (0.91 meq·g $^{-1}$ ). Las membranas de St:AN presentaron bajos valores de IEC entre 0.33 meq·g $^{-1}$  y 0.39 meq·g $^{-1}$ .

## INDICE

<b>INDICE</b> .....	x
<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	xiii
<b>INDICE DE TABLAS</b> .....	xv
<b>ACRÓNIMOS</b> .....	xvi
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1 ANTECEDENTES</b> .....	3
1.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE.....	3
1.1.1. Celda de Combustible Alcalina (AFC) .....	6
1.1.2. Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC).....	7
1.1.3. Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC).....	7
1.1.4. Celda de combustible de óxido sólido (SOFC).....	8
1.1.5. Celda de Combustible de Metanol Directo (DMFC) .....	9
1.1.6. Celda de Combustible de Membrana Polimérica de Intercambio Protónico (PEMFC) .....	10
1.2. COMPONENTES DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE .....	11
1.3. MATERIALES POLIMÉRICOS .....	14
1.3.1. Polímeros Estirénicos.....	17
1.3.1.1. Poli(estireno- <i>co</i> -acrilonitrilo) .....	20
1.3.1.2. Poli(estireno- <i>co</i> -acrilato de butilo) .....	21
1.4. METODOLOGÍA DE SÍNTESIS DE POLÍMEROS .....	23
1.5. SULFONACIÓN DE POLÍMEROS.....	25
<b>2. JUSTIFICACIÓN</b> .....	28
<b>3. HIPÓTESIS</b> .....	29
<b>4. OBJETIVO GENERAL</b> .....	30
4.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	30
<b>5. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	31
5.1. MATERIALES.....	31
5.2. METODOLOGÍA .....	31
5.2.1. Purificación de reactivos .....	31
5.2.2. Determinación de los parámetros de reacción .....	32

5.2.3.	Síntesis del copolímero de poli(estireno-co-acrilato de butilo) St:BuA y poli(estireno-co-acrilonitrilo) St:AN .....	32
5.2.4.	Sulfonación de los copolímeros St:BuA y St:AN. ....	34
5.2.5.	Prueba de solubilidad de los copolímeros St:BuA y St:AN .....	34
5.2.6.	Preparación de las membranas de los copolímeros de St:BuA y St:AN. ....	35
5.3.	<b>CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS</b> .....	35
5.3.1.	Resonancia Magnética Nuclear – RMN <sup>1</sup> H y RMN <sup>13</sup> C .....	35
5.3.2.	Espectroscopia Infrarroja con Transformada De Fourier (FTIR).....	36
5.3.3.	Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) .....	36
5.3.4.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	36
5.3.5.	Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	36
5.3.6.	Análisis Termomecánico (TMA) .....	36
5.3.7.	Determinación de la retención de agua de las membranas .....	37
5.3.8.	Determinación de la capacidad de intercambio iónico (IEC).....	37
5.3.9.	Determinación del grado de sulfonación (DS) .....	38
5.3.10.	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) .....	39
5.3.11.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	40
6.	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	41
6.1.	<b>DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA OBTENCIÓN DEL COPOLÍMERO St:BuA Y St:AN</b> .....	41
6.2.	<b>CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS COPOLÍMEROS</b> .....	44
6.2.1.	Pruebas de solubilidad de los copolímeros.....	44
6.2.2.	Resonancia Magnética Nuclear – RMN <sup>1</sup> H Y RMN <sup>13</sup> C .....	46
6.2.3.	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	49
6.2.4.	Cromatografía de Permeación En Gel (GPC).....	52
6.2.5.	Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	54
6.3.	<b>EFFECTO DE LA SULFONACIÓN EN LOS COPOLÍMEROS St:BuA y St:AN</b> .....	57
6.3.1.	Pruebas de solubilidad de los copolímeros sulfonados .....	57
6.3.2.	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	60
6.3.3.	Efecto de la sulfonación en la estabilidad térmica de los copolímeros St:BuA	

y St:AN .....	64
6.3.4. Efecto de la sulfonación en la temperatura de transición vítrea de los copolímeros sulfonados .....	68
6.3.5. Efecto de la sulfonación en las propiedades mecánicas de los copolímeros .....	69
6.3.6. Capacidad de Intercambio Iónico (IEC).....	72
6.3.7. Grado de Sulfonación (DS) .....	74
6.3.8. Conductividad protónica .....	76
6.3.9. Efecto de la sulfonación en la morfología de las membranas .....	79
7. <b>CONCLUSIONES</b> .....	83
8. <b>REFERENCIAS</b> .....	85
<b>ANEXO</b> .....	95

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Línea del tiempo de la historia de la celda de combustible. ....	4
<b>Figura 2.</b> Tipos de celdas de combustible, reacciones electroquímicas y rango de temperatura de operación .....	6
<b>Figura 3.</b> Diseño esquemático de la PEMFC .....	10
<b>Figura 4.</b> Componentes de una celda de combustible (PEMFC) .....	12
<b>Figura 5.</b> Estructura molecular del Nafion® .....	15
<b>Figura 6.</b> Estructura molecular del polímero estireno-co-acrilonitrilo .....	20
<b>Figura 7.</b> Estructura del éster acrílico.....	22
<b>Figura 8.</b> Estructura molecular del estireno-co-acrilato de butilo .....	23
<b>Figura 9.</b> Esquema de reacción de iniciación, propagación y terminación .....	24
<b>Figura 10.</b> Mecanismo proton hopping .....	26
<b>Figura 11.</b> Mecanismo difusión o vehicular .....	26
<b>Figura 12.</b> Diagrama de flujo de la metodología realizada para obtención de las membranas .....	31
<b>Figura 13.</b> Esquema de reacción para la obtención de los copolímeros St:BuA y St:AN... ..	33
<b>Figura 14.</b> Esquema de la sulfonación de los copolímeros .....	34
<b>Figura 15.</b> Sistema para evaluación de la conductividad de las membranas.....	39
<b>Figura 16.</b> Conversión vs cantidad de iniciador para el copolímero St:BuA .....	42
<b>Figura 17.</b> Conversión vs cantidad de iniciador para el copolímero de St:AN .....	42
<b>Figura 18.</b> Conversión vs tiempo de reacción para el copolímero de St:BuA 70:30 .....	43
<b>Figura 19.</b> Conversión vs tiempo de reacción para el copolímero St:AN 70:30.....	44
<b>Figura 20.</b> Membranas de poli(estireno-acrilato de butilo) y poli(estireno-acrilonitrilo) 70:30 obtenidas por casting .....	46
<b>Figura 21.</b> Espectros RMN <sup>1</sup> H de los copolímeros St:BuA.....	47
<b>Figura 22.</b> Espectros RMN <sup>13</sup> C de los copolímeros St:AN: 90:10 y 70:30.....	48
<b>Figura 23.</b> FTIR del poli(estireno) (a) y los copolímeros St:BuA (b) 90:10 (c) 80:20 (d) 70:30 .....	50
<b>Figura 24.</b> FTIR del Ps (a) y los copolímeros de St:AN (b) 90:10 (c) 70:30 .....	51
<b>Figura 25.</b> Distribución de peso molecular para los copolímeros de St:BuA: 90:10; 80:20;	

70:30.....	52
<b>Figura 26.</b> Distribución de peso molecular para los copolímeros de St:AN 90:10 y 70:30....	54
<b>Figura 27.</b> Termogramas del Ps y los copolímeros St:BuA .....	55
<b>Figura 28.</b> Termogramas del Ps y los copolímeros de St:AN .....	56
<b>Figura 29.</b> Membranas del copolímero St:BuA 70:30 (pura y sulfonadas) I – 50%, II – 100%, III- 150% obtenidas por casting.....	59
<b>Figura 30.</b> Membranas del copolímero St:AN 70:30, pura y sulfonadas. II – 100%, III- 150% obtenidas por casting .....	59
<b>Figura 31.</b> FTIR de los copolímeros puros y sulfonados sSt:BuA (a) 70:30 (b) 80:20 (c) 90:10; I – 50%; II – 100%; III – 150% .....	61
<b>Figura 32.</b> FTIR de los copolímeros sulfonados sSt:BuA 70:30: (I – 50%; II – 100%; III – 150%) .....	62
<b>Figura 33.</b> FTIR de los copolímeros puros y sulfonados sSt:AN (a) 70:30 (b) 90:10 (II – 100%; III – 150%) .....	62
<b>Figura 34.</b> FTIR del copolímero de St:AN 90:10 región de 2000-1000 $\text{cm}^{-1}$ .....	63
<b>Figura 35.</b> Termogramas de los copolímeros puros y sulfonados de St:BuA (a) 90:10 (b) 80:20 y (c) 70:30 .....	65
<b>Figura 36.</b> Termogramas de los copolímeros puros y sulfonados de St:AN (a) 90:10 (b) 70:30 .....	67
<b>Figura 37.</b> Imágenes de la flexibilidad de la membrana de sSt:BuA <sub>150%</sub> 70:30.....	71
<b>Figura 38.</b> Grado de sulfonación obtenido por titulación vs IEC del copolímero St:BuA..	74
<b>Figura 39.</b> Curvas de Nyquist de los copolímeros Nafion (comercial), St:BuA, sSt:BuA <sub>50%</sub> y sSt:BuA <sub>100%</sub> .....	76
<b>Figura 40.</b> Curvas de Nyquist de los copolímeros sulfonados: Nafion (comercial), sSt:BuA <sub>50%</sub> , sSt:BuA <sub>100%</sub> .....	77
<b>Figura 41.</b> Micrografías de las membranas de St:BuA 70:30: (a) sección transversal (b) vista superficial y sSt:BuA <sub>150%</sub> (c) sección transversal y (d) vista superficial.....	80
<b>Figura 42.</b> Micrografías de las membranas de St:AN 70:30: (a) sección transversal (b) vista superficial y sSt:AN <sub>150%</sub> (c) sección transversal y (d) vista superficial .....	81

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Comparación de los tipos de celdas de combustible .....	5
<b>Tabla 2.</b> Membranas comerciales y sus propiedades.....	15
<b>Tabla 3.</b> Tipos de iniciadores y tiempo de vida media en relación a la temperatura.....	24
<b>Tabla 4.</b> Reactividad de los comonomeros .....	25
<b>Tabla 5.</b> Solubilidad de los copolímeros St:BuA y St:AN .....	45
<b>Tabla 6.</b> Concentración inicial y composición química de los copolímeros de St:BuA .....	48
<b>Tabla 7.</b> Concentración inicial y composición química de los copolímeros de St:AN .....	49
<b>Tabla 8.</b> Peso molecular en peso de los copolímeros de St:BuA.....	52
<b>Tabla 9.</b> Peso molecular en peso de los copolímeros de St:AN .....	53
<b>Tabla 10.</b> Solubilidad de los copolímeros sSt:BuA y sSt:AN .....	58
<b>Tabla 11.</b> Temperatura de transición vítrea del St:BuA .....	68
<b>Tabla 12.</b> Temperatura de transición vítrea del St:AN .....	69
<b>Tabla 13.</b> Módulo de Young de las membranas de St:BuA .....	70
<b>Tabla 14.</b> Módulo de Young ( $E^*$ ) para los copolímeros de St:AN .....	71
<b>Tabla 15.</b> Valores de IEC y retención de agua (WU) para el sistema St:BuA .....	72
<b>Tabla 16.</b> Valores de IEC y retención de agua (WU) para el sistema sSt:AN .....	73
<b>Tabla 17.</b> Grado de sulfonación de los copolímeros St:BuA: teórico, por IEC y TGA .....	75
<b>Tabla 18.</b> Grado de sulfonación de los copolímeros sSt:AN: teórico, por IEC y TGA.....	75
<b>Tabla 19.</b> Conductividad protónica y espesor del sistema St:BuA 70:30 .....	78

## ACRÓNIMOS

- FC – Celdas de combustible (*Fuel Cell*)
- PEM – Membrana de intercambio protónico (*Proton Exchange Membrane*)
- MEA – Conjunto membrana electrodo (*Membrane electrode assembly*)
- THF – Tetrahidrofurano
- RMN – Resonancia Magnética Nuclear
- FTIR – Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
- GPC – Cromatografía de Permeación en Gel
- TGA – Análisis Termogravimétrico
- DSC – Calorimetría Diferencial de Barrido
- TMA – Análisis Termomecánico
- IEC – Capacidad de Intercambio Iónico (*Ion Exchange Capacity*)
- WU – Retención de agua (*Water Uptake*)
- DS – Grado de sulfonación (*Degree Sulfonation*)
- EIS - Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
- SEM - Microscopía Electrónica de Barrido

## INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de energía y los altos índices de contaminación, debido al uso de combustibles fósiles, contribuyen significativamente para el desarrollo de nuevas fuentes alternativas de generación de energía. De acuerdo con la OMS en 2015, el nivel de contaminación mundial procedente de actividades humanas relacionadas con la producción y el consumo de energía debido a la combustión de combustibles fósiles está alrededor de 80%, el resto proviene de otras fuentes.

Los dispositivos de generación de energía, tales como los paneles solares, generadores eólicos y las celdas de combustible, constituyen una alternativa viable para garantizar el desarrollo sustentable del planeta con bajos índices de contaminación.

Particularmente, las celdas de combustible (*FC, por sus siglas en inglés*), poseen los aspectos más positivos de estas tecnologías. En ellas, no se emplea la combustión de hidrocarburos, evitando así la producción de contaminantes. En el caso de las FC que operan a base de hidrógeno, estas solo producen electricidad, agua y calor. Además, por su diversidad de generación de potencia, dependiendo del combustible que se utilice (hidrógeno, alcoholes o polioles), pueden ser empleadas en aplicaciones estacionarias, de transporte y en dispositivos móviles. Las celdas alimentadas con  $H_2/O_2$  (PEMFC) y las de Metanol/ $O_2$  (DMFC) son las que han tenido un mayor desarrollo tecnológico. Ambas están basadas en la tecnología proton exchange membrane (*PEM, por sus siglas en inglés*) donde los componentes principales son los electrodos y la membrana de electrolito polimérico.

El desarrollo de las PEMFC y DMFC depende en gran medida de la obtención de sistemas con propiedades optimizadas y costo reducido; donde las membranas polielectrolíticas de Nafion® son las más utilizadas. Una de las estrategias para mejorar las propiedades del Nafion es la incorporación de rellenos inorgánicos. Los rellenos inorgánicos, no solo mejoran las propiedades mecánicas y térmicas, también actúan como moléculas almacenadores de agua mejorando sus propiedades finales [1].

Las membranas basadas en copolímeros hidrocarbonados, como el poli(estireno) y el poli(imidazol) han sido desarrollados para obtener sistemas con alta estabilidad térmica y conductividad protónica. Además de su bajo costo, las membranas basadas en estireno pueden presentar alta conductividad iónica debido a la presencia de grupos ácidos sulfónicos en su estructura, insertados a través de reacciones de sulfonación. El copolímero

poli(estireno-acrilonitrilo) ha sido ampliamente usado en diversas aplicaciones debido a sus excelentes propiedades mecánicas, resistencia química y de fácil procesamiento [2]; Lan y colaboradores utilizaron este sistema para aplicaciones en celdas solares, el cual al ser dopado con iones  $\text{NaI/I}_2$  exhibe una alta conductividad iónica [3]. Por otro lado el copolímero de estireno-acrilato de butilo combina las propiedades de alto módulo de Young del estireno y la elasticidad del acrilato de butilo. Una proporción molar adecuada entre ambos polímeros genera propiedades mecánicas interesantes que podrían ser adecuadas para aplicaciones en celdas de combustible [4]. Con base a lo anterior, se propone el desarrollo de matrices poliméricas basadas en poli(estireno) con comonómeros como acrilonitrilo y acrilato de butilo con distinta relación molar, para su aplicación como membranas de intercambio protónico en celdas de combustible.

# 1 ANTECEDENTES

Las celdas de combustible juegan un papel importante en la disminución de la contaminación global. Particularmente, las celdas de combustibles de hidrógeno (PEMFC) son la tecnología más promisoras para solucionar a largo plazo la eficiencia, sustentabilidad y seguridad energética, así como también, la disminución de gases de efecto invernadero y la contaminación urbana. En un futuro próximo las celdas desempeñarán un papel cada vez mayor en el día a día de las personas, pues sus beneficios ambientales son significativos, en particular para la conversión de energía con aplicaciones en transporte y estacionarias [5].

## 1.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible (FC) son dispositivos electroquímicos que convierten energía química de un combustible en energía eléctrica, con alta eficiencia y bajo impacto ambiental [6].

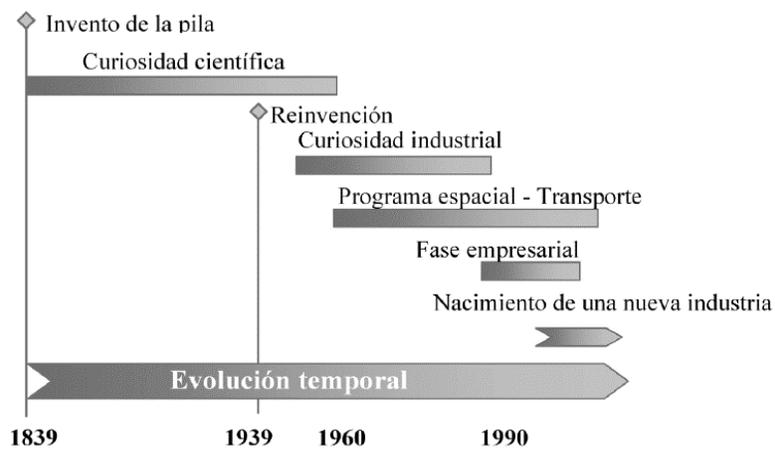
La primera FC fue desarrollada en 1839 por William Robert Grove, empleando como combustibles, oxígeno e hidrógeno, y electrodos de platino inmersos en ácido sulfúrico. Grove observó que el nivel del agua subió en ambos tubos cuando la corriente fluía, además de que la combinación de ambos electrodos conectados en serie producían una caída de voltaje, que se denominó como batería voltaica gaseosa. [7]

En 1800, antes del descubrimiento de la FC, los científicos británicos Sir Anthony Carlisle y William Nicholson, fueron los primeros en producir una reacción química con electricidad. La reacción involucraba la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno, proceso inverso que ocurre en la celda de hidrógeno, usando electricidad (electrólisis del agua) [8].

En 1893, Friedrich Wilhelm Ostwald, determinó experimentalmente la interconexión de diversos componentes de una FC: electrodos, electrolito, agentes oxidantes y reductores, aniones y cationes. Mediante su trabajo en reacciones físicas y químicas, Ostwald resuelve el enigma de la batería de gas de Grove y sus investigaciones fueron la base para nuevas aportaciones en esta área. En 1896, William W. Jacques desarrolló la primera FC con aplicaciones prácticas y fue el primero en construir sistemas de alta potencia: una “*stack*” de FC de 1.5 kW con 100 unidades tubulares y otra de 30 kW. Ya en el siglo XX Emil Baur

construyó la primera FC de carbonatos y después, en los años 30's, realizó experimentos utilizando como electrolito óxidos sólidos de alta temperatura [8].

El inglés Francis T. Bacon, puso en práctica los avances en las FC desde mediados de 1937 hasta el final de la década de 50, desarrollando una FC de 6 kW. En la década de los 60 General Electric (GE) utilizó el poli(estireno) sulfonado como electrolito sólido, que después fueron remplazadas por membranas de Nafion<sup>®</sup>, las cuales presentaron mejores propiedades y continúan siendo utilizadas actualmente. En la Figura 1 se muestra brevemente el desarrollo cronológico de la celda de combustible [7].



**Figura 1. Línea del tiempo de la historia de la celda de combustible [9].**

Las ventajas de las FC en comparación con otros sistemas de generación energía son: alta eficiencia, no contienen partes móviles, son silenciosas y baja o nula emisión de gases de efecto invernadero. En contraparte, la principal desventaja de la FC es su alto costo debido a que se trata de una tecnología nueva [10].

Estos dispositivos son clasificados de acuerdo con su temperatura de operación, naturaleza del electrolito, eficiencia, aplicaciones y costo. En relación a la temperatura, las FC de baja temperatura operan a menos de 100 °C, las de temperatura media a menos de 200 °C y las de alta temperatura operan hasta por encima de los 1000 °C [11]. En relación a la naturaleza del electrolito, las celdas se pueden dividir en seis grupos: celda de combustible alcalina (AFC – *Alkaline Fuel Cell*), ácido fosfórico (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell*), carbonatos fundidos (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cell*), de óxido sólido (SOFC - *Solid Oxide Fuel Cell*), de metanol directo (DMFC - *Direct Methanol Fuel Cell*) y finalmente las de membrana

polimérica de intercambio protónico (PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) [12]. En la tabla 1 se presenta un resumen de las características clave de operación y ventajas de los diferentes tipos de FC [13].

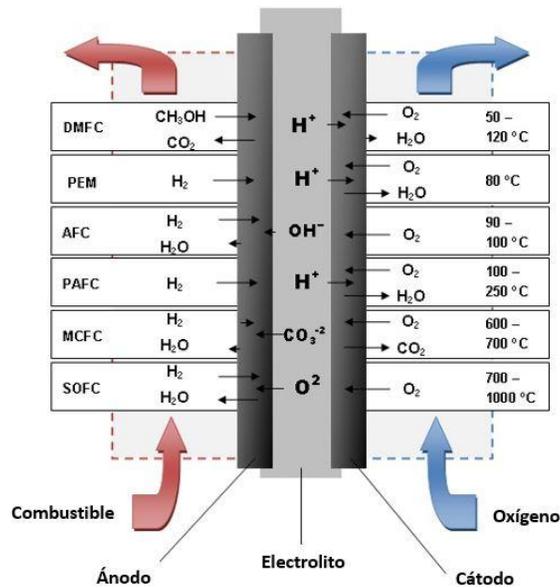
**Tabla 1. Comparación de los tipos de celdas de combustible.**

<b>Tipos de FC</b>	<b>Temperatura de operación (°C)</b>	<b>Rendimiento (kW)</b>	<b>Eficiencia eléctrica (%)</b>	<b>Ventajas</b>
<b>(AFC)</b>	90-100	10-100	60	Reacción catódica más rápida en electrolito alcalino.
<b>(PAFC)</b>	150-200	50-1000	>40	Mayor eficiencia general con CHP*
<b>(SOFC)</b>	600-1000	<1-3000	35-43	Alta eficiencia; flexibilidad; se pueden utilizar varios catalizadores.
<b>(MCFC)</b>	600-700	<1-1000	45-47	Alta eficiencia y flexibilidad en combustible
<b>(PEM)</b>	50-100	<1-250	53-58	Electrolito sólido que reduce la corrosión
<b>(DMFC)</b>	60-200	0.001-100	40	Reducción de costos debido a la simplicidad de diseño y el uso de combustible líquido

\*CHP - Combines Heat and Power - Cogeneración de calor y energía

\*\* Ref. [13]

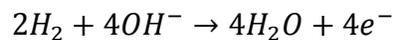
Las reacciones electroquímicas de los diferentes tipos de celdas de combustible son presentados en la Figura 2.



**Figura 2. Tipos de celdas de combustible, reacciones electroquímicas y rango de temperatura de operación [14].**

### 1.1.1. Celda de Combustible Alcalina (AFC)

Las celdas de combustible de electrolito alcalino surgieron desde 1902, sin embargo fueron puestas a prueba en su viabilidad energética por F.T. Bacon en Cambridge hasta 1940 [15]. La química básica de las celdas de combustible alcalinas ocurre por la presencia de iones hidroxilos (OH<sup>-</sup>) que se encuentran libres y móviles. La reacción anódica que ocurre en esta celda es,



El ánodo reacciona con hidrógeno, liberando electrones y energía, produciendo agua como subproducto. Los electrones liberados en esta reacción pasan a través de un circuito externo, hacia el cátodo, donde reaccionan formando iones hidroxilos OH<sup>-</sup>.



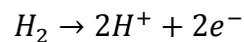
El electrolito alcalino, generalmente una solución de hidróxido de potasio (KOH), presenta muchas ventajas distintas en comparación con los electrolitos ácidos. La más notable es que la oxidación del combustible en la solución alcalina se lleva a cabo por un catalizador metálico no – noble, que puede ser más activo que un catalizador metálico noble. Otra ventaja

es que la solución alcalina no presenta contaminación en el electrodo en la reacción intermedia. [12]. Este tipo de celda de combustible es comúnmente aplicada en prototipos espaciales.

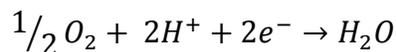
### ***1.1.2. Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)***

Las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) fueron la primera tecnología desarrollada comercialmente. Estas utilizan como electrodo sólido el carbono y como electrolito líquido el ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). La conductividad iónica del  $H_3PO_4$  es baja a bajas temperaturas. Debido a eso, las PAFC pueden operar dentro de un rango de temperatura entre 150-220 °C [13].

Las reacciones electroquímicas que ocurren en esta celda son la oxidación del hidrógeno en el ánodo,



mientras que en el cátodo ocurre la reducción, donde los protones y electrones se combinan con el oxígeno, resultando en la producción de agua, [6]



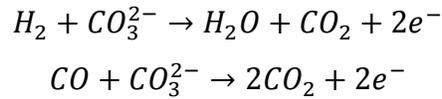
En resumen los electrones pasan por un circuito externo y los protones atraviesan el electrolito. El resultado es la generación de electricidad, agua y calor. El calor es liberado en forma de vapor o agua. Sin embargo, la generación de vapor puede propiciar la producción de monóxido de carbono (CO) alrededor del electrolito causando la contaminación de la celda y afectando el funcionamiento de la PAFC. A diferencia de otros electrolitos ácidos que necesitan de agua para conducir iones, en las PAFC el electrolito de ácido concentrado es capaz de operar a temperaturas más altas que el punto de ebullición del agua [13].

### ***1.1.3. Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC)***

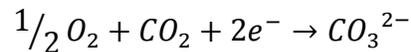
Las celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) son consideradas sistemas que operan a altas temperaturas, aproximadamente a 700 °C [6]. Consisten en una mezcla de sal de carbonatos fundidos como electrolito suspendido en una matriz cerámica de beta-alúmina

químicamente inerte, que actúa como electrolito sólido [13].

Pueden llevarse a cabo dos reacciones para consumir el hidrógeno y monóxido de carbono y generar electrones al ánodo:[13]



La reducción en el cátodo resulta en la liberación del ion carbonato de la reacción del oxígeno y dióxido de carbono, de acuerdo a la siguiente reacción,



La MCFC promueve la generación de energía debido la conversión de energía química del carbono directamente en energía eléctrica, mediante la oxidación electroquímica del combustible. Es una tecnología relativamente sencilla comparada con otras FC y no requiere de la preparación del combustible gaseoso. Los materiales más utilizados son carbono activado, grafito, carbono negro, entre otros. El funcionamiento es muy similar a otras celdas diferenciándose en el material del ánodo, el cual son sólidos carbonáceos que son directamente oxidados en la superficie del electrodo [16].

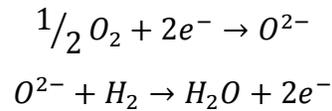
#### **1.1.4. Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)**

Dentro de las FCs que operan a altas temperaturas, las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) se consideran como las que soportan temperaturas más elevadas. Estas operan a temperaturas de 800 a 1000 °C y considerando que funcionan con niveles de degradación bajos, permitiendo largos tiempos de funcionamiento y consecuentemente viabilidad tecnológica [18].

Una celda SOFC típica consiste de una capa espesa de óxido de zirconio estabilizado con ytrio (YSZ) como electrolito para conducción del anión de oxígeno y como ánodo cermet - Ni. El cermet, consiste en la aglomeración de un metal con un cerámico - material compuesto, proporcionando materiales con alta resistencia al calor [17].

El oxígeno es reducido en el cátodo, mientras que el combustible es oxidado en el ánodo. El

ánodo generalmente poroso conduce y transporta el producto de la oxidación del combustible por el electrolito. Las reacciones de oxidación y reducción, respectivamente, que ocurren en esta celda se presentan a continuación: [13]

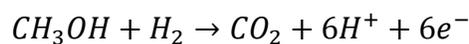


Las SOFC presentan ventajas como estabilidad térmica, reactividad electroquímica mejorada y el electrolito líquido no se consume, evitando problemas de corrosión. Cuando el carbono sólido es utilizado como combustible, puede alcanzar una eficiencia teórica del 100%. La capacidad de generación de energía es limitada debido a que la cinética de reacción puede ser lenta entre las partículas de carbono sólido y la interface del electrolito/electrodo [18].

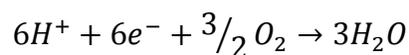
#### ***1.1.5. Celda de Combustible de Metanol Directo (DMFC)***

La celda de combustible de metanol directo (DMFC) es considerada una fuente de energía portátil adecuada para operaciones a bajas temperaturas, posee un tiempo de vida largo y consta de un sistema de fácil reabastecimiento de combustible [13]. El metanol usado como combustible, actúa como el portador de hidrógeno.

Dado que uno de los problemas de las celdas PEMFC es la dificultad de almacenamiento y transporte del hidrógeno, el uso de metanol facilita el manejo y no requiere almacenamiento. Al ser un sistema más sencillo, los costos también son reducidos [15]. La reacción anódica de una DMFC, utilizando como combustible metanol en vapor o líquido es:



En el cátodo el vapor o agua es formado a partir del oxígeno presente en el aire,



La estructura de la DMFC consiste en dos electrodos catalítico-porosos y en la parte central una membrana polimérica, que actúa como electrolito [19].

La mayor ventaja de este tipo de celda es que puede presentar un diseño compacto, no necesita de atmosfera controlada (compresores, etc) o humidificación y el metanol líquido es suministrado directamente al sistema [20].

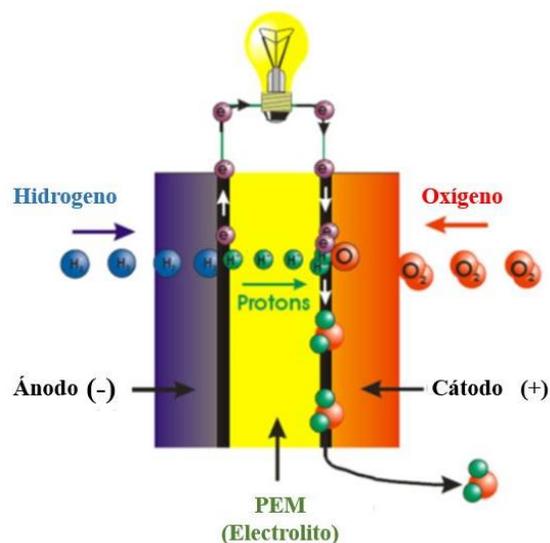
Las DMFC son consideradas un subconjunto de las PEMFC debido a que ambas operan a bajas temperaturas y utilizan como electrolito membranas poliméricas [13].

En las DMFC la membrana actúa como una barrera selectiva de iones, impidiendo el contacto directo entre el combustible y el oxidante y separando los electrodos. Además, debe presentar alta conductividad de protones, aislamiento eléctrico, estabilidad mecánica, térmica y baja permeabilidad al combustible [19], [21].

### ***1.1.6. Celda de Combustible de Membrana Polimérica de Intercambio Protónico (PEMFC)***

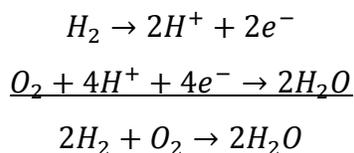
La celda de combustible de membrana polimérica de intercambio protónico (PEMFC), fue desarrollada en la década de 60 por General Electric en Estados Unidos para aplicaciones en vehículos espaciales de la NASA [15].

Las reacciones presentes en este sistema son la oxidación del combustible en el electrodo negativo (ánodo), que a su vez genera protones ( $H^+$ ), los cuales son transportados a través del electrolito hacia el electrodo positivo (cátodo), donde reacciona con el oxígeno reducido promoviendo la generación de energía y como subproductos se tiene la formación de agua y calor, como se muestra en la Figura 3 [10].



**Figura 3. Diseño esquemático de la PEMFC [10].**

Las semi-reacciones anódica, catódica y la reacción global que ocurren en estas celdas, son presentadas en la secuencia respectivamente:



Tanto en las PEMFC como en las DMFC, las membranas de intercambio iónico son clasificadas en membranas de intercambio aniónico (AEM) y membrana de intercambio catiónico (PEM), dependiendo de los tipos de grupos iónicos unidos en la membrana. Las membranas de intercambio catiónico contienen grupos cargados negativamente unidos a la cadena principal, tales como  $-SOH^{3-}$ ,  $-COO^-$ ,  $-PO_3^{2-}$ ,  $-PO_3H^-$ ,  $-C_6H_4O^-$ , los cuales permiten el transporte de los cationes y el rechazo de los aniones. Mientras que las membranas de intercambio aniónico contiene grupos cargados positivamente, también unidos a la cadena principal tales como,  $-NH_3^+$ ,  $-NRH_2^+$ ,  $-NR_2H^+$ ,  $-NR_3^+$ ,  $-PR_3^+$ ,  $-SR_2^+$  entre otros, permitiendo el transporte de los aniones rechazando los cationes [10].

Teóricamente el voltaje de una PEMFC, que opera con  $H_2$ , es de 1.23 V a 25 °C en condiciones estándar. Las PEMFCs requieren metales nobles como catalizadores, como el platino (Pt), para catalizar las reacciones de oxidación del  $H_2$  y reducción del  $O_2$  [22]. El sistema de PEMFC utiliza el hidrógeno que es generado mediante combustibles provenientes de hidrocarburos, como el gas natural, gas de petróleo, metano, y el biogás [23].

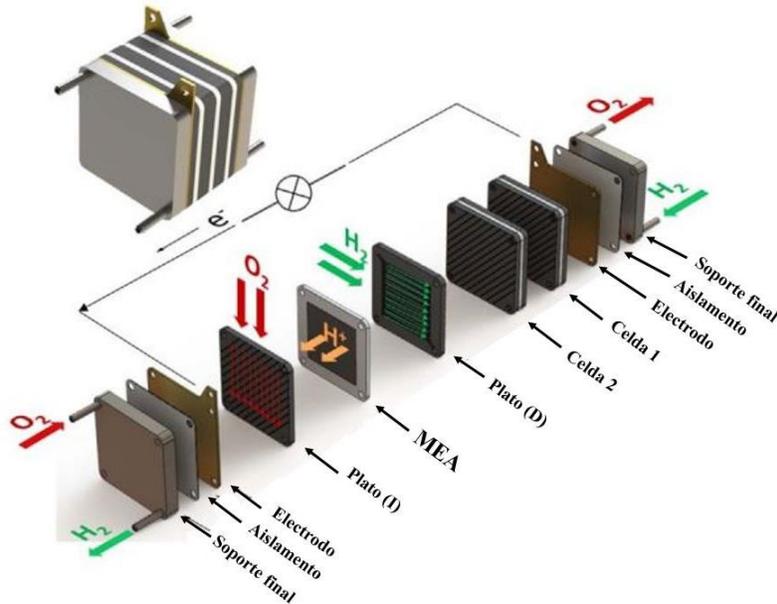
La PEMFC es considerada una tecnología alternativa promisoras de fuente de energía limpia para generación y distribución de energía o cogeneración de calor y energía (CHP) debido a su alta eficiencia y bajo índice de contaminación comparado con otras tecnologías [23].

## 1.2. COMPONENTES DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

Una celda de combustible opera de manera compleja, ya que presenta procesos que involucran transferencia de calor, transporte de especies y fluidos así como reacciones electroquímicas. Debido a eso es fundamental conocer la función de cada componente de la

celda para posibilitar el desarrollo de nuevos materiales.

El diseño de una PEMFC es presentado en la Figura 4. Está conformada por: placas bipolares, capas de difusión de gases, capa catalítica anódica, electrolito, capa catalítica catódica, placas colectoras de corriente y sellos que tienen como función, evitar la salida de gases del ánodo y cátodo.



**Figura 4. Componentes de una celda de combustible (PEMFC) [24].**

El componente central de la celda de combustible es el conjunto membrana electrodos (MEA), consisten de una membrana de intercambio protónico con electrodos acoplados en la misma. La membrana necesita mantenerse hidratada para presentar alta conductividad protónica [25]. Debido a eso la *capa de difusión de gases* tiene la función de permear los gases a la capa catalítica, funcionando también como una especie de barrera para el agua residual generada de la celda en operación [26].

La capa de difusión de gases juega un papel importante debido a que proporciona el soporte mecánico para los catalizadores y la membrana, además, contiene los canales de flujo que permiten la entrada del gas reactivo al sitio de los catalizadores y promueve la conexión del ensamble MEA con el sistema eléctrico [27].

Las *placas bipolares* son de los componentes más importante y de gran impacto en relación a costos de una celda de combustible. Son las responsables en distribuir el combustible (H<sub>2</sub>

gas) y oxidante ( $O_2$  gas), hacia el ánodo y cátodo [28], [29]. Desempeñan un papel importante en la distribución de gas y agua, en el rendimiento eléctrico y la estabilidad mecánica de esos dispositivos. Este componente debe poseer propiedades específicas para una buena aplicación, tales como, resistencia mecánica, conductividad térmica y eléctrica, impermeabilidad a los gases, baja densidad y resistencia a la corrosión [30].

Los materiales a base de grafito son ampliamente usados en la fabricación de placas bipolares debido a que presentan propiedades favorables, como buena conductividad eléctrica, y son materiales ligeros [31].

Los *electrodos* constituyen una parte indispensable en la FC. Consisten de una capa fina catalítica eléctricamente conductora (ánodo y cátodo) depositada sobre la membrana polimérica eléctricamente conductora (electrolito), donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas [7]. Está compuesta de partículas de catalizador, generalmente Pt, soportadas en materiales de carbono que proporcionan el transporte de los electrones hacia la fase ionomérica. La membrana permite el transporte de los protones y los electrodos facilitan el transporte de reactivos/productos [32].

En una PEMFC o DMFC el ánodo es el responsable de oxidar el combustible y transportar los electrones por el circuito eléctrico externo hacia al cátodo, donde ocurre la reducción de oxígeno. Generalmente son fabricados con materiales porosos para facilitar el transporte del combustible y oxidante entre los componentes de la FC [33] [34].

La *membrana* polimérica es la clave del funcionamiento de un dispositivo electroquímico, forma parte del conjunto membrana electrodos (*MEA*, de sus siglas en inglés) y tiene papel importante en el desempeño de una celda de combustible. Aunque en la celda no existan partes móviles, los componentes sufren los efectos de procesos mecánicos y deben ser mantenidos en un ensamble cerrado. Los materiales presentes en el conjunto MEA pueden sufrir distintos tipos de degradación, tales como, química, térmica, mecánica y por corto circuito. La degradación química de la membrana es promovida por radicales libres (ej. OH) que atacan la cadena polimérica, los cuales son generados durante las reacciones electroquímicas que ocurren en las capas catalíticas, afectando su durabilidad. La degradación térmica puede ocurrir, porque dependiendo del tipo de FC pueden operar a bajas

temperaturas (60 - 80 °C) o a altas temperaturas (hasta 1000 °C), promoviendo la descomposición de la membrana si no existe buena estabilidad térmica. La degradación mecánica puede ocurrir cuando la membrana sufre esfuerzo por defectos de fabricación, por presión excesiva o no uniforme, o al ser sometida a ciclos térmicos y de humedad. Esos tipos de degradación contribuyen a una disminución en el rendimiento de la FC [24] [35].

Debido a estos inconvenientes, la membrana debe cumplir con requerimientos específicos [36]:

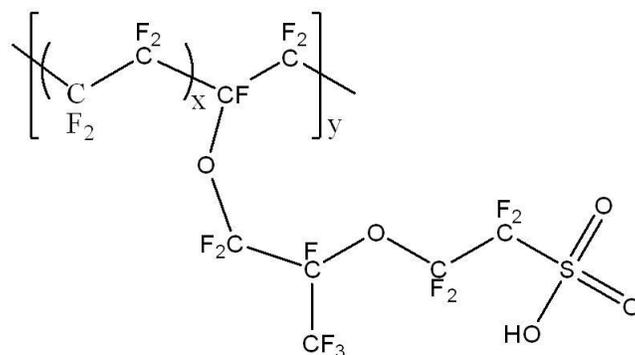
- Conductividad iónica
- Estabilidad química
- Baja permeabilidad a reactivos
- Integridad mecánica ( $\approx 80$  °C)
- Bajo costo

En resumen, una de las funciones mecánicas de la membrana es separar los electrodos evitando la mezcla de los reactantes (combustible y oxidante); químicamente debe actuar como selector de sustancias, permitiendo el paso de moléculas específicas (por ej.  $H^+$ ) para el funcionamiento de la FC. [37].

Es importante que el material polimérico utilizado en la membrana presente cierta hidratación, necesaria para la disociación y solvatación de los grupos ácidos del electrólito. Esta disociación permite la separación de los protones, los cuales son móviles dentro del polímero permitiendo la conductividad al electrólito [38].

### 1.3. MATERIALES POLIMÉRICOS

La primera membrana polimérica con características óptimas para aplicaciones en FC fue desarrollada a mediados de los años 70 por la empresa DuPont, se trata de un polímero fluorocarbonado que consiste de una cadena principal de politetrafluoroetileno (PTFE), con grupos éter perfluorovinil pendientes con terminación de grupos sulfónicos ( $-SO_3H$ ) o grupos iónicos carboxílicos, el cual es conocido comercialmente como Nafion<sup>®</sup>. La estructura de este polímero se presenta en la Figura 5 [39] [40].



**Figura 5. Estructura molecular del Nafion®.**

Las membranas de Nafion® son comúnmente utilizadas no solo en FC, también en diversos procesos electroquímicos industriales como cloro-alcali; presentan buena estabilidad física y química, además de alta conductividad en un amplio rango de condiciones de humedad bajo temperaturas de operación moderadas. Sin embargo, presenta ciertas limitaciones como la temperatura de operación ( $\approx 80^\circ\text{C}$ ), aunado a su alto-costo, alta permeabilidad al metanol (en DMFC) y baja durabilidad [41].

Actualmente, hay una variedad de membranas de intercambio protónico disponibles comercialmente, la mayoría basadas en polímeros perfluorados sulfonados, las cuales poseen algunas diferencias en su estructura, que les confiere características fisicoquímicas específicas, como por ejemplo distinta conductividad protónica y distinto nivel de retención de agua. Los espesores de las membranas varían y dependiendo el tipo de celda (DMFC o PEMFC) se selecciona la más adecuada. En la tabla 2 se muestran algunos ejemplos de membranas perfluoradas comerciales disponibles con sus respectivas propiedades.

**Tabla 2. Membranas comerciales y sus propiedades.**

Membranas	Empresa	Espesor en seco ( $\mu\text{m}$ )	Conductividad ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	Retención de agua (%)
Nafion				
N-112	<b>DuPont</b>	50	165	~21
N-117		175	80	~23
Aciplex	<b>Asahi Chemicals</b>	120	110	43
Flemion-T	<b>Asahi Glass</b>	120	N/A	N/A
Fumapem	<b>Fumatech</b>	30	>100	~35
Aquivion PFSA	<b>Solvay</b>	90–110	N/A	<40

La mayoría de las membranas son producidas a partir de polímeros obtenidos por la copolimerización de distintas cantidades de monómeros de fluoruro de perfluoralquil sulfonilo insaturado con tetrafluoretileno, lo que le confiere buena estabilidad en condiciones oxidativas [37].

Aun cuando existen distintas membranas perfluorcarbonadas comerciales similares al Nafion, las desventajas mencionadas anteriormente y el alto costo representan las principales limitantes para su uso masivo en FC. Actualmente, las investigaciones en torno al desarrollo de membranas, está relacionada a la búsqueda de nuevos polímeros electrolitos, los cuales se espera sean más accesibles, más estables química y mecánicamente y menos permeables al metanol (en el caso de DMFC).

Considerando los materiales usados en la síntesis de polímeros electrolitos para membranas pueden ser clasificados en tres grupos: ionómeros perfluorados (o parcialmente fluorados), polímeros hidrocarbonados (alifáticos o aromáticos) y complejos ácido base. Otra clasificación involucra la modificación de membranas de ionómeros perfluorados, la funcionalización de membranas/polímeros hidrocarbonados aromáticos y membranas compuestas con cargas inorgánicas. Las membranas de polímeros hidrocarbonados presentan diferentes ventajas sobre los polímeros perfluorados, son menos costosas, comercialmente disponibles y su estructura permite la introducción de grupos polares con grupos pendientes. Estos grupos polares pueden retener agua en un rango amplio de temperaturas. Entre los más estudiados para aplicaciones en FC, destacan el poli éter éter cetona, la polisulfonas y el poliestirenos.

El poli éter éter cetona (PEEK) es considerado un sustituto alternativo para las membranas fluoradas. Se trata de un polímero de ingeniería con excelente estabilidad mecánica, térmica y baja permeabilidad al combustible. Es fácilmente sulfonado debido a la presencia de los anillos aromáticos en la estructura del polímero, sin embargo el grado de sulfonación tiene considerable efecto en las propiedades fisicoquímicas del material [42].

Las polisulfonas también son sistemas promisorios para aplicación como membranas en PEMFC de alta temperatura, ya que poseen cadenas poliméricas con grupos éteres aromáticos los que promueven buena estabilidad térmica y mecánica. Sin embargo, ya que presentan baja conductividad protónica, se han convertido en un amplio campo de investigación y desarrollo para nuevos sistemas poliméricos dopados con distintos nanomateriales. Deepa y

colaboradores prepararon mezclas de polisulfonas con un copolímero conteniendo piperazina, variando la cantidad de los monómeros. Obtuvieron valores altos de IEC para todas las relaciones y elevada retención de agua, presentaron buena conductividad protónica, entre  $4.39 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  a  $8.77 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , comparada con otras polisulfonas, aunque bajos valores comparados con el Nafion 117 ( $7.0 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [43].

El poliestireno sulfonado fue utilizado por primera vez en 1955 por GE, mucho antes que las membranas de Nafion, en una PEMFC usada para el programa Gemini de la NASA. Sin embargo, el sistema exhibió un tiempo de vida muy corto ( $<200 \text{ h}$ ), debido a la degradación de la membrana. El interés del poliestireno sulfonado ha resurgido en los últimos años, ya que estos sistemas son atractivos pues además de tratarse de un polímero común, de bajo costo, el monómero es de fácil combinación con otros comonómeros. La presencia de los anillos bencénicos facilita la sulfonación, posibilitando la mejora de las características de intercambio protónico del polímero. Las características principales del poliestireno, así como los avances relacionados a su utilización en membranas son abordados en la siguiente sección.

### ***1.3.1. Polímeros Estirénicos***

Los polímeros de estireno son polímeros termoplásticos que presentan características como rigidez y estabilidad dimensional. El poliestireno (PS) es un material transparente, frágil, presenta alto modulo elástico, con una infinidad de aplicaciones. El PS se encuentra en productos presentes de uso cotidiano, por ejemplo, en empaques, vasos desechables y en empaques de productos medicinales. Dentro de los materiales de ingeniería, los polímeros son utilizados para actuar como materiales de alto desempeño, cuando el estireno es copolimerizado con otros monómeros, promueven mejoras en las propiedades, como resistencia química y térmica, resultando en materiales con características favorables para una variedad de aplicaciones [44].

Mulijani y colaboradores [45], sintetizaron polímeros de estireno sulfonado con tres distintos grados de sulfonación (5, 10 y 15%). Ellos compararon la conductividad iónica del poli(estireno) puro y sulfonados y comprobaron que conforme se aumentaba el DS en los polímeros, obtuvieron un incremento en la conductividad de  $1.5$  a  $3.5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Así como los

polímeros sulfonados presentaron baja permeabilidad al metanol, lo que es una característica importante para la aplicación en DMFC.

Zhong y colaboradores [46] desarrollaron membranas compositas de poli(estireno-acrilato sulfonado) y alcohol polivinílico dopado con silicio. También variaron la cantidad de otro monómero poli (2-acrilamido-2 metil -1 propanosulfónico - PAMPS) y evaluaron su efecto en el terpolímero sintetizado, para su utilización como electrolito polimérico para aplicación en membranas electrolíticas en DMFC. En este estudio las membranas presentaron excelente estabilidad térmica y de barrera al metanol. La conductividad protónica de las membranas obtenidas se mantuvo en el orden de  $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  mostrando alta sensibilidad en comparación a la membrana de Nafion.

Han y colaboradores [47], investigaron los parámetros dieléctricos del poliestireno-polipirrol (PS-PPy), la relación entre estos parámetros y la fracción volumen de las partículas de polipirrol dispersas en la matriz polimérica de estireno. El aumento en la polarización interfacial y la alta permisividad de las partículas de PS-PPy se atribuyó principalmente a la captura de los iones conjugados en la matriz de PPy debido su morfología porosa y el mecanismo de conducción. La atracción dipolar entre el  $\text{Cl}^-$  auto-dopado durante la polimerización oxidativa del pirrol y  $\text{N}^+$ , en la cadena principal de PPy, mediante la interacción electrostática es también responsable de dicha polarización.

Nath y colaboradores utilizaron sulfonato de metilo (MMS) como compuesto orgánico para la preparación de membranas de intercambio protónico a base de poliestireno mediante un proceso de polimerización por plasma. Los análisis térmicos realizados (TGA) mostraron que los polímeros presentaron buena estabilidad arriba de los  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  lo que es una característica favorable para la aplicación deseada. La polimerización por plasma presentó un efecto en el carácter hidrófilo de la membrana, debido a que mediante este proceso ocurre un aumento en los grupos  $-\text{OH}$  en la estructura polimérica. Lo anterior provoca una elevada absorción de agua, que dependiendo del nivel absorbido puede afectar la integridad de la membrana y perjudicar el funcionamiento de la FC [48].

El poliestireno sulfonado también ha sido utilizado como relleno de poros para polímeros fluorurados de polivinilideno. Abdrashitov y colaboradores [49], desarrollaron membranas de fluoruro de polivinilideno, rellenando con una solución de poliestireno y divinilbenceno en tolueno, para después polimerizar por irradiación el poliestireno dentro de los poros de la

membrana y finalmente sulfonar con ácido sulfúrico. El problema relatado para este sistema fue que el ácido sulfúrico utilizado para la sulfonación causó la degradación de las cadenas poliméricas dentro de los poros [50].

Los copolímeros de estireno son de gran relevancia en la ciencia de los polielectrolitos, debido a que presentan buenas propiedades electroquímicas y sus propiedades térmicas y/o mecánicas pueden ser mejoradas.

Melo y colaboradores [51], sintetizaron copolímeros de estireno-ácido acrílico sulfonados (relación molar 94:6), entrecruzados con divinilbenzeno o trimetacrilato de trimetilol propano sulfonados, con la finalidad de obtener polímeros con capacidad de formación de películas y propiedades adecuadas para aplicación en DMFC.

Oenning y Urbano trabajaron con poli(estireno-*co*-ácido acrílico) obtenido mediante polimerización vía radicales libres en masa, seguida de la sulfonación de los mismos. En el primero se realizó el dopaje de los copolímeros para observar el cambio en la conductividad protónica y el aumento a la estabilidad de los copolímeros sulfonados. En el segundo trabajo se estudió el efecto de la irradiación gamma de los copolímeros en las propiedades de los materiales sulfonados [52], [53]. En base a esto, se propone el estudio de dos sistemas poliméricos distintos, utilizando como base el monómero de estireno, con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas y de resistencia química del polímero estirénico.

Aun cuando los trabajos anteriores demuestran el uso potencial del poliestireno sulfonado y las mejoras que se han ido logrando son en términos de conductividad protónica, propiedades mecánicas y resistencia química. Particularmente la flexibilidad y la resistencia química aún deben ser mejoradas.

Este trabajo, se enfocará en la síntesis de copolímeros, obtenidos mediante polimerizaciones en cadena (poliadiciones), donde serán sintetizados materiales utilizando monómeros de estireno, acrilato de butilo y acrilonitrilo para la obtención de copolímeros con elevado peso molecular y características favorables para su aplicación en FC.

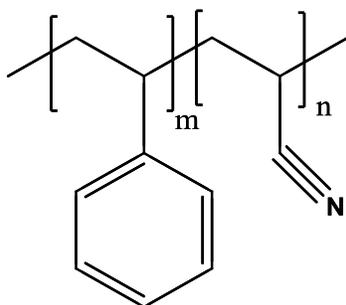
Los polímeros de adición son aquellos polímeros formados a partir de monómeros, sin la pérdida de moléculas pequeñas. Una de las principales diferencias de los polímeros de condensación, es que la unidad repetitiva del polímero de adición tiene la misma composición química que el monómero. Los principales polímeros de adición son formados por la polimerización de monómeros que contienen dobles enlaces carbono-carbono, por ejemplo,

monómeros vinílicos, tales como, estireno, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, cloruro de vinilo, entre otros. A continuación se aborda las características, propiedades y metodologías de síntesis de los copolímeros considerados en el presente trabajo.

### **1.3.1.1. Poli(estireno-co-acrilonitrilo)**

El polímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) es un copolímero preparado a partir de los monómeros de estireno y acrilonitrilo. La polimerización se puede llevar a cabo en emulsión, masa, o suspensión, generalmente con contenidos de 20 y 30% de acrilonitrilo. El acrilonitrilo exhibe influencia en las propiedades finales de los polímeros como esfuerzo a la tensión, elongación, e incremento en la temperatura de distorsión térmica [44].

La utilización del acrilonitrilo en termoplásticos fue realizada primeramente en copolímeros con estireno, a mediados de 1950. El SAN es un plástico intrínsecamente transparente con elevada resistencia al calor, excelente brillo y resistencia química. También presentan buena rigidez, estabilidad dimensional y buena resistencia a la carga [54]. La estructura molecular del SAN se muestra en la Figura 6.



**Figura 6. Estructura molecular del polímero estireno-co-acrilonitrilo.**

Stretz y Paul investigaron el efecto de una organoarcilla en las propiedades y en la morfología del copolímero SAN. Prepararon una mezcla con montmorillonita (arcilla) para observar la interacción de la arcilla en la matriz polimérica. Los análisis mecánicos mostraron un incremento en el nivel de refuerzo del copolímero. Mediante análisis microscópicos, las muestras presentaron optimización en la nucleación del copolímero debido a un incremento en el radio de las partículas del compuesto de SAN y en la viscosidad del fundido [55].

El SAN es ampliamente utilizado para proporcionar propiedades atractivas, ya sea en

artículos para el hogar o para el área automotriz. Sin embargo presenta algunas limitaciones, como bajas propiedades en la exfoliación, es decir a la fricción. En este contexto, Wang y colaboradores [56] prepararon un compósito de SAN con nanotubos de carbono (CNT) y compararon el coeficiente de fricción del copolímero puro con el nanocompuesto. De acuerdo a los resultados obtenidos, los CNT proporcionaron al copolímero una disminución en el coeficiente de fricción y mejor resistencia al desgaste. El cambio en las propiedades del SAN-CNT se atribuyó a las excelentes propiedades mecánicas y a la estructura de los nanotubos. En aplicaciones de energía el copolímero de SAN también ha sido de interés.

Lan y colaboradores [3] [57], sintetizaron electrolitos poliméricos de geles, basados en copolímeros de SAN/NaI<sub>2</sub> para la evaluación de sus propiedades fotovoltaicas con posibles aplicaciones en celdas solares, donde exhibieron conductividad iónica del orden de  $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

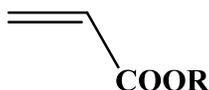
Silva y colaboradores [58], evaluaron la conductividad protónica del copolímero SAN sulfonado. Para este estudio realizaron la síntesis del copolímero sulfonado por dopaje ácido y también la inserción covalente del grupo sulfónico directamente a las unidades de estireno. Los valores de conductividad obtenidos mediante impedancia electroquímica, mostraron la fuerte influencia del grado de sulfonación y el tiempo de hidratación de la membrana. La conductividad máxima obtenida fue de  $6.75 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  para la membrana hidratada durante 48h. Observaron un incremento en la conductividad para altos grados de sulfonación y para mayores tiempos de hidratación.

Aun cuando estos últimos trabajos demuestran el interés en el copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) para aplicaciones en sistemas de energía, aun no ha sido evaluado en FC.

### **1.3.1.2. Poli(estireno-co-acrilato de butilo)**

Dentro de la familia de los termoplásticos, los esteres acrílicos se destacan por sus aplicaciones industriales. En 1873, se sintetizaron los primeros derivados del ácido acrílico: el acrilato de metilo y acrilato de etilo. Su utilidad en el área de los polímeros fue descubierto hasta 1880 por Kahlbaum, que evaluó el carácter térmico de estos polímeros. El acrilato de metilo polimerizado no presentó degradación hasta temperaturas cercanas a 320°C. A pesar de exhibir buena estabilidad térmica, estos polímeros fueron producidos industrialmente después de casi 50 años [54]. La estructura de los monómeros de éster acrílico es presenta en

la Figura 7.



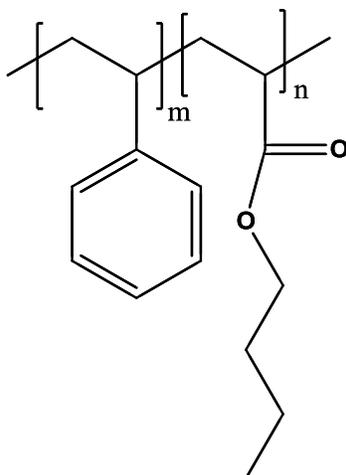
**Figura 7. Estructura del éster acrílico.**

Donde el R el grupo alquilo del éster puede variar, generando diferentes propiedades en el polímero formado, mientras el grupo lateral (éster) permite una amplia gama de propiedades. Estos polímeros pueden ser aplicados en pinturas, adhesivos y espesantes. Las propiedades físicas tales como la temperatura de transición vítrea, también pueden cambiar. Dependiendo del tamaño del sustituyente alquilo, el polímero adquiere rigidez o flexibilidad. La temperatura de transición vítrea puede variar desde  $-54^{\circ}\text{C}$  para el acrilato de butilo ( $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9$ ) hasta  $103^{\circ}\text{C}$  para el ácido acrílico ( $\text{R}=\text{H}$ ) [54].

Los acrilatos y metacrilatos son monómeros que proporcionan al polímero final excelente transparencia y propiedades al envejecimiento mejoradas. El polímero de acrilato de butilo es utilizado para la producción de pinturas, adhesivos y en revestimientos. Particularmente, este monómero imparte flexibilidad, resistencia al agua y transparencia [59].

Con el objetivo de mejorar las propiedades ópticas del estireno, el monómero de acrilato de butilo es añadido en proporciones adecuadas, proporcionando la obtención de un material con mayor brillo y mejores propiedades térmicas. La porción de estireno en el copolímero es de gran influencia, por ejemplo, Moffat y colaboradores compararon varias relaciones molares entre los monómeros y observaron que 88% de estireno y 12% de acrilato de butilo proporcionan excelente brillo [60].

Conociendo la estructura molecular del polímero de estireno-*co*-acrilato de butilo (St:BuA), presentado en la Figura 8, se entiende que el monómero de estireno confiere rigidez, sin embargo, también presenta baja resistencia química, lo cual se complementa con el monómero de acrilato de butilo que puede ser añadido para mejorar la flexibilidad y la resistencia química del copolímero.



**Figura 8. Estructura molecular del estireno-co-acrilato de butilo.**

También se han estudiado las propiedades térmicas de este sistema polimérico. De La Fuente y colaboradores [61], evaluaron las propiedades térmicas del copolímero entrecruzado de n-acrilato de butilo-g-estireno. Se utilizó como polímero base el poli(acrilato de butilo) y se evaluó el aumento en la estabilidad térmica conforme se aumentó la concentración de estireno en la estructura del copolímero. También la temperatura de transición vítrea de los copolímeros aumentó conforme se incrementó los injertos de estireno.

Es importante mencionar que no se han reportado trabajos referentes a la sulfonación del copolímero de estireno-acrilato de butilo en FC.

#### **1.4. METODOLOGÍA DE SÍNTESIS DE POLÍMEROS**

La poliadición o polimerización en cadena se lleva a cabo por una especie reactiva ( $R^*$ ) producida a partir de un compuesto (I), conocido como iniciador. Las especies reactivas, que pueden ser generadores de radicales libres, cationes o aniones, se añaden a una molécula del monómero, abriendo el enlace  $\pi$  para formar un nuevo radical, catión o anión.

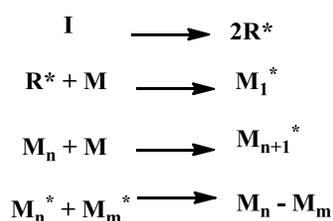
El iniciador es un integrante importante en la polimerización, porque proporciona la formación de radicales libres e inicia la polimerización a determinada temperatura, dependiendo del tipo de iniciador. En la tabla 3 se presenta ejemplos de iniciadores con su respectivo tiempo de vida media de acuerdo con la temperatura de síntesis [62].

**Tabla 3. Tipos de iniciadores y tiempo de vida media en relación a la temperatura.**

Iniciador	Tiempo de vida media			
	70°C	85°C	100°C	130°C
Azobisisobutironitrilo (AIBN)	4.8h	-	7.2 min	-
Peróxido de benzoilo	1.3h	1.4h	20min	-
Peróxido acetilo	8.1h	1.1h	-	-
<i>t</i> -peracetato de butilo	-	88h	13h	18min

\*\* Ref. [62].

Una vez iniciada la reacción, la propagación ocurre mediante adiciones sucesivas del monómero. En la Figura 9 se muestra el mecanismo de reacción para una polimerización radicalica. Esta ocurre en tres etapas elementares: iniciación, propagación y terminación [63].

**Figura 9. Esquema de reacción de iniciación, propagación y terminación [64].**

Para aplicaciones específicas es necesario la combinación de dos tipos de monómeros para obtener un polímero con propiedades optimizadas. La polimerización de dos monómeros distintos produce copolímeros. Esos materiales son clasificados de acuerdo al orden secuencial en las cadenas poliméricas, pudiendo ser clasificados en copolímeros en: bloque, alternados, enjertado o al azar [63] [65].

La relación de cada comonómero añadido en la reacción también es de gran relevancia en las propiedades del material final. Para la obtención de los copolímeros se debe considerar algunas condiciones, tales como, el iniciador utilizado, la temperatura, el tiempo de reacción y la reactividad de los comonómeros. Considerando copolímeros con composición química diferente, por ejemplo el estireno-acrilato de butilo con composición química de 80:20, el copolímero formado al inicio de la reacción contiene más componentes de un monómero que del otro, eso está directamente relacionado con su reactividad, es decir, un comonómero con un valor de reactividad mayor reacciona más rápido. En la tabla 4 se presentan los valores de reactividad de los comonómeros de interés para este trabajo.

**Tabla 4. Reactividad de los comonómeros.**

<b>Copolímero</b>	<b>r<sub>St</sub></b>	<b>r<sub>BuA</sub></b>	<b>r<sub>AN</sub></b>	<b>Temperatura (°C)</b>
<b>St:BuA</b>	0.88	0.20	-	80
<b>St:AN</b>	0.39	-	0.06	100

\*\*Ref. [66], [67].

En la tabla 4 se puede observar que el monómero de estireno es más reactivo que los monómeros de acrilato de butilo y acrilonitrilo, lo cual se verá reflejado en la composición química final de los copolímeros, que puede ser determinado por RMN.

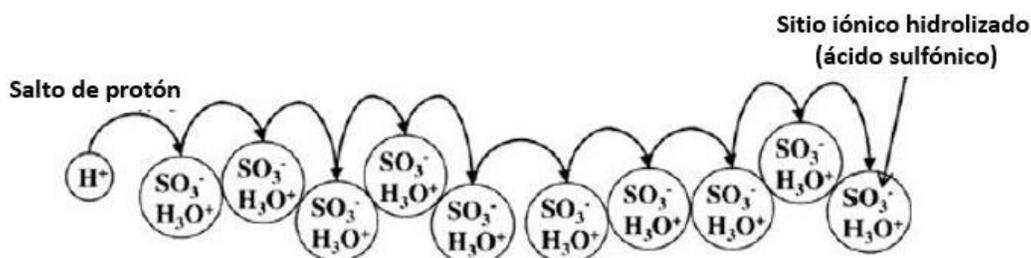
## 1.5. SULFONACIÓN DE POLÍMEROS

Como se ha mencionado anteriormente, por lo general la membrana polimérica de intercambio protónico es el componente central (núcleo) de las PEMFC y DMFC. La propiedad que caracteriza un material polimérico es de ser aislante eléctrico. Las propiedades eléctricas de esa clase de material son cambiadas con el dopaje o modificación estructural. Tomando en cuenta lo mencionado anteriormente, los procesos de sulfonación son de gran relevancia para los polímeros, debido a que los grupos sulfónicos posibilitan la repulsión de los electrones, debido a su carga negativa [41].

La capacidad de intercambio iónico (IEC) de las membranas está estrictamente relacionada con la conductividad de protones de la funcionalidad del ácido, en este caso el ácido sulfónico contribuye en la conducción de protones a través de la membrana. Sin embargo, el grado de sulfonación puede afectar al polímero negativamente debido a que proporciona también una elevada absorción de agua o incluso la solubilidad de las cadenas en agua pudiendo afectar su resistencia mecánica. Por lo tanto, la investigación con polímeros aromáticos con un grado de sulfonación controlado, son de interés actual para lograr alta conductividad protónica [10]. A un nivel molecular, el transporte de protones en matrices poliméricas hidratadas pueden ser explicados por dos mecanismos principales: 1) salto de protones y 2) mecanismo de difusión o vehicular [8].

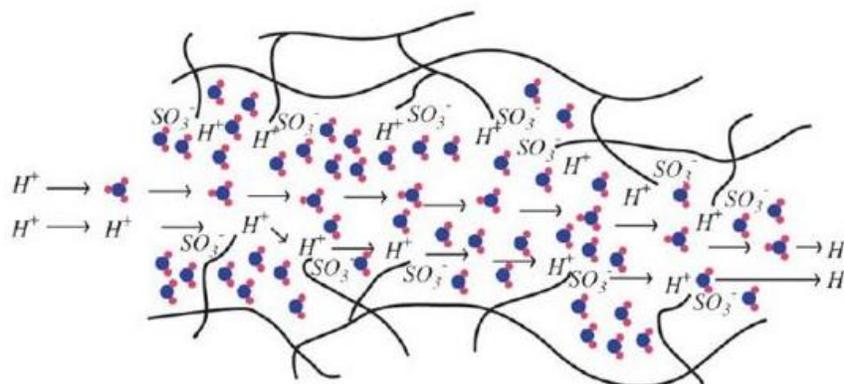
Del inglés *proton hopping* el mecanismo de salto de protones se representa en la Figura 10. El protón producido por la oxidación del hidrógeno en el ánodo se adhiere a la molécula de agua, que forma un ion hidronio. En este mecanismo los grupos iónicos se hinchan en

presencia de agua y proporcionan un mecanismo de percolación para la transferencia de protones. En otras palabras, los protones saltan de un sitio iónico hidrolizado ( $SO_3^-H_3O^+$ ) hacia otro a través de la membrana [10].



**Figura 10. Mecanismo *proton hopping* [10].**

El segundo mecanismo es el vehicular o de difusión. El mecanismo es representado en la Figura 11. En este mecanismo el protón hidratado ( $H_3O^+$ ) se difunde a través del medio acuoso en respuesta a la diferencia de potencial químico. La transferencia de los protones en la membrana hidratada funciona debido a la presencia del volumen libre entre las cadenas del polímero.



**Figura 11. Mecanismo difusión o vehicular [10].**

En el esquema se muestra la conducción de protones en membranas poliméricas puras, es decir, sin la adición de ninguna partícula o agentes externos para actuar como transportador de protones [10].

Las resinas de poliestireno ácido sulfónico se utilizan generalmente como catalizadores de

reacciones de hidratación y eterificación de olefinas, deshidratación de alcohol, alquilación de fenoles, hidrólisis del éster y otras reacciones ácidas. Este sistema (poliestireno ácido sulfónico), son catalizadores activos porque presentan sitios ácidos y tienden a presentar uniformidad. Una de las desventajas del PS sulfonado que restringe su utilidad, es su baja estabilidad térmica, por lo que generalmente, ese polímero tiene aplicación a temperaturas debajo de 150°C.

La actividad catalítica del PS sulfonado depende de la accesibilidad de los sitios ácidos, por medio de la difusión a partir de la matriz polimérica. Como se ha mencionado, el grado de sulfonación debe ser considerado en los polímeros porque pueden presentar hinchamiento en el disolvente utilizado y también es de gran importancia pues influye en la posibilidad de obtener estructuras porosas [68].

## 2. JUSTIFICACIÓN

El alto consumo de energía derivada de los combustibles fósiles contribuye significativamente para el desarrollo de nuevas fuentes alternativas de generación de energía. Las celdas de combustible, basadas en la tecnología PEM, son promisoros sistemas de generación de energía sustentable y limpia para aplicaciones portátiles y automotrices. La aplicación masiva depende en gran medida del desarrollo de sus componentes, que puedan ser utilizados en estos dispositivos para incrementar el rendimiento de sistemas actuales. Uno de los retos más importantes es la búsqueda de electrolitos poliméricos usados como membranas, que representen una alternativa de menor costo a las disponibles comercialmente (Nafion<sup>®</sup>), con propiedades mecánicas, de conducción protónica y estabilidad térmica y química adecuadas para su aplicación.

La finalidad de este trabajo es obtener un material con propiedades químicas, térmicas y de conductividad iguales o superiores a Nafion y que sea capaz de operar a temperaturas por encima de los 100 °C para ser aplicada como electrolito en celdas de combustible tipo PEM de alta temperatura.

Por tal motivo, en este trabajo se propone sintetizar dos sistemas poliméricos sulfonados basados en estireno, el cual es un polímero de bajo costo y fácil de sintetizar, combinado con el acrilato de butilo y el acrilonitrilo con el fin de obtener materiales con propiedades de flexibilidad y de resistencia química y de conducción protónica similares a Nafion y que sean capaces de operar bajo condiciones de temperaturas superiores (menores a 100 °C).

### **3. HIPÓTESIS**

La preparación de copolímeros St:BuA y St:AN generará materiales con propiedades de flexibilidad y estabilidad química con propiedades de conducción protónica y estabilidad térmica promovidas durante la sulfonación. Lo anterior permitirá obtener materiales con propiedades similares a la membrana comercial de Nafion.

## **4. OBJETIVO GENERAL**

Preparar membranas sulfonadas a partir de copolímeros de estireno-acrilato de butilo y estireno-acrilonitrilo con diferentes relaciones molares y caracterizarlos mediante análisis fisicoquímicos.

### **4.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar copolímeros de estireno-acrilato de butilo y estireno-acrilonitrilo mediante polimerización radicalica con diferentes relaciones molares de los componentes.
- Sulfonar los copolímeros sintetizados.
- Preparar membranas mediante *casting* a partir de los copolímeros sintetizados.
- Caracterizar los copolímeros sin sulfonar por: RMN, FTIR, GPC, TGA y DSC.
- Caracterizar los copolímeros sulfonados por: FTIR, TGA, DSC.
- Caracterizar las membranas por: TMA, IEC, WU, DS, EIS y SEM.

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 5.1. MATERIALES

Los monómeros de estireno (St), acrilato de butilo (BuA) y acrilonitrilo (AN), así como el iniciador peróxido de benzoílo (BPO) y el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , 98%) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. Los tres monómeros fueron purificados mediante destilación a presión reducida antes de ser utilizados.

### 5.2. METODOLOGÍA

La Figura 12 muestra la secuencia general de la metodología experimental llevada a cabo en este trabajo.

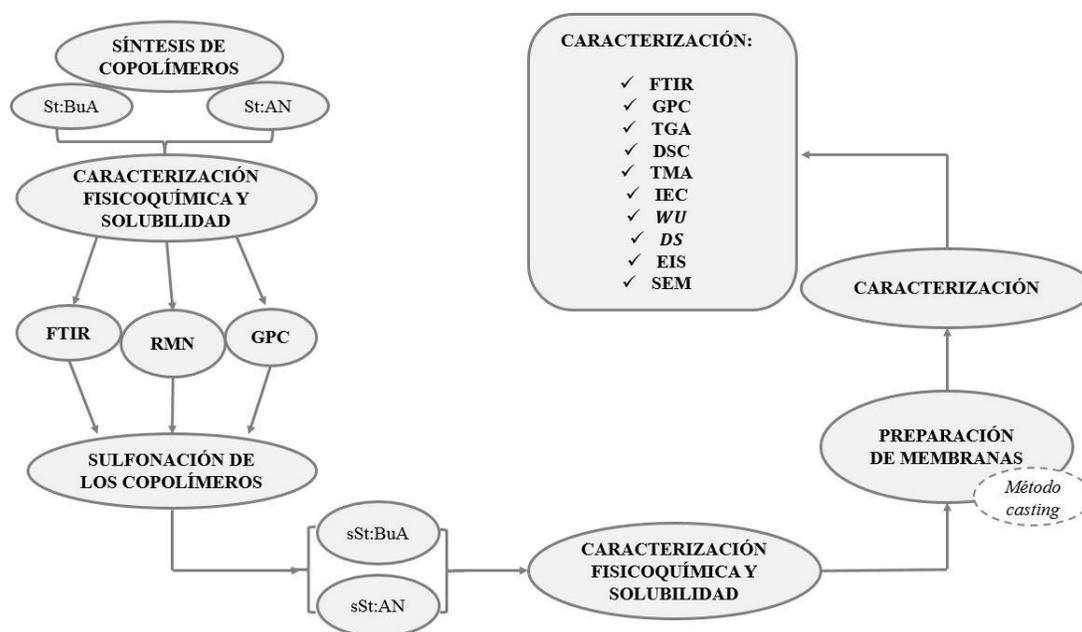


Figura 12. Diagrama de flujo de la metodología realizada para obtención de las membranas.

#### 5.2.1. Purificación de reactivos

El procedimiento de purificación de los monómeros mediante presión reducida involucra una

serie de lavados previos con soluciones alcalinas o ácidas. Los monómeros de estireno y acrilato de butilo fueron lavados con hidróxido de sodio (NaOH) 1M para la separación del inhibidor presente en los mismos. Después de sucesivos lavados, se adicionó cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) para absorber la humedad y posteriormente se realizó la destilación de los mismos [51], [69].

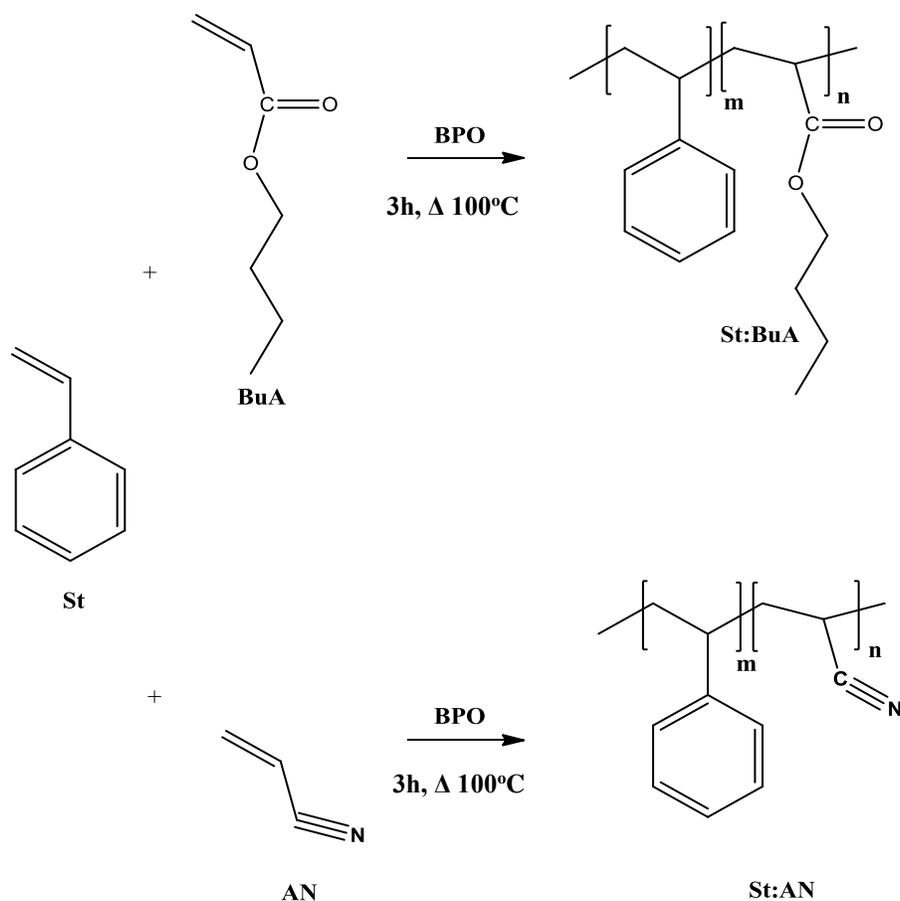
El monómero de acrilonitrilo fue lavado, primero con una solución al 10% (w/v) de NaOH, para extracción del inhibidor, después con 10% ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 20% carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y agua destilada. Se secó por 24 horas con  $\text{CaCl}_2$  y fue destilado a presión reducida con atmósfera de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) [70].

### ***5.2.2. Determinación de los parámetros de reacción***

Previo a la síntesis de los copolímeros de St:BuA, se realizaron estudios preliminares para definir las condiciones de reacción, específicamente la concentración de iniciador y el tiempo de reacción. Respecto al primero, se consideró un intervalo de 0.05-0.10 % mol, y un intervalo de tiempo de reacción de 1 a 5 horas; considerando estudios previos de copolímeros de estireno/ácido acrílico [52].

### ***5.2.3. Síntesis del copolímero de poli(estireno-co-acrilato de butilo) St:BuA y poli(estireno-co-acrilonitrilo) St:AN***

La reacción se llevó a cabo mediante polimerización en masa vía radicales libres, utilizando peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador de la reacción. Los copolímeros fueron obtenidos variando la concentración entre ambos comonómeros St:BuA en 90:10, 80:20 y 70:30, siendo el monómero de estireno el de mayor proporción. Para evaluar el efecto del acrilonitrilo en el polímero de estireno, para el copolímero St:AN, se consideraron solo las relaciones de menor y mayor contenido de acrilonitrilo, es decir 90:10 y 70:30. En la Figura 13 se esquematiza la ruta de síntesis para ambos copolímeros sintetizados.



**Figura 13. Esquema de reacción para la obtención de los copolímeros St:BuA y St:AN.**

La polimerización se llevó a cabo en un matraz bola de dos bocas, equipado con condensador de reflujo y agitación magnética. Para la composición 70:30 de St:BuA, se colocaron 0.7 g (0.0067 mol) de St y 0.3 g (0.0023 mol) de BuA en el matraz, bajo condiciones de temperatura constante de 100 °C por 3 horas a atmósfera inerte (N<sub>2</sub>). Para la relación 70:30 de St:AN, se mezclaron 0.85 g (0.0081 mol) de St y 0.15 g (0.0028 mol) de AN, bajo las mismas condiciones utilizadas para el copolímero St:BuA.

Una vez detenida la reacción, el copolímero fue solubilizado en aproximadamente 200 mL de acetona y posteriormente se vertió la solución en 300 mL de metanol para remover los residuos de los comonómeros que no reaccionaron y posibles oligómeros formados durante la síntesis. El precipitado fue filtrado y secado a vacío por 24 horas.

#### 5.2.4. Sulfonación de los copolímeros St:BuA y St:AN.

La sulfonación del St:BuA y St:AN se realizó en un reactor enchaquetado y equipado con un sistema de reflujo, agitador mecánico y baño de recirculación de aceite. Se disolvieron 2 g de copolímero en 30 mL de cloroformo a temperatura ambiente bajo condiciones de agitación (300 rpm). Después de la completa solubilidad del copolímero, se añadió ácido sulfúrico concentrado como agente sulfonante. La solución fue sometida a calentamiento a 60 °C por 2 horas en atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). La reacción fue detenida vertiendo la solución sulfonada en un vaso con agua destilada inmerso en un baño de hielo. El copolímero sulfonado sólido fue lavado varias veces hasta alcanzar pH neutro y llevado a estufa de vacío a 50 °C por 48 horas, para eliminar el agua residual. La concentración del agente sulfonante fue variada, considerando 50, 100 y 150 % mol respecto a la cantidad molar de anillos bencénicos, teóricamente presentes en cada composición. La Figura 14 muestra la ruta llevada a cabo para las reacciones de sulfonación.

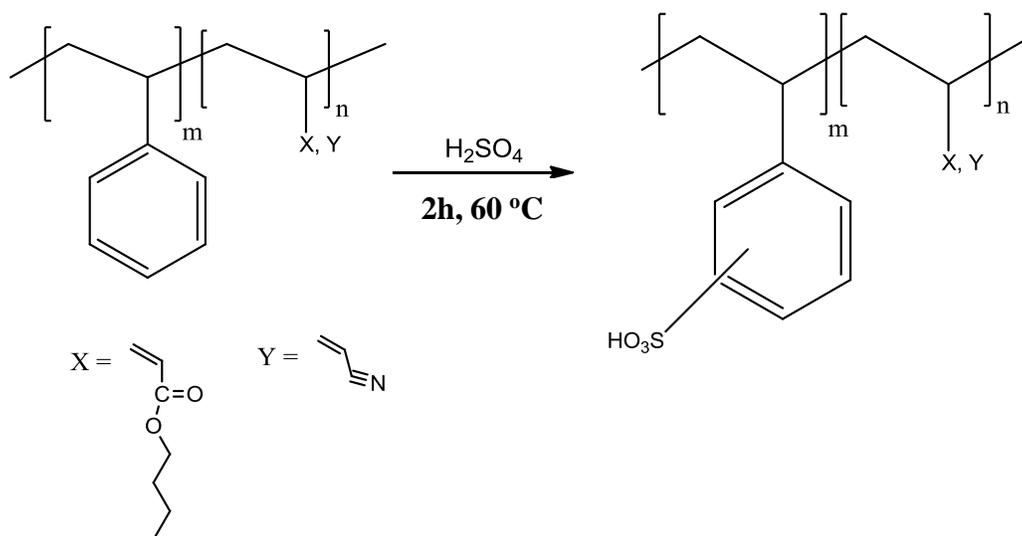


Figura 14. Esquema de la sulfonación de los copolímeros.

#### 5.2.5. Prueba de solubilidad de los copolímeros St:BuA y St:AN

Previo a la preparación de las membranas se realizaron pruebas de solubilidad de los copolímeros St:BuA y St:AN en distintos disolventes, con el propósito de encontrar el más

adecuado para la preparación de películas mediante el método “casting”. Los disolventes probados para ambos copolímeros, incluyendo los copolímeros sulfonados, fueron: tetrahidrofurano, cloroformo, acetona, tolueno y agua.

También se probó la solubilidad de los copolímeros sulfonados con los mismos disolventes presentados anteriormente.

#### **5.2.6. Preparación de las membranas de los copolímeros de St:BuA y St:AN.**

Para la preparación de las membranas se utilizó una concentración de copolímero de 0.2 g·mL<sup>-1</sup>, para los copolímeros de St:BuA y una concentración de 0.3g·mL<sup>-1</sup> para los copolímeros de St:AN.

El método utilizado, *casting*, consiste en solubilizar el copolímero en el disolvente seleccionado en las pruebas de solubilidad. El procedimiento se llevó a cabo en un vaso de precipitado, el copolímero sólido y el disolvente son mezclados mediante agitación magnética por aproximadamente 30 minutos. Después de total solubilidad del copolímero, la solución fue vertida en un molde de vidrio y secada en campana a temperatura ambiente.

Además de presentar mejor solubilidad, la decisión del disolvente a utilizar, fue definida considerando la volatilidad del mismo, lo cual podría impactar negativamente en la formación de burbujas o marcas en la membrana, además que la solución preparada presente viscosidad adecuada para verterla en el molde de vidrio.

### **5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS**

#### **5.3.1. Resonancia Magnética Nuclear – RMN <sup>1</sup>H y RMN <sup>13</sup>C**

Los espectros de RMN <sup>1</sup>H y de <sup>13</sup>C se obtuvieron en un equipo Bruker Avance 3 operando a frecuencias de 500 MHz y 125 MHz, respectivamente. Las condiciones del análisis fueron: temperatura de prueba a 25 °C, pico central de CDCl<sub>3</sub> asignado a ≈77.0 ppm (<sup>13</sup>C) y a ≈7.26 ppm (<sup>1</sup>H) con respecto al TMS.

### **5.3.2. Espectroscopia Infrarroja con Transformada De Fourier (FTIR)**

El análisis de FTIR en las membranas fue realizado mediante transmitancia, utilizando un espectrofotómetro Nicolet Magna – IR™ Spectrometer 550, con las siguientes condiciones: 32 scans con resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  en la región del espectro de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### **5.3.3. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)**

La determinación del peso molecular se llevó a cabo en un GPC Waters Alliance 2695 operado a temperatura ambiente, utilizando tetrahidrofurano grado HPLC como disolvente ( $1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) y un detector ultravioleta, calibrado con estándares de poliestireno.

### **5.3.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Los análisis de DSC se realizaron en un calorímetro TA Instruments modelo Q200. Considerando las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros, el intervalo térmico utilizado para los copolímeros de St:BuA fue de  $0$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  y para los copolímeros de St:AN el análisis se llevó a cabo en el intervalo de  $0$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y rampa de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Todos fueron realizados en atmósfera de nitrógeno.

### **5.3.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Los análisis termogravimétricos de los copolímeros de St:BuA y St:AN, puros y sulfonados, fueron obtenidos en un equipo TA Instruments modelo Q500 en el intervalo térmico de  $25$  a  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  y una rampa de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  con atmósfera de nitrógeno.

### **5.3.6. Análisis Termomecánico (TMA)**

El análisis termomecánico fue realizado en un equipo TA Instruments modelo Q400, con un accesorio de flexión de tres puntos, a temperatura constante de  $35^{\circ}\text{C}$  y variación de fuerza de

deformación. Se programó un intervalo de fuerza de 0.001 hasta 0.010 N, con un minuto de equilibrio y una rampa de fuerza de 0.001 N·min<sup>-1</sup>.

El módulo de Young (E\*) se calculó mediante la tangente de la línea recta inicial de la curva de carga-deflexión y utilizando la siguiente ecuación:

$$E^* = \frac{F \cdot L^3}{4 \cdot C \cdot \gamma \cdot D^3} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde E\* es el módulo de Young para flexión (MPa), F es la fuerza aplicada (N), L es longitud de la muestra (mm), C es el ancho de la muestra (mm),  $\gamma$  es la deflexión de la muestra (N·mm<sup>-1</sup>), D es el espesor de la muestra (mm).

### 5.3.7. *Determinación de la retención de agua de las membranas*

La retención de agua de las membranas fue determinada mediante el método gravimétrico, utilizando el peso de las membranas hidratadas y secas. Las membranas se mantuvieron en estufa de vacío a 40 °C por 24 horas. Posterior al secado las membranas fueron pesadas y en seguida se sumergieron en agua deionizada por 24 horas.

La retención de agua (WU) fue determinada mediante la siguiente ecuación:

$$WU(\%) = \frac{M_H - M_S}{M_S} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde M<sub>H</sub> y M<sub>S</sub> son el peso de la membrana húmeda y membrana seca, respectivamente.

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

La capacidad de intercambio iónico (IEC) se evaluó mediante titulación indirecta, de acuerdo con procedimiento reportado por Melo [51] con algunas modificaciones. Previo a la medición, las membranas fueron cortadas con área de 1.5 cm x 1.5 cm, después se sumergieron en HCl 1M durante 24 horas, posteriormente se enjuagó con agua deionizada y se sumergió en una solución de NaCl 1M durante 24 horas, para finalmente enjuagar con

agua deionizada. El número de protones desplazados de la membrana se evaluó utilizando un pHmetro para detectar el punto de equivalencia durante la titulación de la solución de NaCl con una solución 0.005M de NaOH. El IEC se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}}{M_S} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde  $V_{NaOH}$  es el volumen de la solución de NaOH empleado (mL),  $N_{NaOH}$  es la concentración de NaOH ( $\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1} \sim \text{meq} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) y  $M_S$  es el peso de la membrana seca (g).

### 5.3.9. Determinación del grado de sulfonación (DS)

El grado de sulfonación (DS) fue determinado a partir la capacidad de intercambio iónico y mediante análisis termogravimétrico. Considerando los resultados de IEC obtenidos a partir de la ecuación 3, el DS puede ser calculado utilizando la siguiente ecuación:

$$DS (\%) = \frac{IEC \cdot M_w(\text{monómeros})}{1 - (IEC \cdot M_w(SO_3H))} \quad \text{Ecuación 4}$$

donde  $M_w \text{ monómeros}$  ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) es el peso molecular de los monómeros presentes en los copolímeros,  $M_w SO_3H$  ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) es el peso molecular del grupo sulfónico [71].

Por otro lado, a partir del análisis de TGA, considerando la pérdida de peso en el rango de temperatura correspondiente a la descomposición de los grupos sulfónicos, el DS fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$DS (\%) = \frac{M_{Copolimero}}{\left\{ \left( \frac{m}{\Delta m - 1} \right) \right\} \cdot M_{SO_3H}} \quad \text{Ecuación 5}$$

donde  $M_{Copolimero}$  es la masa molecular del copolímero (St:BuA o St:AN),  $m$  es la masa del copolímero sulfonado (sSt:BuA o sSt:AN),  $\Delta m$  es la primera pérdida en peso en los termogramas de los copolímeros sulfonados, referente a la pérdida en peso por la descomposición de los grupos sulfónicos y  $M_{SO_3H}$  masa molecular de  $-\text{SO}_3\text{H}$  [72].

### 5.3.10. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las propiedades electroquímicas de conductividad protónica de las membranas fueron caracterizadas mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

El análisis se llevó a cabo en un potenciostato/galvanostato Biologic SP-300 a temperatura ambiente. Para la evaluación se utilizó una celda electroquímica de dos compartimientos (capacidad de 150 ml), con un montaje de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó un alambre de platino ( $E_t$ ), como electrodo de referencia ( $E_r$ ) de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) y una malla de acero como contra-electrodo (CE). El sistema utilizado es presentado en la Figura 15. Para la evaluación se consideraron membranas de  $4.4 \text{ cm}^2$  ( $2.2 \times 2.2 \text{ cm}$ ). La membrana fue puesta entre ambos compartimientos. Previo a la evaluación, las membranas fueron mantenidas en agua deionizada por 48 horas para promover su hidratación. Para evaluar el efecto del electrolito en la conductividad protónica, se consideraron distintas concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 0.125, 0.250, 0.5 y 1 M. Los espectros de impedancia se obtuvieron aplicando una perturbación sinusoidal con una amplitud de 10 mV en un rango de frecuencia 400 kHz-100 mHz, obteniendo 12 puntos por década.

Con la finalidad de evaluar la influencia del DS en la conductividad protónica en el copolímero, se eligió el sistema St:BuA concentración 70:30, considerando los distintos grados de sulfonación.

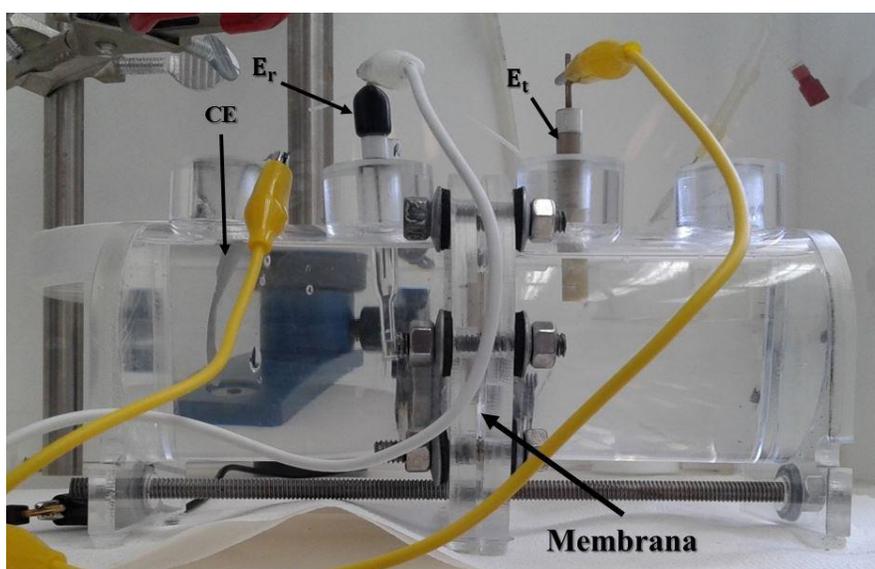


Figura 15. Sistema para evaluación de la conductividad de las membranas.

La conductividad protónica ( $S \cdot cm^{-1}$ ) fue calculada a partir de la ecuación mostrada:

$$\sigma = \frac{d}{R \cdot A} \quad \text{Ecuación 6}$$

donde  $d$  es el espesor de la membrana (cm),  $R$  la resistencia de la membrana ( $\Omega$ ) y  $A$  el área de la sección transversal de la celda utilizada para el ensayo ( $cm^2$ ) [73].

### ***5.3.11. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)***

La morfología de las membranas fue estudiada en un equipo Quanta 203D marca Fei, a partir del corte transversal mediante fractura criogénica. El material después de ser fracturado fue recubierto con oro/paladio, para promover la conductividad del haz de electrones.

## **6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

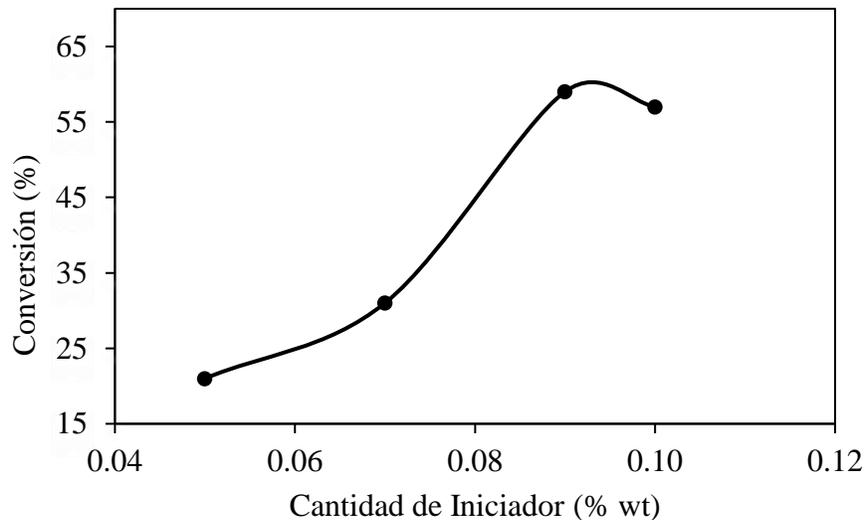
### **6.1. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA OBTENCIÓN DEL COPOLÍMERO St:BuA Y St:AN**

La polimerización de monómeros insaturados típicamente involucra una reacción en cadena. En este tipo de polimerización, uno de los factores más importantes es la velocidad de polimerización, la cual depende de la concentración del iniciador, así como el tiempo de reacción y principalmente la temperatura.

Para establecer las condiciones de reacción para la obtención de los copolímeros de St:BuA y St:AN se realizó una secuencia de síntesis variando algunos parámetros descritos en la sección 5.2.2.

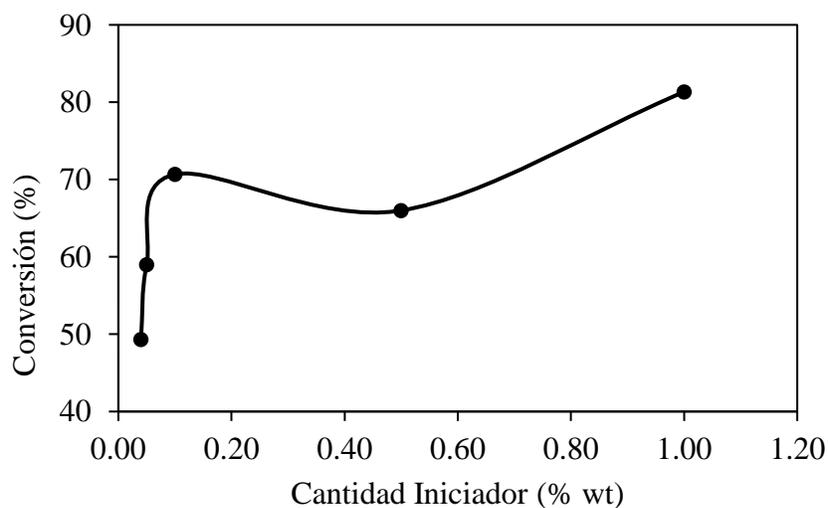
La conversión de la reacción en relación a la cantidad de iniciador se evaluó para la relación 70:30 de ambos copolímeros (St:BuA y St:AN), por ser la de mayor contenido del comonómero. El % de conversión fue calculado mediante determinación gravimétrica, donde se consideró el peso inicial de los monómeros y el peso del polímero obtenido al final de la reacción. Cabe mencionar que la cantidad de iniciador para cada copolimerización fue definida con la finalidad de obtener materiales con características favorables para la preparación de membranas. En el caso del St:AN la cantidad de iniciador se consideró en un intervalo más amplio de concentración.

En la Figura 16 se presentan los resultados de la conversión de la reacción en relación a la cantidad de iniciador obtenido para el copolímero de St:BuA 70:30. A partir de la gráfica se observa un crecimiento exponencial de la curva conforme se aumenta la cantidad de iniciador; la mayor conversión (59 %) se obtiene con la cantidad de 0.09 %wt de BPO. Sin embargo, considerando que la finalidad es obtener copolímeros con alto peso molecular, para obtener materiales favorables para la preparación de membranas, y tomando en cuenta que un menor porcentaje de iniciador permite no solo la iniciación de la reacción, sino además el crecimiento de las cadenas, se seleccionó la cantidad de 0.07 %wt de BPO [74].



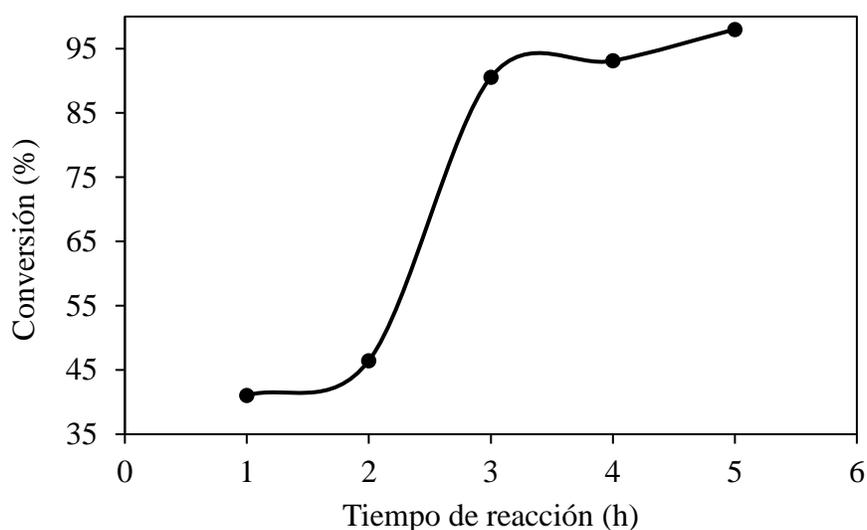
**Figura 16. Conversión vs cantidad de iniciador para el copolímero St:BuA.**

Por otro lado, para el copolímero de St:AN en la Figura 17, se observó un aumento intempestivo en la conversión de la reacción hasta un 71%, cuando la cantidad de iniciador fue de 0.10 %wt de BPO; aunque también se puede observar que para 1 %wt de BPO se obtuvo una conversión aún mayor de hasta 81%. Considerando el mismo criterio de utilizar bajos niveles de BPO para propiciar alto peso molecular y conversión superior al 50%, se eligió 0.10 %wt para llevar a cabo las reacciones de las otras composiciones del copolímero de St:AN.



**Figura 17. Conversión vs cantidad de iniciador para el copolímero de St:AN.**

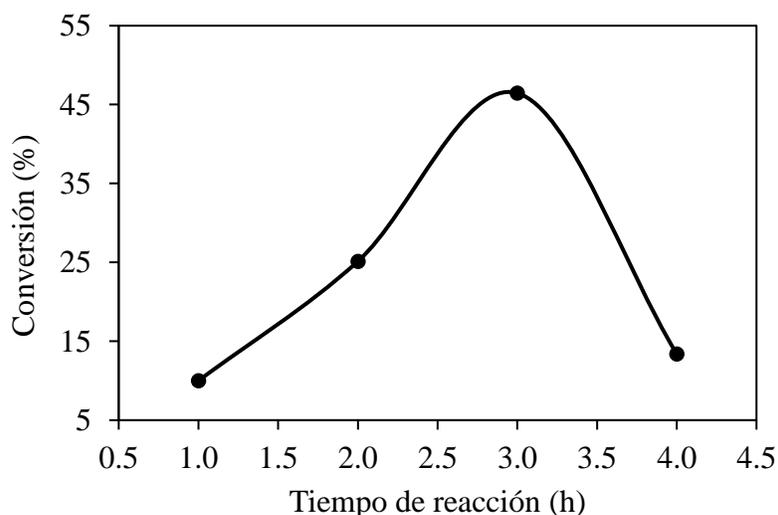
Una vez establecida la cantidad de iniciador, fue necesario determinar el tiempo necesario para obtener una mayor conversión de la reacción. La Figura 18 muestra los resultados de la conversión en relación al tiempo de reacción, para el sistema del copolímero St:BuA 70:30 sintetizado con 0.07 %wt de BPO. A partir de la gráfica se observó que, para un tiempo de reacción de 3 horas, se obtuvieron conversiones superiores al 90%. Sin embargo, para 4 y 5 horas, aun cuando la conversión es mayor, el copolímero obtenido presentó una consistencia espesa que dificultaba su manejo para secuencias experimentales posteriores. Por lo que el tiempo de reacción para todas las relaciones molares del copolímero St:BuA fue establecido en 3 horas.



**Figura 18. Conversión vs tiempo de reacción para el copolímero de St:BuA 70:30.**

En la Figura 19 se muestra la gráfica de conversión en relación al tiempo de reacción para la obtención del copolímero St:AN. Mediante la gráfica fue posible observar que a mayor tiempo de reacción, la conversión incrementa aproximadamente un 50%. Sin embargo, para un tiempo de 4 horas se observó una caída de 40% respecto al valor máximo, obteniendo una conversión final de 14%. Esta caída puede estar asociada a la pérdida de peso del polímero en los lavados realizados después de la polimerización, para eliminación de monómero residual y oligómeros. La observación anterior fue confirmada mediante la determinación del peso molecular para el copolímero de 4 horas de reacción (ver Anexo I). A partir del análisis

de GPC, el  $\overline{M}_w$  del copolímero fue 99,887 g·mol<sup>-1</sup>. Este valor es muy cercano al reportado en literatura (>100,000 g·mol<sup>-1</sup>) para la obtención de películas basadas en polímeros de estireno. Sin embargo el % de conversión fue muy bajo en comparación al obtenido para 3 horas de reacción. El bajo peso molecular y la baja conversión obtenidos en estas condiciones de reacción, definieron el tiempo de 3 horas como el más adecuado para las síntesis posteriores.



**Figura 19. Conversión vs tiempo de reacción para el copolímero St:AN 70:30.**

Debido a las observaciones anteriores para ambos sistemas (St:BuA y St:AN), el tiempo seleccionado para llevar a cabo las reacciones fue de 3 horas.

## **6.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS COPOLÍMEROS**

En esta sección se presentan los resultados de los análisis realizados para la caracterización de los copolímeros St:BuA y St:AN sintetizados.

### **6.2.1. Pruebas de solubilidad de los copolímeros**

La solubilidad de los polímeros, es una determinación usada como referencia para la selección del disolvente más adecuado para la preparación de películas y recubrimientos.

Con el propósito de encontrar el disolvente más adecuado para la preparación de películas mediante el método *casting* se realizó una serie de pruebas de solubilidad para todos los copolímeros de St:BuA y St:AN, dado que la composición química puede influenciar en la solubilidad. Para esta determinación se utilizaron disolventes comunes como tetrahidrofurano, cloroformo, acetona, tolueno y agua [75]. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.

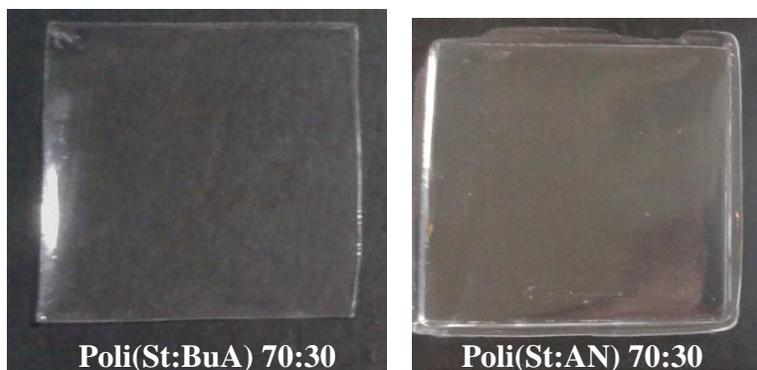
**Tabla 5. Solubilidad de los copolímeros St:BuA y St:AN.**

Disolvente	St:BuA			St:AN	
	70:30	80:20	90:10	70:30	90:10
<b>Tetrahidrofurano</b>	+++	+++	+++	++	++
<b>Cloroformo</b>	+++	+++	+++	++	++
<b>Acetona</b>	+	+	+	++	++
<b>Tolueno</b>	++	++	++	+++	+++
<b>Agua</b>	■	■	■	■	■

- +++ Soluble
- ++ Soluble con agitación
- + Soluble con agitación y calentamiento
- No presenta solubilidad

Los resultados en la tabla 5, indican que el poli(estireno-acrilato de butilo), es mayormente soluble en tetrahidrofurano, cloroformo y tolueno, para todas las composiciones químicas; mientras que el poli(estireno-acrilonitrilo) es soluble en todos los solventes orgánicos evaluados. Ambos copolímeros son completamente insolubles en agua, lo cual es altamente deseado para la aplicación en FC.

Después de realizadas las pruebas de solubilidad se eligió como disolvente más apropiado para la preparación de las membranas el tolueno debido a que de manera general presentó, características de baja volatilidad y permitió la formación de películas uniformes, sin burbujas y manchas, como se muestran en la Figura 20 para las membranas de los copolímeros St:BuA y St:AN 70:30.



**Figura 20. Membranas de poli(estireno-acrilato de butilo) y poli(estireno-acrilonitrilo) 70:30 obtenidas por *casting*.**

### 6.2.2. Resonancia Magnética Nuclear – RMN <sup>1</sup>H Y RMN <sup>13</sup>C

El análisis de RMN se realizó con el propósito de obtener la composición química de los comonómeros en los copolímeros St:BuA y St:AN sintetizados.

En la Figura 21 se muestran los espectros de RMN <sup>1</sup>H del polímero base (Poliestireno-Ps) y de las tres composiciones químicas de los copolímeros de St:BuA (90:10, 80:20, 70:30).

Para el Ps se identifican los desplazamientos localizados entre 7.11 a 6.5 ppm (**H<sub>ar</sub>**); 5.77 y 5.22 ppm debidos a la presencia de monómero de St residual y los protones presentes en la cadena polimérica observado en 1.78 – 1.36 (**CH<sub>2</sub>**) característicos del poliestireno. Para todas las concentraciones del copolímero St:BuA se observa el desplazamiento característico del grupo acrilato de butilo entre 4 - 3.5 ppm, asignado a los 2 protones del grupo acrilato de butilo –O**CH<sub>2</sub>**- (Figura 21 – **f**) y a las señales anchas con desplazamiento en 7.5 – 6.3 ppm (Figura 21 – **e**), resultantes de los protones (**5H**) del anillo aromático del estireno [76].

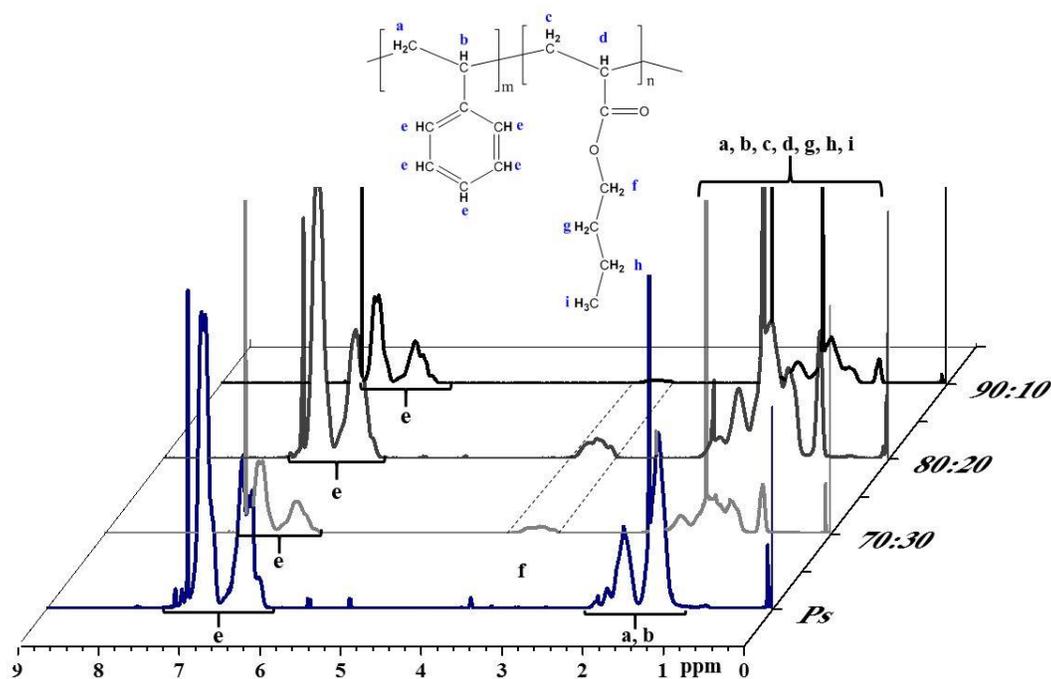


Figura 21. Espectros RMN  $^1\text{H}$  de los copolímeros St:BuA

A partir de la integración de las señales obtenidas ( $\int_{\text{St}} = 1.00$ ;  $\int_{\text{BuA}} = 0.04$ ; 0.08; 0.11, 90:10, 80:20 y 70:30, respectivamente) se calculó la composición química para las tres concentraciones iniciales sintetizadas para el sistema poli(estireno-acrilato de butilo), mediante las ecuaciones correspondientes:

$$\%St = \frac{\int \delta_{St} (7.0-6.3 \text{ ppm})}{5H}$$

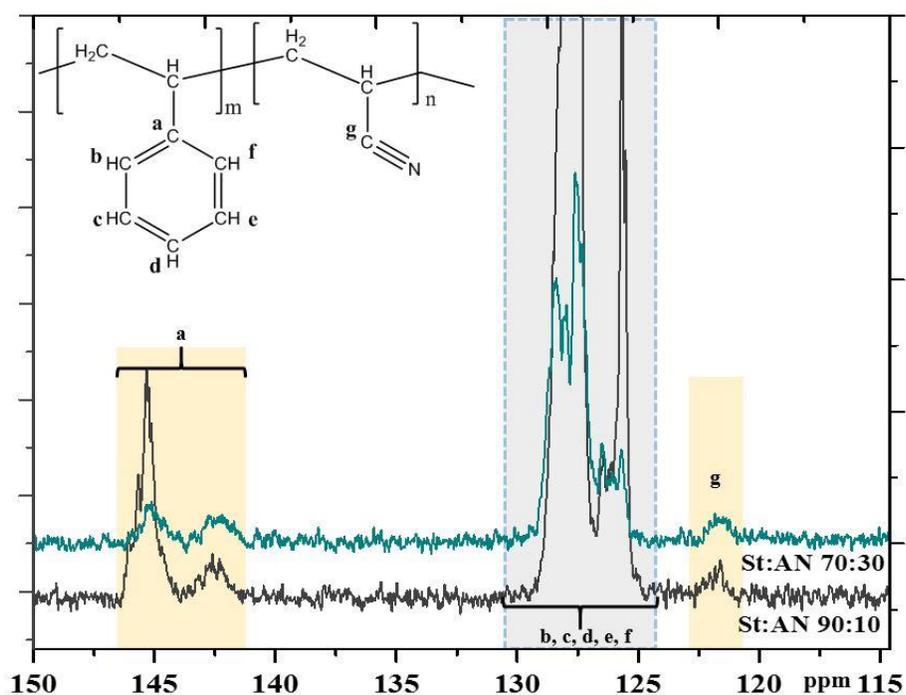
$$\%BuA = \frac{\int \delta_{BuA} (4.5-3.0 \text{ ppm})}{2H}$$

Las composiciones químicas calculadas son presentadas en la tabla 6. Los resultados de composición química son cercanos a los valores teóricos, particularmente con la concentración inicial de 90:10, confirmando la efectividad de la síntesis para los copolímeros St:BuA.

**Tabla 6. Concentración inicial y composición química de los copolímeros de St:BuA (%mol).**

Concentración inicial	Composición química
90:10	89:11
80:20	83:17
70:30	75:25

Para los copolímeros de St:AN se realizaron análisis de RMN  $^{13}\text{C}$  con la finalidad de observar el carbono cuaternario del grupo nitrilo ( $\text{C} \equiv \text{N}$ ) que confirma la presencia del acrilonitrilo en el copolímero. En la Figura 22 se presentan los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  para los copolímeros de St:AN. Para el polímero de estireno presenta desplazamiento característico del grupo fenilo y metileno en 146-145 ppm [77]. En los espectros se observan las señales correspondientes al carbono cuaternario del estireno en 145-140 ppm (Figura 22 - (a)) presente en el estireno, así como el desplazamiento en 122 – 120 ppm, característico del enlace CN del grupo nitrilo (Figura 22 - (g)) presente en el acrilonitrilo [78], confirmando la formación del copolímero St:AN.



**Figura 22. Espectros RMN  $^{13}\text{C}$  de los copolímeros St:AN: 90:10 y 70:30.**

A partir de la integración de las señales del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\int\text{St} - 1.00$ ;  $\int\text{AN} - 0.06$ ; 0.37; 90:10 y 70:30, respectivamente) ( $\delta$  146 – 138 ppm (St) y  $\delta$  122 – 120 ppm (AN)), se calcularon las composiciones químicas de los copolímeros de St:AN mediante la integral del área en el desplazamiento de ambas señales considerando las siguientes ecuaciones. Los resultados son mostrados en la tabla 7:

$$\%St = \frac{\int \delta_{St} (146-138 \text{ ppm})}{1C_{\text{cuaternario}}}$$

$$\%AN = \frac{\int \delta_{AN} (122-118 \text{ ppm})}{1CN}$$

**Tabla 7. Concentración inicial y composición química de los copolímeros de St:AN (%mol).**

Concentración inicial	Composición química
90:10	94:6
70:30	74:26

Las composiciones químicas determinadas para el copolímero St:AN sintetizado fueron de 94:6 y 74:26, presentando valores muy cercanos a las concentraciones iniciales (90:10 y 70:30).

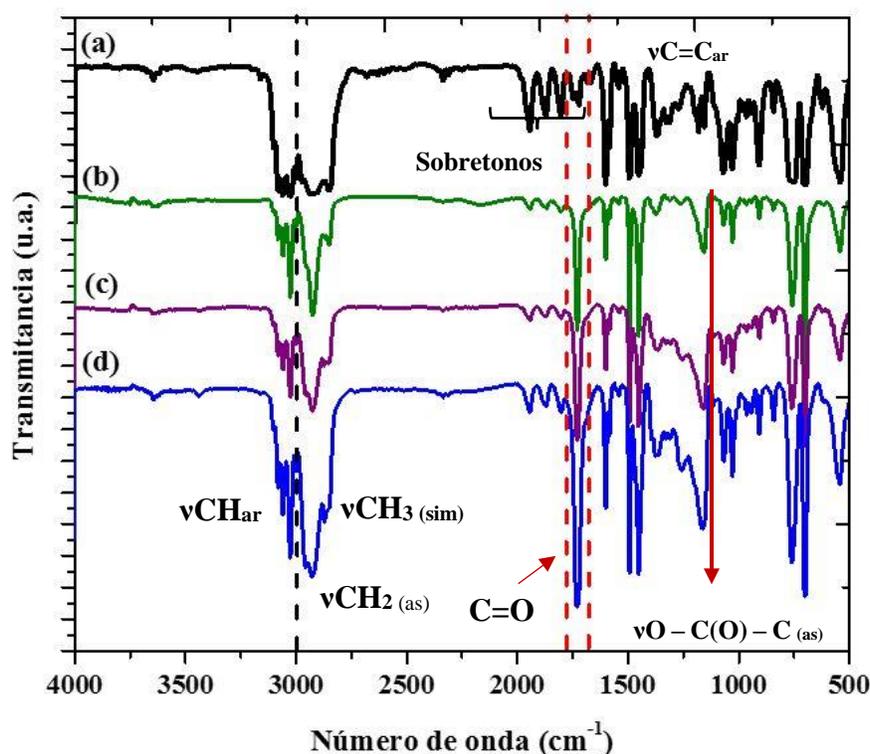
A partir de la confirmación de la existencia del St, BuA y AN, así como las composiciones químicas de los copolímeros, se continuó con las reacciones de sulfonación de los dos sistemas poliméricos.

### 6.2.3. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de FTIR fue utilizada para corroborar en la caracterización de los copolímeros y la obtención de los copolímeros St:BuA y St:AN. En la Figura 23 se presentan los espectros de FTIR para el polímero base de Ps (Figura 23 – (a)) y los copolímeros de St:BuA 90:10, 80:20 y 70:30 (Figura 23 – (b), (c) y (d), respectivamente). Todos los materiales presentan bandas de absorción entre 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$ , características del estiramiento del enlace  $\text{C-H}_{\text{ar}}$ , en 1600  $\text{cm}^{-1}$  las bandas referentes al estiramiento del enlace  $\text{C=C}_{\text{ar}}$ , mientras las bandas en 2962-2865  $\text{cm}^{-1}$ , son atribuidas a la deformación asimétrica y simétrica de los grupos  $\text{CH}_2$  y

CH<sub>3</sub>, respectivamente, así como las bandas de absorción en 1494 cm<sup>-1</sup> y 1450 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la deformación del C-H, presentes en la cadena polimérica del copolímero. Además, las bandas de absorción en 756 – 700 cm<sup>-1</sup> son características de las deformaciones fuera del plano del enlace C-H<sub>ar</sub>, del anillo bencénico presente en el monómero de estireno.

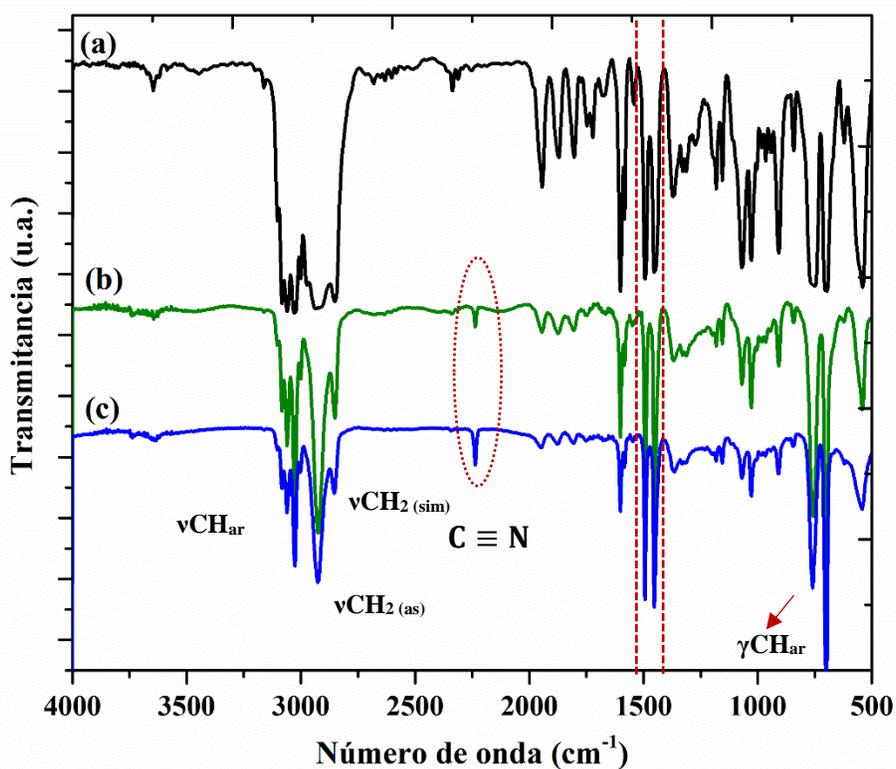
La señal característica C=O del grupo éster, presente en el monómero del BuA, se observa en la banda de absorción intensa en 1728 cm<sup>-1</sup> y en 1163 cm<sup>-1</sup> la cual corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico del O-C(O)-C [75 - 76]. Es muy clara la tendencia en relación a la cantidad de comonómero de acrilato de butilo, a mayor composición del copolímero es notable un incremento en la intensidad de la banda de absorción característica del carbonilo (1728 cm<sup>-1</sup>).



**Figura 23. FTIR del poli(estireno) (a) y los copolímeros St:BuA (b) 90:10 (c) 80:20 (d) 70:30.**

En la Figura 24 se muestran los espectros de infrarrojo del Ps (Figura 24 – (a)) y de los copolímeros de St:AN (b) 90:10 y (c)70:30, donde es posible observar que existen cambios en las bandas de absorción del Ps respecto a las dos composiciones de St:AN. Para todos los

copolímeros se observan las señales características para el Ps y St:AN entre  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$  correspondientes del estiramiento del enlace de  $\text{C-H}_{\text{ar}}$  característico del estireno. Las bandas observadas entre  $2920-2843\text{ cm}^{-1}$ , son atribuidas a la deformación asimétrica y simétrica, respectivamente, de los grupos  $\text{CH}_2$  y la banda de absorción en  $1597\text{ cm}^{-1}$  característica del estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$ , ambas presentes en la cadena polimérica. También se observaron las deformaciones fuera del plano entre  $764 - 700\text{ cm}^{-1}$ , características del enlace C-H. Además, la presencia del grupo nitrilo se caracteriza por una banda de absorción de intensidad mediana en la región de alargamiento del triple enlace en  $2238\text{ cm}^{-1}$  que confirma la presencia del comonómero del acrilonitrilo en los copolímeros de St:AN [76 - 77].



**Figura 24. FTIR del Ps (a) y los copolímeros de St:AN (b) 90:10 (c) 70:30.**

La misma tendencia para los copolímeros de St:BuA es observada para el sistema St:AN, un aumento en la concentración del comonómero de acrilonitrilo genera un incremento en la intensidad de la banda de absorción en  $2238\text{ cm}^{-1}$  característica de este grupo ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

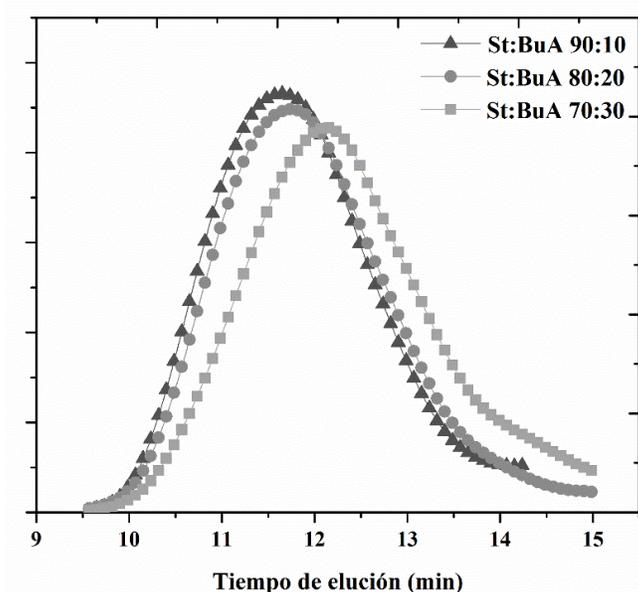
#### 6.2.4. Cromatografía de Permeación En Gel (GPC)

El análisis de GPC permitió obtener el peso molecular promedio en número de los copolímeros sintetizados. La tabla 8 muestra los valores obtenidos de peso molecular promedio en número ( $\overline{M}_w$ ) y dispersidad ( $\mathfrak{D}$ ) para los copolímeros de St:BuA.

**Tabla 8. Peso molecular en peso de los copolímeros de St:BuA.**

St:BuA	$\overline{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\mathfrak{D}$
90:10	215,308	2.56
80:20	202,256	3.12
70:30	192,684	3.51

Los copolímeros presentaron un  $\overline{M}_w$  en el rango de 215,308 a 192,684 g·mol<sup>-1</sup> siendo St:BuA 90:10 el de mayor peso y el St:BuA 70:30 el de menor peso.



**Figura 25. Distribución de peso molecular para los copolímeros de St:BuA: 90:10; 80:20; 70:30**

La Figura 25 muestra la distribución de pesos moleculares para los copolímeros St:BuA. Para la composición 90:10 el tiempo de elución máximo es registrado a los 11.5 min, conforme se incrementa la relación del comonomero acrilato de butilo se observa un pequeño desplazamiento hacia valores mayores de tiempo de elución, que puede estar asociado a la

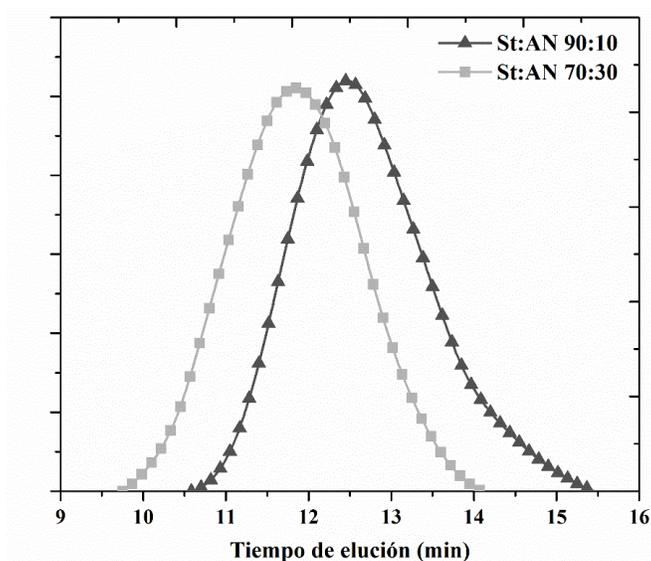
cinética de reacción de los comonómeros. Se asume que el comonómero de acrilato de butilo, debido a su menor reactividad, desacelera la reacción de copolimerización, propiciando el crecimiento de la cadena polimérica y un aumento en el peso molecular, aunque también una mayor dispersidad, como se observa en las curvas de distribución de peso molecular de los copolímeros.

Los copolímeros de St:AN también presentaron alto peso molecular para las dos composiciones sintetizadas, en la tabla 9 se presentan los valores obtenidos para este sistema con su respectiva dispersidad, a partir del análisis por GPC.

**Tabla 9. Peso molecular en peso de los copolímeros de St:AN.**

St:AN	$\overline{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )	Đ
90:10	148,742	2.28
70:30	371,844	2.05

Considerando la estructura molecular de los comonómeros, se esperaba que los copolímeros con mayor cantidad de estireno presentaran pesos moleculares mayores. Sin embargo, el análisis de GPC mostró valores marcadamente diferentes a lo esperado, para St:AN 70:30 el  $\overline{M}_w$  fue de 371,844 g·mol<sup>-1</sup>, mientras para St:AN 90:10 el  $\overline{M}_w$  fue de 148,742 g·mol<sup>-1</sup>. De acuerdo con Chrástová [82], la adición de acrilonitrilo durante la polimerización de estireno permite un mayor crecimiento de las cadenas poliméricas, ya que dificulta las reacciones de terminación, proporcionando el incremento del peso molecular. Lo anterior como efecto de espacios ocupados o volumen libre por el acrilonitrilo que permite el crecimiento de las cadenas poliméricas. Este comportamiento es observado para ambas composiciones sintetizadas para el sistema St:AN. A partir de la distribución de peso molecular (Figura 26) se observa que el copolímero St:AN 70:30 presenta un desplazamiento hacia menores valores de tiempo de elución, comparado con la relación 90:10. Lo anterior, también puede estar asociado a la marcada diferencia en la reactividad de los comonómeros (St y AN), por lo que el estireno reaccionaría más rápido que el acrilonitrilo, y una mayor cantidad de Ps generaría cadenas de peso molecular bajo, debido a una rápida polimerización.

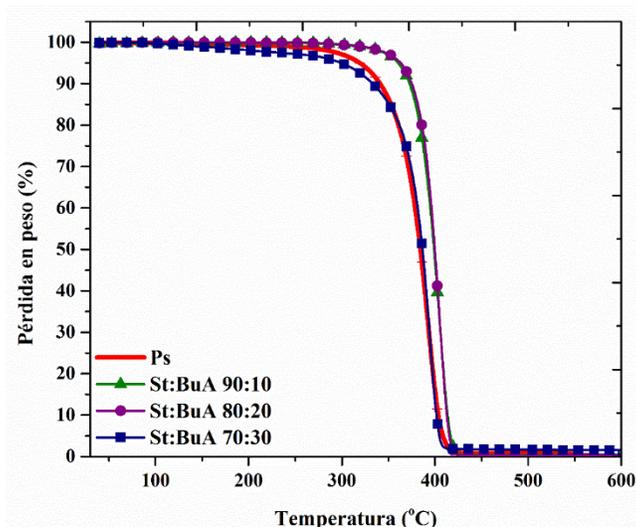


**Figura 26. Distribución de peso molecular para los copolímeros de St:AN 90:10 y 70:30.**

Estudios previos han reportado que para la obtención de películas poliméricas basadas en estireno, el material debe poseer un peso molecular mayor de  $100,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  [51], [83]. Por lo tanto, estos resultados indican, que es posible la obtención de películas con características adecuadas para la preparación de membranas.

#### **6.2.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Las propiedades térmicas de un polímero depende de su estructura y del tipo de sustituyentes presentes en la cadena principal [84]. Los análisis de TGA se llevaron a cabo con la finalidad de observar la estabilidad térmica de los dos sistemas poliméricos sintetizados (St:BuA y St:AN) con respecto al polímero de estireno.



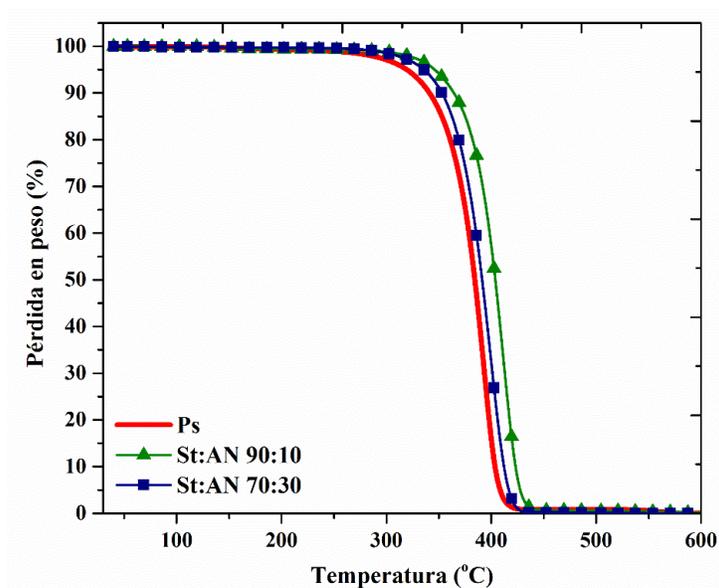
**Figura 27. Termogramas del Ps y los copolímeros St:BuA.**

Los termogramas obtenidos para los copolímeros del sistema St:BuA son mostrados en la Figura 27. Como comparativo se incluye también el termograma del Ps. Es notable que conforme aumenta la concentración de BuA la estabilidad térmica del copolímero disminuye, de 404 a 394 °C, presentando un comportamiento similar la del polímero base de estireno. Esa pequeña pérdida puede estar asociada a que en la estructura del copolímero, el BuA proporciona un espaciamiento mayor entre las cadenas de St permitiendo más movilidad, afectando su estabilidad térmica. Sin embargo, esta variación no es significativa pues siguen manteniendo una temperatura de descomposición elevada, alrededor de 394 °C. Para las tres composiciones del copolímero de St:BuA, se observó una única caída en las curvas por alrededor de los 390 – 400 °C, lo que confirma la buena estabilidad para todas las relaciones St:BuA evaluadas. La estabilidad térmica para copolímeros St:BuA fue reportada anteriormente por Fuente y colaboradores [61]; sus resultados mostraron que el poliestireno provee al acrilato de butilo mayor estabilidad térmica debido a su alta temperatura de descomposición a (426 °C), mientras que la de los polímeros de acrilato de butilo fue de aproximadamente 407°C. Los valores obtenidos para los copolímeros sintetizados son similares a los reportados previamente en la literatura.

En la Figura 28 se muestran el termograma del Ps y los termogramas para el sistema St:AN. A partir de las curvas de TGA se observa que los copolímeros de St:AN presentan completa descomposición entre 380-400 °C. De manera análoga al sistema St:BuA, para la relación

con mayor contenido de AN el St:AN 70:30 se observa un pequeño desplazamiento en la curva hacia a temperaturas más bajas (380 °C) diferenciándose de la composición St:AN 90:10 que presentó una temperatura de descomposición de 396 °C. Se observa también que los copolímeros presentan estabilidad térmica por arriba del polímero de estireno.

Crompton y colaboradores reportaron que el contenido de acrilonitrilo presenta un efecto positivo en la estabilidad térmica cuando es copolimerizado con el estireno [85]. Sus resultados indican que las temperaturas de descomposición variaron entre 360 – 400 °C (para 35 y 11.1%). En dicho estudio, se varió el contenido de AN desde 35 hasta 11.1% de AN en los copolímeros St:AN, se observó que las temperaturas de descomposición variaron entre 360-400 °C (para 35 y 11.1% de AN, respectivamente), sugiriendo un incremento en la degradación relacionando con el aumento del contenido de AN. Los resultados obtenidos para ambas composiciones de St:AN (90:10 y 70:30) están a acorde a lo reportado previamente, donde el copolímero con mayor contenido de AN (30%), es el que presenta menor estabilidad térmica.



**Figura 28. Termogramas del Ps y los copolímeros de St:AN.**

Considerando que las FC son sistemas que debido a la transferencia de calor y las reacciones electroquímicas que ocurren constantemente, las membranas deben presentar elevada estabilidad térmica, que eviten la contaminación del dispositivo proveniente de la

degradación de los materiales. Los resultados obtenidos demuestran que para una futura aplicación en FC, los sistemas poliméricos de este trabajo presentaron buena estabilidad térmica por encima de 380 °C, lo que es una característica favorable para la aplicación deseada.

### **6.3. EFECTO DE LA SULFONACIÓN EN LOS COPOLÍMEROS St:BuA y St:AN**

En esta sección se presentan los resultados de las evaluaciones realizadas a los copolímeros sulfonados para determinar el efecto de la sulfonación en sus propiedades.

#### **6.3.1. Pruebas de solubilidad de los copolímeros sulfonados**

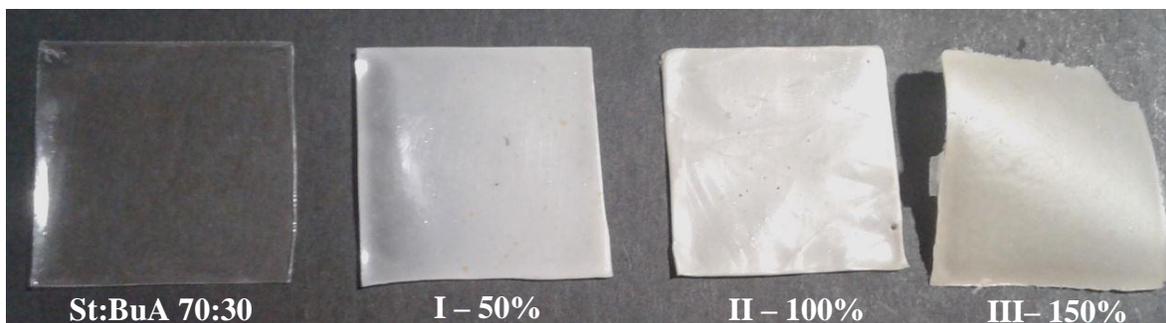
Como se ha mencionado anteriormente, la sulfonación del estireno le confiere propiedades de conducción protónica, el cual depende del grado de sulfonación (DS). El impacto derivado de la introducción de los grupos sulfónicos en la cadena polimérica, puede afectar las propiedades de hidrofiliidad y de solubilidad debido a los cambios en la polaridad de su estructura y por las fuerzas intermoleculares relacionadas con los puentes de hidrógeno [86]. Se realizaron pruebas de solubilidad en los copolímeros sulfonados utilizando los mismos disolventes presentados en la sección 6.2.1. En la tabla 10 se muestran los resultados obtenidos para los copolímeros sulfonados sSt:BuA y sSt:AN para los distintos grados de sulfonación considerados teóricamente ( $DS_{\text{Teórico}} = 50, 100 \text{ y } 150\%$ ).

**Tabla 10. Solubilidad de los copolímeros sSt:BuA y sSt:AN.**

DS <sub>T</sub>	Acetona	Cloroformo	THF	Tolueno	DMSO	Agua
<b>sSt:BuA 90:10</b>						
50%	+	+	++	+	-	-
100%	+	+	++	+	-	-
150%	+	+	++	+	-	-
<b>sSt:BuA 80:20</b>						
50%	+	++	++	++	-	-
100%	+	++	++	++	-	-
150%	+	++	++	++	-	-
<b>sSt:BuA 70:30</b>						
50%	++	+	++	++	-	-
100%	++	+	++	++	-	-
150%	++	+	++	++	-	-
<b>sSt:AN 90:10</b>						
100%	+++	+++	+++	+++	■	■
150%	+	+++	+++	-	■	■
<b>sSt:AN 70:30</b>						
100%	-	+	+	■	■	-
150%	+++	++	+	■	■	-
+++	Soluble					
++	Soluble con agitación					
+	Soluble con agitación y calentamiento					
-	Baja soluble					
■	No presenta solubilidad					

Los resultados de la tabla 10, muestran que los copolímeros sulfonados de St:BuA, son solubles en acetona, THF y tolueno, aunque tolueno es el solvente en común para todas las relaciones de St:BuA y la solubilidad aumenta con el incremento del DS. Para el caso de St:AN, los resultados fueron diversos, aunque ambas composiciones presentan mayor solubilidad en cloroformo y THF.

Para el caso de los materiales con calificación de baja solubilidad (-), la solución presentó un cambio en el color, además de la presencia de material precipitado. De manera general, también se observa que todos los materiales presentan baja o nula solubilidad en agua. Considerando lo anterior, para la preparación de las membranas se utilizaron como disolventes tolueno para el sistema St:BuA, y THF para el sistema St:AN.

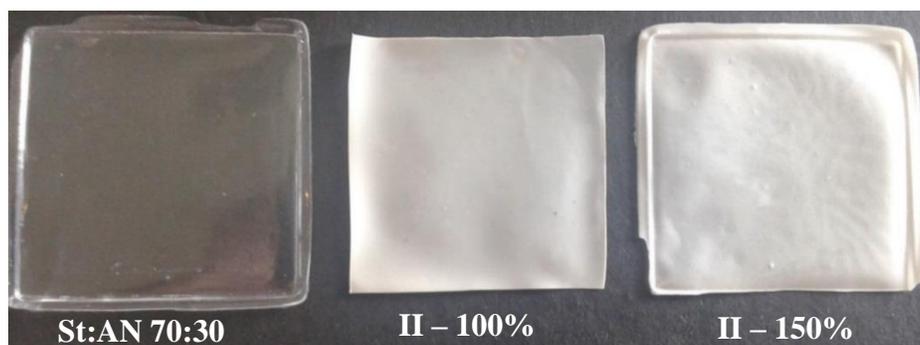


**Figura 29. Membranas del copolímero St:BuA 70:30 (pura y sulfonadas) I – 50%, II – 100%, III- 150% obtenidas por *casting*.**

En la Figura 29 se muestra las fotografías obtenidas de las membranas preparadas para los copolímeros St:BuA 70:30 puro y sulfonados. Se aprecia un cambio en el color de las membranas de transparente a blanco conforme se aumenta la concentración de agente sulfonante. También fue posible observar que a medida que se aumentó el porcentaje de sulfonación, la membrana es más flexible en comparación a la membrana sin sulfonar. El aumento en la flexibilidad, puede ser atribuido a que la sulfonación incrementa la plasticidad del polímero, debido a la presencia de los grupos sulfónicos que proporcionan un cambio en las propiedades de hidrofóbico a hidrofílico. Como es ampliamente reportado, el agua actúa como plastificante en los materiales poliméricos [87].

Las fotografías tomadas a las membranas obtenidas a partir los copolímeros de St:AN 70:30 se presenta en la Figura 30.

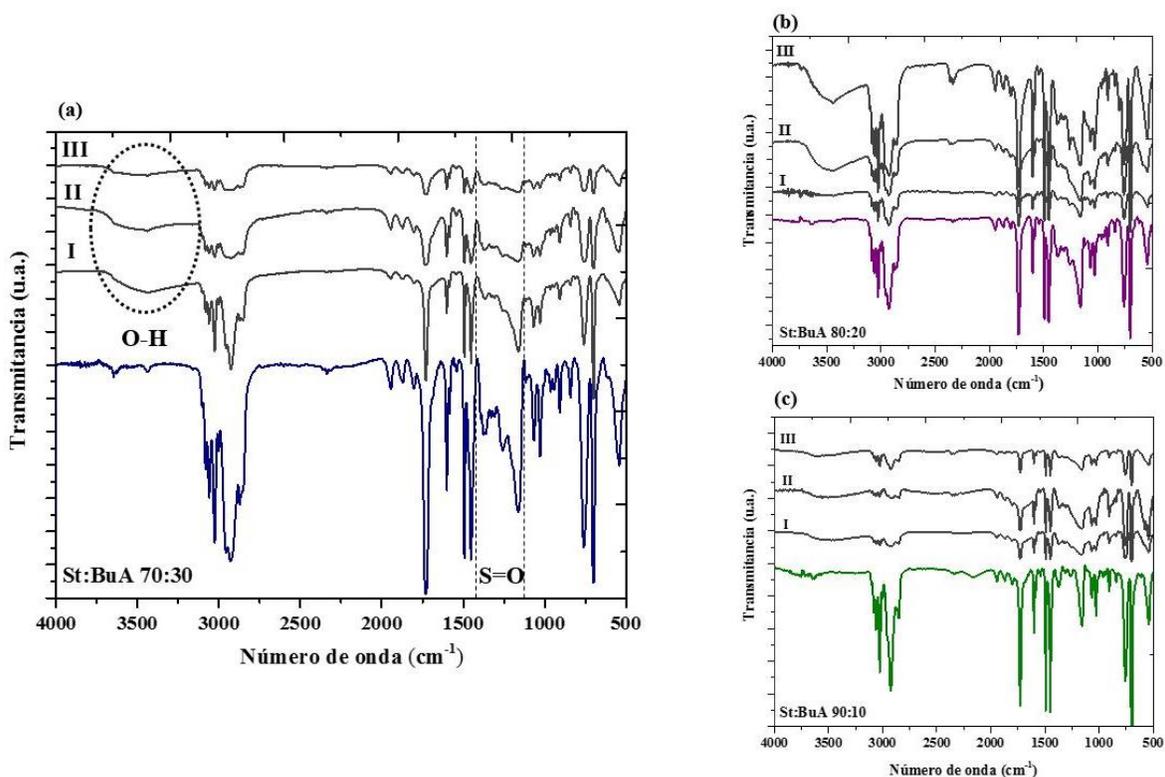
Las membranas de St:AN también presentaron diferencia en el color con el aumento de la concentración de agente sulfonante. Con el objetivo de obtener mayor información sobre la flexibilidad de las membranas, estas fueron evaluadas mediante el análisis de TMA. Los resultados son presentados en la sección 6.4.5.



**Figura 30. Membranas del copolímero St:AN 70:30, pura y sulfonadas. II – 100%, III- 150% obtenidas por *casting*.**

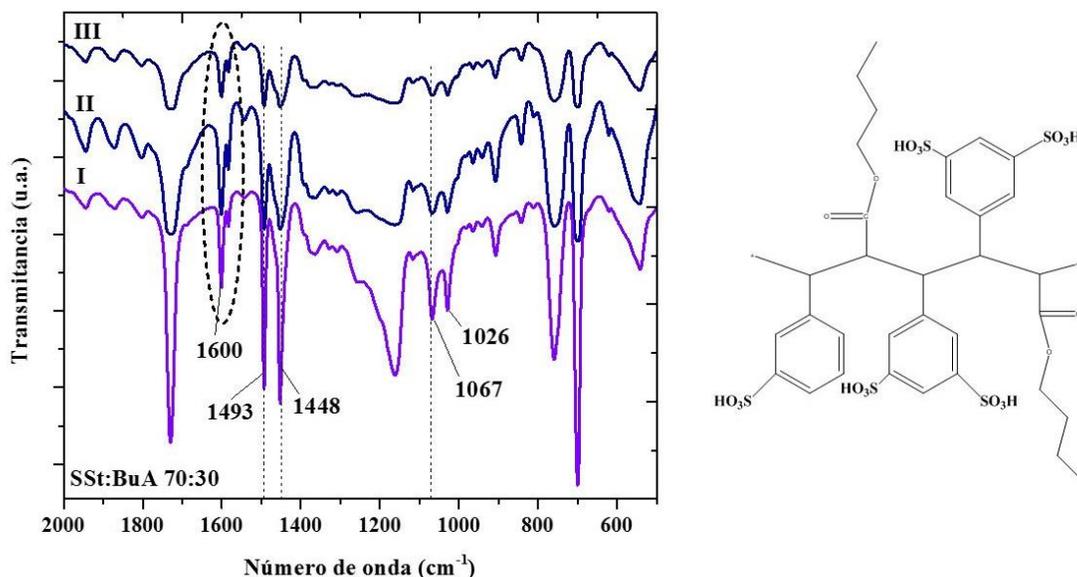
### 6.3.2. *Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)*

El análisis de infrarrojo para los copolímeros sulfonados fue realizado con la finalidad de confirmar la sulfonación de los copolímeros. En los espectros presentados en la secuencia (Figura 31 (a) (b) y (c)) se puede observar la presencia de las bandas de absorción referentes a los grupos funcionales del estireno y acrilato de butilo (por ej.  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu\text{CH}_{\text{ar}}$ ];  $2962-2850\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu\text{CH}_2$ ];  $1722\text{ cm}^{-1}$  [ $\text{C}=\text{O}$ ]), para los copolímeros base (sección 6.2.3.). Se observa también el ensanchamiento de las bandas de absorción en  $3500\text{ cm}^{-1}$  características del estiramiento del enlace O-H, atribuidos a la interacción de los grupos sulfónicos con moléculas de agua [88]. Además, la formación de nuevas bandas localizadas en  $1377-1300\text{ cm}^{-1}$ , características del estiramiento asimétrico del enlace S=O, confirmando la sulfonación. Es notable que el aumento del grado de sulfonación (50, 100 y 150%) en la cadena polimérica, propicia un ensanchamiento de estas bandas para todos los espectros, sugiriendo un incremento en la concentración de grupos sulfónicos. Estas bandas se originan debido el alargamiento  $\text{SO}_2$  asimétrico y simétrico observados en las bandas de absorción en  $1200 - 1168\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Otra característica notable en este sistema es la disminución de la banda de absorción del grupo carbonilo (C=O) conforme se incrementa la concentración de agente sulfonante [80].

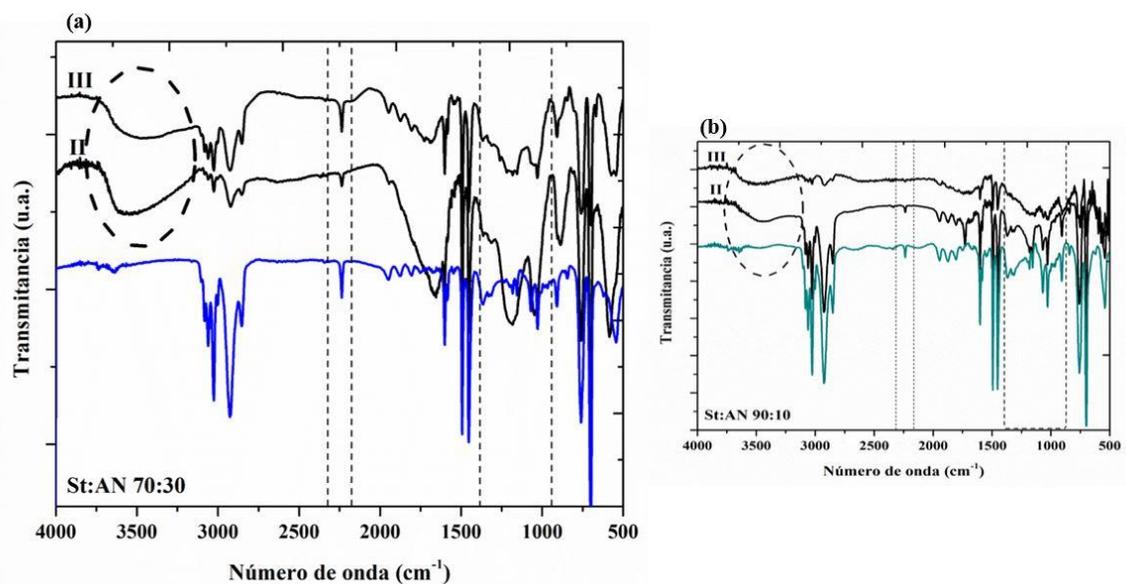


**Figura 31. FTIR de los copolímeros puros y sulfonados sSt:BuA (a) 70:30 (b) 80:20 (c) 90:10; I – 50%; II – 100%; III – 150%.**

En la Figura 32 se presentan los espectros de FTIR en la región comprendida entre 2000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  para la relación 70:30, en los cuales se observa las bandas relacionadas a los estiramientos de los grupos sulfónicos en el anillo bencénico. Las bandas de absorción en 1026  $\text{cm}^{-1}$  se pueden atribuir a la flexión dentro del plano del enlace C-H de los anillos aromáticos disustituidos. Así como las bandas de absorción en 1600  $\text{cm}^{-1}$  también son características de la disustitución aromática, sugiriendo que para estos copolímeros los grupos sulfónicos en su mayoría pueden estar posicionados en meta como es mostrado en la Figura 32 [80] [89].



**Figura 32. FTIR de los copolímeros sulfonados sSt:BuA 70:30: (I – 50%; II – 100%; III – 150%).**



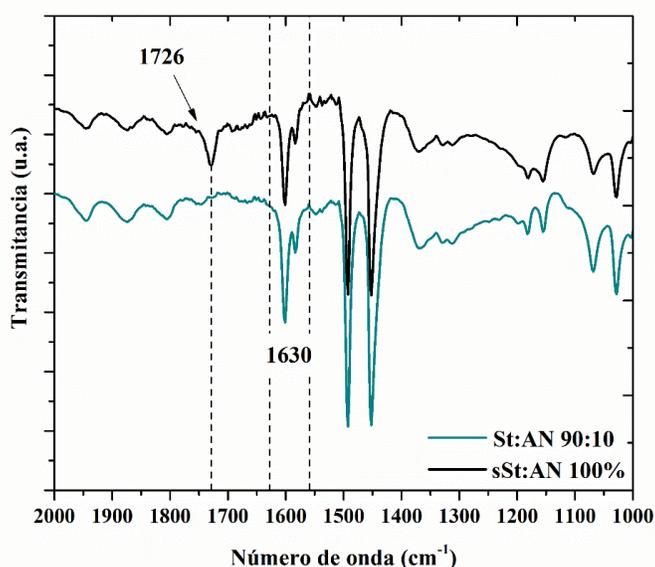
**Figura 33. FTIR de los copolímeros puros y sulfonados sSt:AN (a) 70:30 (b) 90:10 (II – 100%; III – 150%).**

Tanto los copolímeros de sSt:BuA (Figura 31 – (a), (b) y (c)) como los de sSt:AN (Figura 33 – a y b) presentaron un ensanchamiento de las bandas de absorción en 3430 cm<sup>-1</sup> características del estiramiento del enlace O-H del grupo sulfónico, en comparación a los copolímeros sin sulfonar. Esto es debido al aumento en la hidrofiliicidad causada por los

grupos sulfónicos en la estructura del polímero. Se observa también el ensanchamiento de las bandas de absorción en la región de  $1377\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  y en la región de  $1275\text{ a }1160\text{ cm}^{-1}$  que puede ser atribuida a los grupos sulfónicos enlazados covalentemente con las unidades de estireno. Lo anterior se forma por la presencia del grupo sulfónico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) y su forma ionizada ( $\text{SO}_3^-$ ), ya que son característicos del alargamiento  $\text{SO}_2$  asimétrico y simétrico, respectivamente. Es notorio para este sistema que, después de sulfonados, ocurre la disminución de la señal característica del grupo nitrilo ( $\text{C} \equiv \text{N}$ ). De igual forma, se observa la progresiva disminución de las bandas de absorción asociada al estiramiento del enlace C-H del estireno conforme aumenta el grado de sulfonación en los copolímeros, indicando la formación del polímero sulfonado [58].

De acuerdo con Silva y colaboradores, la banda de absorción en  $1728\text{ cm}^{-1}$  está asociada con el estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{O}$  que puede resultar de la hidrólisis del grupo nitrilo en medio ácido [58]. Así como la banda de absorción en  $1630\text{ cm}^{-1}$  es atribuida, según Iwamoto y colaboradores [87], por la vibración del ácido sulfúrico, mientras la banda en  $1728\text{ cm}^{-1}$  podría ser asignada a la contribución de los iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

Para el copolímero St:AN 90:10 con 100% sulfonación, se observan la formación o la intensificación de algunas bandas en comparación al copolímero puro. Con la finalidad de analizar estos cambios observados, en la Figura 34 se presenta un acercamiento para ambos espectros en la región espectral de  $2000\text{ - }1000\text{ cm}^{-1}$ .



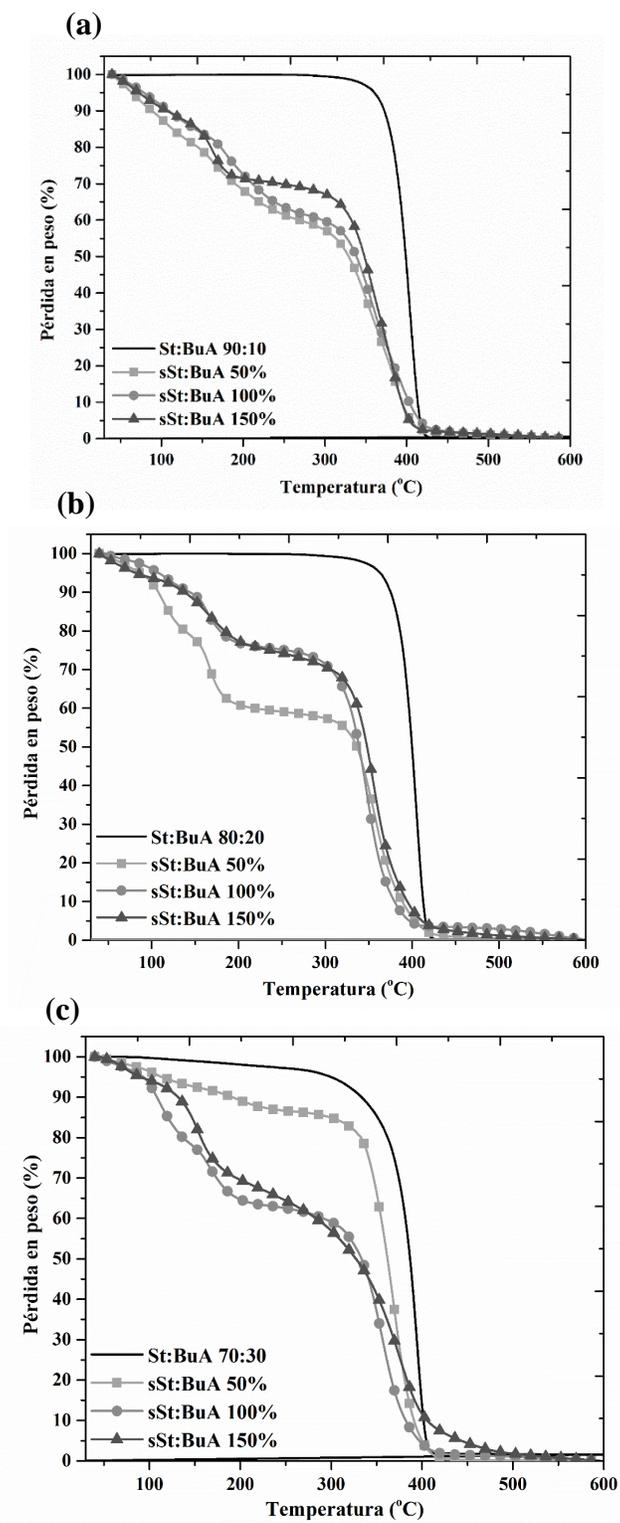
**Figura 34. FTIR del copolímero de St:AN 90:10 región de  $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ .**

En la Figura es posible observar que la banda de absorción en  $1726\text{ cm}^{-1}$  que no está presente en el espectro del copolímero puro, confirmando la presencia de iones hidronios en el copolímero. Las bandas cercanas a  $1630\text{ cm}^{-1}$  pueden estar asociada a la presencia de los iones hidronio como también pueden estar sobrepuestas con las bandas de absorción del estiramiento del C=C del anillo aromático. La presencia de los iones hidronios en las membranas pueden ser resultado de humedad la cual aumenta con el grado de sulfonación [58] [87].

### ***6.3.3. Efecto de la sulfonación en la estabilidad térmica de los copolímeros St:BuA y St:AN***

Los análisis de TGA fueron realizados con la finalidad de observar el efecto provocado por la sulfonación en la estabilidad térmica de los copolímeros sintetizados (St:BuA y St:AN). Las curvas que muestran la degradación térmica de los copolímeros sulfonados en relación a la pérdida de peso como función de la temperatura son mostradas en la Figura 35 – (a), (b) y (c). Como comparativo, los termogramas obtenidos para los copolímeros sin sulfonar son también incluidos para cada relación de St:BuA. Todas las composiciones de los materiales sulfonados muestran tres pérdidas de peso importantes: la primera pérdida, entre  $100$  y  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , está relacionada con la pérdida de trazas de agua o agua químicamente enlazada presente en el polímero. La segunda pérdida, entre  $150$  a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , es atribuida a la descomposición de los grupos sulfónicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) debido a la degradación de los anillos aromáticos del estireno. Particularmente, en esta región, se puede observar que conforme se aumenta la cantidad de estireno en el copolímero, por ejemplo, la composición del copolímero de St:BuA 90:10 presenta mayor pérdida en peso en esta región, lo que a su vez puede ser atribuida debido a que los grupos sulfónicos se enlazan preferencialmente en los anillos aromáticos [90–92]. Finalmente, la tercera y mayor pérdida en peso es observada entre  $350$  a  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la cual es asignada a la descomposición total de la cadena polimérica. Es importante resaltar que todos los copolímeros sulfonados presentaron buena estabilidad térmica a temperaturas de aproximadamente  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Estos resultados, indican que la estabilidad térmica del copolímero sSt:BuA es mantenida hasta temperaturas superiores de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por lo que se espera que, en una aplicación en FC, la degradación de las membranas no ocurra durante un amplio rango

de temperatura de operación, por ejemplo entre 50 y 140°C.



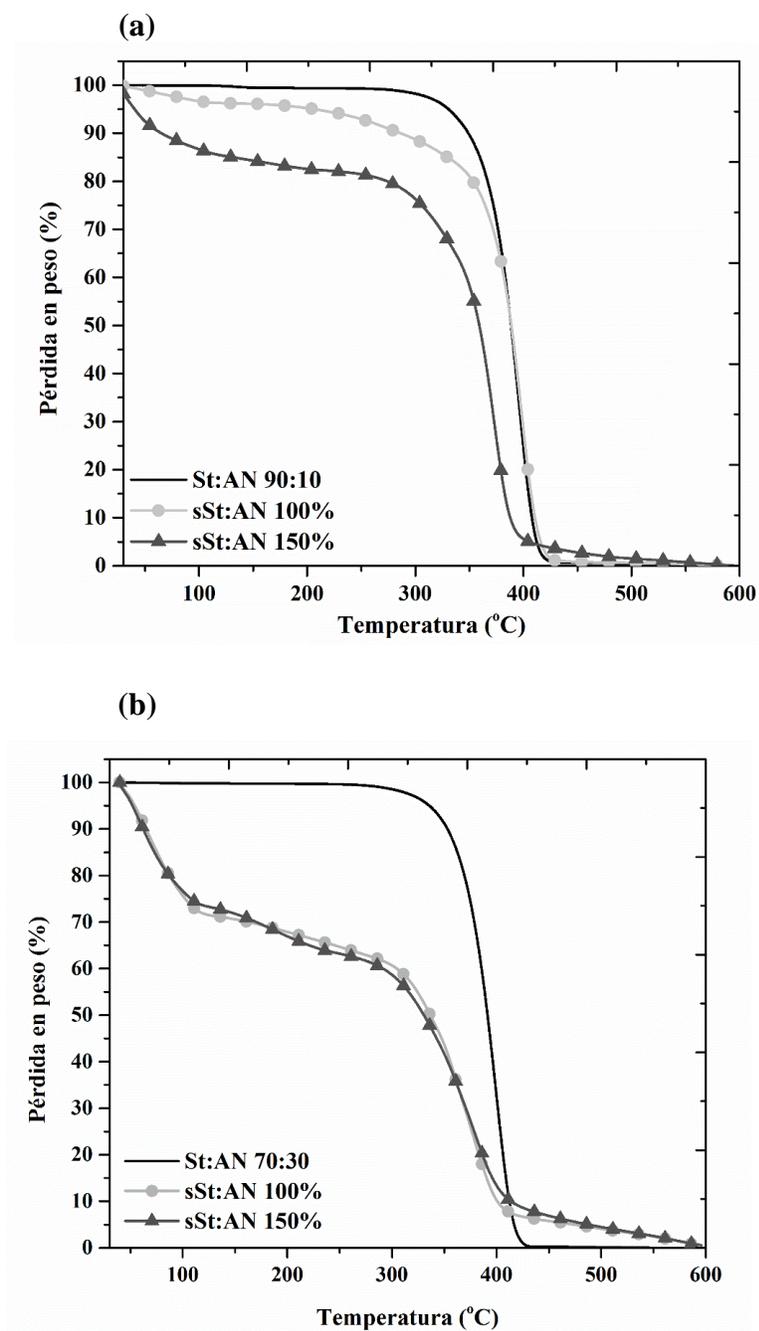
**Figura 35. Termogramas de los copolímeros puros y sulfonados de St:BuA (a) 90:10 (b) 80:20 y (c) 70:30.**

En la Figura 36 se presentan los termogramas para el sistema St:AN. El comportamiento de la degradación térmica puede ser observado en función del grado de sulfonación. De igual manera que para los copolímeros de St:BuA, se realizó la comparación de la estabilidad térmica de los copolímeros sulfonados incluyendo los termogramas de los copolímeros sin sulfonar en las gráficas.

De acuerdo con Silva y colaboradores [58] membranas de poli(estireno-acrilonitrilo) sulfonadas con alto DS conservan moléculas de agua en la estructura del polímero. Esta agua residual puede difundirse a través de la liberación de calor de las membranas durante el calentamiento en el análisis de TGA, propiciando un intervalo de temperaturas mayor para muestras con mayor DS.

Semejante al análisis realizado para el sistema St:BuA, los termogramas mostraron tres etapas de pérdida en peso, donde la primera pérdida, entre 60 y 100 °C, está relacionada con la pérdida de agua residual presente en el copolímero. La segunda pérdida entre 160 a 200 °C, se atribuye a la descomposición de los grupos sulfónicos (-SO<sub>3</sub>H) están enlazados en los anillos aromáticos del estireno. La tercera pérdida, entre 360 a 390 °C, se refiere a la descomposición de la cadena polimérica.

Se observa en las curvas del copolímero St:AN 70:30 (Figura 36 – **(b)**) que la pérdida en peso es más acentuada que para los copolímeros de la relación 90:10 (Figura 36 – **(a)**). Lo anterior se atribuye a la afinidad del monómero de AN con las moléculas de agua; ya que en caso de haber absorbido mayor cantidad de agua, termina en una mayor pérdida en peso ( $\approx 30$  %w) a menores temperaturas (50 a 67 °C) y finalmente provocando la disminución en la temperatura de estabilidad térmica de este copolímero (St:AN 70:30).



**Figura 36. Termogramas de los copolímeros puros y sulfonados de St:AN (a) 90:10 (b) 70:30.**

También es notorio en las curvas de los copolímeros sulfonados que la temperatura de descomposición inicial está directamente afectada por el DS, siendo los copolímeros con mayor DS menos estables que los con de DS más bajos.

#### 6.3.4. Efecto de la sulfonación en la temperatura de transición vítrea de los copolímeros sulfonados

Los copolímeros sulfonados fueron evaluados mediante DSC con el propósito de conocer el efecto de la sulfonación en la temperatura de transición vítrea y comparar con los copolímeros puros. La transición vítrea ( $T_g$ ) es un parámetro importante determinar, considerando que los copolímeros sintetizados en este trabajo son al azar.

Según Banerjee [72], la introducción de grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  en la estructura del St puede restringir la movilidad de la cadena polimérica debido a la fuerte interacción iónica entre los grupos sulfónicos con la cadena polimérica y como consecuencia aumentar la rigidez del material; incluso en algunos casos puede promover el entrecruzamiento de las moléculas.

En la tabla 11 se muestran los valores de  $T_g$  del sistema St:BuA obtenidos mediante el análisis de DSC y solamente para los copolímeros con DS de 150%.

**Tabla 11. Temperatura de transición vítrea del St:BuA.**

DS	St:BuA	90:10	80:20	70:30
		$T_g$ (°C)		
0		81	69	50
150%		122	88	140

Considerando la  $T_g$  de los homopolímeros, 100 °C para el poliestireno (Ps) y de -54 °C para el polibutilacrilato (PBuA), es de esperar que los copolímeros presentaran valores de  $T_g$  intermedias, como se observa en los resultados. Los valores de  $T_g$  más altos corresponden a los copolímeros con mayor concentración de estireno [62], [70]. Otros autores también han reportado el incremento en la  $T_g$  del PBuA copolimerizado con estireno [61].

Mohammad y colaboradores [93], observaron el mismo comportamiento para el SPEEK. Sus resultados indican un incremento en los valores de  $T_g$  con el aumento del grado de sulfonación, lo cual está relacionado con la fuerte interacción generada entre los grupos sulfónicos y la cadena polimérica del PEEK. Además, esta interacción causa un impedimento en la rotación de los segmentos moleculares del polímero, lo que conduce a altos valores de  $T_g$ .

Durante los análisis calorimétricos de los copolímeros de St:AN, tanto los copolímeros puros como los sulfonados, no presentaron pico endotérmico y una única pendiente, indicando la

ausencia de cristalinidad.

De acuerdo a Wastlund [94], los copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) sufren cambios en la  $T_g$  cuando se incrementa el contenido de AN en la composición del material, ese cambio se atribuye al incremento del volumen libre entre las cadenas. Ellos reportan que el SAN con 33% de AN presentó una  $T_g$  de 110 °C mientras que el copolímero (SAN) con 25% de AN una  $T_g$  de 105 °C.

La información obtenida de los termogramas DSC de los copolímeros de St:AN, se muestra en la tabla 12. Todos los copolímeros para la composición 70:30 presentaron valores de  $T_g$  por encima de 100 °C, lo que es una característica favorable para la funcionalidad de la membrana. Como ya fue mencionado anteriormente, la  $T_g$  también fue afectada por el grado de sulfonación, ya que el copolímero St:AN 70:30 incrementa su  $T_g$  en más de 40 °C.

**Tabla 12. Temperatura de transición vítrea del St:AN.**

DS	St:AN	70:30	90:10
	$T_g$ (°C)		
0		106.54	105.52
100%		116.47	91.70
150%		159.41	110.60

Por otro lado, para la composición St:AN 90:10 es notable una caída en la  $T_g$  del copolímero sSt:AN con solo 100% de sulfonación como efecto de la higroscopicidad de los grupos sulfónicos sulfónicos (lo cual fue confirmado por el análisis de FTIR) y del incremento en el volumen libre. Sin embargo, a 150 % se recupera el valor por la mayor interacción entre los grupos iónicos.

### **6.3.5. Efecto de la sulfonación en las propiedades mecánicas de los copolímeros**

La modificación estructural de los materiales poliméricos afecta directamente sus propiedades físicas y mecánicas. En secciones anteriores se mostraron los resultados de la evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los copolímeros en relación a su comportamiento interno del polímero. En esta sección se presentan los resultados de la evaluación de las propiedades mecánicas de las membranas, obtenidas mediante análisis de TMA.

La principal finalidad de la polimerización del estireno con acrilato de butilo fue de obtener materiales con mejores características de flexibilidad. En la tabla 13 se muestran los valores de módulo de Young ( $E^*$ ) para los copolímeros de St:BuA.

**Tabla 13. Módulo de Young de las membranas de St:BuA.**

<b>Polímero</b>	<b><math>E^*</math> (kPa)</b>
<b>St:BuA 90:10</b>	<b>62.5</b>
sSt:BuA <sub>50%</sub>	33.2
sSt:BuA <sub>100%</sub>	22.9
sSt:BuA <sub>150%</sub>	79.3
<b>St:BuA 80:20</b>	<b>45.0</b>
sSt:BuA <sub>50%</sub>	11.7
sSt:BuA <sub>100%</sub>	12.2
sSt:BuA <sub>150%</sub>	14.4
<b>sSt:BuA 70:30</b>	<b>14.4</b>
sSt:BuA <sub>50%</sub>	10.7
sSt:BuA <sub>100%</sub>	20.9
sSt:BuA <sub>150%</sub>	16.9

Los resultados indican que el incremento del monómero de acrilato de butilo en el copolímero St:BuA, proporciona una mayor flexibilidad al material, de acuerdo a los valores de  $E^*$  obtenidos. Por ejemplo, la composición 90:10, con mayor porcentaje de estireno, presentó un valor de  $E^*$  de 62.5 kPa, mientras que la composición 70:30 presentó bajos valores aún más bajos de  $E^*$  (14.4 kPa). El aumento en la flexibilidad para St:BuA 70:30, puede estar asociado a la flexibilidad de la cadena alifática del BuA que permite al copolímero la movilidad de las moléculas.

La sulfonación de los polímeros puede promover la rigidez en los materiales, debido a la interacción intermolecular entre las cadenas. Para la composición química 80:20 se observó un aumento en el módulo de Young conforme se aumentó el DS en el copolímero, los valores variaron de 11.7 a 14.4 kPa, indicando un incremento en la rigidez. Por otro lado, la sulfonación también puede proporcionar al material un comportamiento contrario a la rigidez, es decir, un alto grado de sulfonación puede disminuir la resistencia mecánica e incrementar la flexibilidad, confirmado por la disminución de  $E^*$  del copolímero sulfonado respecto al copolímero sin sulfonar ( $E^* = 45$  kPa). Este efecto ha sido explicado considerando el carácter hidrofílico de los grupos sulfónicos que interactúan como moléculas de agua, la cual actúa como plastificante entre las cadenas poliméricas [51].

En la Figura 37 se presentan imágenes del copolímero sulfonado de sSt:BuA<sub>150%</sub> 70:30, a partir de estas imágenes se demuestra la flexibilidad de la membrana cuando está sometida a un esfuerzo de distinta magnitud. Esta característica está asociada a la alta cantidad de comonomero de acrilato de butilo en el copolímero; así como a la contribución de la sulfonación en la flexibilidad del material.



**Figura 37. Imágenes de la flexibilidad de la membrana de sSt:BuA<sub>150%</sub> 70:30.**

En la tabla 14 se presentan los datos de módulo de Young obtenidos para las membranas del sistema St:AN.

**Tabla 14. Módulo de Young (E\*) para los copolímeros de St:AN.**

Polímero	E* (kPa)
<b>St:AN 90:10</b>	<b>76.0</b>
sSt:AN <sub>100%</sub>	87.0
sSt:AN <sub>150%</sub>	19.0
<b>St:AN 70:30</b>	<b>73.0</b>
sSt:AN <sub>100%</sub>	479.0
sSt:AN <sub>150%</sub>	17.0

Para los copolímeros de St:AN sin sulfonar no se observaron diferencias significativas en sus valores de E\* (76.0 – 73.0 kPa, para las composiciones de 90:10 y 70:30, respectivamente). Sin embargo, para el copolímero sulfonado de la composición 70:30 se observó un incremento del módulo a 100 % de sulfonación, pero una caída importante a 150 %. Lo anterior sugiere que un nivel intermedio de grupos sulfónicos, gracias a sus interacciones iónicas, lo convierte en un material más rígido; sin embargo, con mayor nivel de sulfonación se incrementa la higroscopicidad, además del incremento en volumen libre, flexibilizando al material.

Para el caso de las membranas de St:AN 90:10, las variaciones en valores de módulo son

menores; sin embargo, se observa una reducción del módulo a 100 % de sulfonación, pero una recuperación parcial a 150 %. Lo anterior como efecto del nivel de grupos iónicos que impactan en volumen libre e higroscopicidad. Obviamente hay una diferencia importante en el comportamiento del material cuando tiene 30 o 10 % de acrilonitrilo, como consecuencia del nivel de anillos aromáticos en el copolímero que son los que se sulfonan. El efecto final está relacionado con el carácter hidrofílico de los grupos sulfónicos, posibilitando que el agua actúe como plastificante entre las cadenas poliméricas [51].

Considerando los valores de módulo de Young de las membranas de Nafion comercial, reportados por Melo [51], las propiedades mecánicas de los dos sistemas poliméricos (St:BuA y St:AN) fueron superiores al valor reportado para el Nafion (390 MPa), lo que indica que podrían soportar esfuerzos mecánicos de flexión bajo condiciones específicas.

### 6.3.6. Capacidad de Intercambio Iónico (IEC)

La capacidad de intercambio iónico está relacionada con la cantidad de grupos sulfónicos presentes, los cuales son los responsables del transporte protónico ( $H^+$ ) en las membranas. A su vez, la membrana debe de posibilitar la absorción de agua, para generar canales de conducción que optimicen la transferencia de los protones. Sin embargo, la retención o absorción de agua (WU) puede provocar también cambios dimensionales en la membrana (hinchamiento). En la tabla 15 se muestran los valores de IEC calculados para los copolímeros St:BuA en las tres composiciones químicas y las tres concentraciones de agente sulfonante, a partir de las ecuaciones (2 y 3 – sección 5.3.7 y 5.3.8, respectivamente).

**Tabla 15. Valores de IEC y retención de agua (WU) para el sistema St:BuA.**

Concentración de $H_2SO_4$	90:10		80:20		70:30	
	IEC (meq·g <sup>-1</sup> )	WU (% wt)	IEC (meq·g <sup>-1</sup> )	WU (% wt)	IEC (meq·g <sup>-1</sup> )	WU (% wt)
50%	0.55 ± 0.02	6	0.62 ± 0.05	3	0.83 ± 0.02	3.2
100%	0.77 ± 0.04	13	0.86 ± 0.02	16	0.84 ± 0.13	15
150%	1.09 ± 0.07	23	1.37 ± 0.01	14	1.18 ± 0.07	12

Los resultados muestran un incremento en los valores de IEC en relación la cantidad de agente sulfonante. Por ejemplo, para las membranas con el DS más alto (150%), los valores

de IEC obtenidos fueron 1.09, 1.37, 1.18 meq·g<sup>-1</sup> para St:BuA 90:10, 80:20 y 70:30, respectivamente. Estos valores son superiores al reportado en literatura para la membrana comercial de Nafion (0.91 meq·g<sup>-1</sup>) [95]. Es notable que para la relación 80:20 el valor de IEC es 1.5 veces mayor que para Nafion.

La misma tendencia es observada para la WU, a mayor DS los valores de WU también incrementan. El aumento más notorio es observado cuando el DS cambia de 50 a 100%. El valor más alto fue registrado para St:BuA 90:10 con un DS de 150%, WU=23%. Es ampliamente reportado que las membranas de Nafion presentan cambios dimensionales provocados por la alta hidratación y cambios de temperatura de operación de la celda [37],[96]. Con excepción de la membrana 90:10 con el valor más alto de DS (150%), los valores de WU obtenidos para las membranas de St:BuA son menores al reportado para Nafion (23 %wt), además no se observaron cambios dimensionales en las membranas, los cuales es un buen indicativo de que las membranas mantendrán su integridad física en presencia de agua.

En la tabla 16 se muestran los valores obtenidos de IEC y WU obtenidos para los copolímeros de St:AN. Para ese sistema es notable el aumento del IEC en las dos relaciones (90:10 y 70:30) conforme se incrementa la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los valores de IEC obtenidos son muy similares para los copolímeros con DS<sub>Teórico</sub> de 150%, 0.33 para sSt:AN 90:10 y 0.39 meq·g<sup>-1</sup> para sSt:AN 70:30. Sin embargo, los valores están por debajo de lo esperado.

**Tabla 16. Valores de IEC y retención de agua (WU) para el sistema sSt:AN.**

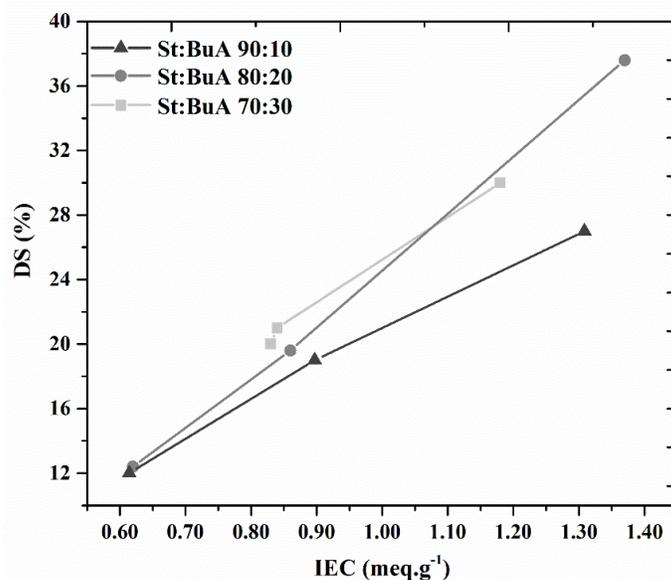
Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90:10		70:30	
	IEC (meq·g <sup>-1</sup> )	WU (% wt)	IEC (meq·g <sup>-1</sup> )	WU (% wt)
100%	0.16 ± 0.003	2	0.10 ± 0.004	1
150%	0.33 ± 0.03	33	0.39 ± 0.003	7

En relación a la retención de agua, los valores más altos fueron obtenidos para un DS 150%. Adicionalmente, resulta de interés, el aumento significativo para la relación 90:10 (WU= 33 %wt) en comparación con la de 70:30 (WU= 7 %wt). Esto comportamiento sugiere que el aumento en el volumen libre facilita la interacción con las moléculas de agua generando un aumento en los valores de retención. Aun cuando el valor de retención es mayor que el reportado para Nafion, no se observaron cambios dimensionales.

### 6.3.7. Grado de Sulfonación (DS)

El grado de sulfonación (DS) se define como el porcentaje de unidades repetitivas de St sulfonadas. Un mayor grado de sulfonación indica que más unidades repetitivas han sido sulfonadas. El DS puede ser determinado mediante titulación o análisis TGA. Usando el método de titulación, a partir de la capacidad de intercambio iónico (IEC), el DS proporciona una aproximación de la cantidad de cationes ( $H^+$ ) liberados de la membrana. Es decir, considerando la cantidad de ácido sulfúrico consumido en la titulación, se puede determinar la cantidad molar de grupos  $-SO_3H$  que están presentes en la membrana. Mediante el análisis de TGA el DS puede ser calculado considerando la pérdida en peso registrada en las curvas entre las temperaturas de 150 a 250 °C, la cual corresponde a los grupos sulfónicos.

Con fines de comparación, se realizó la determinación por ambos métodos a partir de las ecuaciones 4 y 5 de la sección 5.3.9.) Los grados de sulfonación calculados por ambos métodos para las distintas composiciones del copolímero St:BuA son mostrados en la tabla 17. Los resultados de DS a partir de IEC muestran una tendencia esperada, a mayor relación de ácido utilizada durante el proceso de sulfonación, mayor es el DS obtenido. Por ejemplo, para la relación 90:10, el DS aumenta de 12 a 27%, para un contenido de ácido sulfúrico de 50 y 150%, respectivamente. La Figura 38 se muestra la tendencia del aumento del IEC en relación al grado de sulfonación para el copolímero de St:BuA.



**Figura 38. Grado de sulfonación obtenido por titulación vs IEC del copolímero St:BuA.**

**Tabla 17. Grado de sulfonación de los copolímeros St:BuA: teórico, por IEC y TGA.**

<b>St:BuA</b>		
<b>DS Teórico</b>	<b>DS IEC</b>	<b>DS TGA</b>
<b>90:10</b>		
50%	12%	15%
100%	19%	20%
150%	27%	11%
<b>80:20</b>		
50%	15%	18%
100%	21%	13%
150%	36%	15%
<b>70:30</b>		
50%	20%	5%
100%	21%	15%
150%	30%	20%

Considerando la misma composición descrita de St:BuA (90:10), los valores obtenidos mediante los análisis de TGA son menores y no muestran una tendencia clara. La diferencia observada entre ambas metodologías posiblemente está asociada a que los grupos sulfónicos pueden estar enlazados en la cadena polimérica, promoviéndose la descomposición a temperaturas más altas que el rango considerado en la determinación.

Para el sistema de St:AN los valores obtenidos por titulación también muestran un incremento en los valores de DS con respecto a la cantidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para los DS teóricos de 150% se obtuvieron valores de DS por titulación de DS<sub>IEC</sub> = 5.2% (sSt:AN 90:10) y DS<sub>IEC</sub>=6.3% (sSt:AN 70:30), los cuales fueron más elevados que los obtenidos que para la concentración de DS<sub>100%</sub>.

**Tabla 18. Grado de sulfonación de los copolímeros sSt:AN: teórico, por IEC y TGA.**

<b>St:AN</b>		
<b>DS Teórico</b>	<b>DS IEC</b>	<b>DS TGA</b>
<b>90:10</b>		
100%	2.4%	4.4%
150%	5.2%	1.0%
<b>70:30</b>		
100%	1.6%	4.2%
150%	6.3%	5.2%

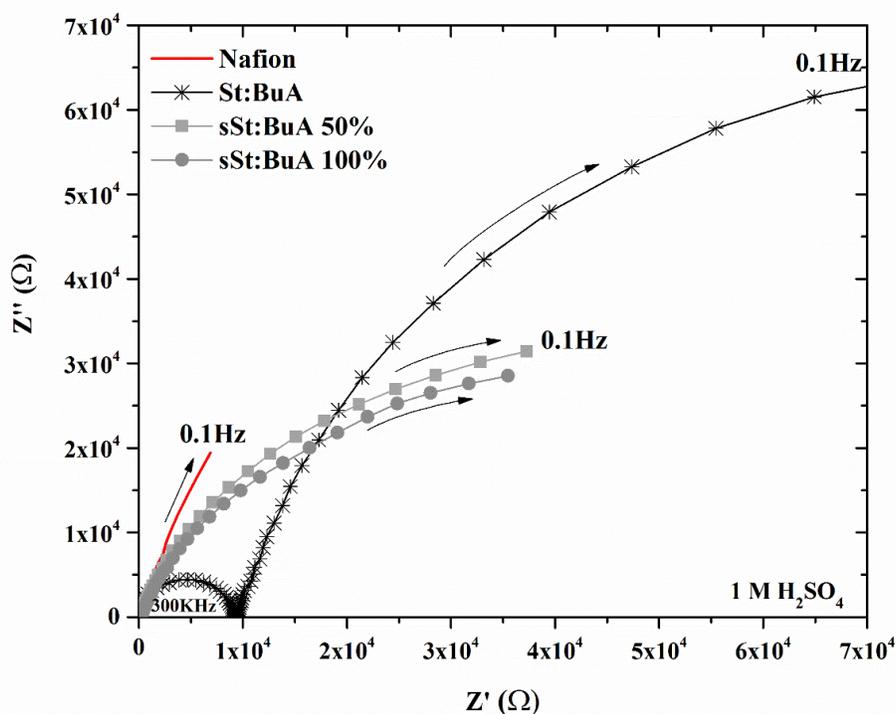
Tomando en cuenta los valores de DS obtenidos para el sistema St:AN, se observa que se obtuvieron bajos valores de sulfonación para los copolímeros, proporcionada principalmente

por el AN, evitando la entrada de los grupos ácidos en la estructura polimérica.

### 6.3.8. Conductividad protónica

Con el fin de evaluar el efecto de la sulfonación en la conductividad iónica, se llevaron a cabo mediciones mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) bajo condiciones de completa hidratación a temperatura ambiente. Como material de referencia se utilizó la membrana comercial Nafion®.

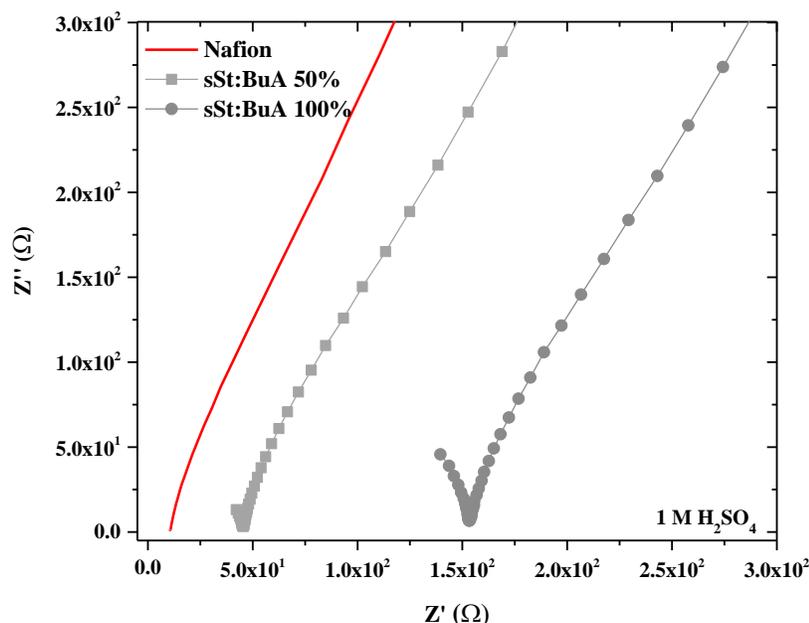
En la Figura 39 se muestran las curvas de Nyquist obtenidas para el copolímero puro St:BuA y los sulfonados con 50 y 100 % de DS. Como comparativo, se incluye también la respuesta obtenida para la membrana de Nafion.



**Figura 39. Curvas de Nyquist de los copolímeros Nafion (comercial), St:BuA, sSt:BuA 50% y sSt:BuA 100%.**

Para el copolímero puro St:BuA se observa la formación de dos semicírculos, el primero a altas frecuencias, registrando valores bajos de resistencia ( $< 0.5 \times 10^4$ ), el segundo semicírculo observado comienza a resistencias cercanas a  $1 \times 10^4$  y el valor de resistencia aumenta

considerablemente hasta valores superiores de  $1 \times 10^7$ . La formación de dos semicírculos sugiere que se está llevando a cabo un proceso relacionado con constantes de tiempo distintas, el segundo proceso está relacionado con la resistencia de la membrana al transporte iónico. Para los copolímeros sulfonados, sSt:BuA<sub>50%</sub> y sSt:BuA<sub>100%</sub>, se observa solo un semicírculo, de magnitud menor que el copolímero sin sulfonar. Lo observado sugiere una menor resistencia al transporte iónico, lo que se traduce en mayor conducción de protones, confirmando la sulfonación efectiva de los polímeros.



**Figura 40. Curvas de Nyquist de los copolímeros sulfonados: Nafion (comercial), sSt:BuA<sub>50%</sub>, sSt:BuA<sub>100%</sub>.**

El método más simple para determinar la resistencia de la membrana a partir del diagrama de Nyquist, y es considerar el valor de la impedancia cuando la parte imaginaria de la impedancia ( $Z''$ ) es igual a cero, generalmente a altas frecuencias. En la figura 40 se muestra un acercamiento de los diagramas de Nyquist (Figura 39) en la región de altas frecuencias, de 0 a  $3 \times 10^2 \Omega$ . El copolímero sSt:BuA<sub>50%</sub> presentó una resistencia real de  $46 \Omega$ , la cual fue menor que la obtenida para el copolímero sSt:BuA<sub>100%</sub>, la cual fue de  $156 \Omega$ . Ambos valores son mayores al obtenido para la membrana de Nafion ( $11 \Omega$ ). De acuerdo con Banerjee y colaboradores [72] para un sistema de SPEEK, se determinó que la conductividad protónica

está directamente relacionada con el número y el tamaño de dominios hidrofílicos presentes en la membrana. Con el incremento del DS se puede promover un aumento en los dominios hidrofílicos, posibilitando la formación de canales de conducción de iones mejorando la conductividad protónica dentro de la PEM. De acuerdo con los resultados de IEC y  $DS_{IEC}$  obtenidos para ambas membranas (tabla 15 y 17), estos son muy similares. Sin embargo difieren en los valores de retención de agua (3.2% para sSt:BuA<sub>50%</sub> y 15% para sSt:BuA<sub>100%</sub>). Estos resultados difieren de los observados por Banerjee, sugiriendo que si bien los dominios de agua juegan un papel importante en la conductividad protónica, otros factores podrían contribuir para favorecer la transferencia iónica a través de las membranas, aun con bajos niveles de WU.

De manera general, la conductividad de la membrana depende de la concentración de la solución, la capacidad de intercambio, el tipo de contra-iones, la matriz polimérica y los iones fijados en ella. El factor más importante es la dependencia de la conductividad de la membrana sobre la concentración del medio [97]. Se realizaron también mediciones de EIS en un amplio rango de concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A partir de los datos de resistencia obtenidos de los diagramas de Nyquist, fue posible calcular el valor de conductividad protónica para las membranas considerando la ecuación 6 descrita en la sección 5.3.10. En la tabla 19 se presentan los datos obtenidos además de los valores de espesor para cada una de las membranas caracterizadas. Todas las membranas evaluadas poseen un espesor similar, siendo considerablemente menores que el de Nafion.

**Tabla 19. Conductividad protónica y espesor del sistema St:BuA 70:30.**

Polímero	Espesor (cm)	$\sigma$ (S·cm <sup>-1</sup> )			
		Solución H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
		0.125M	0.250M	0.5M	1M
<b>Nafion 117*</b>	0.021	1.31 x10 <sup>-4</sup>	2.33 x10 <sup>-4</sup>	4.11 x10 <sup>-4</sup>	6.62 x10 <sup>-4</sup>
<b>St:BuA</b>	0.010	1.25 x10 <sup>-7</sup>	3.83 x10 <sup>-7</sup>	2.34 x10 <sup>-7</sup>	1.80 x10 <sup>-6</sup>
<b>sSt:BuA 50%</b>	0.009	1.26 x10 <sup>-5</sup>	2.09 x10 <sup>-5</sup>	4.19 x10 <sup>-5</sup>	6.58 x10 <sup>-5</sup>
<b>sSt:BuA 100%</b>	0.011	7.24 x10 <sup>-6</sup>	9.85 x10 <sup>-6</sup>	1.48 x10 <sup>-5</sup>	1.76 x10 <sup>-5</sup>

\*Nafion 117 – membrana comercial.

Los resultados de conductividad protónica indican bajos valores para la membrana de St:BuA sin sulfonar (lo cual era esperado) e incrementa para los polímeros sulfonados. Esta propiedad también es mejorada con el aumento de la concentración del electrolito, sugiriendo

una dependencia de la conductividad protónica en un amplio rango de concentración. La membrana para sSt:BuA<sub>100%</sub> muestra los valores más altos de  $\sigma$  a bajas concentraciones de electrolito, sin embargo a mayores concentraciones los valores son aproximados a los obtenidos para sSt:BuA<sub>50%</sub>; por ejemplo a 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la  $\sigma$  de sSt:BuA<sub>50%</sub> es  $4.19 \times 10^{-5}$  y para sSt:BuA<sub>100%</sub> es de  $1.48 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Los resultados obtenidos para la membrana comercial indican que es la que presentó mayor conductividad comparada con los copolímeros de St:BuA (bajo las condiciones de evaluación), siguiendo el orden:

$$\sigma_{\text{Nafion}} > \sigma_{\text{sSt:BuA}_{50\%}} > \sigma_{\text{sSt:BuA}_{100\%}} > \sigma_{\text{St:BuA}}$$

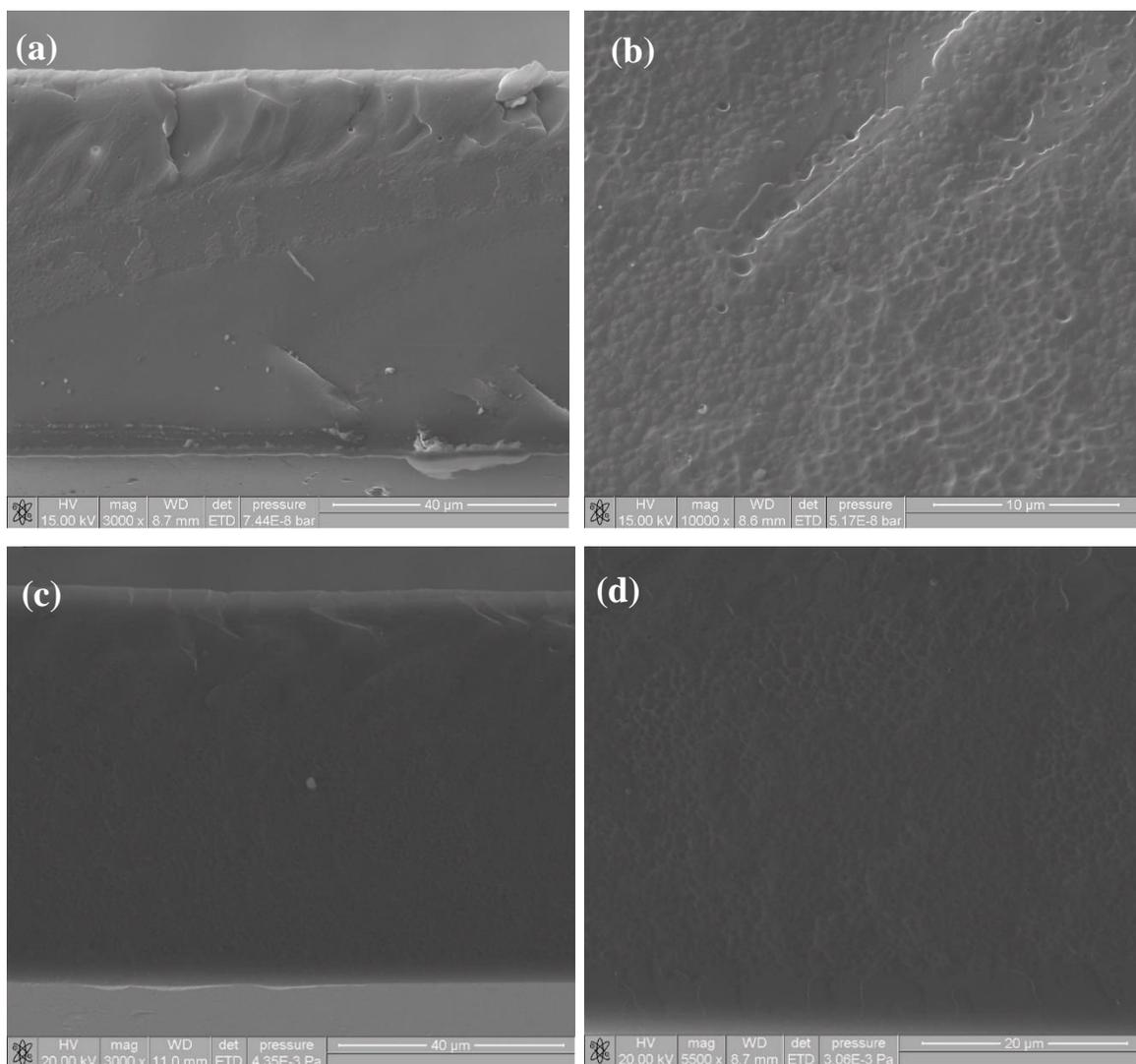
Aun cuando los copolímeros sintetizados presentaron menor  $\sigma$  comparada con las membranas de Nafion, son materiales prometedores, de acuerdo a los resultados de estabilidad térmica y módulo, además que no se observaron cambios dimensionales importantes (a diferencia de la membrana comercial). En relación a la conductividad protónica, los copolímeros basados en estireno son económicamente viables se puede realizar cambios estructurales o aumentar el grado de sulfonación de esos sistemas para mejorar esta propiedad.

### ***6.3.9. Efecto de la sulfonación en la morfología de las membranas***

Con la finalidad de observar la influencia de la sulfonación en la morfología de los copolímeros se realizó el análisis de SEM a las membranas con mayor grado de sulfonación (DS de 150%); se consideró la composición química de 70:30 para ambos copolímeros St:BuA y St:AN.

Las imágenes en la Figura 41 corresponden a las micrografías del copolímero St:BuA y sSt:BuA. La membrana del copolímero St:BuA sin sulfonar (Figura 41 – (a) y (b)) presentó una capa uniforme y compacta con la presencia de puntos aislados en la área transversal y en la superficie, esto puede estar asociado a la evaporación del disolvente mediante el método casting. En las micrografías del copolímero sulfonado (Figura 41 – (c) y (d)) se observó que las imágenes del sSt:BuA presentan una mayor rugosidad en comparación con las de St:BuA, se atribuye al cambio morfológico provocado por sulfonación. Además de la morfología, a

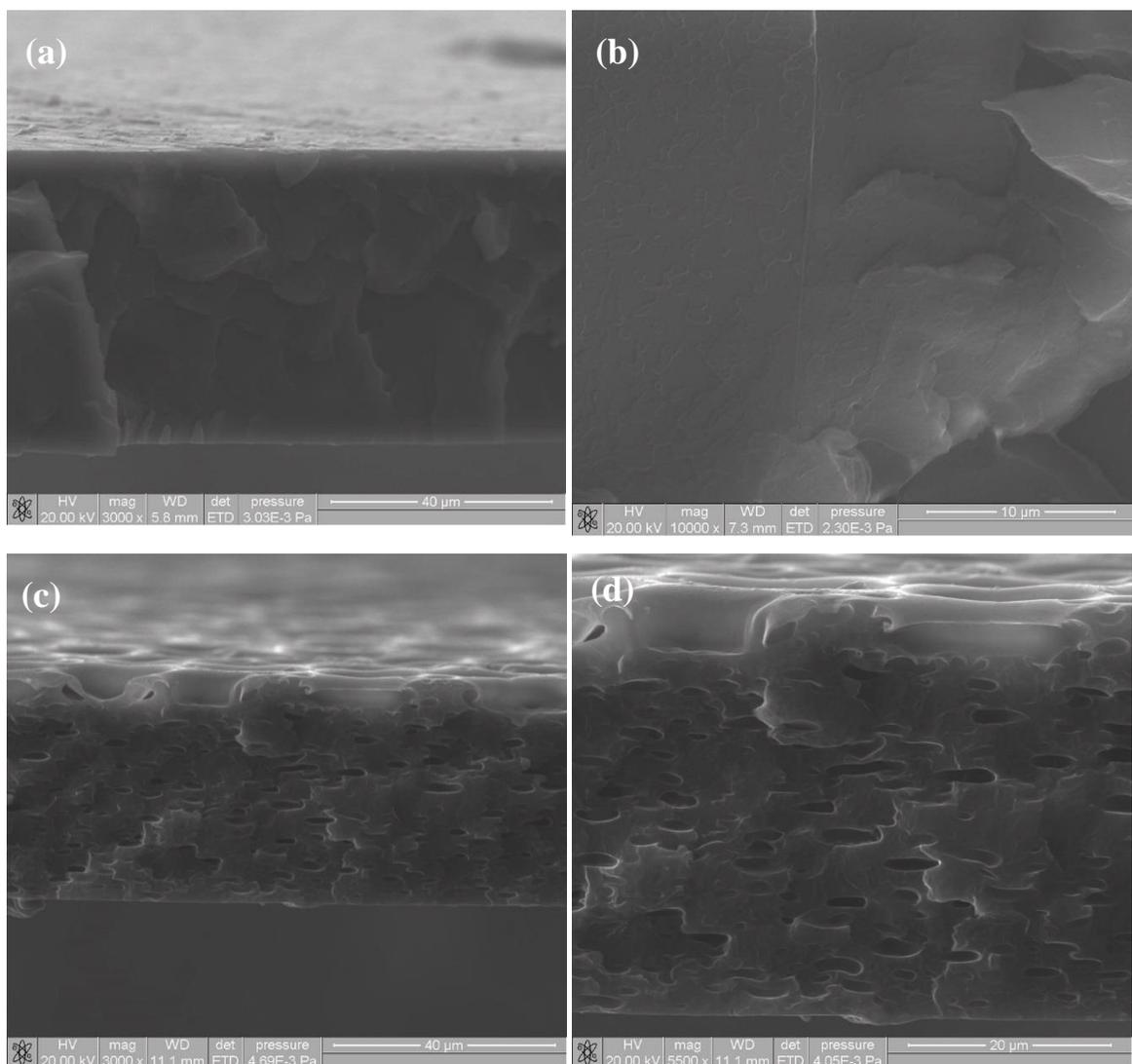
partir de las imágenes, se determinó el espesor de las membranas analizadas, donde para el copolímero St:BuA se obtuvo un espesor de 70.63  $\mu\text{m}$ , mientras para el sSt:BuA el espesor fue de 70.22  $\mu\text{m}$ .



**Figura 41. Micrografías de las membranas de St:BuA 70:30: (a) sección transversal (b) vista superficial y sSt:BuA 150% (c) sección transversal y (d) vista superficial.**

En las imágenes en la Figura 42 se muestra las micrografías del copolímero St:AN sin sulfonar (Figura 42 – (a) y (b)) y sulfonado (Figura 42 – (c) y (d)). En la Figura 42 (a) y (b) muestra que las membranas presentan superficie lisa, con fractura densa y uniforme; no se observa la formación de huecos o poros. Es muy notorio, el cambio en la morfología del

copolímero puro en relación a el copolímero sulfonado, en la Figura 42 la imagen (a) y (c) se aprecia la aparición de poros en la membrana provocados por la presencia de los grupos sulfónicos que incrementan la capacidad de retención de agua o humedad generando ese aspecto al material.



**Figura 42. Micrografías de las membranas de St:AN 70:30: (a) sección transversal (b) vista superficial y sSt:AN 150% (c) sección transversal y (d) vista superficial.**

El espesor determinado para las membranas del copolímero St:AN fue de 53.34 µm, un poco mayor que para el copolímero sulfonado sSt:AN (40.77 µm).

El análisis de SEM facilitó la observación del efecto de la sulfonación en la morfología de

los dos sistemas poliméricos preparados. Si bien, la característica de intercambio iónico (conductividad protónica) es la de mayor importancia, la porosidad puede afectar en la permeabilidad y el transporte de especies no deseadas en el medio, por lo que también de considerada para predecir su buen desempeño en FC.

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, los dos sistemas presentan propiedades promisoras para aplicaciones futuras en celda de combustible. Los copolímeros St:BuA presentaron buenas propiedades mecánicas y térmicas. Además, los valores de la capacidad de intercambio iónico fueron superiores a la membrana comercial de Nafion, mientras conductividad protónica fue cercana al Nafion. El sistema St:AN también mostró elevada estabilidad térmica, sin embargo las propiedades de intercambio iónico y de transporte protónico no fueron elevadas, lo que resulta en un sistema que debe de ser desarrollado e investigado con mayor detalle.

## 7. CONCLUSIONES

Se sintetizaron copolímeros de St:BuA y St:AN en diferentes concentraciones molares mediante reacciones de copolimerización radicalica, empleando BPO como iniciador.

En relación a los copolímeros:

- Mediante RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se determinó la composición química de los copolímeros 89:11, 83:17, 75:25 para St:BuA y 94:6 y 74:26 para St:AN, las cuales fueron muy cercana a la composición inicial.
- Mediante FTIR, además de las bandas de absorción características del estireno, se identificaron las bandas de absorción del enlace C=O ( $1722\text{ cm}^{-1}$ ) del grupo carbonilo de BuA presente en el St:BuA; por otro lado, en los copolímeros de St:AN la banda de absorción de intensidad media del grupo nitrilo ( $2235\text{ cm}^{-1}$ ) confirmó la presencia del acrilonitrilo.
- De acuerdo con resultados de GPC, todos los copolímeros presentaron pesos moleculares superiores a  $100,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , indispensable para la preparación de membranas poliméricas. El  $\overline{M}_w$  para las distintas composiciones de St:BuA varió de 215,308 a 192,684  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , mientras que para los copolímeros de St:AN los  $\overline{M}_w$  variaron entre 371, 844 y 148,742  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- El análisis de TGA de los copolímeros confirmó que la estabilidad térmica está por encima de  $380\text{ }^\circ\text{C}$  para ambos sistemas.

En relación a los copolímeros sulfonados y membranas:

- Los copolímeros sintetizados fueron sulfonados para proveer grupos iónicos a la estructura molecular y se identificó al tolueno y THF para St:BuA y St:AN, respectivamente, como mejores disolventes preparar las membranas mediante *casting*.
- Para los copolímeros sulfonados sSt:BuA y sSt:AN, mediante el análisis de FTIR, se observó el ensanchamiento de las bandas de absorción en  $3420 - 3400\text{ cm}^{-1}$ , características del enlace O-H, proveniente del ácido sulfónico y moléculas de agua presentes en la estructura.

- El análisis de TGA de las membranas demostró que en ambos sistemas, la sulfonación afecta la estabilidad térmica de los copolímeros, disminuyendo a 350°C, debido a la pérdida en peso de los grupos sulfónicos (250 °C) que altera la estabilidad de la cadena polimérica.
- Mediante los termogramas DSC se determinó que la sulfonación incrementa temperaturas de transición vítrea (Tg) de los copolímeros, por ejemplo de 80 a 120 °C (sSt:BuA 90:10 DS 150%), los cuales están por encima de la temperatura de operación de las PEMFC.
- Los copolímeros sulfonados sSt:BuA presentaron valores de IEC entre 1.37 y 1.09 meq·g<sup>-1</sup>, superiores a las membranas de Nafion (0.91 meq·g<sup>-1</sup>) y WU de hasta 23 %. Para los copolímeros de St:AN los valores de IEC (0.33 – 0.16 meq·g<sup>-1</sup>) y de WU (2-7%) fueron por debajo de lo esperado.
- El DS obtenido a partir de IEC, fue de 10-36 % para el para el St:BuA y 2-6 % para el St:AN, mientras que el obtenido a partir de las curvas TGA mostró variaciones significativas, lo cual fue atribuido a diferencias en la temperaturas de descomposición de los grupos sulfónicos.
- La conductividad protónica del copolímero St:BuA 70:30 (100% DS), obtenida mediante EIS, fue de 1.76 x10<sup>-5</sup> S·cm<sup>-1</sup>, un orden de magnitud menor que la membranas de Nafion (6.62 x10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>). Sin embargo, es un copolímero con características prometedoras para aplicación en FC.
- Las micrografías obtenidas mediante el análisis de SEM demostraron los cambios morfológicos generados durante la sulfonación. Particularmente el copolímero St:AN presentó elevada porosidad cuando fue sulfonado.
- Finalmente, los copolímeros sSt:BuA 70:30 (con 100 y 150% DS) son promisoros para el desarrollo de nuevos materiales para su aplicación como membranas en FC, con mejorada estabilidad térmica y flexibilidad; y con valores de IEC superiores a la membrana de Nafion.

## 8. REFERENCIAS

- [1] S. Ren, G. Sun, C. Li, Z. Liang, Z. Wu, W. Jin, X. Qin, and X. Yang, “Organic silica/Nafion® composite membrane for direct methanol fuel cells,” *Fuel Cells Bull.*, vol. 2006, no. 12, pp. 12–16, Dec. 2006.
- [2] B. N. Jang and C. A. Wilkie, “The effects of clay on the thermal degradation behavior of poly(styrene-co-acrylonitrile),” *Polymer (Guildf)*, vol. 46, no. 23, pp. 9702–9713, Nov. 2005.
- [3] Z. Lan, J. Wu, D. Wang, S. Hao, J. Lin, and Y. Huang, “Quasi-solid state dye-sensitized solar cells based on gel polymer electrolyte with poly(acrylonitrile-co-styrene)/NaI+I<sub>2</sub>,” *Sol. Energy*, vol. 80, no. 11, pp. 1483–1488, Nov. 2006.
- [4] Y. Guo, X. Gao, and Y. Luo, “Mechanical Properties of Gradient Copolymers of Styrene and n-Butyl Acrylate,” *Polym. Phys.*, vol. 53, pp. 860–868, 2015.
- [5] D. P. Wilkinson and L. X. Zhang Jiujun, Hui Rob, Fergus Jeffrey, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance*. New York: Taylor & Francis Group, 2010.
- [6] J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, R. R. Engleman, and M. G. Klett, *Fuel Cell Handbook*, 7 th. Virginia, 2004.
- [7] F. Barbir, *PEM Fuel Cell: Theory and Practice*. San Diego: Elsevier Inc., 2005.
- [8] J. M. Andújar and F. Segura, “Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 9, pp. 2309–2322, Dec. 2009.
- [9] F. Barreras and A. Lozano, “Hidrógeno. Pilas de combustible de tipo PEM,” 2012. [Online]. Available: <http://www.energia2012.es/sites/default/files/Hidrógeno. Pilas de combustible de tipo PEM.pdf>. [Accessed: 06-Apr-2016].
- [10] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, “Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9349–9384, Sep. 2010.
- [11] Q. Li, J. O. Jensen, R. F. Savinell, and N. J. Bjerrum, “High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 5, pp. 449–477, May 2009.
- [12] S. Basu, *Fuel Cell Science and Technology*. New York: Springer, 2007.

- [13] S. Mekhilef, R. Saidur, and A. Safari, “Comparative study of different fuel cell technologies,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 981–989, Jan. 2012.
- [14] “Fuel Cell 2000,” *Types of fuel cell*, 2016. [Online]. Available: [http://hfcarchive.org/fuelcells/base.cgim?template=types\\_of\\_fuel\\_cells](http://hfcarchive.org/fuelcells/base.cgim?template=types_of_fuel_cells). [Accessed: 16-May-2016].
- [15] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2003.
- [16] A. Kacprzak, R. Kobyłecki, R. Włodarczyk, and Z. Bis, “Efficiency of non-optimized direct carbon fuel cell with molten alkaline electrolyte fueled by carbonized biomass,” *J. Power Sources*, vol. 321, pp. 233–240, Jul. 2016.
- [17] Z. Jamil, E. Ruiz-Trejo, P. Boldrin, and N. P. Brandon, “Anode fabrication for solid oxide fuel cells: Electroless and electrodeposition of nickel and silver into doped ceria scaffolds,” *Int. J. Hydrogen Energy*, May 2016.
- [18] S. A. A. Naqvi, M. T. Mehran, R.-H. Song, J.-W. Lee, S.-B. Lee, S.-J. Park, D.-R. Shin, and T.-H. Lim, “Performance evaluation of solid oxide carbon fuel cells operating on steam gasified carbon fuels,” *Chem. Eng. J.*, vol. 300, pp. 384–393, Sep. 2016.
- [19] R. K. Mallick, S. B. Thombre, and N. K. Shrivastava, “Vapor feed direct methanol fuel cells (DMFCs): A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 51–74, Apr. 2016.
- [20] P. Yeh, C. H. Chang, N. Shih, and N. Yeh, “Durability and efficiency tests for direct methanol fuel cell’s long-term performance assessment,” *Energy*, vol. 107, pp. 716–724, Jul. 2016.
- [21] E. C. L. F. F. M. Quadros and J. P. I. de Souza, “Desenvolvimento de conjunto membrana-eletrodos para célula a combustível de metanol direto passiva,” *Quim. Nova*, vol. 33, no. 6, pp. 1313–1319, 2010.
- [22] X.-Z. Yuan, C. Song, H. Wang, and J. Zhang, *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*. Londres: Springer, 2010.
- [23] I.-S. Han, S.-K. Park, and C.-B. Chung, “Modeling and operation optimization of a proton exchange membrane fuel cell system for maximum efficiency,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 113, pp. 52–65, Apr. 2016.

- [24] T. Sutharssan, D. Montalvao, Y. K. Chen, W.-C. Wang, C. Pisac, and H. Elemara, “A review on prognostics and health monitoring of proton exchange membrane fuel cell,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 75, pp. 440–450, Aug. 2017.
- [25] J. Park, H. Oh, T. Ha, Y. Il Lee, and K. Min, “A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: Durability and degradation,” *Appl. Energy*, vol. 155, pp. 866–880, Oct. 2015.
- [26] D. M. Fadzillah, M. I. Rosli, M. Z. M. Talib, S. K. Kamarudin, and W. R. W. Daud, “Review on microstructure modelling of a gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 77, pp. 1001–1009, Sep. 2017.
- [27] C. Ruengkit and N. Tantavichet, “Influence of gas diffusion layer on Pt catalyst prepared by electrodeposition for proton exchange membrane fuel cells,” *Thin Solid Films*, vol. 636, pp. 116–126, Aug. 2017.
- [28] S. Shimpalee, V. Lilavivat, H. McCrabb, Y. Khunatorn, H. K. Lee, W. K. Lee, and J. W. Weidner, “Investigation of bipolar plate materials for proton exchange membrane fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 31, pp. 13688–13696, 2016.
- [29] A. Adloo, M. Sadeghi, M. Masoomi, and H. N. Pazhooh, “High performance polymeric bipolar plate based on polypropylene/graphite/graphene/nano-carbon black composites for PEM fuel cells,” *Renew. Energy*, vol. 99, pp. 867–874, Dec. 2016.
- [30] O. A. Alo, I. O. Otunniyi, Hc. Pienaar, and S. E. Iyuke, “Materials for Bipolar Plates in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: Performance Criteria and Current Benchmarks,” *Procedia Manuf.*, vol. 7, pp. 395–401, 2017.
- [31] A. Iwan, M. Malinowski, and G. Pasciak, “Polymer fuel cell components modified by graphene: Electrodes, electrolytes and bipolar plates,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 49, pp. 954–967, Sep. 2015.
- [32] W. Wu and F. Jiang, “Microstructure reconstruction and characterization of PEMFC electrodes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 28, pp. 15894–15906, Sep. 2014.
- [33] Alvarado Flores J and L. Avalos-Rodriguez, “Materiales para catodos y electrolitos utilizados en celdas oxidos de combustible de solido ( SOFC ),” *Rev. Mex. Fis.*, vol. 59, pp. 66–87, 2013.
- [34] S. Litster and G. McLean, “PEM fuel cell electrodes,” *J. Power Sources*, vol. 130, no.

- 1–2, pp. 61–76, 2004.
- [35] R. M. H. Khorasany, Y. Singh, A. Sadeghi Alavijeh, R. K. N. D. Rajapakse, and E. Kjeang, “In-situ simulation of membrane fatigue in polymer electrolyte fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 16, pp. 11838–11844, Apr. 2017.
- [36] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, and J. Zhang, “A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 169, no. 2, pp. 221–238, 2007.
- [37] M. M. Nasef, “Radiation-grafted membranes for polymer electrolyte fuel cells: current trends and future directions,” *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 12278–12329, 2014.
- [38] J. J. S. Garcia, *Hidrogeno y energias renovables: soluciones para un mañana sustentable*. México: Trillas, Editorial, 2014.
- [39] C. M. Branco, S. Sharma, M. M. de Camargo Forte, and R. Steinberger-Wilckens, “New approaches towards novel composite and multilayer membranes for intermediate temperature-polymer electrolyte fuel cells and direct methanol fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 316, pp. 139–159, Jun. 2016.
- [40] F. A. Zakil, S. K. Kamarudin, and S. Basri, “Modified Nafion membranes for direct alcohol fuel cells: An overview,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 65, pp. 841–852, Nov. 2016.
- [41] T. Higashihara, K. Matsumoto, and M. Ueda, “Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells,” *Polymer (Guildf)*, vol. 50, no. 23, pp. 5341–5357, Nov. 2009.
- [42] P. Knauth, H. Hou, E. Bloch, E. Sgreccia, and M. L. Di Vona, “Thermogravimetric analysis of SPEEK membranes: Thermal stability, degree of sulfonation and cross-linking reaction,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 92, no. 2, pp. 361–365, 2011.
- [43] K. Deepa, M. Kesava, K. Dinakaran, and G. Arthanareeswaran, “Preparation and characterization of blend membranes of polysulfone and Poly(acrylic acid-co-2-(2-(piperazin-1-yl)ethylamino)-2-hydroxyethyl methacrylate) for proton exchange membrane fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, Jul. 2017.
- [44] A.-M. M. Baker and J. Mead, “Chapter 1 - Thermoplastics,” in *Modern Plastics Handbook*, Mc Graw Hill, p. 1087.
- [45] S. Mulijani, K. Dahlan, and A. Wulanawati, “Sulfonated Polystyrene Copolymer:

- Synthesis, Characterization and Its Application of Membrane for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC),” *Int. J. Mater. Mech. Manuf.*, vol. 2, no. 1, pp. 36–40, 2014.
- [46] S. Zhong, C. Sun, Y. Luo, W. Liu, and S. Dou, “Polymer electrolyte membranes with high selectivity based on silicon-containing sulfonated polystyrene/acrylate, poly(vinyl alcohol) and poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid),” *J. Power Sources*, vol. 238, pp. 485–491, Sep. 2013.
- [47] M. Han, K. Zhao, Y. Zhang, Z. Chen, and Y. Chu, “Dielectric properties of polystyrene-polypyrrole core-shell conducting spheres suspended in aqueous solution,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 302, no. 1–3, pp. 174–180, Jul. 2007.
- [48] B. K. Nath, A. Khan, and J. Chutia, “Composite plasma polymerized sulfonated polystyrene membrane for PEMFC,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 70, pp. 887–895, Oct. 2015.
- [49] E. F. Abdrashitov, V. C. Bokun, D. A. Kritskaya, E. A. Sanginov, A. N. Ponomarev, and Y. A. Dobrovolsky, “Synthesis and properties of the PVDF-based proton exchange membranes with incorporated cross-linked sulphonated polystyrene for fuel cells,” *Solid State Ionics*, vol. 251, pp. 9–12, Nov. 2013.
- [50] N. Kang, J. Shin, T. S. Hwang, and Y.-S. Lee, “A facile method for the preparation of poly(vinylidene fluoride) membranes filled with cross-linked sulfonated polystyrene,” *React. Funct. Polym.*, vol. 99, pp. 42–48, Feb. 2016.
- [51] L. M. López, “Desarrollo de membranas poliméricas de poli(estireno-co-ácido acrílico) y su modificación con partículas de platino para su aplicación en celdas de combustible,” Centro de Investigación en Química Aplicada CIQA, 2016.
- [52] L. W. Oenning, “Entrecruzamiento, sulfonación y incorporación de nanopartículas metálicas en membranas de poli(estireno-co-ácido acrílico) y su implicación en celdas de combustible,” Centro de Investigación en Química Aplicada, 2012.
- [53] R. Urbano, “Efecto de la radiación gamma en poliestireno - co - ácido acrílico sulfonado para uso en celda de combustible,” 2016.
- [54] H. F. MARK, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 4th ed. John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [55] H. A. Stretz and D. R. Paul, “Properties and morphology of nanocomposites based on

- styrenic polymers. Part I: Styrene-acrylonitrile copolymers,” *Polymer (Guildf)*., vol. 47, no. 24, pp. 8123–8136, Nov. 2006.
- [56] C. Wang, T. Xue, B. Dong, Z. Wang, and H.-L. Li, “Polystyrene–acrylonitrile–CNTs nanocomposites preparations and tribological behavior research,” *Wear*, vol. 265, no. 11–12, pp. 1923–1926, Nov. 2008.
- [57] J. Wu, Z. Lan, D. Wang, S. Hao, J. Lin, Y. Huang, S. Yin, and T. Sato, “Gel polymer electrolyte based on poly(acrylonitrile-co-styrene) and a novel organic iodide salt for quasi-solid state dye-sensitized solar cell,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 20, pp. 4243–4249, May 2006.
- [58] A. L. A. Silva, I. Takase, R. P. Pereira, and A. M. Rocco, “Poly(styrene-co-acrylonitrile) based proton conductive membranes,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, pp. 1462–1474, 2008.
- [59] O. Belaidi, T. Bouchaour, and U. Maschke, “The molecular conformation of butyl acrylate – A vibrational spectroscopy and computational study,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 73, pp. 56–66, Jul. 2014.
- [60] K. A. Moffat, F. M. Pontes, A. J. Paine, B. McAneney, and P. Puri, “Styrene/n-butyl acrylate toner resins with excellent gloss and fix properties,” 5.462.828, 1995.
- [61] J. L. de la Fuente, M. Fernández-García, and E. L. Madruga, “Characterization and thermal properties of poly(n-butyl acrylate-g-styrene) graft copolymers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 80, no. 5, pp. 783–789, 2001.
- [62] G. Odian, *Principles of polymerization*, 4th ed. John Wiley & Sons, Inc, 2004.
- [63] M. U. Velasco, *Los polímeros. Síntesis, caracterización, degradación y reología*, 4 th. México: Instituto Politécnico Nacional, 2007.
- [64] Y. Nakamura and S. Yamago, “Termination mechanism in the radical polymerization of methyl methacrylate and styrene determined by the reaction of structurally well-defined polymer end radicals,” *Macromolecules*, vol. 48, no. 18, pp. 6450–6456, Sep. 2015.
- [65] S. V. C. Jr., *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 2nd ed. São Paulo, 2006.
- [66] D. B. Priddy, “Thermal discoloration chemistry of styrene-co-acrylonitrile,” *Polymer (Guildf)*., vol. 121, pp. 123–154, 1995.

- [67] F. Ziaee and M. Nekoomanesh, "Monomer reactivity ratios of styrene-butyl acrylate copolymers at low and high conversions," *Polymer (Guildf)*., vol. 39, no. 1, pp. 203–207, 1998.
- [68] P. F. Siril, H. E. Cross, and D. R. Brown, "New polystyrene sulfonic acid resin catalysts with enhanced acidic and catalytic properties," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 279, no. 1, pp. 63–68, Jan. 2008.
- [69] M. F. GARCIA, "Copolimerizacion de acrilatos e itaconatos de n-alquilo. Estudios de composición, cinetica y transiciones vitreas," Universidad Complutense de Madrid, 1995.
- [70] J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, *Polymer Handbook*. A Wiley-Interscience, 1999.
- [71] A. Basile, L. Paturzo, A. Iulianelli, I. Gatto, and E. Passalacqua, "Sulfonated PEEK-WC membranes for proton-exchange membrane fuel cell: Effect of the increasing level of sulfonation on electrochemical performances," *J. Memb. Sci.*, vol. 281, no. 1, pp. 377–385, 2006.
- [72] S. Banerjee and K. K. Kar, "Impact of degree of sulfonation on microstructure, thermal, thermomechanical and physicochemical properties of sulfonated poly ether ether ketone," *Polymer (Guildf)*., vol. 109, pp. 176–186, Jan. 2017.
- [73] L. Fukuhara, N. Kado, K. Kosugi, P. Suksawad, Y. Yamamoto, H. Ishii, and S. Kawahara, "Preparation of polymer electrolyte membrane with nanomatrix channel through sulfonation of natural rubber grafted with polystyrene," *Solid State Ionics*, vol. 268, pp. 191–197, Dec. 2014.
- [74] Y. Almog and M. Levy, "Effect of initiator on the molecular weight distribution in dispersion polymerization of styrene," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 18, no. 1, pp. 1–11, 1980.
- [75] Sperling L.H., *Introduction to physical polymer science*, vol. 31, no. 4. 2005.
- [76] N. T. McManus, A. Penlidis, and M. A. Dube, "Copolymerization of alpha-methyl styrene with butyl acrylate in bulk," *Polymer (Guildf)*., vol. 43, no. 5, pp. 1607–1614, 2002.
- [77] H. Sat and Y. Tanaka, "13 C NMR Analysis of polystyrene by means of model compounds," *Makromol. Chem*, vol. 185, pp. 5–9, 1982.

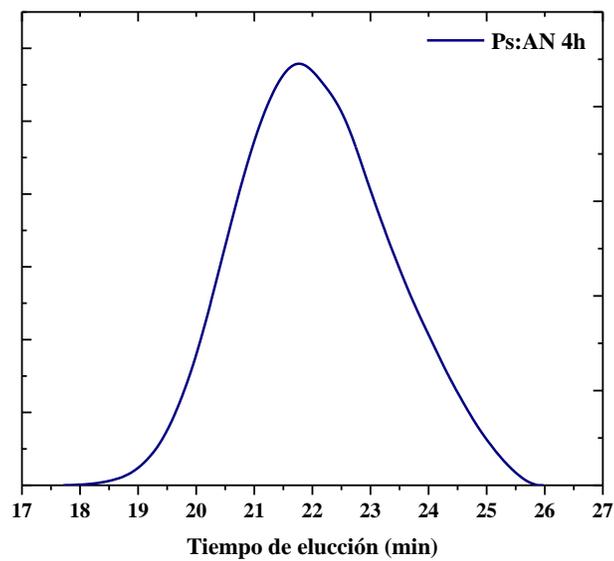
- [78] P. G. Sanghvi, A. C. Patel, K. S. Gopalkrishnan, and S. Devi, "Reactivity ratios and sequence distribution of styrene–acrylonitrile copolymers synthesized in microemulsion medium," *Eur. Polym. J.*, vol. 36, no. 10, pp. 2275–2283, 2000.
- [79] A. E. I. Ahmed, A. I. Hussain, A. M. El-masry, and A. Saleh, "Effect of changing mass ratio of styrene/butyl acrylate on the behavior of nano organo-silica in poly(styrene-co-butyl acrylate) emulsion core-shell," *J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 10, no. 14, pp. 6127–6134, 2015.
- [80] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos*. México: Editorial Diana, 1980.
- [81] N. A. El-Ghamaz, M. A. Diab, M. S. Zoromba, A. Z. El-Sonbati, and O. El-Shahat, "Conducting polymers. VI. Effect of doping with iodine on the dielectrical and electrical conduction properties of polyacrylonitrile," *Solid State Sci.*, vol. 24, pp. 140–146, Oct. 2013.
- [82] V. Chrástová, D. Mikulášova, P. Citovický, and J. Schenk Mayer, "Synthesis and some solution properties of block copolymer styrene — acrylonitrile," vol. 42, no. 2, pp. 235–242, 1988.
- [83] J. Charles E. Carraher, *Polymer chemistry, 7 th.*, vol. 14, no. 7. Taylor & Francis Group, 2008.
- [84] M. Fernández-García, J. L. de la Fuente, M. L. Cerrada, and E. L. Madruga, "Preparation of poly(tert-butyl acrylate-g-styrene) as precursors of amphiphilic graft copolymers. 1. Kinetic study and thermal properties," *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, no. 11, pp. 3173–3179, May 2002.
- [85] T. R. Crompton, *Thermal stability of polymers*. Smithers Rapra, 2012.
- [86] Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, X. Jian, S. D. Mikhailenko, K. Wang, and S. Kaliaguine, "Sulfonation of poly(phthalazinones) with fuming sulfuric acid mixtures for proton exchange membrane materials," *J. Memb. Sci.*, vol. 227, no. 1–2, pp. 39–50, Dec. 2003.
- [87] R. Iwamoto, K. Oguro, M. Sato, and Y. Iseki, "Water in perfluorinated sulfonic acid Nafion membranes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 28, pp. 6973–6979, Jul. 2002.
- [88] M. J. Parnian, S. Rowshanzamir, and F. Gashoul, "Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether

- ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications,” *Energy*, vol. 125, pp. 614–628, 2017.
- [89] T. A. Sherazi, S. Ahmad, M. A. Kashmiri, D. Sik, and M. D. Guiver, “Radiation-induced grafting of styrene onto ultra-high molecular weight polyethylene powder for polymer electrolyte fuel cell application. II: Sulfonation and characterization,” *J. Memb. Sci.*, vol. 333, pp. 59–67, 2009.
- [90] T. A. Sherazi, S. Ahmad, M. A. Kashmiri, D. S. Kim, and M. D. Guiver, “Radiation-induced grafting of styrene onto ultra-high molecular weight polyethylene powder for polymer electrolyte fuel cell application,” *J. Memb. Sci.*, vol. 333, no. 1–2, pp. 59–67, May 2009.
- [91] L. Unnikrishnan, S. K. Nayak, and S. Mohanty, “Polyethersulfone membranes : the effect of sulfonation on the properties,” *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 49:14, pp. 1419–1427, 2010.
- [92] L. Unnikrishnan, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “Proton exchange membranes from sulfonated poly (ether ether ketone) reinforced with silica nanoparticles,” *High Perform. Polym.*, vol. 25, no. 7, pp. 854–867, 2013.
- [93] M. J. Parnian, S. Rowshanzamir, and F. Gashoul, “Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications,” *Energy*, vol. 125, pp. 614–628, 2017.
- [94] C. Wästlund and F. H. J. Maurer, “Free-volume properties of styrene-maleic anhydride and styrene-acrylonitrile copolymers,” *Polymer (Guildf)*., vol. 39, no. 13, pp. 2897–2902, Jun. 1998.
- [95] E. Moukheiber, G. De Moor, L. Flandin, and C. Bas, “Investigation of ionomer structure through its dependence on ion exchange capacity (IEC),” *J. Memb. Sci.*, vol. 389, pp. 294–304, 2012.
- [96] H.-Y. Jung and J. W. Kim, “Role of the glass transition temperature of Nafion 117 membrane in the preparation of the membrane electrode assembly in a direct methanol fuel cell (DMFC),” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 17, pp. 12580–12585, Sep. 2012.
- [97] N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, and N. P. Gnusin,

“Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 139, no. 1–2, p. 3–28, 2008.

## ANEXO

### ANEXO I



**Figura 1. . Distribución de peso molecular para el copolímero de St:AN 70:30 con 4 horas de reacción.**

## **ANEXO II**

### **Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)**

Las técnicas electroquímicas para caracterización de celdas de combustible y sus componentes involucran la aplicación de una corriente o potencial y la evaluación de su respuesta. Si bien la mayoría de las técnicas se caracterizan por su respuesta de voltaje-corriente en estado estacionario, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) permite obtener información adicional mediante otras técnicas. La técnica EIS es ampliamente usada para evaluar las propiedades de transporte en sistema (ej. celdas de combustible) sin alterar su comportamiento significativamente. Los barridos de frecuencia de amplio rango, desde altas a bajas frecuencias, permiten que las etapas de reacción con distintas constantes de tiempo tales como transporte de carga, transporte de masa, conductividad iónica y reacciones químicas puedan ser separadas.

La EIS involucra la aplicación de una perturbación de voltaje o corriente sinusoidal muy cercano al estado estacionario, midiendo la corriente o voltaje resultando a lo largo del ángulo de fase. Usando los datos generados de la impedancia real e imaginaria son calculados y graficados para cada perturbación de frecuencia, generando un espectro de impedancia conocido como Diagrama o Grafico de Nyquist.

#### **II.1 Fundamentos de técnica EIS**

En EIS, el sistema bajo investigación (típicamente en estado de equilibrio) es excitado por una señal sinusoidal de potencial o de corriente de pequeña amplitud en un amplio rango de frecuencias y la respuesta de corriente o voltaje es medida. La amplitud de la señal de excitación empleada es suficientemente pequeña para mantener el sistema en cuasi-equilibrio [1].

Para mediciones de impedancia típica, se usa una señal de excitación pequeña ( $<20-30$  mV), por lo que la celda se considera como un sistema pseudo-lineal. Bajo esta condición, un potencial sinusoidal introducido al sistema produce una corriente sinusoidal de salida a la misma frecuencia. En un sistema no-lineal la corriente de salida incrementa exponencialmente con el potencial (o voltaje) aplicado.

Cuando se hace un acercamiento a una pequeña parte de la curva I-V, el comportamiento

puede ser pseudo-lineal. Si se utiliza una señal de excitación con mayor amplitud, el sistema es desviado de la linealidad, y la corriente de salida en respuesta al potencial sinusoidal de entrega contiene los armónicos de la frecuencia de salida. En ocasiones, la respuesta harmónica es analizada para estimar la no-linealidad del sistema, por la aplicación de un potencial de excitación con una mayor amplitud. La excitación del sistema causada por la fluctuación del potencial dependiente del tiempo tiene la forma de

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t)$$

Donde  $E(t)$  es el potencial aplicado a un tiempo  $t$ ,  $E_0$  es el potencial de amplitud y  $\omega$  la frecuencia angular, la cual se define como el número de vibraciones por unidad de tiempo (frecuencia, Hz) multiplicada por  $2\pi$  y expresada en  $\text{rad s}^{-1}$ . En un sistema lineal, la señal de corriente de salida  $I(t)$  tiene amplitud  $I_0$  y es desplazada en fase por  $\varphi$ .

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \varphi)$$

Entonces la impedancia del sistema  $Z(t)$  es calculada a partir de la Ley de Ohm:

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \cos(\omega t) / (\omega t - \varphi)$$

Cuando se grafica la fluctuación de potencial aplicado  $E(t)$  sobre el eje de las abscisas y la corriente de salida resultante  $I(t)$  sobre el eje de las ordenadas, se obtiene una forma oval conocido como “figura de Lissajous” que es mostrada en una pantalla de osciloscopio. Mediante la ecuación de Euler definida como  $\exp(j\varphi) = \cos\varphi + j\sin\varphi$ , el sistema de impedancia es expresado como una función compleja e información muy útil puede ser visualizada de una manera simple. La excitación del potencial de entrada y la corriente resultante de salida son descrita como

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t)$$

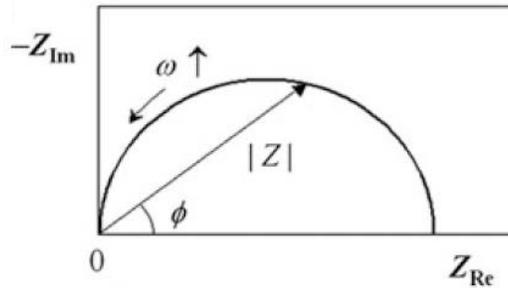
$$I(t) = I_0 \exp[j(\omega t - \varphi)]$$

Basado en la Ley de Ohm, se obtiene la expresión de la impedancia de un número complejo.

$$Z(\omega) = Z_0(j \varphi) = Z_0(\cos \varphi + j \sin \varphi)$$

Cuando se grafica la parte real de la impedancia en el eje de las abscisas y la parte imaginaria en el eje de las ordenadas obtenemos el “gráfico de Nyquist”. En la figura 1, se presenta la expresión del plano complejo

En el gráfico de Nyquist, un vector de longitud  $|Z|$  es la impedancia (o resistencia) y el ángulo entre este vector y el eje real es el cambio de fase  $\varphi$  [1].

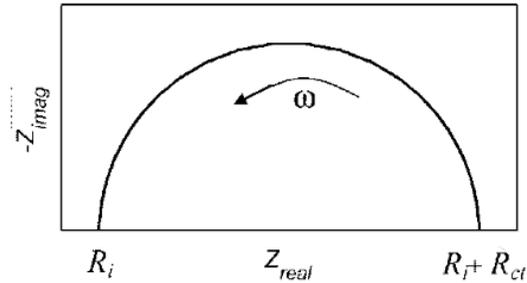


**Figura 1. Gráfico de Nyquist, representando el valor absoluto del vector de impedancia ( $|Z|$ ), ángulo de fase ( $\phi$ ) y frecuencia angular  $\omega$  dependientes de la impedancia [1].**

## II.2 Interpretación de diagramas de Nyquist

En PEMFC la respuesta de impedancia es el resultado de varios procesos de transporte que ocurren simultáneamente en la celda. Generalmente la región a altas frecuencia ( $>100$  Hz) de un espectro de impedancia, refleja el transporte de carga en la capa de difusión de gas (GDL), mientras que a bajas frecuencias ( $<0.01$  Hz), representa el transporte de masa en la GDL (catalizadores y membranas). La importancia de los procesos de transporte depende del valor de sobrepotencial bajo el cual el experimento de EIS es conducido manteniendo el sistema en estado estacionario. A bajos sobrepotenciales la resistencia al transporte de masa no es significativa y el transporte de carga en la capa catalítica es el principal contribuyente. A moderados sobrepotenciales la conducción protónica, transporte de agua y difusión de  $H_2$  son importantes en la GDL, y la conducción protónica y transporte de agua son importantes en la membrana [2].

Los diagramas de impedancia de Nyquist pueden ser obtenidos en media celda electroquímica, lo cual permite evaluar la respuesta de los electrodos o membrana de forma independiente. En la figura 2 se muestra un semi-círculo obtenido como respuesta para una membrana, el intercepto a altas frecuencias igual representa la resistencia del electrolito ( $R_i$ ), mientras que a bajas frecuencias el intercepto es igual a la suma de la resistencia del electrolito ( $R_i$ ) más la resistencia iónica de la membrana ( $R_{ct}$ ) [2].



**Figura 2. Representación de Diagrama de Nyquist obtenida en media celda para una membrana [2].**

En una membrana sulfonada esta resistencia indica la movilidad de H<sup>+</sup> en los grupos del ácido sulfónico contenidos en cadena del polímero. Una vez separada la contribución del electrolito y la membrana, el valor de resistencia obtenido es utilizado para calcular la conductividad protónica de la membrana  $\sigma$ , expresada en (S.cm<sup>-1</sup>), la cual puede ser obtenida a partir de la siguiente ecuación

$$\sigma = \frac{d}{R \cdot A}$$

donde d es el espesor de la membrana (cm), R la resistencia de la membrana ( $\Omega$ ) y A el área de la sección transversal de la celda utilizada para el ensayo (cm<sup>2</sup>) [3].

[1] S. I. Pyun et al., *Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium*, Monographs in Electrochemistry, DOI 10.1007/978-3-642-29464-8\_2, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012.

[2] P. M. Gomadam, J. W. Weidner. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Energy Res.* 2005; 29:1133–1151. DOI: 10.1002/er.1144

[3] L. Fukuhara, N. Kado, K. Kosugi, P. Suksawad, Y. Yamamoto, H. Ishii, and S. Kawahara. Preparation of polymer electrolyte membrane with nanomatrix channel through sulfonation of natural rubber grafted with polystyrene. *Solid State Ionics*, vol. 268, pp. 191–197, Dec. 2014.