



GOBIERNO DE  
MÉXICO



CONACYT  
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



CIOA  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN  
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 18 de noviembre de 2022

Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de Tesis preparado por LUANA FRANCISCO VIEIRA titulado **Sulfonación y Entrecruzamiento de Copolímeros Estireno – Acrilato de Butilo para su Aplicación como Membranas Electrolíticas** el cual fue presentado el día 14 de noviembre de 2022, 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

*Gris Castruita*

Dra. Griselda Castruita de León  
Presidente

*Ivana Moggio*

Dra. Ivana Moggio  
Secretario

*Ramón Enrique Díaz de León Gómez*

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez  
1er. Vocal

*María Esther Sánchez Castro*

Dra. María Esther Sánchez Castro  
2do. Vocal

*María Esther Martínez Pardo*

Dra. María Esther Martínez Pardo  
3er. Vocal

Vo. Bo. ASESORES

*Diana Morales Acosta*

Dra. Diana Morales Acosta

*Roberto Benavides Cantú*

Dr. Roberto Benavides Cantú



## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: DOCTORADO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: LUANA FRANCISCO VIEIRA FIRMA 

TITULO: “Sulfonación y Entrecruzamiento de Copolímeros Estireno – Acrilato de Butilo para su Aplicación como Membranas Electrolíticas”

ASESORES: Dra. Diana Morales Acosta

FIRMA 

Dr. Roberto Benavides Cantú

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 14 de Noviembre de 2022

Sello de la Institución



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



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

***TESIS***

**SULFONACIÓN Y ENTRECruzAMIENTO DE COPOLIMEROS ESTIRENO –  
ACRILATO DE BUTILO PARA SU APLICACIÓN COMO MEMBRANAS  
ELECTROLÍTICAS**

**Presentado por:**

**LUANA FRANCISCO VIEIRA**

**Para obtener el grado de:**

**Doctor en Tecnología de Polímeros**

**Asesorada por:**

**DRA. DIANA MORALES ACOSTA**

**DR. ROBERTO BENAVIDES CANTÚ**

**SALTILLO, COAHUILA**

**NOVIEMBRE 2022**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA  
Programa de Doctorado en Tecnología de Polímeros

*TESIS*

Sulfonación y Entrecruzamiento de Copolímeros Estireno – Acrilato  
de Butilo para su Aplicación como Membranas Electrolíticas

*Presentada por:*

LUANA FRANCISCO VIEIRA

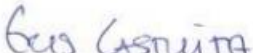
*Para obtener el grado de:*

Doctor en Tecnología de Polímeros


*Asesorada por:*

Dra. Diana Morales Acosta  
Dr. Roberto Benavides Cantú

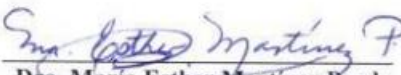
SINODALES

  
Dra. Griselda Castruita de León  
Presidente

  
Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez  
Secretario

  
Dra. Ivana Moggio  
1er. Vocal

  
Dra. María Esther Sánchez Castro  
2do. Vocal

  
Dra. María Esther Martínez Pardo  
3er. Vocal

Saltillo, Coahuila, México.

Noviembre, 2022

## 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 14 de noviembre de 2022

  
LUANA FRANCISCO VIEIRA

Nombre y Firma

## **DEDICATORIA**

Primeramente, a Dios por darme fuerza y perseverancia en todos esos años de trabajo. En especial a mis papás que aun con la distancia siempre me han apoyado para seguir adelante con mis sueños. A mi esposo por todo soporte en cada etapa de esta tesis. Al regalo más bonito de mi vida, mi hija Olivia que sin duda alguna fue mi mayor motivación para finalizarlo. 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 FC3004.

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

A mis asesores, Dr. Roberto Benavides Cantú y la Dra. Diana Morales Acosta por toda la paciencia, confianza y amistad brindado en todos esos años para realización de este trabajo. Al Dr. Luciano da Silva por ser parte importante en mi formación desde la licenciatura y ahora en esta tesis doctoral.

A mis sinodales, Dra. Griselda Gastruita de León, Dra. Ivana Moggio y Dr. Ramón Enrique Díaz de León, Dra. María Esther Sánchez Castro y Dra. María Esther Martínez Pardo por sus evaluaciones y aportes para el mejoramiento de este trabajo. Agradezco, particularmente, a la Dra. María Esther Martínez Pardo por apoyarnos con la etapa de irradiación de las membranas.

A mis amigos, en especial Paulina, Nora y Adriana por su amistad, intercambio de ideas y apoyo en varias etapas de mi vida en México. Gina y Dennise por siempre estar a mi lado. Mis compañeros de laboratorio por los buenos y malos momentos compartidos durante los días de trabajo.

Al personal técnico del laboratorio de química ubicado en la Planta Piloto I, agradezco por el apoyo y disponibilidad de materiales y afines. Al Dr. José Román Torres y Lic. Maricela García Zamora por el soporte en la realización de los análisis de NMR  $^1\text{H}$ . M.C. María Teresa Rodríguez por el apoyo con la realización del análisis de GPC. L.I.Q. Jesús Alfonso Mercado Silva y M.C. Myrna Salinas Hernández por el apoyo con la realización de los análisis de TGA y DSC. M.C. Anabel Ochoa Córdoba por su gran ayuda en analizar las membranas en el TMA. A Jesús Ángel Cepeda Garza por la realización del análisis de SEM. Al Dr. Edgar Cuara Diaz por apoyarme con el análisis e interpretación de los resultados de EIS.

Finalmente, agradezco a la M.C. Aída Esmeralda García Valdez y Nancy Guadalupe Espinosa Pinales por el apoyo en la coordinación de posgrado.

## RESUMEN

La membrana polimérica de intercambio protónico (PEM) es el componente principal de las celdas de combustible y sus funciones principales son permitir el transporte de los protones y prevenir el paso de los electrones, actuando como un separador entre los electrodos. En este trabajo, se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de copolímeros de estireno – acrilato de butilo (StBuA) obtenidos a partir de la polimerización en masa vía radicales libres, con distintas relaciones molares entre comonómeros: 90:10, 80:20 y 70:30, siendo la de mayor concentración el comonómero de St. Los materiales obtenidos fueron modificados mediante sulfonación empleando dos agentes sulfonantes distintos: ácido sulfúrico (**S**) y sulfato de acetilo (**AcS**), a diferentes tiempos de reacción entre 2-5 h. La concentración del sulfonante varió entre 50, 100 y 150% mol, en relación con la cantidad molar de St. A partir de los copolímeros se obtuvieron membranas mediante el método *doctor blading* con espesores entre 150 a 200  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, se realizó la modificación de las membranas mediante radiación- $\gamma$  a 50 kGy. Los copolímeros se caracterizaron mediante análisis de FTIR, RMN  $^1\text{H}$ , GPC, TGA y DSC, mientras que las propiedades mecánicas y morfología de las membranas se evaluaron por TMA y SEM. Las propiedades como membranas fueron evaluadas en términos de capacidad de intercambio iónico (IEC), retención de agua (WU) y conductividad protónica. La polimerización y sulfonación de los copolímeros fue confirmada a través de la presencia de los grupos funcionales de las unidades repetitivas de ambos comonómeros, además del ensanchamiento de las bandas de absorción características de los grupos sulfónicos en los espectros de FTIR. Adicionalmente, se confirmó la composición real de los copolímeros a partir de RMN  $^1\text{H}$ , obteniendo los valores de 89:11, 80:20 y 71:29 de St y BuA, respectivamente. Las membranas sulfonadas mostraron excelente estabilidad térmica hasta 150  $^{\circ}\text{C}$  y  $T_g$  que varió entre 72 a 128  $^{\circ}\text{C}$ . Las propiedades de IEC fueron similares y hasta superiores a la membrana comercial de Nafion<sup>®</sup>, con valores de IEC de 1.98 a 1.83  $\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$  para el copolímero StBuA 8020 con 100% de sulfonación a un tiempo de 5h, con **S** y **AcS**, que corresponden a grados de sulfonación (DS) de 56 y 50%, respectivamente. Para esta misma composición, la absorción de agua (WU) mostró una variación de 79 a 68% para las sulfonadas con **S**. La conductividad protónica ( $\sigma$ ) de las membranas mostraron valores competitivos con la membrana de Nafion<sup>®</sup>, presentando una diferencia de solo dos órdenes de magnitud, por ejemplo,  $\sigma$  de  $6.18 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para 9010 – 50%**AcS** y  $5.73 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  7030 – 100%**S**, ambos con 2h de sulfonación. El efecto de la sulfonación en las propiedades mecánicas, evaluado mediante TMA, genera membranas más flexibles al parecer por el efecto plastificante de los grupos sulfónicos en la estructura del copolímero. Los estudios mediante SEM mostraron una morfología densa, sin huecos y con pliegues para la membrana sin sulfonar, pero en las sulfonadas,



con ambos agentes sulfonantes, se observaron puntos blancos acumulados y dispersos en la superficie de la membrana, los cuales fueron asignados al entrecruzamiento tipo sulfona resultado de las reacciones secundarias ocurridas durante la sulfonación. Las membranas irradiadas mostraron una considerable reducción en los valores de intercambio iónico, con valores de IEC entre 0.42 a 0.07 meq·g<sup>-1</sup>, correspondientes a las membranas StBuA 7030 y StBuA 8020, ambas con 100% de sulfonación y **AcS** como sulfonante, a un tiempo de 5h. Fue evidente el efecto del agente sulfonante en la WU de esas membranas, donde para las sulfonadas con **S** este parámetro varió entre 28 a 86% mientras con **AcS** presentó valores muy por debajo de lo esperado. Por otro lado, las propiedades electroquímicas de las membranas irradiadas mostraron similitudes comparadas con las no irradiadas, como se observa en la membrana StBuA 8020-100%**S-5h** no irradiada con  $\sigma$  de  $3.76 \times 10^{-4}$  y  $3.25 \times 10^{-4}$  S·cm<sup>-1</sup> después de irradiada. Con **AcS** se observó una ligera reducción en los valores de  $\sigma$ , obteniéndose  $1.62 \times 10^{-4}$  a  $3.61 \times 10^{-4}$  S·cm<sup>-1</sup> antes y después de la irradiación, para la membrana StBuA 8020-100%**AcS**. Finalmente, las propiedades mecánicas se vieron afectadas por la irradiación, resultando en membranas más frágiles resultado de la escisión de las cadenas que ocurre durante el procedimiento, destacándose la composición de StBuA 8020 sulfonada con **AcS** con un incremento de 405 a 1159 MPa a un tiempo de 2h y de 1024 a 1379 MPa a 5h de sulfonación. Las membranas obtenidas mostraron características promisoras para la aplicación en sistemas electrolíticos. La composición del copolímero es importante para las reacciones de sulfonación, ya que a mayor contenido de St en el polímero, se obtienen materiales con alto nivel de sulfonación, las cuales resultan entrecruzadas en algunos casos. Ambos agentes sulfonantes efectivamente sulfonaron los copolímeros, aunque los sulfonados con ácido sulfúrico (**S**) resultaron en membranas con altos valores de IEC además conductividades muy cercanas a la membrana comercial. Para todos los copolímeros con niveles de sulfonación moderado, 50 y 100% y todos los tiempos, fue posible la formación de membranas con espesores que variaron de 100-200  $\mu$ m, sin afectar negativamente su integridad mecánica. También mostraron propiedades térmicas estables hasta 150 °C, útiles para los dispositivos electroquímicos que operan a temperaturas entre 25 a 120 °C. Finalmente, es factible preparar copolímeros de StBuA, viables económicamente y de metodología fácil para obtener materiales capaces de formar membranas delgadas y de características similares a la comercial (Nafion<sup>®</sup>) utilizada actualmente.

## INDICE

RESUMEN.....	i
INTRODUCCIÓN .....	15
1. ANTECEDENTES GENERALES .....	17
1.1. POLIMERIZACIÓN DEL ESTIRENO – ACRILATO DE BUTILO.....	19
1.1.1. COPOLIMERIZACIÓN.....	19
1.1.1.1 Estireno (St).....	19
1.1.1.2 Acrilato de butilo.....	22
1.1.1.3 Copolímero estireno – acrilato de butilo .....	23
1.2. SULFONACIÓN DE COPOLÍMEROS .....	26
1.2.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE .....	26
1.2.1.1. Celda de Combustible de Membrana Polimérica de Intercambio Protónico (PEMFC) 29	
1.2.2. MEMBRANAS.....	32
1.2.2.1. Membranas electrolíticas .....	33
1.2.2.2. Nafion.....	35
1.2.2.3. Membranas de polímeros alternativos.....	36
1.2.3. SULFONACIÓN .....	39
1.2.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	44
1.3. IRRADIACIÓN- $\gamma$ DE LAS MEMBRANAS DE COPOLÍMEROS StBuA .....	47
1.3.1. ENTRECruzamiento DE POLÍMEROS.....	48
1.3.2. IRRADIACION DE LAS MEMBRANAS .....	49
2. HIPÓTESIS .....	52
3. OBJETIVO GENERAL.....	53
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	53
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	54

4.1. MATERIALES .....	54
4.2. PURIFICACIÓN DE LOS COMONÓMEROS.....	54
4.3. SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS DE ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO....	54
4.4. SULFONACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE STBUA .....	55
4.5. PRUEBA DE SOLUBILIDAD .....	57
4.6. PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS .....	57
4.7. IRRADIACIÓN DE MEMBRANAS .....	58
4.8. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA.....	59
4.8.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	59
4.8.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN – NMR <sup>1</sup> H .....	59
4.8.3 CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC).....	59
4.8.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	59
4.8.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) .....	60
4.8.6 ANÁLISIS TERMOMECAÁNICO (TMA) .....	60
4.8.7 RETENCIÓN DE AGUA DE LAS MEMBRANAS (WU) .....	60
4.8.8 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO (IEC) .....	60
4.8.9 DETERMINACIÓN DEL GRADO DE SULFONACIÓN (DS) .....	61
4.8.10 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	61
4.8.11 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) .....	62
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	62
5.1. CARACTERIZACION DE LOS COPOLÍMEROS DE StBuA .....	63
5.1.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	63
5.1.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR <sup>1</sup> H).....	64
5.1.3. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC).....	65
5.1.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) .....	67

5.1.5.	CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) .....	68
5.1.6.	ANÁLISIS TERMOMECÁNICO (TMA) .....	69
5.2.	SULFONACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS StBuA.....	70
5.2.1.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	70
5.2.1.1.	Efecto del tiempo de reacción de sulfonación en los copolímeros StBuA.	70
5.2.1.2.	Efecto de la concentración de sulfonante en los copolímeros StBuA .....	72
5.2.1.3.	Efecto de la composición de los copolímeros StBuA en la sulfonación ....	74
5.2.2	PRUEBAS DE SOLUBILIDAD DE LOS COPOLÍMEROS StBuA SULFONADOS .....	75
5.2.3.	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN – RMN <sup>1</sup> H .....	78
5.2.4.	CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC).....	79
5.2.5.	PROPIEDADES TÉRMICAS .....	81
5.2.5.1.	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	82
5.2.5.2.	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	84
5.2.6.	CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO (IEC), GRADO DE SULFONACIÓN (DS) Y RETENCIÓN DE AGUA (WU).....	86
5.2.7.	ANÁLISIS TERMOMECÁNICO (TMA) .....	91
5.2.8.	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	94
5.2.9.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) .....	97
5.3.	IRRADIACIÓN $\gamma$ DE LAS MEMBRANAS DE StBuA.....	100
5.3.1	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 100	
5.3.2.	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN – RMN <sup>1</sup> H .....	103
5.3.3.	CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC).....	104
5.3.4.	PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEMBRANAS IRRADIADAS .....	107
5.3.5.	CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO (IEC), GRADO DE SULFONACIÓN (DS) Y RETENCIÓN DE AGUA (WU).....	114

5.3.6. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	117
5.3.7. ANÁLISIS TERMOMECAÍNICO (TMA) .....	121
5.3.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) .....	124
6. CONCLUSIONES .....	129
7. CONSIDERACIONES FINALES .....	132
8. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	132
9. PRODUCTOS GENERADOS .....	132
REFERENCIAS.....	134

## TABLA DE FIGURAS

Figura 1. Valores de costos de los vehículos en el año de 2020 (Adaptado) <sup>15</sup> .....	18
Figura 2. Estructura química del monómero de estireno St. ....	20
Figura 3. Estructura del éster acrílico.....	22
Figura 4. Estructura molecular del estireno-co-acrilato de butilo. ....	24
Figura 5. Desarrollo cronológico de la celda de combustible (Adaptada <sup>49</sup> ).....	27
Figura 6. Tipos de celdas de combustible, reacciones electroquímicas y rango de temperatura de operación. ....	28
Figura 7. Diseño esquemático de la PEMFC (Adaptado <sup>57</sup> ).....	30
Figura 8. Componentes de una celda de combustible (PEMFC).....	31
Figura 9. Estructura molecular del Nafion®. ....	35
Figura 10. Estructuras de varios tipos de polímeros sulfonados alternativos para aplicación como PEM.....	37
Figura 11 Sustitución electrofílica del benceno. ....	40
Figura 12 Mecanismos de transporte protónico en membranas <sup>100</sup> . ....	41
Figura 13. Gráfico de Nyquist, representando el valor absoluto del vector de impedancia ( $ Z $ ), ángulo de fase ( $\phi$ ) y frecuencia angular $\omega$ dependientes de la impedancia <sup>112</sup> .....	46
Figura 14. Representación de Diagrama de Nyquist obtenida en media celda para una membrana <sup>113</sup> .....	47
Figura 15. Interacción de la radiación $\gamma$ con la materia.....	50
Figura 16. Esquema de la reacción de polimerización de los monómeros de St y BuA, juntamente con su metodología experimental.....	55
Figura 17. Esquema de reacción de sulfonación del copolímero de StBuA y la metodología experimental aplicada. (Sistema de reacción: reactor enchaquetado, condensador de reflujo, agitador mecánico y atmosfera de N <sub>2</sub> ). ....	57
Figura 18. Esquema del irradiador industrial JS-6500 <sup>96</sup> . ....	58
Figura 19. FTIR de los copolímeros StBuA: 9010, 8020 y 7030.....	63
Figura 20. NMR H <sup>1</sup> para los copolímeros StBuA: 9010, 8020 y 7030. Los espectros de NMR <sup>1</sup> H se obtuvieron en un equipo Bruker, operando a frecuencias de 400 MHz. Las condiciones del análisis fueron: temperatura de prueba a 25 °C, pico central de CDCl <sub>3</sub> asignado a $\approx 7.26$ ppm ( <sup>1</sup> H) con respecto al TMS.....	64
Figura 21. Distribución del peso molecular de los copolímeros StBuA .....	66
Figura 22. Termogramas de TGA de los copolímeros StBuA y PS.....	67
Figura 23 Termogramas de DSC para los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030.....	68

Figura 24. Módulo complejo ( $E^*$ ) de los copolímeros de StBuA.....	69
Figura 25 Espectros de FTIR del copolímero StBuA 8020 sulfonado con 100% de (a) - (a.1) S y (b) – (b.1) AcS a distintos tiempos de reacción. ....	71
Figura 26. Espectros de FTIR de los copolímeros StBuA 8020 sulfonados con 50, 100 y 150% de S y AcS a un tiempo de 5h de reacción de sulfonación. Región espectral: (a) 3800-550 $\text{cm}^{-1}$ (b) 2000 – 600 $\text{cm}^{-1}$ .....	73
Figura 27. Espectros de FTIR de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030, sulfonados a un 150%: (a) S y (b) AcS a un tiempo de 2h. ....	74
Figura 28. FTIR de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030, sulfonados a un 150%: (a) S y (b) AcS a un tiempo de 5h. ....	75
Figura 29. Membranas de los copolímeros StBuA sin sulfonar (a) y StBuA 7030 – 100%S-2h (b) obtenidas en el aplicador de película automático.....	77
Figura 30. Espectros de RMN $^1\text{H}$ del copolímero StBuA 8020 puro y sulfonados con S y AcS a un tiempo de 5h.....	78
Figura 31. Acercamiento de los espectros de NMR $^1\text{H}$ (a) región afectada con la sulfonación (b) región del anillo aromático. Los espectros de NMR $^1\text{H}$ se obtuvieron en un equipo Bruker, operando a frecuencias de 400 MHz. Las condiciones del análisis fueron: temperatura de prueba a 25 °C, pico central de $\text{CDCl}_3$ asignado a $\approx 7.26$ ppm ( $^1\text{H}$ ) con respecto al TMS. ....	79
Figura 32. Termogramas de TGA de los copolímeros StBuA 8020 – 100% de sulfonación, con dos agentes sulfonantes; (a) S y (b) AcS y todos los tiempos de reacción (2 a 5 h).....	82
Figura 33. Termogramas de TGA del copolímero 8020 con 50, 100 y 150% de concentración de ácido sulfúrico – S (a) y sulfato de acetilo – AcS (b), a un tiempo de 5h de sulfonación.....	83
Figura 34. Termogramas de DSC para los copolímeros StBuA sulfonados con S y AcS ( $\text{DS}_{\text{Teórico}}$ de 100%), a (a) 2h y (b) 5h. ....	85
Figura 35. Termogramas de DSC para los copolímeros StBuA sulfonados con S y AcS ( $\text{DS}_{\text{Teórico}}$ de 150%), a (a) 2h y (b) 5h. ....	85
Figura 36. Esquema de los fenómenos que pueden ocurrir en la molécula del copolímero. ....	86
Figura 37. IEC del copolímero StBuA 8020 sulfonado con 50, 100 y 150% de agente sulfonante (a) S y (b) AcS, a distintos tiempos de sulfonación.....	87
Figura 38. IEC y DS de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030, con 100% de ambos agentes sulfonantes, con dos tiempos de reacción: (a) 2h y (b) 5h. ....	88
Figura 39. WU de las membranas de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030, con 100% de sulfonación con S y AcS, a los distintos tiempos de reacción (2 – 5h).....	90
Figura 40. Membrana del copolímero StBuA 9010 después de la evaporación del solvente. ....	93

Figura 41 Módulo complejo de las membranas del copolímero StBuA 9010, con S y AcS a los tiempos de 2 y 5h de reacción. ....	94
Figura 42. Micrografías de la membrana del copolímero StBuA 9010 puro 450x (a) y 5000x (b). 97	
Figura 43 Micrografías de la membrana del copolímero StBuA 9010 sulfonada con S a un tiempo de reacción de 5h. 450x (a), 2000x (b), 5000x (c), 5000x (d), 15000x (e) y 15000x (f). ....	98
Figura 44 Micrografías de SEM de la membrana del copolímero StBuA 9010 sulfonada con AcS a un tiempo de reacción de 5h. 450x (a), 2000x (b), 5000x (c), 5000x (d), 15000x (e) y 15000x (f). 99	
Figura 45. Espectros de FTIR de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030 con y sin irradiación. ....	100
Figura 46. Espectros de FTIR de las membranas sin y con tratamiento de irradiación $\gamma$ , con las tres composiciones de StBuA (9010, 8020 y 7030), sulfonadas con (a) S y (b) AcS a un tiempo de reacción de sulfonación de 2h.....	101
Figura 47. Espectros de FTIR de las membranas sin y con tratamiento de irradiación $\gamma$ , con las tres composiciones de StBuA (9010, 8020 y 7030), sulfonadas con (a) S y (b) AcS a un tiempo de reacción de sulfonación de 5h.....	102
Figura 48. NMR $^1\text{H}$ del copolímero StBuA 8020 puro y sulfonados a un tiempo de 5h, con y sin irradiación y con ambos agentes sulfonantes:(a) S y (b) AcS. Los espectros de NMR $^1\text{H}$ se obtuvieron en un equipo Bruker, operando a frecuencias de 400 MHz. Las condiciones del análisis fueron: temperatura de prueba a 25 °C, pico central de $\text{CDCl}_3$ asignado a $\approx 7.26$ ppm ( $^1\text{H}$ ) con respecto al TMS.....	103
Figura 49. Distribución del peso molecular de las membranas del copolímero StBuA 8020, con ambos agentes sulfonantes (S y AcS) a un tiempo de reacción: (a) 2h y (b) 5h. ....	106
Figura 50. Termogramas de TGA y DTG de las membranas de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030, con y sin irradiación. ....	107
Figura 51. Termogramas de TGA de las membranas del copolímero StBuA 9010 con $\text{DS}_{\text{Teórico}}$ de 50% para ambos agentes sulfonantes (S y AcS) a un tiempo de reacción de sulfonación de: (a) 2h y (b) 5h. ....	108
Figura 52. Termogramas de TGA de las membranas del copolímero StBuA 8020 con $\text{DS}_{\text{Teórico}}$ de 100% para ambos agentes sulfonantes (S y AcS) a un tiempo de reacción de sulfonación de: (a) 2h y (b) 5h. ....	109
Figura 53. Termogramas de DSC de las membranas de StBuA 9010, 8020 y 7030 puros e irradiados. ....	111
Figura 54. Termogramas de DSC de membranas StBuA 9010, 8020 y 7030 sulfonados a un tiempo de 2h de reacción con: (a) S y (b) AcS, antes y después de irradiar. ....	112



Figura 55. Termogramas de DSC de membranas StBuA 9010, 8020 y 7030 sulfonados a un tiempo de 5h de reacción con: (a) S y (b) AcS, antes y después de irradiar. ....	113
Figura 56. Valores obtenidos de IEC de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030 sulfonados irradiados al tiempo de 2 y 5h de reacción, con ambos agentes sulfonantes.....	115
Figura 57. Valores obtenidos de WU de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030 sulfonados e irradiados a 2 y 5h de reacción, con ambos agentes sulfonantes.....	116
Figura 58. Curva de Nyquist de las membranas de los copolímeros StBuA (a) 9010-50% (b) 8020-100% con ambos agentes sulfonantes (S y AcS) a un tiempo de 5h de reacción.....	118
Figura 59. Comparativo de la $\sigma$ entre las membranas con y sin irradiación $\gamma$ de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030, con ambos agentes sulfonantes (a) S y (b) AcS en dos tiempos de reacción (2 y 5h). ....	120
Figura 60. $E^*$ de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030 puros e irradiados. ....	122
Figura 61. $E^*$ de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030 sulfonados con y sin irradiar, con los dos tiempos de reacción de sulfonación (2 y 5h), con ambos agentes sulfonantes: (a) S y (b) AcS. ....	123
Figura 62. Micrografías de SEM de las membranas de StBuA 8020-100%S-5h, no irradiada (a; f) y irradiada (a-I; f-VI) .....	125
Figura 63. Micrografías de SEM de las membranas de StBuA 8020-100%AcS-5h, no irradiada (a; f) y irradiada (a-I; f-VI).....	126
Figura 64. Propuestas de cómo pueden estar enlazados las cadenas del copolímero irradiado. ....	128

## INTRODUCCIÓN

Considerando la emisión de gases de efecto invernadero, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es el mayor responsable del calentamiento global, su emisión representa el 80% del total de los gases desechados en el medio ambiente. Su fuente de generación principal se debe a actividades humanas, resultado de la combustión de combustibles fósiles, ya sea proveniente de los automóviles, hogares o durante la generación de electricidad. Con la finalidad de cambiar ese panorama, las celdas de combustible (*FC*, *por sus siglas en inglés*), son una alternativa de producción de energía, sin liberación de gases perjudiciales al ambiente, ya que no se emplea la combustión de hidrocarburos. En el caso de las FC que operan a base de hidrógeno, 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 membranas de intercambio iónico son el componente clave de distintas aplicaciones y procesos electroquímicos, tales como, electrólisis, electrodiálisis, celdas de combustible, tratamiento del agua y en las industrias de semiconductores, alimenticia y farmacéutica <sup>1</sup>. Las membranas comerciales de Nafion<sup>®</sup>, basadas en ácido perfluorosulfónico (PFSA) son las más utilizadas, debido a que poseen excelentes propiedades de conductividad iónica, estabilidad química, mecánica y térmica. Sin embargo, por tratarse de un polímero fluorado su costo es alto y bajo ciertas condiciones de humedad y temperatura el desempeño se ve afectado.

Los polímeros aromáticos como el poliestireno, los policarbonatos, las polisulfonas o el poli arileno éter cetona, se han explorado para la preparación de membranas iónicas. Debido a su estructura química, se facilita la inserción de grupos sulfónicos en el anillo aromático, además de poseer propiedades térmicas y mecánicas adecuadas dependiendo de la aplicación de que se trate.

Particularmente los copolímeros a base de estireno son de gran relevancia en las aplicaciones industriales, con una diversidad de utensilios obtenidos a partir de ellos. Además, se destacan en el desarrollo científico, ya que a partir del estireno se obtiene una gran variedad de nuevos materiales con propiedades atractivas. Además de su bajo costo, las membranas de estireno pueden presentar alta conductividad iónica debido a los grupos ácidos sulfónicos en su estructura, insertados a través de reacciones de sulfonación. El copolímero poli (estireno-acrilonitrilo) (PSAN) ha sido ampliamente usado en aplicaciones diversas debido a sus excelentes propiedades mecánicas, resistencia química y de fácil procesamiento <sup>2</sup>, también se ha reportado su utilización como base para la obtención de polímeros tetrazoles, con interesantes propiedades de conductividad y absorción de agua <sup>3</sup>. Lan y col. <sup>4</sup> utilizaron este copolímero en celdas solares, el cual al ser dopado con iones  $\text{NaI/I}_2$  exhibió una alta conductividad iónica.

Por otro lado, el copolímero de estireno-acrilato de butilo combina las propiedades de alta rigidez del estireno y la elasticidad del acrilato de butilo. La proporción molar adecuada entre ambos monómeros genera propiedades mecánicas interesantes que podrían ser adecuadas para aplicaciones en FC <sup>5</sup>.

Algunos autores han trabajado con copolímeros a base de estireno y acrilato de butilo y encontraron que a partir de la polimerización de una concentración de 88% de St y 12% de BuA, obtuvieron materiales con excelente brillo<sup>6</sup>. Otras investigaciones relacionadas con las propiedades térmicas de copolímeros de StBuA reportaron estabilidad térmica por encima de los 400 °C <sup>7-9</sup>. También han demostrado que un copolímero de StBuA, con 55% de St, con estructura al azar presenta una mayor elasticidad comparada con un copolímero en bloque <sup>10</sup>.

Considerando las desventajas del PS planteadas anteriormente y los estudios realizados para copolímeros de estireno y acrilato de butilo, en este trabajo se desarrollaron copolímeros de estireno (St) y acrilato de butilo (BuA) con distintas concentraciones molares, se modificaron estos copolímeros mediante la reacción de sulfonación, para su aplicación como membranas de intercambio protónico. Posterior a la obtención y caracterización de las membranas de los copolímeros sulfonados, se realizó la modificación de estas mediante radiación  $\gamma$  con la finalidad de promover el entrecruzamiento de las cadenas, buscando mejorar sus propiedades mecánicas.

## 1. ANTECEDENTES GENERALES

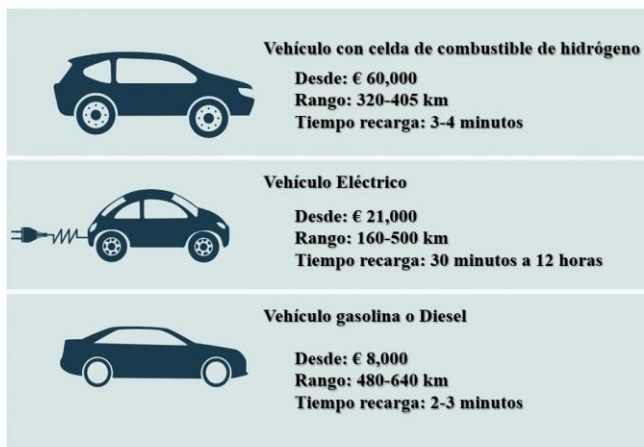
La contaminación ambiental es actualmente una de las principales causas de problemas de salud pública. Esto contribuye en gran medida al ascenso de la mortalidad por enfermedades cardiovasculares y respiratorias, entre otras, ya que está relacionada directamente con la emisión de gases de efecto invernadero, proveniente de la combustión de los combustibles de los vehículos automotores. El acuerdo de París, realizado recientemente, tiene como objetivo limitar el aumento de la temperatura por cambio climático en el siglo XXI a 1.5 – 2 °C, exigiendo la eliminación gradual del uso de los combustibles fósiles <sup>11</sup>. El transporte que es fundamental en la economía global, ya que permite el traslado de mercancías y la comunicación entre los ciudadanos es también el principal problema debido a su dependencia de los combustibles fósiles. Más del 94% de la demanda total de energía provienen del petróleo, el 3% del gas natural y otros combustibles, 2% por biocombustible y 1% para electricidad <sup>12</sup>.

En este contexto, un gran reto para la industria automotriz son los vehículos pesados, que representan tres cuartos de la demanda energética y de emisión de CO<sub>2</sub>, por la alta demanda en movilidad de mercancías en todo el mundo. Cuanto más grandes y pesados los vehículos, más desafiante es encontrar alternativas rentables al combustible <sup>13</sup>.

La OMS ha establecido un límite promedio de contaminantes en el aire de 10 µg·cm<sup>-3</sup>, sin embargo, en nuestro país en ciudades como la Ciudad de México y Monterrey las concentraciones promedio están entre 20-36 µg·cm<sup>-3</sup>. Esto no solamente afecta a América Latina, sino que es un problema a nivel global que causa más de 6 millones de muertes en todo el mundo cada año debido a enfermedades en vías respiratorias <sup>14</sup>.

Muchos países en desarrollo han estado tratando de reestructurar sus sectores energéticos, sin embargo, el costo, el mercado y las políticas públicas son las principales barreras encontradas para la innovación en energías renovables. Algunos analistas en cambio climático han declarado que la transición renovable global podría tener su pico de producción de combustibles fósiles entre 2020-2036. Se estima que un tiempo de aproximadamente 50 años será compatible con lo que históricamente han tardado las innovaciones tecnológicas en expandirse a lo largo de la economía <sup>12</sup>. Una alternativa de cambio factible para un futuro no lejano es el uso de automóviles a base de tecnologías que no utilizan combustibles fósiles, como ejemplos, los carros eléctricos movidos por baterías recargables y los de celdas de combustible. Aunque actualmente son de elevado costo de adquisición, estas tecnologías son más eficientes (>60%) en comparación con los de combustión (30-40%) y serán esenciales en un futuro debido a que no emiten gases de efecto invernadero a la

atmosfera. Otra diferencia entre ellos es el tiempo necesario para recargarlos, como se ejemplifica en la Figura 1.



**Figura 1.** Valores de costos de los vehículos en el año de 2020 (Adaptado) <sup>15</sup>.

Contextualizando, los carros eléctricos comienzan a tornarse más populares en los últimos años, mostrando ser una alternativa atractiva para vehículos familiares, o de paseo para distancias cortas. En ellos se utiliza una batería de litio y níquel, generando energía eléctrica a partir del flujo de iones de litio a través del ánodo hacia al cátodo. Las baterías eléctricas necesitan ser cargadas en un determinado tiempo, que puede ser de 30 minutos para un alcance de 160 km o hasta 12 horas, es considerado un móvil silencioso <sup>16</sup>.

Los carros movidos a hidrógeno, a su vez, utilizan una celda compuesta por distintos componentes que juntos convierten la energía química del combustible, en este caso el hidrógeno, en energía eléctrica, liberando agua y calor. También son vehículos silenciosos de alta eficiencia.

En los automóviles de hidrógeno, la densidad de energía volumétrica permite alcanzar distancias más largas. Los vehículos totalmente eléctricos pueden viajar entre 160 a 300 km con una sola carga, mientras que los de hidrógeno pueden llegar a aproximadamente 500 km <sup>17</sup>. El departamento de energía de Estados Unidos (DoE) ha establecido como objetivo aumentar la durabilidad de las FC, para lograr 80,000 h para la aplicación en dispositivos estacionarios y 25,000 h para aplicaciones en transporte público. Lo anterior considerando que el tiempo de duración de una FC se afecta por distintos factores, como condiciones de funcionamiento y degradación de los componentes <sup>18</sup>.

Más allá de las diferencias entre esas tecnologías, ambas son interesante e importantes. La eficiencia entre ellas depende en gran medida de la implementación, ya que se requiere de inversiones para instalar puestos de cargas y volverse más populares, resultando en una caída de precios y facilitando a que más personas puedan adquirirlos, entre otros factores.

## 1.1. POLIMERIZACIÓN DEL ESTIRENO – ACRILATO DE BUTILO

### 1.1.1. COPOLIMERIZACIÓN

La polimerización vía radicales libres ha sido una tecnología importante para el área de los polímeros desde la década de 70`s. Se trata de un proceso sintético que permite la producción de una variedad de productos básicos de nuestra vida diaria. Algunas de las ventajas de este tipo de polimerización, con respecto a otras técnicas son: no es sensible a impurezas, se puede llevar a cabo reacciones a temperaturas moderadas y bajo condiciones específicas con menor control, resultando en una técnica de costos más económicos. Además, presenta un amplio abanico de monómeros que se pueden polimerizar mediante este método <sup>19</sup>.

La polimerización vía radicales libres conocida como poliadición o polimerización en cadena, es iniciada a partir de una especie reactiva R\* producida a partir de un compuesto determinado como iniciador. El iniciador es un integrante importante en la reacción, porque proporciona la formación de radicales libres e inicia la polimerización a determinada temperatura, dependiendo del tipo de iniciador. Las especies reactivas, que pueden ser generadores de radicales libres se unen a una molécula del monómero, abriendo el enlace  $\pi$  para formar un nuevo radical <sup>20</sup>.

Una vez iniciada la reacción, ocurre la etapa de propagación, que es la adición sucesiva de unidades monoméricas que se propaga a través del centro reactivo. La polimerización termina cuando ocurre la destrucción del centro reactivo o mediante las condiciones de la reacción <sup>21</sup>.

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 y que pueden ser clasificados de acuerdo con el orden secuencial en las cadenas poliméricas como; copolímeros en: bloque, alternados, injertado o al azar <sup>21</sup>.

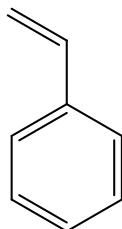
#### 1.1.1.1 Estireno (St)

En 1839, el alemán Eduard Simon observó por primera vez la conversión lenta del monómero de St en reposo, a una solución viscosa. Alrededor de 1925, se desarrolló un proceso de fabricación industrial del poli(estireno) (PS) en una planta en Alemania y puesta en producción ya en 1930. En Estados Unidos el PS fue producido a escala industrial en 1938 por la empresa Dow Chemical <sup>22,23</sup>.

El PS es considerado uno de los polímeros más versátiles dentro de esta clase de materiales, debido a su amplio abanico de técnicas de polimerización utilizadas para su obtención, tales como radicales libres, catiónica, aniónica, redox y por transferencia de cadena. Además de otros métodos como emulsión, suspensión, masa y solución. Cada método permite la obtención de productos a base de St

con propiedades distintas <sup>24</sup>.

El PS es comercializado principalmente en su forma atáctica, la cual es amorfa y transparente. El grupo fenilo pendiente, se muestra la estructura química del monómero en la Figura 2, promueve rigidez en la cadena para una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) ligeramente por encima de los 100 °C y estabilidad térmica de descomposición de hasta 250 °C <sup>25,26</sup>.



**Figura 2.** Estructura química del monómero de estireno St.

Aunque ha crecido de manera considerable en la industria de transformación de plásticos y está presente en una variada gama de utensilios de nuestra vida diaria, el homopolímero presenta inflexibilidad molecular o rigidez, lo cual limita la tasa de esfuerzo mecánico, haciéndolo frágil bajo impacto y provocando agrietamiento o ruptura por tensión <sup>27</sup>.

El PS comercial generalmente es fabricado mediante polimerización en lotes (*batch*), vía radicales libres en masa, debido a la simplicidad y bajos costos del procedimiento. En general, el tipo de estructura obtenida mediante este método corresponde a ramificaciones aleatorias. Un problema encontrado en la fabricación de películas de PS es la formación de partículas de geles, que ocurre cuando la reacción se realiza a tiempos muy largos, por consiguiente, la exposición prolongada a los radicales libres propicia mayor abstracción de H de la cadena principal, alcanzando el efecto gel. Este efecto está asociado al aumento descontrolado del peso molecular o impurezas durante la síntesis <sup>25</sup>. A partir de análisis mecánicos de polímeros basados en PS, tales como poli(estireno) de alto impacto (HIPS) y el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) se identifica que el HIPS tiene una energía de deformación más alta que el ABS. Sin embargo, según diferentes pruebas de impacto, los copolímeros de ABS son generalmente más dúctiles que los materiales de HIPS, sin embargo, esta propiedad depende de condiciones y orientación del polímero durante el procesamiento. La orientación molecular del polímero puede alterar significativamente la tensión-deformación en comparación con un espécimen isotrópico, por ejemplo, obtenido mediante moldeo por compresión para películas y fibras de PS se han reportado resistencias a la tracción de hasta 120 MPa y resistencias en la dirección perpendicular al flujo por debajo de 14 MPa <sup>25</sup>.

El PS, por sus propiedades físicas, es clasificado como un polímero común debido a su infinidad de

usos, es de bajo costo, relativamente transparente, frágil y con módulo a la tensión de hasta 3.3 GPa. En vista de su alta fragilidad, una de las alternativas es la modificación de la estructura molecular de la cadena principal, mediante la introducción de comonómeros, tal como acrilatos o monómeros hidrofóbicos como el ácido acrílico, ácido metacrilato, acrilato de butilo, ácido itacónico, entre otros, o a través de la adición de plastificantes, mezclas con cauchos y/o elastómeros. Las deficiencias del PS se atenúan y se pueden lograr las propiedades deseadas y/o mejoradas <sup>27</sup>.

Mathakiya y col. <sup>27</sup> sintetizaron mediante radicales libres en solución copolímeros de St con diferentes comonómeros de ésteres acrílicos (acrilatos), tales como, acrilatos de etilo (EA), metilo (MA), n-butilo (BuA), n-hexilo (HA), ciclohexilo (CA) y benzilo (BA). A partir de la evaluación de las propiedades físicas y químicas de los copolímeros, en función del cambio en su composición química observaron que todos los copolímeros mostraron buena estabilidad térmica, con una única pérdida en peso en TGA. Adicionalmente, con el aumento de la longitud de la cadena lineal del grupo pendiente ocurrió un incremento en la viscosidad y estabilidad térmica, por ejemplo, para S-BuA la descomposición inicial fue reportada en 428 °C, además la  $T_g$  de los poli(acrilatos) aumentó con la incorporación de las unidades de St, obteniendo valores hasta de 104.7 °C.

Schulze y col. <sup>28</sup> sintetizaron copolímeros di-bloque de poli(estireno)-*b*-poli(4-vinilpiridina) (PS-*b*-P4VP) y evaluaron su desempeño en la formación de espumas, variando la concentración de los comonómeros en 80:20 y 77:33 de (PS:P4VP). Obtuvieron pesos moleculares desde 50 hasta 220 kg·mol<sup>-1</sup>; lo que se atribuyó al incremento del peso molecular con las cadenas largas y el espaciado entre las mismas. Mediante SEM observaron que la densidad de la espuma disminuyó con el aumento del peso molecular, debido a menores tamaños de celda por la separación entre los dominios.

El St también es ampliamente copolimerizado con el monómero de acrilonitrilo (AN) para la obtención de materiales con aplicaciones diversas, en áreas como la industria automotriz, de energía, aeroespacial, deportiva, entre otras <sup>29</sup>. Fleming y col. <sup>30</sup> utilizaron PAN como precursor para la obtención de fibras de carbono de bajo costo de producción. Los resultados mostraron que la adición del monómero de St facilitó la polimerización y la obtención de las fibras extruidas, con pesos moleculares  $\overline{M}_n$  de 46,000 a 138,000 g·mol<sup>-1</sup>, con propiedades morfológicas y térmicas adecuadas para el proceso.

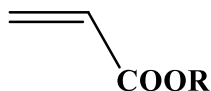
En otra perspectiva, Da Silva y col. <sup>3</sup> sintetizaron a partir del PAN, copolímeros de estireno-vinil tetrazol (StVTz) con distintas composiciones de viniltetrazol, para su aplicación como electrolito sólido para celdas de combustible. Demostraron que los copolímeros presentaron estabilidad hasta 200 °C y la  $T_g$  varió de acuerdo con la cantidad de tetrazol presente en el copolímero. Además, los valores de conductividad protónica ( $\sigma$ ) y su relación con el agua enlazada en la membrana, mostraron



valores competitivos con la membrana comercial de Nafion, con  $\sigma$  de 1.769 mS·cm<sup>-1</sup> para StVTz y 9.417 mS·cm<sup>-1</sup> para el Nafion.

### 1.1.1.2 Acrilato de butilo

Dentro de la familia de los termoplásticos, los ésteres 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, aunque su utilidad en el área de los polímeros fue descubierta hasta 1880 por Kahlbaum, que evaluó su carácter térmico, por ejemplo, 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 casi después de 50 años<sup>31</sup>. La estructura de los monómeros de éster acrílico se presenta en la Figura 3.



**Figura 3.** Estructura del éster acrílico.

El grupo alquilo del éster (R) 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, ya que sus 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 °C para el acrilato de butilo (R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) hasta 103 °C para el ácido acrílico (R = H)<sup>31</sup>.

En el polímero, los acrilatos y los metacrilatos son monómeros que proporcionan 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<sup>32</sup>.

Como el monómero de St, el BuA también es utilizado en distintas aplicaciones y polimerizaciones. Tian y col.<sup>33</sup> prepararon copolímeros de poli(acrilonitrilo-acrilato de butilo) poli(AN-co-BuA) mediante polimerización radicalica en emulsión, para aplicación en baterías de iones de litio. Obtuvieron membranas microporosas que mostraron resistencia a la fractura de hasta 18.98 MPa, con conductividad iónica superior a 3.0 x10<sup>-3</sup> S·cm<sup>-1</sup>. La ductilidad de las membranas aumentó con el contenido de BuA, mientras que la resistencia a la fractura disminuyó. Además, el material presentó menor grado de cristalinidad, atribuido a la rigidez del grupo nitrilo y la flexibilidad del grupo del BuA.

Ozlem y col.<sup>34</sup> estudiaron el efecto de la estructura de la cadena lateral y la sustitución del metilo de

los polímeros de poli(*n*-acrilato de butilo) (PnBA), poli(*t*-acrilato de butilo) (PtBuA) y el poli(*n*-meta acrilato de butilo) (PnBMA) mediante espectrometría de masas de pirólisis directa. Cada polímero presentó distintas vías de descomposición térmica: el PnBMA se degrada por medio de la despolimerización mediante la generación de un radical terciario, mientras el PnBA ocurre a través de la transferencia de hidrógeno de la cadena principal al grupo carbonilo y por último el PtBA también lo hace por reacciones de transferencia de hidrógeno de los grupos *t*-butilo a los grupos carbonilos, produciendo cadenas que se descomponen a temperaturas elevadas.

Agregando a lo anterior, algunos autores han reportado la unión del monómero de BuA con anhídrido maleico P(BA-*co*-MA) para obtener materiales capaces de adsorber Cadmio (Cd<sup>2+</sup>) mediante la modificación del copolímero con etilendiamina. El copolímero mostró buena solubilidad en disolventes orgánicos comunes, sin embargo, la modificación provocó el entrecruzamiento de las cadenas y en consecuencia la solubilización. Por otro lado, la modificación produjo un copolímero con mejores propiedades térmicas y de adsorción de iones de Cd adecuadas <sup>35</sup>.

Finalmente, se ha reportado el uso de P(BA-*co*-MA) para modificar las propiedades de resinas fenólicas (RF), estas son quebradizas debido a los anillos aromáticos rígidos unidos entre sí por solo puentes de metileno. Con la adición de apenas 1% de P(BA-*co*-MA), la resistencia al impacto de la RF aumentó de 4.90 a 9.44 kJ/m<sup>2</sup>, mostrando un aumento de 92.6% en relación con el polímero puro; atribuido al BA injertado en la matriz polimérica. La resistencia a la flexión también aumentó de 44.6 a 70.2 MPa y fue relacionado a la inserción de las unidades de anhídrido maleico que podrían incrementar el entrecruzamiento a través del enlace éster, dificultando la continuidad de la matriz y disminuyendo la resistencia <sup>36</sup>.

Conociendo las propiedades atractivas y la diversidad de aplicaciones de los monómeros de St y BuA, resulta de interés conocer las características, particularidades y usos de esos comonómeros en los copolímeros.

### ***1.1.1.3 Copolímero estireno – acrilato de butilo***

Los primeros en estudiar la copolimerización del estireno – acrilato de butilo fueron Bradbury y Melville en 1954, evaluaron específicamente la homopolimerización de los monómeros durante la síntesis. Posteriormente, en 1978 Gruber y Knell reportaron que los monómeros de St y BuA presentaban elevadas conversiones de reacción, de acuerdo a los índices de reactividad obtenidos utilizando la ecuación de Meyer-Lowry <sup>37</sup>.

La reactividad de monómeros ha sido estudiada durante décadas, especialmente la del St y BuA. Los resultados generalmente se han obtenido a bajas conversiones, y se ha sugerido que la composición instantánea del copolímero al término de la reacción es función únicamente de la alimentación

instantánea a la síntesis. Existen muchos métodos para la obtención de la reactividad de los monómeros y actualmente están ampliamente reportados en la literatura. La reactividad de los comonómeros St y BuA se presenta en la tabla 1; estos valores pueden variar de acuerdo con las condiciones de síntesis <sup>38</sup>.

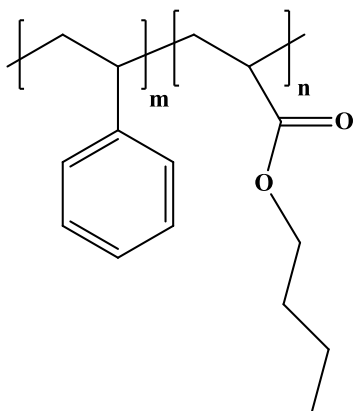
**Tabla 1.** Reactividad de los comonómeros.

Estireno (St) – Acrilato de butilo (BuA)	
$r_{St}$	0.88
$r_{BuA}$	0.20

\*Ref. <sup>38</sup>

Con el objetivo de mejorar las propiedades ópticas del estireno, el monómero de acrilato de butilo es añadido en proporciones adecuadas, obteniéndose un material transparente con mayor brillo y propiedades térmicas mejoradas. La porción de estireno en el copolímero influencia las propiedades finales, por ejemplo, Moffat y col. <sup>6</sup> compararon distintas relaciones molares entre los monómeros y observaron que 88% de estireno y 12% de acrilato de butilo proporcionan excelente brillo.

Conociendo la estructura molecular del polímero de estireno-*co*-acrilato de butilo (StBuA), presentada en la Figura 4, se entiende que el monómero de estireno confiere rigidez, lo cual se compensa con el monómero de acrilato de butilo, que puede ser añadido para mejorar la flexibilidad y resistencia química del copolímero.



**Figura 4.** Estructura molecular del estireno-*co*-acrilato de butilo.

Ohtani y col. <sup>39</sup> realizaron la síntesis vía radicales libres del St y BuA, utilizando como iniciador peróxido de benzoilo (BPO), con el objetivo de conocer los grupos terminales del copolímero final. Mediante cromatografía de gases encontraron que los grupos benzoiloxi y fenilos eran grupos terminales predominantes en el copolímero.

Feng y col. <sup>40</sup> evaluaron el efecto del tiempo y temperatura de la reacción para la obtención del copolímero de StBuA en emulsión, utilizando como surfactante un tipo de sulfato de amonio (DNS

86). Conforme se incrementó la cantidad de surfactante el tamaño de las partículas del látex disminuyó, con una distribución uniforme y un tamaño de 78 nm.

Por otro lado, De La Fuente y col.<sup>7</sup> evaluaron las propiedades térmicas del copolímero entrecruzado de *n*-acrilato de butilo-*g*-estireno. Se utilizó como polímero base el PBuA y se evaluó el aumento en la estabilidad térmica en relación a la concentración de estireno en la estructura del copolímero. También la temperatura de transición vítrea de los copolímeros incrementó de -41.3 °C (1% de injerto) a -32.2 °C (11% de injerto de estireno).

Fernández-García y col.<sup>8</sup> realizaron la polimerización vía radicales libres del *tert*-acrilato de butilo con poliestireno injertado con un grupo amino cuaternario en la cadena final. Evaluaron el comportamiento térmico del poli (*tert*-acrilato de butilo-*g*-poliestireno) y observaron que los injertos son responsables del ligero aumento en la  $T_g$  de 48.4 °C (0% injerto) a 55 °C (32% de injerto), así como la estabilidad térmica de hasta 426 °C del copolímero.

G. Chambard y col.<sup>41</sup> estudiaron la dependencia de la temperatura en la reactividad de los monómeros de St y BuA, con y sin agente de transferencia de cadena, evaluando la copolimerización en masa a 50, 90, 100 y 120 °C. Reportaron que para el copolímero obtenido a 50 °C los pesos moleculares ( $\overline{M}_w$ ) oscilaron de  $10^4$  a  $10^6$  g·mol<sup>-1</sup> al adicionar el agente de transferencia de cadenas, que se origina por la diferente constante de propagación para cadenas cortas. Con el aumento de la temperatura la relación de reactividad tiende a la unidad, como se observó para la temperatura de 90 °C, donde  $r_{St}$  fue de 0.95. Sin embargo, para 120 °C el valor disminuyó a  $r_{St}$  de 0.81. Las diferencias se atribuyeron a los procedimientos experimentales de purificación del copolímero, ya que la separación del polímero está en base al peso molecular y a la composición química, resultando en relaciones de reactividad menos confiables.

Recientemente Jiang y col.<sup>42</sup> prepararon un composito de microesferas de StBuA con óxido de grafeno reducido (rGO), mediante polimerización en emulsión para aplicación en dispositivos dieléctricos, que después fueron mezclados con PMMA. Se observó que a bajas concentraciones de rGO, el material mejora la capacidad dieléctrica y con 0.14% rGO aumentó considerablemente. Sabiendo que el copolímero StBuA presenta bajo módulo elástico, se reportó un incremento de hasta 3302 MPa con 0.28 % de rGO.

Abd Ahmed y col.<sup>43</sup> investigaron el efecto de la concentración de ambos comonómeros en la polimerización en emulsión, para obtener una estructura núcleo-coraza con nano-sílice orgánica. La concentración de los monómeros St/BuA fue de 60/40, 70/30, 40/60, 30/70 y la de nano-sílice fue de 3% del total de la masa. Observaron que el monómero de BuA aumenta la viscosidad del copolímero y consecuentemente facilita la formación de las películas; por otro lado, las composiciones con mayor contenido de St mostraron apariencia opaca y quebradiza. La estabilidad térmica también incrementó

con el contenido de BuA, mientras que la  $T_g$  disminuyó.

Guo y col. <sup>10</sup> evaluaron las propiedades mecánicas de distintos copolímeros de StBuA con una composición de aproximadamente 55% wt. de St, variando la distribución de las cadenas en: dibloque, tribloque, al azar (random) y lineal. Concluyeron que el StBuA con estructura al azar, presentaba la mayor elasticidad comparada con los copolímeros en bloque.

Muchos autores han estudiado la copolimerización de St y BuA mediante reacciones en emulsión para aplicación en recubrimientos con propiedades optimizadas. Peixin He y col. <sup>44</sup> evaluaron la obtención del StBuA en presencia de  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD) como tensoactivo. Observaron que la  $\beta$ -CD agregada al copolímero mejoró la rigidez del látex al formar complejos con las cadenas flexibles del BuA, lo cual optimizó la compatibilidad y la formación de una película más densa con una superficie lisa y con propiedades físicas mejoradas.

Por otro lado, Adel y col. <sup>45</sup> prepararon copolímeros de StBuA modificados con un hule de acrilonitrilo-butadieno (NBR) en distintas proporciones mediante polimerización en emulsión. La introducción del copolímero en los vulcanizados de NBR mejoró la protección contra el envejecimiento térmico. El aumento de cadenas de StBuA generó un incremento en la rigidez del NBR, sin embargo, la propiedad de elongación disminuyó gradualmente con el tiempo de envejecimiento.

## **1.2. SULFONACIÓN DE COPOLÍMEROS**

### **1.2.1. CELDAS DE COMBUSTIBLE**

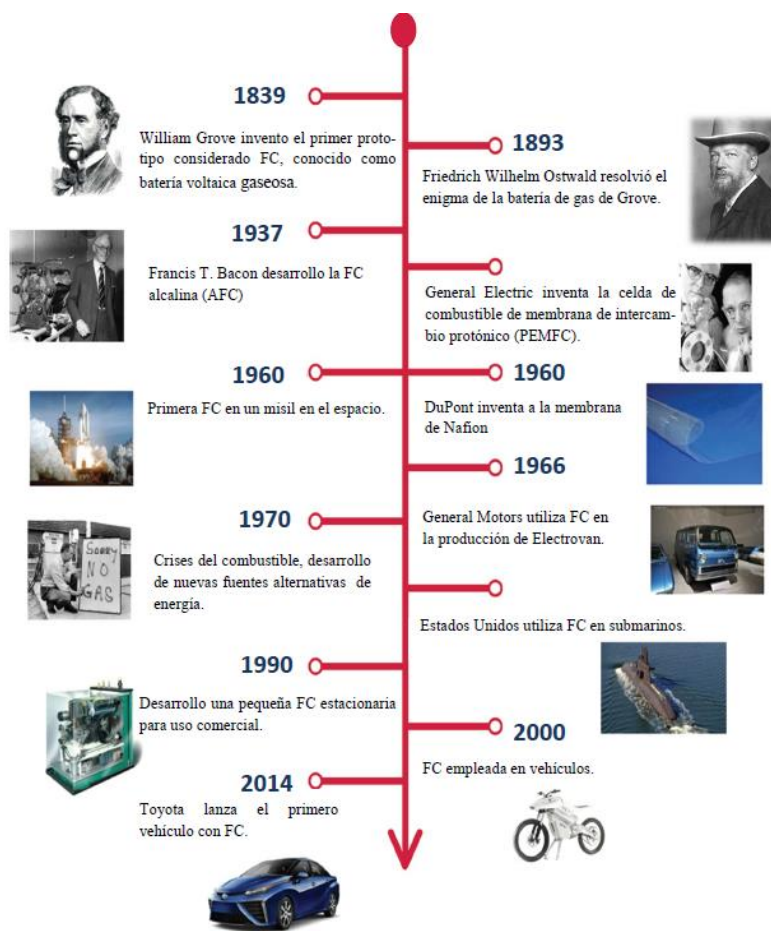
Las celdas de combustible (FC) son dispositivos electroquímicos que convierten energía química de un combustible en energía eléctrica, con alta eficiencia y son consideradas de bajo impacto ambiental <sup>46</sup>.

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 producía una caída de voltaje, que se denominó como “batería voltaica gaseosa” <sup>47</sup>.

En 1893, Friedrich Wilhelm Ostwald, determinó experimentalmente el papel que jugaban los distintos elementos de las 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: un “*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 la década de 1930, realizó experimentos utilizando como electrolito óxidos sólidos de alta temperatura <sup>48</sup>.

El inglés Francis T. Bacon, puso en práctica los avances en las FC desde mediados de 1937 hasta el final de la década de los 50`s, desarrollando una FC de 6 kW. En la década de 1960 General Electric (GE) utilizó el poli(estireno) sulfonado como electrolito sólido, que después fue remplazado por membranas de Nafion® (tetrafluoroetileno sulfonado), las cuales presentaron mejores propiedades y continúan siendo utilizadas actualmente. En la Figura 5 se muestra brevemente el desarrollo cronológico de la celda de combustible <sup>49</sup>.

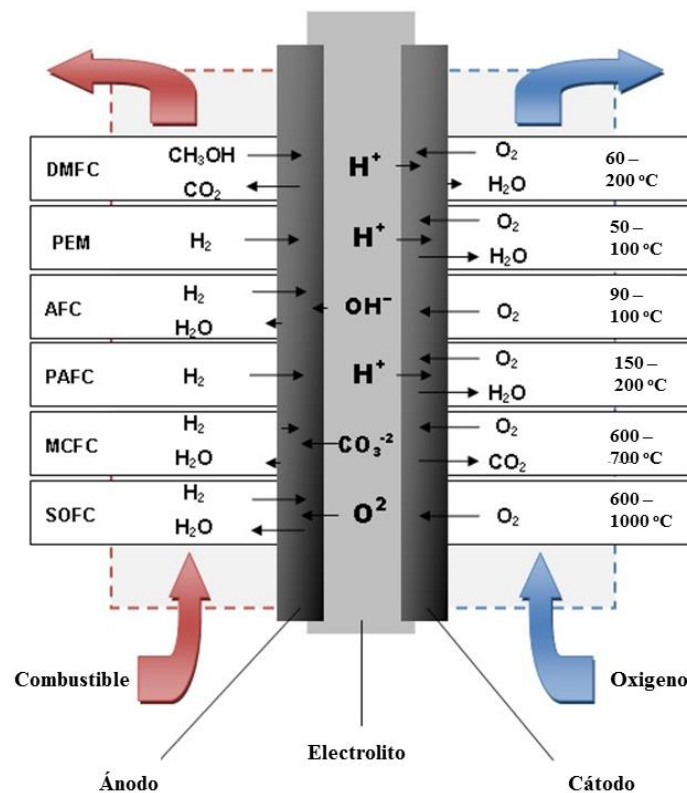


**Figura 5.** Desarrollo cronológico de la celda de combustible (Adaptada <sup>49</sup>).

Las ventajas de las FC en comparación con otros sistemas de generación de 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 las FC es su alto costo debido a que se trata de una tecnología nueva <sup>50</sup>.

Estos dispositivos son clasificados de acuerdo con su temperatura de operación, naturaleza del electrolito, eficiencia, aplicaciones y costo. 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 <sup>51</sup>. 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*) <sup>52</sup>.

La clasificación de las FC basada en el electrolito utilizado y las reacciones electroquímicas de los diferentes tipos de celdas son presentadas en la Figura 6.



**Figura 6.** Tipos de celdas de combustible, reacciones electroquímicas y rango de temperatura de operación. En la tabla 2 se presenta un resumen de las características clave de operación y ventajas de los diferentes tipos de FC <sup>53</sup>.

**Tabla 2.** Comparación de los tipos de celdas de combustible.

Tipos de FC	Temperatura de operación (°C)	Rendimiento (kW)	Eficiencia eléctrica (%)	Ventajas
(AFC)	90-100	10-100	60	Reacción catódica más rápida en electrolito alcalino.
(PAFC)	150-200	50-1000	>40	Mayor eficiencia general con CHP*
(SOFC)	600-1000	<1-3000	35-43	Alta eficiencia; flexibilidad; se pueden utilizar varios catalizadores.
(MCFC)	600-700	<1-1000	45-47	Alta eficiencia y flexibilidad en combustible
(PEM)	25-120	<1-250	53-58	Electrolito sólido que reduce la corrosión
(DMFC)	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. <sup>53</sup>

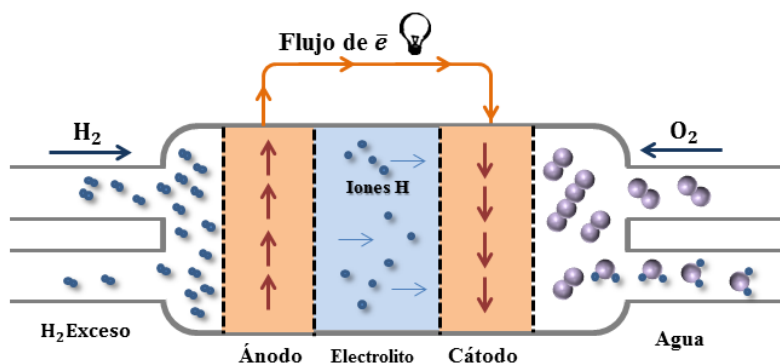
### ***1.2.1.1. Celda de Combustible de Membrana Polimérica de Intercambio Protónico (PEMFC)***

La celda de combustible de membrana polimérica de intercambio protónico (PEMFC), fue desarrollada en Estados Unidos en la década de los años 60 por General Electric para aplicaciones en vehículos espaciales de la NASA <sup>54</sup>.

La PEMFC es considerada una tecnología alternativa promisoras de fuente de energía limpia para la 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 <sup>55</sup>.

En la Figura 7 se presenta el diseño esquemático de una PEMFC. La membrana de intercambio protónico está cubierta por una capa catalítica delgada y un electrodo permeable, generalmente de grafito. El hidrógeno incide en el compartimento anódico, donde se ioniza en protones y electrones. Los protones atraviesan la membrana, mientras los electrones pasan por un circuito externo, generando energía eléctrica. Durante la migración de los protones, la diferencia de voltaje se acumula entre los electrodos. Cuando está conectado a un dispositivo, esta diferencia produce una corriente directa que puede hacer que entre en funcionamiento <sup>56</sup>.

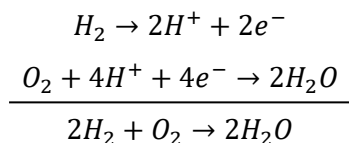




**Figura 7.** Diseño esquemático de la PEMFC (Adaptado <sup>57</sup>).

La electricidad se genera a partir de la energía almacenada en forma de enlaces químicos a través de reacciones electroquímicas. Dado que la electricidad se obtiene directamente del combustible químico en un solo paso, la eficiencia de esta tecnología es alta (>60%), es decir, la pérdida de energía es significativamente menor en comparación con la generación de electricidad a partir del proceso de combustión, como las turbinas con una eficiencia entre 30-40% <sup>3,58</sup>.

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



Por otro lado, las DMFC son consideradas un subconjunto de las PEMFC debido a que ambas operan a bajas temperaturas y utilizan membranas poliméricas como electrolito <sup>53</sup>.

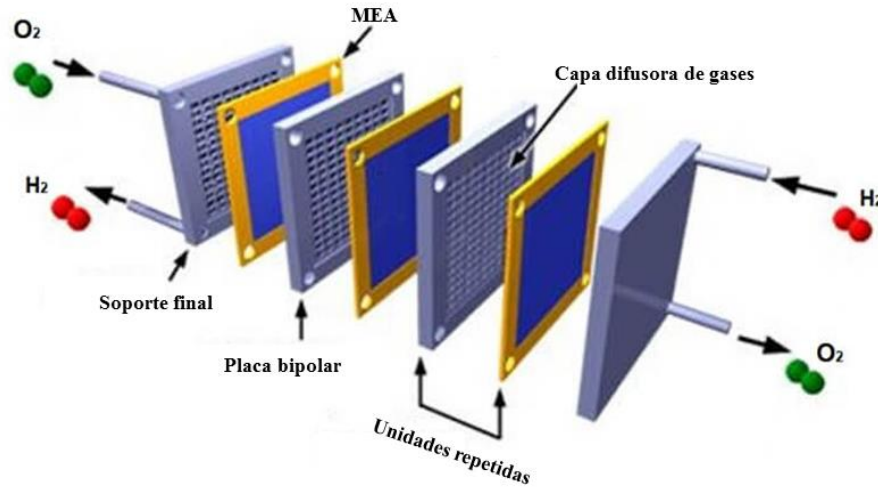
En las DMFC la membrana actúa como una barrera selectiva de iones, impidiendo el contacto directo entre el combustible y el oxidante y separa los electrodos. Además, debe presentar alta conductividad de protones, aislamiento eléctrico, estabilidad mecánica, térmica y baja permeabilidad al combustible <sup>59</sup>.

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 <sup>50</sup>.

Teóricamente el voltaje de una PEMFC, que opera con  $H_2$ , es de 1.23 V a 25 °C en condiciones estándares. Las PEMFC requieren metales nobles como catalizadores, como el platino (Pt), para catalizar las reacciones de oxidación del  $H_2$  y la reducción del  $O_2$  <sup>60</sup>. 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 <sup>55</sup>.

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.

Estos sistemas están conformados 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, como se presenta en la Figura 8.



**Figura 8.** Componentes de una celda de combustible (PEMFC).

En las PEMFC la membrana de intercambio iónico y los electrodos componen el arreglo membrana electrodos (*MEA – membrane electrodes assembly*) los cuales son el centro de la celda, es decir, son los que definen el desempeño del dispositivo. Debido a eso la membrana debe de cumplir con algunos requisitos, tales como <sup>56,61</sup>:

- Estabilidad química y electroquímica en ambientes ácidos.
- Conductividad protónica elevada para soportar altas corrientes con baja resistividad ( $\sim 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) <sup>62</sup>.
- Adecuada absorción o retención de agua a altas temperaturas ( $\text{WU} = \geq 20\%$ , aprox.  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ).
- Estabilidad térmica (considerando temperatura de operación entre  $25$  a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) <sup>63</sup>.
- Baja permeabilidad a reactivos específicos (en el orden de  $\times 10^{-7} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) para combustibles como alcoholes (metanol, propanol, etc) <sup>64</sup>.
- Estabilidad mecánica en las condiciones de operación.
- Resistencia al transporte de combustible (DMFC – en este sistema el metanol es oxidado en el cátodo y puede reducir el voltaje de la celda ( $1.2\text{V}$ )).
- Durabilidad elevada (ciclos de hidratación y temperatura;  $\geq 60,000 \text{ h}$ ) <sup>49</sup>.
- Facilitar la cinética en los electrodos.
- Versatilidad para operar con combustibles distintos.

- Bajos costos de comercialización (< \$ 800/m<sup>2</sup> – Nafion® 117).

En las últimas décadas, las PEMFC, han sido de gran interés para la comunidad científica. Muchas de las investigaciones están dirigidas al desarrollo de nuevos materiales para membranas de intercambio protónico con mayor durabilidad, resistencia mecánica y térmica, conducción iónica y bajo costo.

Los materiales poliméricos pueden ser considerados electrolitos en función de sus características de conductividad iónica, pudiendo ser manipuladas a través de la funcionalización o sustitución en la cadena polimérica, es decir, añadiendo grupos ionizables como los grupos sulfónicos <sup>65</sup>.

### 1.2.2. MEMBRANAS

La tecnología de membranas es de gran relevancia y ha recorrido un largo camino desde sus orígenes en la década de 1960. El primer fenómeno, conocido como osmosis fue descubierto accidentalmente por Abbe Nollet en 1748. Ochenta años más tarde, Thomas Graham estudió la difusión de gases después de observar la fuga de gas de hidrogeno a través de frascos agrietados, siendo el pionero en la medición cuantitativa de la tasa de permeación de gas a través de películas de caucho natural <sup>66</sup>.

Actualmente, las membranas son ampliamente utilizadas en distintos procesos tales como, en la purificación de agua, la separación de gases, la conversión y almacenamiento de energía, en el tratamiento de residuos industriales, entre otros. Las aplicaciones variadas conllevan a la necesidad de desarrollar nuevos materiales con mejores propiedades químicas, térmicas y mecánicas, con características de permeabilidad y selectividad optimizadas, además con costos de capital y operacional más bajos <sup>66</sup>.

Una membrana puede ser considerada como una barrera delgada que permite el paso de especies específicas con selectividad en el transporte de masa, pudiendo ser fabricadas con una variedad de materiales, tanto orgánicos (polímeros, líquidos) como inorgánicos (carbón, zeolitas, entre otros). Comercialmente, los polímeros son los más utilizados. Un filtro y/o película también cumplen con las definiciones de membrana, sin embargo, generalmente se limitan a las estructuras que separan las suspensiones de partículas mayores de 1-10µm <sup>66</sup>. Las propiedades de una membrana son controladas a partir del material utilizado, proceso de fabricación y estructura molecular <sup>67</sup>.

El método tradicional para la fabricación de las membranas de Nafion® fue desarrollado para obtener membranas gruesas, típicamente mayores a 125 µm, conocido como extrusión por fundido. Sin embargo, para mejorar el control de producción, la apariencia física de la membrana, así como también los costos de fabricación, DuPont desarrolló un procedimiento de fundición de soluciones,

conocido como *casting* <sup>68</sup>. Este es ampliamente utilizado para moldear materiales líquidos viscosos en diversas formas, tamaños y texturas en superficies estacionarias o móviles <sup>69</sup>.

Otra técnica común usada es la técnica doctor Blade, lo cual consiste en verter una solución polimérica en un sustrato, donde un accesorio o cuchilla dispersará la solución a lo largo del sustrato, obteniendo un material con espesor uniforme <sup>69,70</sup>.

Las membranas se han convertido en un componente clave para solucionar o minimizar los problemas ambientales y energéticos de los últimos años. Son ampliamente utilizadas en la separación de gases, purificación de agua y aplicaciones en celdas de combustible y baterías. Los materiales poliméricos cumplen un papel relevante en el desarrollo de membranas debido a su excelente procesabilidad, bajo costo y abundancia, además de permitir cambios estructurales sencillos para obtener materiales con funcionalidad útil para distintas aplicaciones <sup>71</sup>.

#### ***1.2.2.1. Membranas electrolíticas***

Como se ha mencionado anteriormente, la membrana es la parte central y una de las más importantes de la celda. Una membrana electrolítica es un electrolito sólido que además de ser principalmente un transportador de iones, actúa como un separador y previene la mezcla del combustible y oxidante en ambos lados del MEA <sup>72,73</sup>.

Actualmente, los procesos de separación en la industria que utilizan membranas electrolíticas son conocidos como de última generación. Son encontrados en el tratamiento del agua, en la producción de agua potable y en las industrias de semiconductores, alimentaria, farmacéutica y química (electrolisis de cloro – álcali). En su gran mayoría, se utilizan materiales poliméricos llamados “no cargados”, es decir, materiales químicamente inertes, tales como, polipropileno (PP), polietileno (PE), polisulfona (PSU), poli(éter sulfona) (PES), poliacrilonitrilo (PAN), entre otros. Por otro lado, las membranas “cargadas” pueden actuar en diversos tipos de procesos de separación, sin embargo, deben contener grupos intercambiadores o selectores para que sean efectivas pudiendo ser aplicadas en electrodiálisis, electrodeionización y conversión o almacenamiento de energía (celdas de combustible, baterías, etc.) <sup>61</sup>.

Al principio de los años 60, la NASA a través del programa espacial Gemini introdujo las FC como fuente de energía. Las membranas de electrolito sólido utilizadas en las celdas eran de poli (estireno-divinilbenceno) sulfonado. En esa época, la fabricación de este material implicaba un alto costo y presentaba bajas propiedades para aplicación en FC <sup>74</sup>.

A mediados de 1970, la empresa DuPont desarrolló una membrana de intercambio catiónico, químicamente estable basada en poli (tetrafluoroetileno) sulfonado, conocida comercialmente como Nafion<sup>®</sup>, la cual fue industrialmente utilizada en la producción de cloro – álcali, así como también en

la conversión de energía en las FC <sup>50</sup>.

Además de las membranas de Nafion<sup>®</sup> de DuPont, otras membranas poliméricas ácidas basadas en perfluoroalquil sulfónicos (PFSA) y ácidos perfluoroalquilcarboxílicos (PFCA) son conocidas comercialmente como se muestra en la tabla 3.

**Tabla 3.** Membranas comerciales para aplicación en la industria cloro – álcali y en celdas de combustible.

Nombre comercial	Empresa
Flemion <sup>®</sup>	Asahi Glass
Selemion <sup>®</sup>	
Aciplex <sup>®</sup>	Asahi Kasei
Fumion F <sup>®</sup>	FuMa Tech
Aquivion <sup>®</sup>	Solvay

\*Ref. <sup>61</sup>

Hoy en día, estas membranas son utilizadas en distintos procesos, ya sea en electrólisis, cloro-álcali, FC, entre otros, debido a que estos polímeros presentan características como alta estabilidad química y elevada conductividad de protones que demandan estas aplicaciones. Las principales diferencias entre estos materiales (PFSA y PFCA) con otros sistemas, son la longitud de la cadena principal donde está ubicado el grupo sulfónico y el número de cadenas pendientes; ambas determinan el peso molecular o la capacidad de intercambio iónico (IEC), como se muestra en la tabla 4.

**Tabla 4.** Estructura general de los polímeros comerciales y funcionalidad de los comonómeros.

Membrana comercial	Funcionalidad de los comonómeros	Estructura química
Nafion	m >= 1; n = 2	$  \begin{array}{c}  \text{F}_2\text{C}=\text{CF} \\    \\  (\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF})_m (\text{CF}_2)_n - \text{SO}_2\text{F} \\    \\  \text{CF}_3  \end{array}  $
Flemion	m = 0,1; n = 1-5	
Fumion F	m >= 1; n = 2	
Aciplex	m = 0-2; n = 2-5	
Aquivion	m = 0; n = 2	
Nafion	m = 1; n = 3	$  \begin{array}{c}  \text{F}_2\text{C}=\text{CF} \\    \\  (\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF})_m (\text{CF}_2)_n - \text{CO}_2\text{CH}_3 \\    \\  \text{CF}_3  \end{array}  $
Aciplex		
Flemion		

\*Ref. <sup>61</sup>

Hasta ahora, las membranas de ácido sulfónico perfluorado (por ej. Nafion<sup>®</sup>, Flemion<sup>®</sup>) han sido los materiales más utilizados en dispositivos de FC, debido a su alto rendimiento y tiempo de vida de hasta más de 60,000 horas a una temperatura de operación de 80 °C. Todas estas membranas (tabla 4), son estables en ambientes oxidativos y reductivos. La estructura de la cadena polimérica proporciona buena estabilidad química y térmica, así como también permite la obtención de

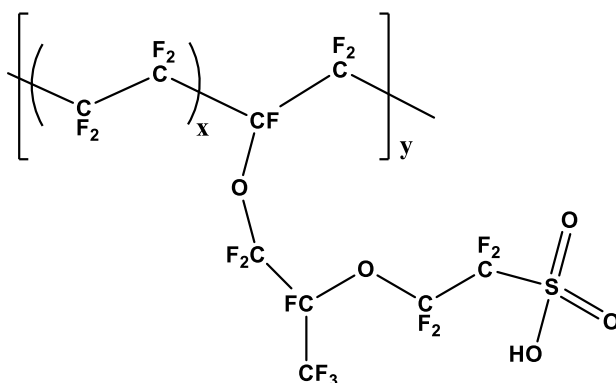
membranas delgadas, mientras que los grupos sulfónicos ( $-\text{SO}_3$ ) con la carga negativa posibilita al material el intercambio iónico. Estos grupos permiten el paso de los cationes y el rechazo de los aniones debido a las interacciones electrostáticas <sup>49</sup>.

A pesar de presentar buenas propiedades, esas membranas son considerados sistemas complejos y su obtención es de alto costo, tanto industrial como comercialmente <sup>61</sup>.

### 1.2.2.2. Nafion

Actualmente, las membranas de Nafion<sup>®</sup> son reconocidas a nivel mundial como un punto de referencia para el desarrollo de nuevos materiales poliméricos en aplicaciones como membranas polielectrolíticas. Comercialmente las membranas de Nafion<sup>®</sup> se pueden encontrar como 117, 115, 211, 212 y XL con variaciones en sus espesores: 117 (0.0017"), 115 (0.0015"), 211 (0.002"), 212 (0.001") y XL (~0.001 " ; reforzada químicamente).

A mediados de 1960, el Dr. Walther Grot de la empresa DuPont desarrolló la membrana de Nafion, originalmente utilizada como separador perme-selectivo en la electrolisis cloro – álcali. Este material fue diseñado a partir de la modificación de un polímero tetrafluorcarbonado, comercialmente conocido como Teflon<sup>®</sup> (DuPont), el cual fue el primer polímero sintético con propiedades iónicas. Las propiedades iónicas son resultado de la adición de grupos ácidos sulfónicos pendientes en la cadena polimérica <sup>74</sup>. La Figura 9 muestra la estructura química del Nafion.



**Figura 9.** Estructura molecular del Nafion<sup>®</sup>.

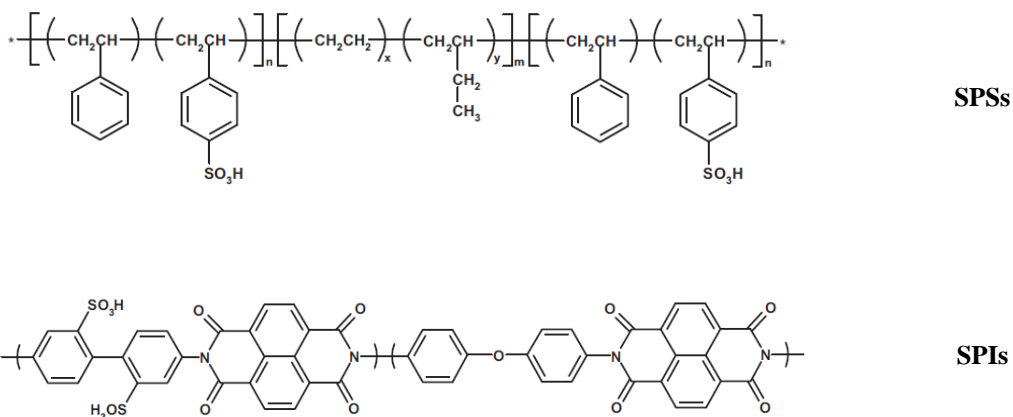
La estructura única del Nafion<sup>®</sup>, bajo condiciones de hidratación, promueve la separación de fases entre los dominios hidrofóbicos (los enlaces C – F) y los hidrofílicos (cadena polimérica con los grupos sulfónicos colgantes), lo que permite la conectividad y segregación limpia de los canales para el transporte de iones que proporciona la alta conductividad protónica. Además, la fuerte hidrofobicidad de la cadena principal, del poli(tetrafluoretileno), afecta en la absorción de agua y provoca cambios dimensionales en las membranas <sup>75</sup>.

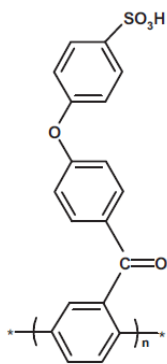
Como se ha mencionado previamente, las membranas de Nafion<sup>®</sup>, así como los polímeros

perfluorcarbonados, son considerados el material de mayor relevancia para aplicaciones variadas, principalmente en la aplicación en las PEMFC. Sin embargo, es un material de alto costo y presenta ciertas limitaciones como la temperatura de operación (80 °C), alta permeabilidad al metanol (en DMFC) y baja durabilidad. Debido a eso, muchas de las investigaciones actuales se han enfocado en el desarrollo de nuevos sistemas poliméricos de bajo costo en producción y comercialización, con propiedades de intercambio iónico y conductividad protónica comparadas con las membranas del Nafion®.

### 1.2.2.3. Membranas de polímeros alternativos

Considerando las desventajas mencionadas anteriormente, en las últimas décadas se han desarrollado distintos sistemas poliméricos para aplicación como membranas de intercambio iónico en PEM, basados en polímeros aromáticos hidrocarbonados sulfonados (SAP), las cuales son muy promisoras y pueden ser clasificadas dependiendo de su estructura química, como se aprecia en la Figura 10 algunos ejemplos: copolímeros de poli(estireno) sulfonado (SPSs), poli(imidas) sulfonadas (SPIs), poli(fenileno) sulfonado, poli(éter éter cetona) (PEEK) o polímeros tipo poli(aril éter) sulfonado (SPES) <sup>76</sup>. Comparado con los polímeros perfluorcarbonados, los SAP son generalmente más fáciles de producir y reciclar, son relativamente libres de problemas relacionados a contaminación ambiental y pueden variar sus propiedades debido a la posibilidad de sintetizarlos con distintos monómeros <sup>77</sup>.





**Poli(fenilenos)  
sulfonados**

**Figura 10.** Estructuras de varios tipos de polímeros sulfonados alternativos para aplicación como PEM.

Muchas investigaciones en membranas a partir de SAP son dirigidas a polímeros de ingeniería como el PEEK, debido a su estructura estable y de fácil sulfonación. Yee y col.<sup>78</sup> estudiaron el efecto de la sulfonación en PEEK y encontraron que las condiciones apropiadas para la sulfonación fueron de un tiempo de reacción de 6 horas a una temperatura de 60 °C. La conductividad de esas membranas alcanzó un rango de  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . También han encontrado que con el aumento del grado de sulfonación (DS), la solubilidad de esos polímeros disminuye, siendo posible la preparación de membranas con disolventes con alto punto de ebullición, como el DMF, DMA y DMSO<sup>79,80</sup>. Agregando a lo anterior, se encontró que el aumento en el DS promovió una caída en la estabilidad térmica y química, del módulo de elasticidad y una disminución en la  $T_g$ . En contraste, se obtuvieron altos valores de conductividad protónica para la membrana de SPEEK con un DS de 65% comparado con la membrana comercial de Nafion®<sup>81</sup>. Finalmente, Mohammad y col.<sup>82</sup> compararon el comportamiento del SPEEK puro con el de SPEEK impregnado con nanopartículas de cerio ( $\text{CeO}_2$ ). Como resultado, se obtuvieron materiales reforzados, con mayor durabilidad y un mejoramiento considerable en la conductividad protónica.

Yang y col.<sup>83</sup> evaluaron poli (vinil alcohol) (PVA) con quitosan y obtuvieron membranas mediante el método *casting* con conductividad iónica adecuada de  $0.010 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , además de baja permeabilidad a metanol ( $7.42 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) y mayor selectividad ( $13.5 \times 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}$ ), en condiciones alcalinas para celdas DAFC.

Ahmed y col.<sup>84</sup> evaluaron el efecto de la sulfonación del poli(fenileno) lineal y entrecruzado para la fabricación de polielectrólitos. Los dos sistemas presentaron buena estabilidad química. El polímero entrecruzado presentó una excelente conductividad protónica de  $94 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  bajo condiciones de humedad relativa de 90%, a una temperatura de 80 °C. Además, se observaron cambios dimensionales mínimos, en comparación con el polímero lineal y el Nafion®<sup>211</sup>.

Kim y col.<sup>85</sup> estudiaron el cambio en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del poli(estireno) sulfonado dopado con nanopartículas de sílice funcionalizada con amina ( $\text{NH}_2 - \text{SiO}_2$ ). La adición de



las nanopartículas en la matriz polimérica permitió el aumento de  $\sim 5$  °C en la  $T_g$  del polímero ( $T_g = 105$  °C).

Nachér y col.<sup>86</sup> evaluaron el efecto de la sulfonación en las propiedades de permeabilidad al metanol de un copolímero tribloque de poli(estireno-isobutileno-estireno). Observaron que, con el aumento de la concentración de ácido en el polímero, el material presentó un aumento en la solubilidad en agua. Por otro lado, el valor de IEC se incrementó de 0.36 ( $\sim 13\%$  sulf.) para 2.04 meq·g<sup>-1</sup> ( $\sim 82\%$  sulf.).

Los sistemas estirénicos son ampliamente estudiados y aplicados en una variedad de productos, por ejemplo, en empaques, contenedores de alimentos, entre otros. Dentro de los materiales de ingeniería, el St es polimerizado con otros monómeros para actuar como materiales de alto desempeño. Como resultado se han observado mejoras en sus propiedades, como resistencia química y térmica, resultando en materiales con características favorables para una variedad de aplicaciones<sup>87</sup>.

Noor y col.<sup>88,89</sup> estudiaron la modificación de membranas de PS obtenidas por *electrospinning*, mediante la sulfonación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 20% a distintos tiempos de reacción (1-4 horas). Se obtuvieron altos valores de IEC, llegando a 2.857 mmol·g<sup>-1</sup> y conductividad protónica del orden de 10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup> para el polímero sulfonado a 3 horas de reacción. En contraste, el polímero sulfonado durante 4 horas, presentó una disminución de las propiedades de IEC atribuida a la reacción de desulfonación.

De igual manera, Ngadiwiyana y col.<sup>90</sup> utilizaron desechos de PS expandido de envases de alimentos como material base para sulfonación, variando la reacción de 1 a 5 horas. El polímero sulfonado por 4 horas presentó mayor absorción de agua (WU=28%) comparado con el de 5 horas (WU=13%), consecuentemente el IEC también fue mayor para el de 4 horas (1.55 meq·g<sup>-1</sup> vs 0.72 meq·g<sup>-1</sup>). Los autores atribuyeron la disminución de WU para el tiempo de 5 horas a la tendencia del polímero a solubilizar en agua cuando está más sulfonado y al cambio en el tamaño de las cadenas que le confiere un menor peso molecular.

Wolska y col.<sup>91</sup> evaluaron el efecto de monómeros fluorados (CH<sub>2</sub>F, CF<sub>2</sub>H, CF<sub>3</sub>) combinados con el monómero de St y sulfonados con sulfato de acetilo. Los resultados demostraron que la presencia del flúor en la estructura redujo directamente la densidad electrónica de las unidades aromáticas fluoradas, afectando la sulfonación de las unidades de St vecinas y consecuentemente el grado de sulfonación. Los materiales mostraron buena estabilidad térmica por encima de los 300 °C, al ser caracterizados por TGA y la  $T_g$  aumentó de 91 a 111 °C, en función de la cantidad de grupos -SO<sub>3</sub>H insertados en la estructura.

Ying y col.<sup>92</sup> estudiaron copolímeros al azar de estireno-butadieno funcionalizado con un fenilo sulfonado, para aplicación como membrana de intercambio iónico flexible. Se utilizó sulfato de acetilo como agente sulfonante y se obtuvieron materiales con grados de sulfonación que variaron de

7 a 24% mol y valores de IEC de 0.60 a 2.26 meq·g<sup>-1</sup>. Se concluyó que este sistema presentaba excelentes características para aplicación como IEM.

En nuestro grupo de investigación se han desarrollado copolímeros estirénicos para aplicación como membranas en PEMFC. Melo y col.<sup>93,94</sup> sintetizaron copolímeros sulfonados de estireno-ácido acrílico (PSAA) con una relación molar de 94:6, y posteriormente entrecruzados con divinilbenzeno (DVB) o trimetacrilato de trimetilol propano (TMPTMA) sulfonados, con la finalidad de obtener polímeros con capacidad de formación de películas y propiedades adecuadas para aplicación en DMFC. Las membranas entrecruzadas con DVB presentaron IEC que variaron de 0.14 a 0.55 meq·g<sup>-1</sup> y WU de 15 a 105% con el aumento del entrecruzamiento, mientras que con TMPTMA obtuvieron IEC de 0.07 a 0.90 meq·g<sup>-1</sup> y WU 13 a 138%. Atribuyeron el incremento del IEC y WU al fácil acceso del agua a los grupos sulfónicos en la estructura del polímero.

Oenning y col.<sup>95</sup> y posteriormente Urbano y col.<sup>96</sup> trabajaron con PSAA obtenido mediante polimerización vía radicales libres en masa, seguido de la sulfonación. En el primer caso se realizó el dopaje de los copolímeros para conferir la conductividad protónica y el aumento en la estabilidad térmica de los copolímeros sulfonados. En el segundo trabajo se estudió el efecto de la radiación gamma de los copolímeros para promover el entrecruzamiento de las membranas permitiendo obtener materiales con mejor durabilidad y mejores propiedades mecánicas.

Vieira y col.<sup>97</sup> prepararon copolímeros de estireno – acrilato de butilo (StBuA) en distintas composiciones entre los monómeros. Los materiales fueron sulfonados con ácido sulfúrico por 2 horas y se obtuvieron membranas con propiedades interesantes para aplicación en FC. Los valores de IEC obtenidos variaron de 0.83 a 1.18 meq·g<sup>-1</sup> y conductividades protónicas de 1.91x10<sup>-5</sup> a 9.77 x10<sup>-5</sup> S·cm<sup>-1</sup> es decir, un orden de magnitud menor que la membrana comercial de Nafion.

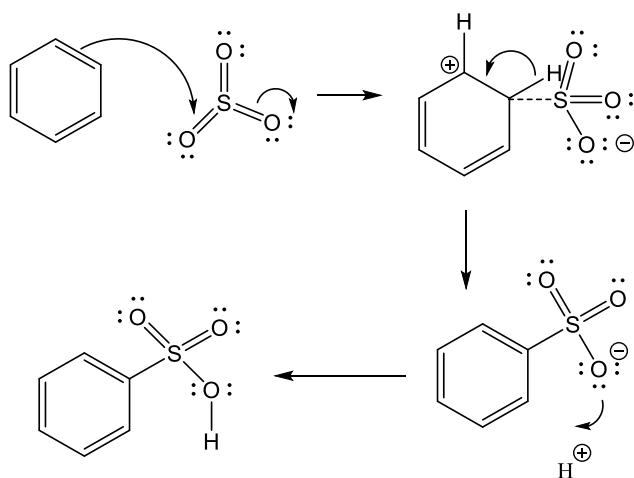
Los SAP están constituidos de polímeros aromáticos relativamente de bajo costo, baratos pero robustos. La aromaticidad hace que las cadenas macromoleculares se apilan ordenadamente, creando fuertes interacciones intramoleculares  $\pi$ - $\pi$  que dan al polímero propiedades formadoras de película, así como alta estabilidad mecánica y química. Los polímeros también necesitan tener suficiente conductividad de protones generalmente obtenida mediante reacciones de sulfonación<sup>58</sup>. Sin embargo, para la aplicación en PEMFC, la estabilidad de los polímeros aromáticos por sí sola no es suficiente si se considera que serán sometidos a cambios de temperatura, presión y humedad relativa.

### 1.2.3. SULFONACIÓN

Algunas propiedades únicas de los materiales poliméricos surgen con la incorporación de grupos sulfónicos ácidos en su estructura. Estos grupos son los responsables del aumento en la hidrofiliidad

y conductividad protónica. Estas características han llevado a una exploración de una variedad de aplicaciones, como en baterías, sensores, pantallas y membranas de intercambio iónico <sup>86</sup>.

En este contexto, la reacción de sulfonación en polímeros aromáticos se da mediante sustitución electrofílica e involucra la formación de un electrófilo fuerte como el trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) generado bajo condiciones de reacción ácidas. A pesar de que el  $\text{SO}_3$  no presenta carga positiva, se considera un electrófilo fuerte. Esto porque el átomo de azufre es enlazado con tres átomos de oxígeno electronegativo y se encuentra en constante movimiento (estiramiento). Durante la sustitución electrofílica, el anillo aromático forma un enlace con el azufre mientras el enlace  $\pi$ , generado entre el azufre y el oxígeno, se rompe. Ambos electrones se mueven hacia el oxígeno más electronegativo para formar un par de electrones que son usados para generar el enlace con un protón. En la Figura 11 se muestra la reacción de sustitución electrofílica aromática para el benceno <sup>98</sup>.



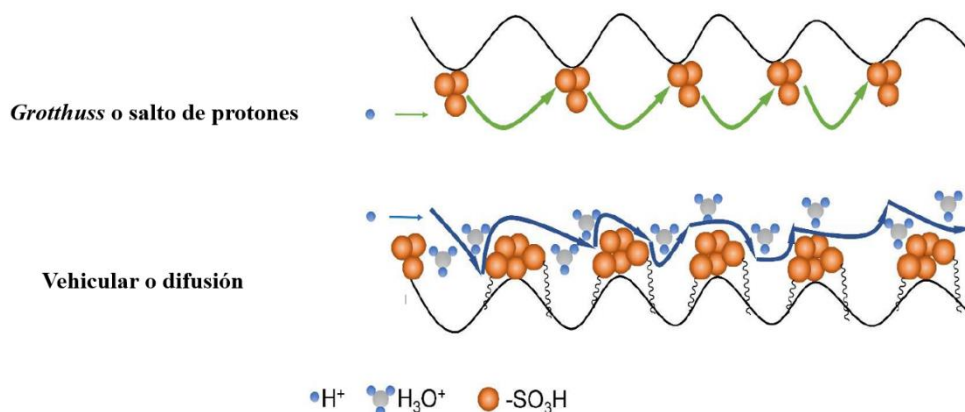
**Figura 11** Sustitución electrofílica del benceno.

Mulijani y col. <sup>99</sup> realizaron la sulfonación del PS y estudiaron sus propiedades fisicoquímicas con posible aplicación en PEM. Se obtuvieron membranas con distintos grados de sulfonación entre 35 y 48%. Las membranas presentaron alta conductividad iónica conforme el aumento del DS, lo cual fue asociado a dos factores que pueden estar ocurriendo; la existencia de los sitios protonados y la formación de moléculas de agua en la cadena polimérica, facilitando la movilidad de los protones en la estructura. Con base a estos resultados, sugieren que una sulfonación más intensa aumentará el grado de sulfonación y proporcionaría una mayor conductividad protónica.

Sin embargo, un alto nivel de sulfonación podría afectar al polímero negativamente, debido a que aumenta la capacidad de absorción de agua o incluso la solubilidad de las cadenas en agua, alterando su resistencia mecánica. Por eso, es de extrema importancia llevar a cabo el estudio del mecanismo de reacción de la sulfonación de polímeros aromáticos, que permitan el entendimiento del comportamiento de esos sistemas y posibiliten la obtención de materiales con buena capacidad de

intercambio iónico (IEC) y alta conductividad protónica para la aplicación determinada.

A nivel molecular, el transporte de protones en matrices poliméricas hidratadas puede ser explicado por dos mecanismos principales: a) salto de protones y b) mecanismo de difusión o vehicular <sup>50</sup>. La Figura 12 esquematiza como ocurre el transporte de protones en los polímeros.



**Figura 12** Mecanismos de transporte protónico en membranas <sup>100</sup>.

En el mecanismo Grothuss o salto de protones (*del inglés proton hopping*), los protones son transferidos de un sitio a otro mediante la formación o rompimiento de puentes de hidrógeno, es decir, los protones saltan de un sitio iónico hidrolizado hacia a otro a través de la membrana. Por ejemplo, en una membrana de Nafion, un protón salta de un sitio ácido donante a una molécula de agua receptora cercana <sup>101</sup>.

En el mecanismo de difusión o vehicular, los protones migran mediante el medio a lo largo de la membrana con un disolvente protónico, tal como H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> y/o H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>. La conductividad en este mecanismo depende fuertemente de la velocidad de difusión del medio. También la transferencia de los protones en la membrana hidratada se da debido a la presencia del volumen libre entre las cadenas del polímero <sup>50,102</sup>.

En las membranas de Nafion el transporte protónico ha sido descrito como una combinación de ambos mecanismos y tomada como base para explicar los mecanismos de transporte en membranas basadas en polímeros hidrocarbonados.

El transporte protónico en condiciones de extrema deshidratación ocurre con dificultad, debido a la distancia entre los grupos de SO<sub>3</sub>H, que imposibilita la formación de sitios hidrolizados para la conducción mediante el mecanismo de Grothuss. Se han reportado que el modelo molecular de las PEM para condiciones de alta temperatura y baja humedad debe consistir en regiones ácidas más densas de ácidos fuertes y flexibles que conducen los protones a menor energía de activación. Por otro lado, con el aumento del nivel de sulfonación los protones pueden pasar más fácilmente por los

grupos ácidos  $\text{SO}_3\text{H}$  y moléculas de agua dentro de las membranas <sup>103</sup>.

En este contexto, para lograr suficiente conductividad protónica, las membranas deben poseer un alto grado de sulfonación. Sin embargo, el aumento del grado de sulfonación puede llevar al hinchamiento excesivo en las cadenas poliméricas y cambios dimensionales de las membranas, así como la permeabilidad al combustible o agentes externos. Para superar estos problemas, una alternativa es la preparación de sistemas poliméricos híbridos, compositos, membranas irradiadas, injertadas o reticuladas y hasta membranas electrolíticas porosas <sup>99</sup>.

Durante la reacción de sulfonación, además de la inserción del grupo sulfónico en el anillo aromático, pueden producirse reacciones secundarias, resultando algunas veces en la degradación o entrecruzamiento de tipo sulfona en las cadenas del polímero <sup>91</sup>. Esto depende de la naturaleza del agente sulfonante, al tiempo y la temperatura de reacción de sulfonación, y en otros casos a las impurezas presentes en los agentes sulfonantes.

Los tipos de agentes sulfonantes se distinguen por el tipo de reacción en que se lleva a cabo la sulfonación, y se dividen en tres grupos: los designados como reactivos electrofílicos, como es el caso del ácido sulfúrico, clorosulfónico, fluorosulfónico, trióxido de azufre y sus complejos, los derivados halógenos del ácido sulfúrico; aquellos que contiene agentes nucleófilos como sulfitos de hidrógeno y dióxido de azufre que reaccionan con compuestos insaturados que contienen enlaces múltiples; y finalmente, el grupo que está formado por agentes que reaccionan radicalmente, es decir, cloruro de sulfurilo ( $\text{SOCl}$ ), mezclas de gases ( $\text{SO} + \text{Cl}$ ; sulfocloración), dióxido de azufre con oxígeno ( $\text{SO} + \text{O}$ ), entre otros. Los agentes sulfonantes del primer grupo son utilizados con mayor frecuencia para la sulfonación de compuestos aromáticos, debido a su capacidad efectiva de generar estructuras con ácidos sulfónicos enlazados <sup>104</sup>.

### ***1.2.3.1. Ácido sulfúrico***

El ácido sulfúrico, considerado como el sistema  $-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$ , es un agente de oxidación y deshidratación, es el sulfonante más empleado en las reacciones de sulfonación de polímeros aromáticos. Además de su facilidad de inserción de los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  en la cadena polimérica, es más económico y simple comparado con los otros agentes sulfonantes. Sin embargo, debido a su naturaleza oxidativa, puede promover la formación de entrecruzamiento de tipo sulfona, generando la degradación del polímero por oxidación o rompimiento de la cadena polimérica. Es ampliamente utilizado en el estudio de nuevos polímeros promisoros para sustitución del Nafion como, por ejemplo, para la sulfonación del PEEK <sup>58,104,105</sup>.

En los últimos años, algunos estudios han reportado el desarrollo de materiales poliméricos sulfonados con ácido sulfúrico para la aplicación en filtros, con características de absorción o

selectividad de metales. Como es el caso de Nguyen y col.<sup>106</sup> que utilizaron desechos de PS sulfonado. Concluyeron que los materiales preparados son prometedores para la absorción de cromo (Cr), sin embargo, la capacidad de intercambio total depende de muchos factores, incluyendo agitación, velocidad y tiempo de la reacción. De igual manera, Ismi y col.<sup>107</sup> realizaron la sulfonación de desechos de PS, variaron la temperatura y tiempo de sulfonación. Observaron que con un aumento en la temperatura el material presentó un incremento en la cristalinidad a 60 °C, perdiendo el ordenamiento estructural a 80 °C (amorfo). Reportaron que el tiempo de reacción de 6h fue óptimo para la aplicación en absorción de Cd<sup>2+</sup>.

Lim y col.<sup>108</sup> prepararon membranas de poli(éter sulfona) sulfonadas con ácido sulfúrico. Exhibieron IEC y conductividad protónica superiores a la membrana comercial de Nafion que incrementaron conforme aumentaron la concentración de ácido en el polímero. Mostraron IEC de hasta 1.68 meq·g<sup>-1</sup>,  $\sigma$  de 103.2 mS·cm<sup>-1</sup> y WU de 69% para el polímero con DS de 50%, contrastando con los valores reportados del Nafion 0.91 meq·g<sup>-1</sup>, 137.4 mS·cm<sup>-1</sup> y 28%, respectivamente.

Aun cuando algunos investigadores han reportado las implicaciones que conlleva la sulfonación de los polímeros con ácido sulfúrico, es un agente sulfonante bastante atractivo, debido a su capacidad de modificación de polímeros con altos niveles de sulfonación y que, mediante el control en el tiempo y temperatura de reacción, se pueden evitar así las reacciones secundarias.

### ***1.2.3.2. Sulfato de acetilo***

El sulfato de acetilo es un agente sulfonante obtenido mediante la mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con anhídrido acético en diclorometano. Debido a que es un sulfonante menos reactivo que otros, el efecto en la formación de entrecruzamiento y degradación de la cadena polimérica es menor<sup>58,104</sup>.

Makowski y col.<sup>109</sup> preparó PS ligeramente sulfonado utilizando sulfato de acetilo como agente sulfonante en una solución de dicloroetano. Reportaron que la sulfonación generó una funcionalidad iónica aleatoria a lo largo de las cadenas poliméricas sin degradación o entrecruzamiento significativos del producto de reacción. Resultando en una sulfonación homogénea ampliamente utilizada para PS en el pasar de los años.

Cánovas y col.<sup>110</sup> evaluaron la sulfonación del PS utilizando sulfato de acetilo como agente sulfonante a concentraciones de: 5, 20 y 30%. A partir de los espectros de RMN se identificó la formación del ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> con el incremento de la hidratación y la concentración de agente sulfonante. Indicaron que, con el aumento del contenido de agua, podría ocurrir la formación de la especie H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, la cual favorece el movimiento y transporte de los protones mediante el mecanismo de salto de protones entre moléculas de agua adyacentes, y también a la difusión extendida de los protones.

Carretta y col.<sup>111</sup> prepararon materiales iónicos conductores a partir del PS sulfonado (SPS), variando

la concentración de sulfato de acetilo en la reacción de sulfonación (10 – 20% mol). Obtuvieron membranas que presentaron conductividad protónica a partir del 15% mol de ácido; la membrana SPS<sub>20</sub> mostró una conductividad de  $5 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  muy cercana a la membrana de Nafion, además de presentar buena estabilidad química y mecánica, mientras que la membrana de SPS<sub>10</sub> mostró fragilidad y rigidez. La de mayor nivel de sulfonación (SPS<sub>20</sub>) presentó maleabilidad, pudiendo ser doblada sin fracturarla.

Como se mencionó anteriormente, el sulfato de acetilo es un agente sulfonante alternativo, menos reactivo, sin embargo, se ha demostrado que se puede lograr altos grados de sulfonación, con características interesantes y atractivas en algunos polímeros, con menor posibilidad de ocurrir reacciones secundarias<sup>58</sup>.

La estructura molecular de los polímeros aromáticos proporciona estabilidad térmica y mecánica, además permite la modificación química a través de la sustitución electrofílica mediante la sulfonación. Un agente sulfonante puede incorporar grupos sulfonados en las cadenas poliméricas, ya sea directamente o polimerizando el monómero previamente. El grado de sulfonación se puede controlar mediante el tiempo de reacción, la temperatura y concentración del sulfonante añadido al polímero.

#### **1.2.4. 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 iónico en un 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 las 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 se calculan y grafican la impedancia real e imaginaria para cada perturbación de frecuencia, generando un espectro de impedancia conocido como Diagrama o Grafico de Nyquist.

#### 1.2.4.1. Fundamentos de la 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 se mide la respuesta de corriente o voltaje. La amplitud de la señal de excitación empleada es suficientemente pequeña para mantener el sistema en cuasi-equilibrio <sup>112</sup>.

Para mediciones típicas de impedancia 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, de esta manera la corriente de salida en respuesta al potencial sinusoidal de entrega contiene los armónicos de la frecuencia de salida. En ocasiones, la respuesta armónica 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:

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \varphi)}$$

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 curva de 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 y se puede visualizar información útil de una manera simple. La excitación del potencial de entrada y la corriente resultante de salida son descritas como

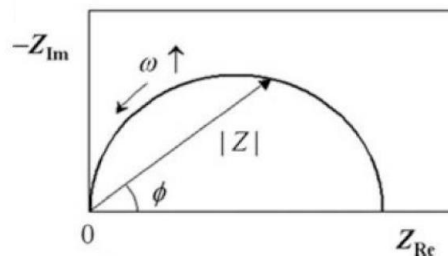
$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t)$$

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

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

$$Z(\omega) = Z_0(j\omega) = Z_0(\cos\varphi + j \operatorname{sen}\varphi)$$

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 13, 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  $\varphi$  <sup>112</sup>.

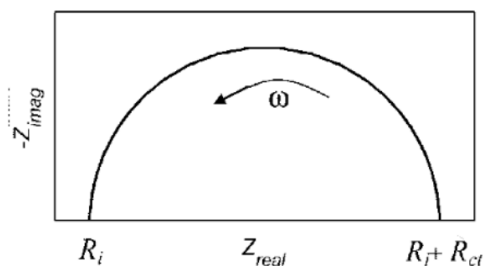


**Figura 13.** Gráfico de Nyquist, representando el valor absoluto del vector de impedancia ( $|Z|$ ), ángulo de fase ( $\varphi$ ) y frecuencia angular  $\omega$  dependientes de la impedancia <sup>112</sup>

#### 1.2.4.2. 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 de alta frecuencia ( $>100$  Hz) de un espectro de impedancia, refleja el transporte de carga en la capa de difusión de gas (GDL); por otro lado, 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 son importantes en la GDL, y la conducción protónica y transporte de agua son importantes en la membrana <sup>113</sup>.

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 14 se muestra un semicírculo obtenido como respuesta para una membrana, el intercepto a altas frecuencias representa la resistencia del electrolito ( $R_i$ ), mientras que a bajas frecuencias el intercepto es la suma de la resistencia del electrolito ( $R_i$ ) más la resistencia iónica de la membrana ( $R_{ct}$ )<sup>113</sup>.



**Figura 14.** Representación de Diagrama de Nyquist obtenida en media celda para una membrana<sup>113</sup>

En una membrana sulfonada esta resistencia indica la movilidad de  $H^+$  en los grupos del ácido sulfónico contenidos en la 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 ( $S \cdot cm^{-1}$ ), 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 ( $cm^2$ )<sup>114</sup>.

### 1.3. IRRADIACIÓN- $\gamma$ DE LAS MEMBRANAS DE COPOLÍMEROS StBuA

Considerando la aplicación de membranas electrolíticas en FC, en algunos casos es necesario modificar la estructura de los polímeros para optimizar las necesidades de las PEM; por ejemplo, la optimización de la estabilidad térmica o un mejoramiento en las propiedades mecánicas para que las membranas mantengan sus propiedades, aun en ambientes altamente oxidativos.

Se ha considerado que copolímeros de estireno injertados, ya sea por tratamiento químico, plasma o radiaciones, podrían ser materiales alternativos para las membranas utilizadas en la actualidad en su aplicación como PEM en FC. Particularmente, se ha encontrado que la copolimerización por injerto de copolímeros base estireno o sus sustituyentes con radiación ionizante, es eficaz para la preparación

de membranas alternativas conductoras de protones para FC <sup>115</sup>.

### 1.3.1. ENTRECruzAMIENTO DE POLÍMEROS

El entrecruzamiento de polímeros es un método conveniente y relativamente fácil utilizado para optimizar características de estos materiales. Este proceso, a su vez, puede promover mayor resistencia mecánica y química, estabilidad térmica, proporcionar propiedades de separación o barrera, biomédicas, entre otras <sup>116</sup>.

Por lo general, en el entrecruzamiento existen dos cuestiones claves a considerar: la primera es el sitio activo que promoverá el enlace para la reticulación del material y la segunda es la condición de inicio de la reacción. En membranas sulfonadas, los propios grupos sulfónicos son los sitios activos que permiten el entrecruzamiento, de tal manera que aun cuando las membranas reticuladas presentan excelente estabilidad química y mecánica, la capacidad de intercambio iónico (IEC) se reduce por la pérdida de los grupos sulfónicos. Algunos autores proponen que el polímero debe de tener otras posibles estructuras que provean sitios activos, como serían los grupos ácido carboxílico <sup>117,118</sup>.

Kim y col. <sup>119</sup> estudiaron efecto del entrecruzamiento en el poli (arileno éter cetona) (PAEK) sulfonado para aplicación en DMFC. Conforme se incrementó el grado de entrecruzamiento de las cadenas, observaron una disminución en la permeabilidad al metanol. La retención de agua se redujo, lo cual permitió un mejoramiento de la estabilidad dimensional de la membrana y un incremento en la resistencia a la oxidación. Por otro lado, dado que la reticulación dificulta la movilidad molecular, se observó como resultado un bajo desempeño al ser evaluado en una celda de combustible.

Otros autores trabajaron en la preparación de membranas de poli (alcohol vinílico) (PVA) utilizando como agente entrecruzante el poli (estireno ácido sulfónico – co - ácido maleico) (PSSA-MA). Se varió la cantidad del agente y la temperatura de la reacción de entrecruzamiento. La retención de agua, la conductividad protónica y la permeabilidad al metanol disminuyeron a medida que se aumentó el contenido de PSSA-MA, el cual fue propuesto como promotor del entrecruzamiento y de actuar como un grupo hidrofílico <sup>120</sup>.

Guler y col. <sup>121</sup> prepararon membranas a base de poli (etileno-co-tetrafluoretileno) (ETFE) utilizando radiación  $\gamma$  con injertos de 4-vinilpiridina (4VP), utilizando divinilbenceno (DVB) como agente entrecruzante y posterior dopaje con ácido fosfórico. Las películas injertadas y entrecruzadas mostraron elevada estabilidad térmica y excelente propiedades mecánicas de tensión, aunque baja elongación. También observaron que la conductividad y absorción de agua disminuyeron conforme incrementó el nivel de entrecruzamiento. Ellos atribuyeron esas características a la estructura entrecruzada, que restringe la movilidad de cadenas reduciendo el transporte protónico, así como

también la reducción de las propiedades mecánicas.

Urbano y col. <sup>96</sup> estudiaron el entrecruzamiento mediante radiación- $\gamma$  de copolímeros de poli (estireno ácido acrílico) (PSAA) sulfonados. Observaron que conforme se aumentó la dosis de radiación, la  $T_g$  incrementó de 123 a 132 °C. La limitación en la movilidad de las cadenas poliméricas se atribuyó al entrecruzamiento, ya que ocurrió una disminución en el volumen libre y consecuentemente un aumento de la  $T_g$ . En los análisis de TGA realizados en este trabajo, observaron que la estabilidad térmica de los copolímeros irradiados se mantuvo, sin embargo, presentaron una mayor pérdida en peso (5 a 10%), conforme se aumentó la dosis de radiación.

Como se ha mencionado anteriormente, el entrecruzamiento en algunos casos permite el mejoramiento en las propiedades mecánicas y de durabilidad de los materiales poliméricos, sin embargo, afecta directamente propiedades esenciales para aplicaciones en PEMFC, tales como, capacidad de intercambio iónico, retención de agua y permeabilidad al combustible. Debido a esto, es de extrema importancia el control de los parámetros durante la sulfonación y la dosis de radiación aplicada a los polímeros, que permitan obtener las características electroquímicas adecuadas para las aplicaciones abordadas en esta investigación.

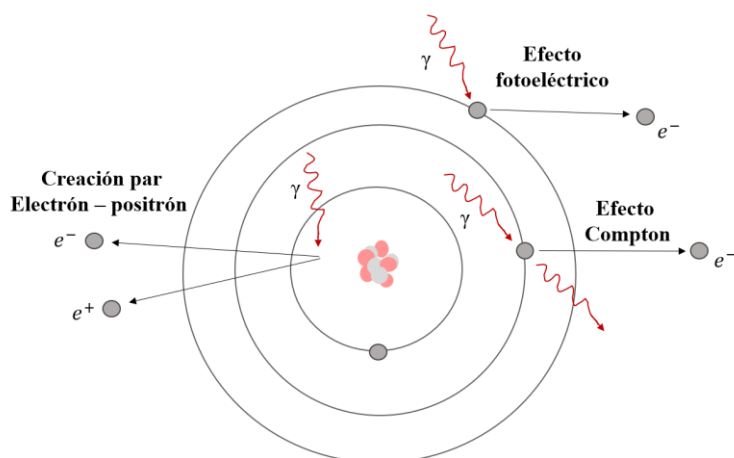
### **1.3.2. IRRADIACION DE LAS MEMBRANAS**

El proceso de irradiación en polímeros es ampliamente conocido y utilizado industrialmente, debido al efecto de la radiación en la estructura química y consecuentemente en las propiedades físicas de los materiales. Dependiendo de las condiciones de radiación, el efecto algunas veces presenta tendencias opuestas, como son: el entrecruzamiento de las cadenas del polímero, que aumenta la resistencia mecánica y/o la degradación oxidativa que, por el contrario, genera materiales con baja estabilidad química. Esta última está directamente relacionada a la cantidad de oxígeno presente en el material, así como a la capacidad de reemplazar el oxígeno conforme es consumido en las reacciones químicas, vía los radicales libres producidos durante el proceso de irradiación <sup>122</sup>.

La radiación de alta energía puede ser clasificada en: fotones y radiación con partículas. La radiación  $\gamma$  se utiliza para estudios fundamentales y para dosis bajas de irradiación con penetración profunda. Los isotopos radioactivos, cobalto – 60 (<sup>60</sup>Co) y cesio – 137 (<sup>137</sup>Ce), son las principales fuentes industriales de radiación  $\gamma$ . La radiación de menor energía (rayos – X), es producida por el bombardeo de electrones a una placa metálica o en un sincrotrón. Por otro lado, la irradiación de electrones se obtiene a partir de aceleradores de electrones que generan un haz de alta energía, en el rango de MeV, de tal manera que tienen una profundidad de penetración en el intervalo de mm. Un haz de electrones de energía mucho más bajo, entre 10 – 20 keV, se usa en microscopia electrónica y en litografía con

haz de electrones <sup>123</sup>.

En resumen, los procesos por los cuales los rayos  $\gamma$  interactúan con la materia de acuerdo a la energía, el orden de los efectos son: 1) *efecto fotoeléctrico*, donde un fotón es absorbido y parte de su energía es utilizada para liberar un electrón y la otra es disipada en energía cinética, altamente probable para fotones de baja energía, debajo de 0.2 MeV; 2) *efecto Compton*, el cual predomina para fotones con energía entre 0.2 y 5 MeV, interactuando con medio que contenga exclusivamente elementos ligeros. Este es el efecto que se presenta en la interacción de la radiación gamma del Co <sup>60</sup> con los polímeros. Este radioisótopo emite 2 fotones gamma de 1.17 y 1.33 MeV. 3) *producción de pares de electrones*, donde el fotón incide e interactúa con el campo eléctrico generando un par de electrones, se presenta para radiaciones electromagnéticas; <sup>124</sup>. La Figura 15 muestra un esquema sobre las principales interacciones de la radiación  $\gamma$  con la materia.



**Figura 15.** Interacción de la radiación  $\gamma$  con la materia.

La irradiación es un proceso muy utilizado en polímeros porque promueve la apertura de los enlaces covalentes y la formación del entrecruzamiento de grupos carbonados, así como la liberación de especies volátiles y en algunos casos, la creación de nuevos enlaces químicos. Su aplicación en esta clase de materiales ha aumentado significativamente debido a la posibilidad de modificaciones superficiales sin causar cambios en el volumen <sup>125</sup>.

Devi y col. <sup>126</sup> estudiaron el efecto de la radiación  $\gamma$  en resinas de intercambio iónico (estireno-divinilbenceno sulfonados o de tipo amonio cuaternario) y observaron que conforme las resinas fueron expuestas a la radiación, presentaron cambios en el color, así como la pérdida de los grupos sulfónicos y la eliminación de enlaces de entrecruzamiento. Con el aumento de la dosis, la capacidad de intercambio iónico total de las resinas disminuyó de 5.0 a 4.1 meq·g<sup>-1</sup>. Estos resultados sugieren que la dosis puede afectar directamente las propiedades finales de los materiales.

Silva y col. <sup>127</sup> irradiaron una mezcla de polímeros (PVC/PS). Eligieron el PS debido a la presencia del anillo aromático, lo cual le confiere estabilidad a la radiación y puede actuar como un estabilizante durante la degradación del PVC. Observaron que la radiación  $\gamma$  provocó un incremento en las propiedades mecánicas de elongación a la ruptura, aunque el módulo de Young presentó una disminución. Estos cambios fueron atribuidos a la degradación oxidativa del sistema, la densidad del entrecruzamiento del PVC y los efectos de cizallamiento entre las cadenas.

Yu y col. <sup>128</sup> copolimerizaron los monómeros de estireno/n-acrilato de butilo utilizando como iniciador peróxido de benzoilo (BPO) y radiación  $\gamma$ , además con la finalidad de aumentar la tenacidad y transparencia del copolímero añadieron partículas de hule de estireno-butadieno. La copolimerización se llevó a cabo utilizando una dosis de 30 kGy y una rapidez de dosis de  $40 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1}$ , a temperatura ambiente en aire. Se obtuvieron copolímeros con excelente transparencia, con menos del 40% del monómero de BuA. También, mediante la incorporación del hule se observaron cambios muy notorios sin afectar la transparencia del material ni la temperatura de transición vítrea.

Otros autores han estudiado el efecto de la radiación  $\gamma$  en el hule de estireno-butadieno (SBR), con una variación de dosis de 25 a 200 kGy. Ellos observaron que el SBR no mostró cambios significativos en su estructura molecular, la cual atribuyeron a la alta resistencia a la radiación por la presencia de los anillos de estireno. También mencionaron que la presencia de oxígeno durante la radiación podría contribuir a la escisión de las cadenas. Concluyeron que para SBR es necesario dosis de radiación más elevadas para resultados más efectivos en la modificación de la estructura <sup>129</sup>.

Jeong y col. <sup>130</sup> prepararon hidrogeles de polipirrol y poli(vinilpirrolidona) PPy/PVP a diferentes concentraciones, mediante polimerización y entrecruzamiento inducido por radiación  $\gamma$  a 25 kGy con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas. Se obtuvieron hidrogeles frágiles debido a la rigidez del PPy, sin embargo, las propiedades de conductividad iónica mejoraron debido a la presencia del PPy, que optimiza el hidrogel a partir del entrecruzamiento por irradiación.

## **2. HIPÓTESIS**

La sulfonación de copolímeros de estireno-acrilato de butilo permitirá obtener materiales con capacidad de intercambio iónico y propiedades adecuadas para la formación de membranas. Además, mediante la radiación- $\gamma$  de las membranas de los copolímeros sulfonados, se promoverá el entrecruzamiento de las cadenas, lo que mejorará su resistencia mecánica, térmica y química en ambiente ácido, para la obtención de membranas de alto desempeño en aplicaciones electrolíticas.

### **3. OBJETIVO GENERAL**

Obtener copolímeros de estireno – acrilato de butilo sulfonados y entrecruzados con radiación- $\gamma$ , con propiedades mecánicas y térmicas adecuadas para la preparación de membranas útiles en procesos electrolíticos.

#### **3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Obtener copolímeros de estireno – acrilato de butilo mediante polimerización radicalica en masa con diferente relación molar de los comonómeros.
- Estudiar el efecto del agente sulfonante en la obtención de membranas de los copolímeros sulfonados.
- Modificar las membranas de los copolímeros StBuA sin sulfonar y sulfonadas mediante radiación  $\gamma$ .
- Evaluar las propiedades químicas, térmicas y mecánicas de los copolímeros y membranas.
- Estudiar el comportamiento electroquímico de las membranas en condiciones similares a las de una celda de combustible.



## **4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### **4.1. MATERIALES**

Los monómeros de estireno (St), acrilato de butilo (BuA), peróxido de benzoílo (BPO), además ácido sulfúrico (96-99%), anhídrido acético (99%), dimetilsulfóxido anhidro (DMSO,  $\geq 99\%$ ), hidróxido de sodio (NaOH) ( $\geq 97\%$ ) e hidróxido de potasio (KOH,  $\geq 85\%$ ) fueron adquiridos de Sigma Aldrich. Diclorometano (DCM), ácido clorhídrico (HCl, 37%), tetrahidrofurano (THF), cloroformo, xileno y tolueno fueron comprados de la empresa J.T. Baker.

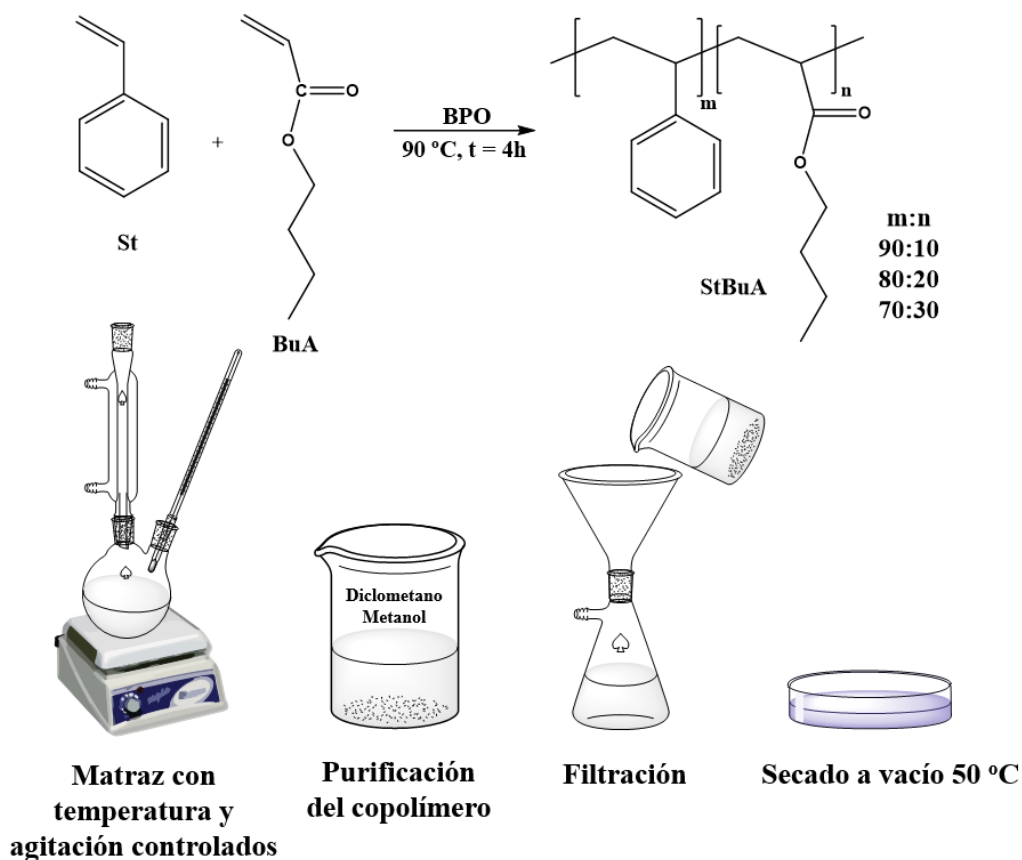
### **4.2. PURIFICACIÓN DE LOS COMONÓMEROS**

La purificación de los comonómeros se llevó a cabo utilizando resinas (Sigma Aldrich) removedoras de los inhibidores presentes en los monómeros. Se dejó el monómero en contacto con la resina y en agitación por un tiempo de una hora. Finalmente, la resina se separó por filtración y el monómero se guardó en el refrigerador en condiciones de vacío.

### **4.3. SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS DE ESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO**

La copolimerización se realizó mediante polimerización en masa vía radicales libres, de los monómeros de estireno (St) y acrilato de butilo (BuA). Los copolímeros obtenidos fueron preparados en tres diferentes relaciones molares de StBuA: 90:10, 80:20 y 70:30.

La reacción se llevó a cabo en un matraz bola de dos bocas, acoplado a un condensador de reflujo y agitación mecánica. Para 100 g de copolímero, la composición de StBuA 9010, como ejemplo, se colocaron 90.02 g (0.8643 mol) de St y 9.98 g (0.0778 mol) de BuA en el matraz, bajo condiciones de temperatura constante (90 °C) por 4 horas en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>). Para la concentración 8020 se añadió al matraz 78 g (0.7489 mol) de St y 22 g (0.1716 mol) de BuA, mientras para 7030 fueron 66 g (0.6337 mol) de St y 34 g (0.2652 mol) de BuA. La Figura 16 presenta el esquema de reacción para los copolímeros, además de la metodología experimental aplicada para la síntesis.



**Figura 16.** Esquema de la reacción de polimerización de los monómeros de St y BuA, juntamente con su metodología experimental.

Al término de la reacción, el copolímero StBuA fue solubilizado en aproximadamente 200 mL de diclorometano y posteriormente la solución se vertió en 300 mL de metanol. Se realizaron 4 lavados con la finalidad de remover los residuos de los monómeros que no reaccionaron y posibles oligómeros formados durante la síntesis. El precipitado fue filtrado y secado a vacío por 24 horas. El procedimiento anterior se repitió para las composiciones 80:20 y 70:30, considerando la cantidad requerida para cada composición.

#### 4.4. SULFONACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE STBUA

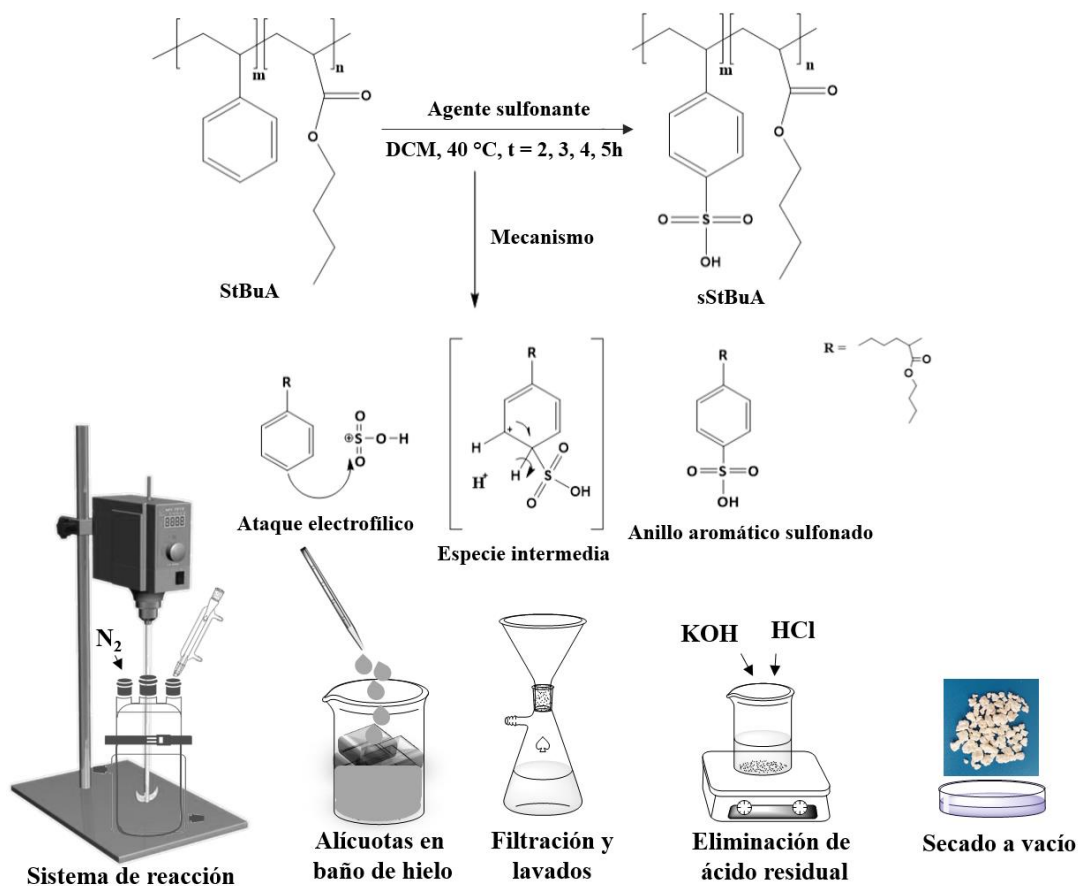
Para la sulfonación de los copolímeros StBuA con ácido sulfúrico (S) y sulfato de acetilo (AcS), se consideraron las distintas relaciones de los monómeros de St y BuA, 9010, 8020 y 7030 (se utilizaron las concentraciones reales de monómeros calculadas por RMN  $^1\text{H}$ ). La concentración del agente sulfonante (S y AcS) se varió considerando 50, 100 y 150% mol respecto a la cantidad molar de anillos bencénicos, teóricamente presentes en cada composición. Así mismo, se varió el tiempo de reacción en 2, 3, 4 y 5 horas. En la tabla 5 se presenta las cantidades de agente sulfonante utilizadas

en las reacciones de sulfonación para 30 g de copolímero puro.

**Tabla 5.** Cantidades de agente sulfonante utilizada en las reacciones de sulfonación.

DS <sub>Teórico</sub>	Composición real StBuA								
	89:11			80:20			71:29		
	Masa (g)	Vol. (mL)	Mol	Masa (g)	Vol. (mL)	Mol	Masa (g)	Vol. (mL)	Mol
<b>50</b>	12.57	7.18	0.1282	11.29	6.46	0.1152	10.02	5.73	0.1022
<b>100</b>	25.13	14.38	0.2563	22.59	12.92	0.2304	20.05	11.47	0.2045
<b>150</b>	37.70	21.58	0.3844	33.89	19.39	0.3456	30.08	17.21	0.3067

Para la reacción se utilizó un reactor enchaquetado, acoplado a un condensador de reflujo y baño de recirculación de aceite para el control térmico, bajo condiciones de agitación mecánica de 350 rpm. Se disolvieron 30 g del copolímero StBuA en 500 mL de DCM a temperatura ambiente y atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). Después de la completa solubilidad del copolímero, se agregó lentamente el agente sulfonante y la solución se dejó a una temperatura de 40 °C. A partir de 2 horas de reacción, se tomaron alícuotas de aproximadamente 100 mL a cada hora. La reacción se detuvo vertiendo el polímero sulfonado en un vaso con hielo y agua destilada. El material precipitado se lavó varias veces con agua destilada hasta pH neutro. Para asegurar la eliminación del ácido residual, los materiales se trataron con una solución alcalina de KOH durante 6 horas con agitación, posteriormente se añadió HCl, manteniendo la agitación por aproximadamente 16 horas más. Los materiales se lavaron nuevamente con agua destilada y se secaron a 50 °C en estufa de vacío durante 48 horas hasta eliminar toda la humedad presente. La Figura 17 muestra el esquema de la reacción de sulfonación, junto con la presentación grafica de la metodología realizada.



**Figura 17.** Esquema de reacción de sulfonación del copolímero de StBuA y la metodología experimental aplicada. (Sistema de reacción: reactor enchaquetado, condensador de reflujo, agitador mecánico y atmosfera de  $\text{N}_2$ ).

#### 4.5. PRUEBA DE SOLUBILIDAD

Se realizaron pruebas de solubilidad para elegir los solventes que se utilizarían en las técnicas de caracterización, así como también en la preparación de las membranas. En un tubo de ensayo, se colocó una pequeña cantidad de copolímero sulfonado, aproximadamente 20 mg, y se agregó 1 mL del disolvente. Los disolventes evaluados fueron: acetona, cloroformo, tetrahidrofurano, tolueno, xileno, diclorometano, dimetilsulfóxido y agua.

#### 4.6. PREPARACIÓN DE LAS MEMBRANAS

Las membranas fueron preparadas mediante un aplicador automático de películas, marca Elcometer modelo 4340. Se preparó una solución utilizando 1.5 g de copolímero con 5 mL de tolueno como disolvente. Después de la total solubilidad, la solución se vertió sobre una hoja de acetato que está acoplada a la mesa del equipo, donde una cuchilla hace la distribución de la solución a lo largo de la mesa a una velocidad determinada ( $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Las membranas obtenidas se dejaron en campana a

temperatura ambiente para la evaporación del disolvente. Para los copolímeros sulfonados fue utilizado 1g de material para la preparación de las membranas. Posteriormente fueron cortadas y medidas para determinar su espesor mediante micrómetro, tomando en cuenta el promedio de 5 puntos distintos de la membrana. Todas las membranas fueron secadas en la estufa de vacío a 50 °C por 24h antes de cada técnica de caracterización.

#### 4.7. IRRADIACIÓN DE MEMBRANAS

La primera actividad fue determinar la razón o rapidez de dosis en el punto medio del soporte donde se posicionaron las membranas durante la irradiación. Este procedimiento se realiza para evaluar la homogeneidad y el tiempo necesario para obtener una dosis específica. Se utilizaron dosímetros Harwell 3042 Perspex Ambar, lote AC, con rango de 1 a 30 kGy. La razón de dosis fue de 10.28 kGy/h, al 17 de agosto de 2021. Considerando que el rango máximo de los dosímetros usados es 30 kGy, la radiación en aire del paquete de muestras se efectuó en dos pasos; en el primero, la dosis obtenida fue de 26.66 kGy. En el segundo paso, se obtuvo una dosis de 23.62 kGy, de tal manera que la dosis total fue de 50.28 kGy.

La irradiación de las membranas se llevó a cabo utilizando un irradiador industrial de  $^{60}\text{Co}$ , modelo JS 6500 AECL, localizado en la Planta de Irradiación de la Gerencia de Ingeniería, del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). La actividad de la fuente fue de 542,800 Ci al 01 agosto de 2021. La Figura 18 muestra un esquema del irradiador industrial.

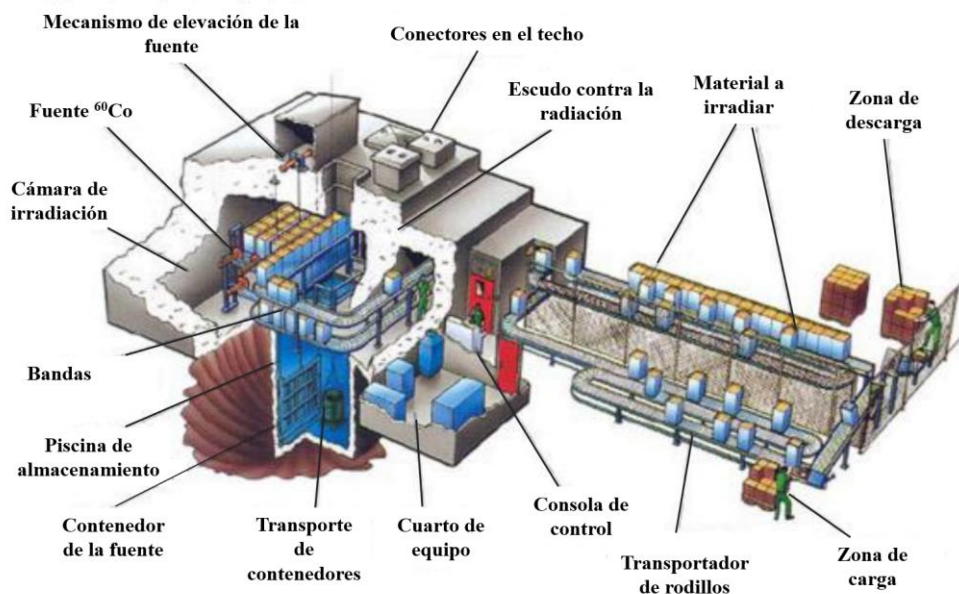


Figura 18. Esquema del irradiador industrial JS-6500 <sup>96</sup>.

#### 4.8. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

Para una mejor identificación y comprensión de los resultados, las membranas fueron etiquetadas de acuerdo a la composición del copolímero, al grado de sulfonación teórico, así como también el agente sulfonante y tiempo de reacción aplicados. Además, para las membranas irradiadas se incluye el texto IRR al final del nombre para identificarlas, como muestra el ejemplo 8020-100%S-2h-IRR, considerando las condiciones descritas en la tabla 6.

**Tabla 6.** Nomenclatura de las membranas evaluadas

Composición StBuA	DS <sup>Teórico</sup>	Agente sulfonante	Tiempo de sulfonación	Material irradiado
9010	50%	S o AcS	2 o 5h	IRR
8020	100%	S o AcS	2 o 5h	IRR
7030	100%	S o AcS	2 o 5h	IRR

##### 4.8.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

El análisis de FTIR en las membranas se realizó en un espectrofotómetro Vertex 70v – Bruker utilizando un accesorio ATR con cristal de diamante, con las siguientes condiciones: 64 scans con resolución de 4 cm<sup>-1</sup> en la región del espectro de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

##### 4.8.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN – NMR <sup>1</sup>H

Los espectros de NMR <sup>1</sup>H se obtuvieron en un equipo Bruker, operando a frecuencias de 400 MHz. Las condiciones del análisis fueron: temperatura de prueba a 25 °C, pico central de CDCl<sub>3</sub> asignado a ≈7.26 ppm (<sup>1</sup>H) con respecto al TMS.

##### 4.8.3 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 (1mg·mL<sup>-1</sup>) y un detector de índice de refracción Waters 2414, calibrado con estándares de poliestireno cuyos pesos moleculares varían desde 580 hasta 3,250,000 g·mol<sup>-1</sup>.

##### 4.8.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Los análisis termogravimétricos de los copolímeros de StBuA se obtuvieron en un equipo TA Instruments modelo Q500 con una rampa de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup> en atmósfera de N<sub>2</sub>. El intervalo térmico para los copolímeros puros fue de 25 a 600 °C y de 25 a 700 °C para los sulfonados.

#### 4.8.5 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Los análisis de DSC de los copolímeros sulfonados se realizaron en un calorímetro TA Instruments modelo Q200 con un intervalo térmico de 0 a 250 °C y una rampa de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup> en atmósfera de N<sub>2</sub>. El intervalo de análisis se seleccionó considerando las temperaturas de transición vítrea esperadas según la T<sub>g</sub> de los homopolímeros.

#### 4.8.6 ANÁLISIS TERMOMECAÍNICO (TMA)

El módulo complejo (E\*) en flexión fue obtenido en un equipo TA Instruments modelo Q400, con un accesorio de flexión de tres puntos, a temperatura constante de 35°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 (E\*) se calculó mediante la tangente de la línea recta inicial de la curva de carga-deflexión y utilizando la siguiente ecuación:

$$E^* = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot d^3} \quad \text{Ec. (1)}$$

donde E\* es el módulo complejo en flexión (MPa), L es la distancia entre los dos puntos en la base del equipo (mm), b es el ancho de la muestra (mm), d es el espesor de la membrana (mm) y m es la pendiente de la curva de deflexión (N·mm<sup>-1</sup>).

#### 4.8.7 RETENCIÓN DE AGUA DE LAS MEMBRANAS (WU)

La retención de agua de las membranas se determinó mediante un método gravimétrico, utilizando una balanza analítica marca Ohaus modelo Discovery, tomando en cuenta el peso de cada membrana hidratada y seca. Se utilizaron membranas con dimensiones de 1.50 x 1.50 cm (área = 2.25 cm<sup>2</sup>), medidas con el auxilio de un vernier marca Mitutoyo – Absolute. Las membranas se mantuvieron en estufa de vacío a 40 °C por 24 horas. Posterior al secado, se llevaron hasta peso constante, y en seguida se sumergieron en agua desionizada por 48 horas. La WU fue determinada mediante la siguiente ecuación:

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

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

#### 4.8.8 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO (IEC)

La capacidad de intercambio iónico se llevó a cabo mediante titulación indirecta, utilizando un titulador potenciométrico automático Metrohm Titrino modelo 848. Previo a la medición, las

membranas se sumergieron en HCl 1M durante 24 horas, posteriormente se enjuagaron con agua desionizada y se sumergieron en una solución de NaCl 1M durante 24 horas, para finalmente enjuagarlas nuevamente con agua desionizada. El número de protones desplazados en las membranas se determinó a partir del punto de equivalencia obtenido durante la titulación de la solución de NaCl con NaOH en solución (0.005M). La IEC se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}}{M_s} \quad \text{Ec. (3)}$$

donde es  $V_{NaOH}$  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).

#### 4.8.9 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:

$$DS = \frac{IEC \cdot M_{M(StBuA)}}{1 - (IEC \cdot M_{M(SO_3H)})} \cdot 100 \quad \text{Ec. (4)}$$

donde  $M_{M(StBuA)}$  es la suma de la masa molecular de la unidad repetitiva presentes en el copolímero ( $232.32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $M_{M(SO_3H)}$  es la masa molecular del grupo sulfónico ( $81.06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

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:

$$DS(\%) = \frac{M_{M(StBuA)}}{\left\{ \left( \frac{m}{\Delta m - 1} \right) \right\} \cdot M_{M(SO_3H)}} \quad \text{Ec. (5)}$$

donde  $M_{M(StBuA)}$  es la suma de la masa molecular de la unidad repetitiva ( $232.32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $m$  es la masa molecular del copolímero sulfonado ( $sStBuA - 313.38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $\Delta m$  es la primera pérdida en peso en los termogramas por la descomposición de los grupos sulfónicos y  $M_{M(SO_3H)}$  es la masa molecular de  $-SO_3H$  ( $81.06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>72</sup>.

#### 4.8.10 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Las propiedades electroquímicas de conductividad protónica de las membranas (sulfonadas e



irradiadas) fueron caracterizadas mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Previo al análisis, las membranas fueron activadas e hidratadas sumergiéndolas en una solución 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante 24 horas y después en agua desionizada por 48 horas. Posteriormente, se utilizó una celda con una estructura tipo sándwich, colocando la membrana entre dos electrodos de trabajo de platino y dos vidrios conductores (recubiertos con ITO).

El análisis se llevó a cabo en un potencióstato/galvanostato Biologic SP-300 a temperatura ambiente. Los espectros de impedancia se obtuvieron aplicando una perturbación sinusoidal con una amplitud de 10 mV en un rango de frecuencia 1 MHz - 0.1 Hz, obteniendo 20 puntos por década. La conductividad protónica fue calculada a partir de la ecuación:

$$\sigma = \frac{d}{R \cdot A} \quad \text{Ec. (6)}$$

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<sup>2</sup>). La R se determinó a partir del diagrama de Nyquist de la intersección con el eje real a altas frecuencias. El ensayo se realizó por cuadruplicado con 10 ciclos por membrana.

#### **4.8.11 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

La morfología y el espesor de las membranas se evaluaron mediante un microscopio electrónico de barrido marca TOPCON, modelo SM-510 operado a un voltaje de 15 kV con detector EDAX.

Por otro lado, las membranas irradiadas se evaluaron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) de emisión de campo marca JEOL, modelo JSM-7401F, trabajando a un voltaje de 4 kV con detector de electrones secundarios. El EDS fue realizado a 15 kV de voltaje de aceleración, marca EDAX.

En todas las membranas se realizaron un corte transversal mediante fractura criogénica. El material después de ser fracturado fue recubierto con oro/paladio, para promover la conductividad del haz de electrones.

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La sección de resultados está dividida en tres partes, donde la primera mostrará la caracterización de los copolímeros de StBuA obtenidos. Posteriormente, se tratará de la sulfonación de ellos y finalmente la tercera parte corresponde a la modificación de las membranas a partir de la irradiación  $\gamma$ .

## 5.1. CARACTERIZACION DE LOS COPOLÍMEROS DE StBuA

### 5.1.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

El análisis de FTIR se realizó con la finalidad de corroborar la presencia de los grupos característicos de las unidades repetitivas de ambos monómeros en los copolímeros.

En la Figura 19 se presentan los espectros de FTIR para el polímero base de estireno (PS) y los copolímeros de StBuA (90:10, 80:20, 70:30).

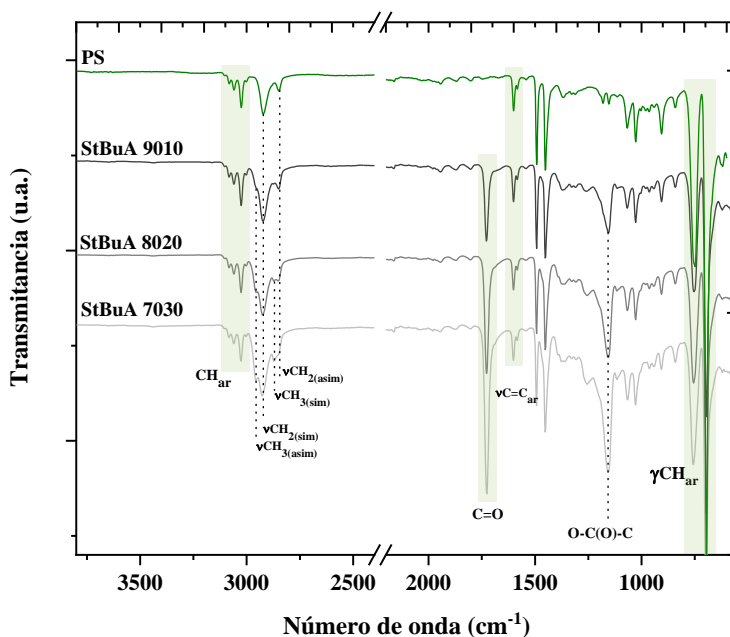


Figura 19. FTIR de los copolímeros StBuA: 9010, 8020 y 7030.

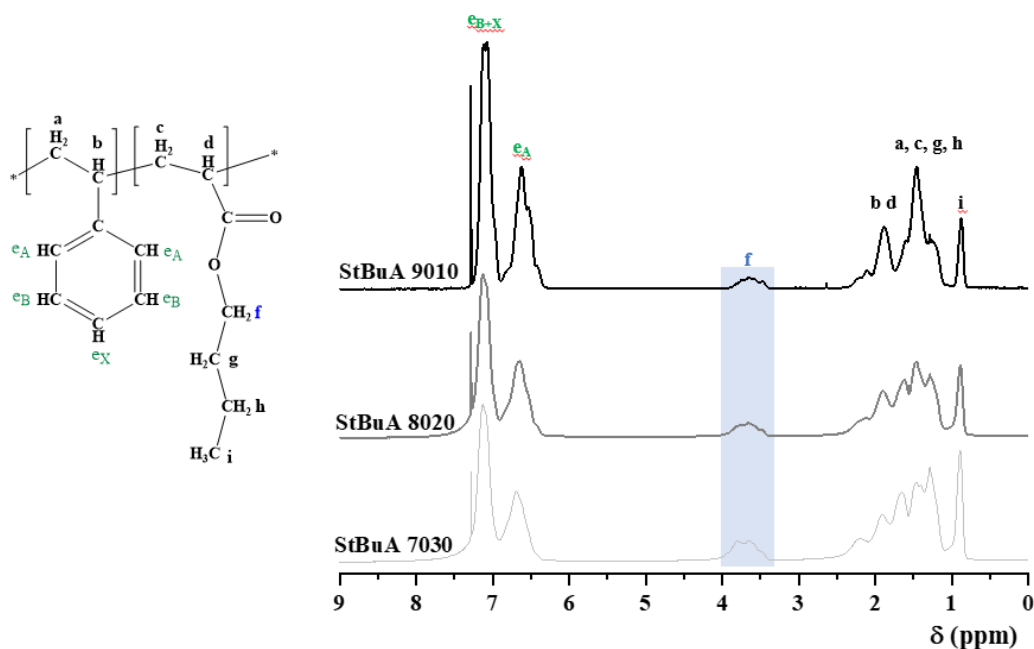
Se observa que todos los materiales presentan las mismas bandas de absorción: entre 3100-3000 cm<sup>-1</sup>, características del estiramiento del enlace C-H<sub>ar</sub> y en 1600 cm<sup>-1</sup> las referentes al estiramiento del enlace C=C<sub>ar</sub>; mientras que las bandas en 2962-2872 cm<sup>-1</sup>, son atribuidas a la deformación asimétrica y simétrica del grupo metilo (CH<sub>3</sub>), respectivamente, así como también las bandas de absorción en 2926-2853 cm<sup>-1</sup> características del estiramiento asimétrico y simétrico del grupo metileno (CH<sub>2</sub>). También se observan las señales en 1494 cm<sup>-1</sup> 1450 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la deformación del C-H, presentes en la cadena polimérica del copolímero<sup>131</sup> y 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 la unidad estirénica.

La señal característica del grupo éster (C=O), referente a la unidad repetitiva del BuA, se observa en

la banda de absorción intensa en  $1729\text{ cm}^{-1}$  y en  $1149\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico del  $\text{O-C(O)-C}$  <sup>43,132</sup>, confirmando la presencia de este comonomero en el copolímero, cuando es comparada con el espectro del PS. Es notorio el incremento en la intensidad de la banda de absorción característica del carbonilo ( $1729\text{ cm}^{-1}$ ) con el contenido de BuA en el copolímero. También se observa un incremento en la región entre  $3000$  y  $2830\text{ cm}^{-1}$ , característica de la cadena alifática, mostrando la misma tendencia representada anteriormente asignada a la unidad de BuA. Se confirma la obtención de los copolímeros mediante la presencia de bandas de absorción relacionadas a los grupos funcionales presentes en los monómeros de St y BuA.

### 5.1.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR $^1\text{H}$ )

El análisis de RMN  $^1\text{H}$  se realizó para obtener la composición real del copolímero y confirmar la efectividad de la reacción. Los espectros de las tres composiciones de los copolímeros StBuA se muestran en la Figura 20.



**Figura 20.** NMR  $^1\text{H}$  para los copolímeros StBuA: 9010, 8020 y 7030. Los espectros de NMR  $^1\text{H}$  se obtuvieron en un equipo Bruker, operando a frecuencias de 400 MHz. Las condiciones del análisis fueron: temperatura de prueba a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , pico central de  $\text{CDCl}_3$  asignado a  $\approx 7.26\text{ ppm}$  ( $^1\text{H}$ ) con respecto al TMS.

En los espectros se observan los desplazamientos localizados entre  $7.13 - 6.65\text{ ppm}$  asignados a los 5 protones del anillo aromático. Las señales características del grupo éster del BuA se encuentran en  $0.96\text{ (CH}_3\text{)}$ , entre  $1.20 - 1.70\text{ (CH}_2\text{)}$ ,  $1.88 - 2.11\text{ (CH)}$  y en  $3.40 - 4.00\text{ ppm (-O-CH}_2\text{-)}$  <sup>133</sup>. De manera general, los espectros de los copolímeros polimerizados al azar tienden a ensancharse y se dificulta

la definición de las señales, sin embargo, se logra observar que con el aumento del contenido de St en la composición (9010) las señales son más definidas y menos anchas en los desplazamientos asignados a este monómero, el mismo comportamiento es notorio para el copolímero StBuA 7030 que muestra las señales más definidas en los desplazamientos del protón (-O-CH<sub>2</sub>-).

A partir de la integral del área en los desplazamientos entre 7.11 - 6.50 ppm, atribuidos a los 5H del anillo aromático del St y la integral en 4.00 - 3.50 ppm asignado a los 2 protones del grupo BuA se calculó la composición real de los copolímeros y los valores se observan en la tabla 7.

**Tabla 7.** Composición teórica y real de los copolímeros StBuA.

Composición teórica inicial (mol)	Composición química real (mol)
9010	89:11
8020	80:20
7030	71:29

Considerando los resultados, la composición real de los copolímeros es muy cercana a la composición teórica buscada durante la síntesis. Ahmadian-Alam y col.<sup>134</sup> también encontraron que las composiciones obtenidas coinciden a la composición teórica añadida durante la síntesis.

Los valores reales obtenidos fueron utilizados para el cálculo de la concentración del agente sulfonante a utilizar para las reacciones de sulfonación.

### 5.1.3. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)

Posterior a la confirmación de la obtención de los copolímeros de StBuA en las tres composiciones distintas, el análisis de GPC permitió obtener el peso molecular promedio en peso  $\overline{M}_w$  y en número  $\overline{M}_n$ , así como también la dispersidad ( $\mathfrak{D}$ ) de los copolímeros. Los valores de peso molecular se obtuvieron del promedio de una secuencia de materiales de cinco reacciones (todas caracterizadas mediante GPC) y en la tabla 8 se presentan los resultados obtenidos para los tres copolímeros sintetizados.

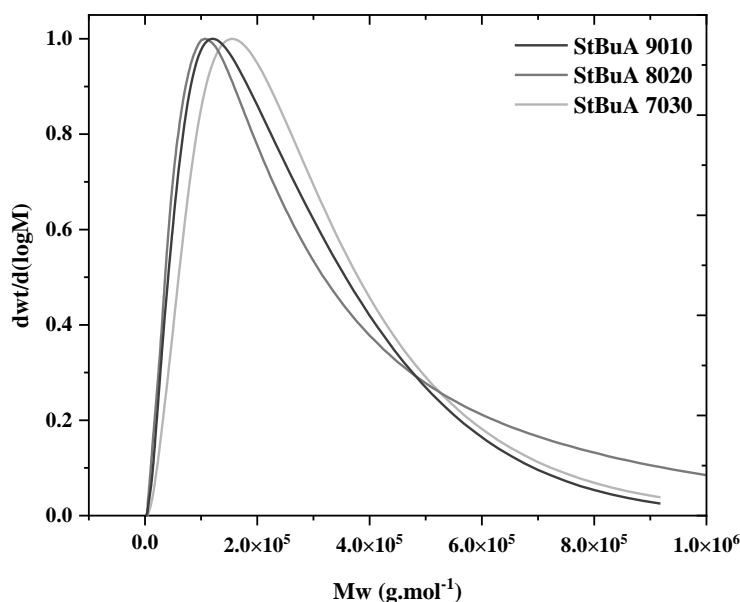
**Tabla 8** Peso molecular de los copolímeros StBuA en sus distintas concentraciones.

StBuA	$\overline{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\mathfrak{D}$
<b>9010</b>	173,000	75,000	2.30
<b>8020</b>	174,000	64,000	2.71
<b>7030</b>	192,000	90,000	2.13

Es notorio que el incremento de la concentración de BuA propicia mayores valores de peso molecular, ya que la relación molar (7030) mostró un  $\overline{M}_w$  de 192,000 g·mol<sup>-1</sup> mientras que la composición (9010)

de  $173,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Consecuentemente, los valores de  $\overline{M}_n$  también presentaron la misma tendencia, con excepción de la composición 8020 que mostró un valor menor que los demás.

En los cromatogramas de GPC en la Figura 21 se presentan las curvas de los pesos moleculares para las tres composiciones de los copolímeros StBuA.



**Figura 21.** Distribución del peso molecular de los copolímeros StBuA

Se observa que las distribuciones mostraron asimetría en las curvas, siendo notorio que para el copolímero 7030 presentó una mayor concentración de cadenas de altos pesos moleculares cuando comparado con las demás composiciones, mostrando un ligero desplazamiento hacia a pesos más altos. Las curvas de las composiciones 9010 y 8020 son muy similares entre sí, confirmando los pesos moleculares reportados en la tabla anterior.

Aunque existen diferencias y cierta incongruencia en la distribución del peso molecular, conocer esta propiedad es de gran relevancia para la formación de membranas, particularmente la obtención del  $\overline{M}_w$ , debido a que trabajos previos reportan que copolímeros a base de estireno, con  $\overline{M}_w$  menores a  $100,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  exhiben fragilidad, resultando en membranas quebradizas sin las propiedades adecuadas para la manipulación y aplicación futura <sup>135</sup>. Lo anterior fue confirmado para los  $\overline{M}_w$  de los copolímeros sintetizados, donde además presentaron capacidad de formación de película.

El incremento del peso molecular con el contenido de BuA ya ha sido reportado previamente por otros autores <sup>128</sup>, quienes también describen un aumento en la viscosidad. La solubilidad de los copolímeros fue evidente para solventes comunes, aunque para el de mayor peso molecular (7030) se

observó que necesitaba de un tiempo más largo para su total solubilidad.

#### 5.1.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Cuando se considera la aplicación de materiales poliméricos en sistemas de celdas de combustible, las cuales operan en un intervalo de temperatura entre 25 a 120 °C<sup>63</sup>, es de extrema importancia evaluar la estabilidad térmica de los copolímeros, debido a que esta propiedad depende de la estructura molecular del material.

En la Figura 22 se muestran los termogramas de los copolímeros sintetizados. Con la finalidad de comparar el efecto del comonomero BuA en el copolímero, se agregó el termograma del PS.

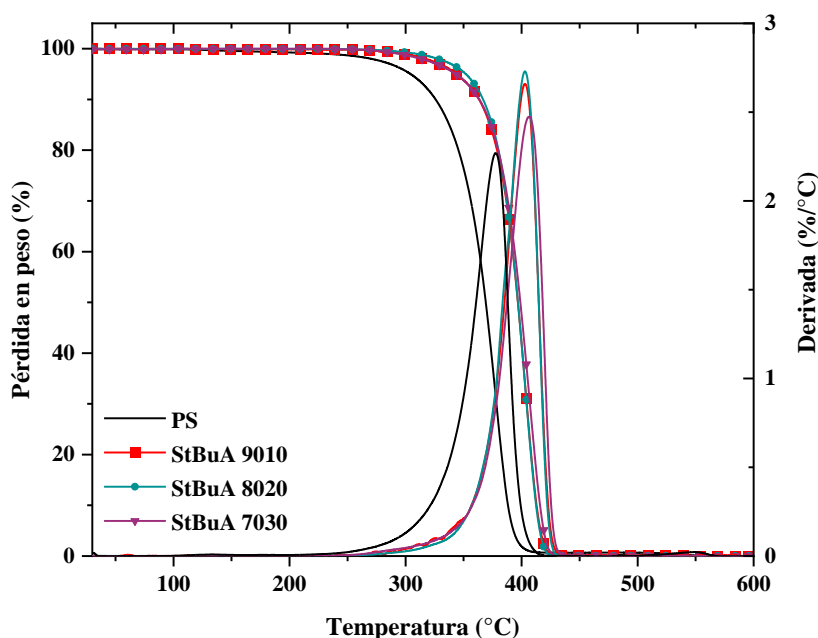


Figura 22. Termogramas de TGA de los copolímeros StBuA y PS.

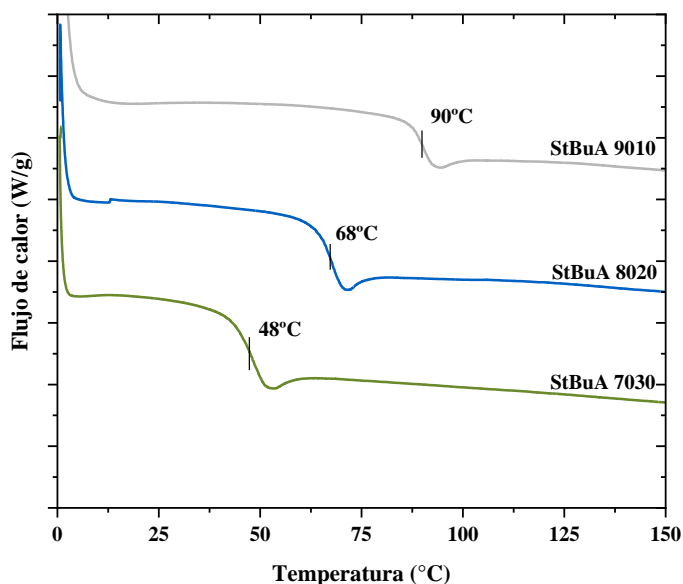
Es notable que todos los copolímeros y el mismo PS mostraron una única pérdida en peso, sin embargo, se observa que el PS mantiene la estabilidad térmica solo hasta 300 °C con descomposición total en 379 °C. Por otro lado, los copolímeros StBuA mostraron estabilidad hasta 350 °C, con descomposición total de la estructura molecular hasta los 405 °C. El comportamiento observado muestra que el monómero de BuA mejora la estabilidad térmica de los copolímeros hasta en 30 °C. Algunos autores atribuyen la estabilidad térmica de los copolímeros de St a la rigidez de la estructura molecular del monómero de St, comparando con otros monómeros<sup>136</sup>. No obstante, Leskovac y col.<sup>137</sup> estudiaron la estabilidad térmica de copolímeros a base de monómeros acrílicos (PMMA y

BuA) con St y encontraron que, específicamente los copolímeros de StBuA presentaron descomposición inicial de 344 °C, reportando una descomposición en 328 °C para el PS puro.

### 5.1.5. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Un parámetro importante a evaluar en los copolímeros es las temperaturas donde sufren transiciones, tales como transición vítrea ( $T_g$ ), fusión ( $T_m$ ) y cristalización ( $T_c$ ), las cuales dan información sobre el orden de las cadenas poliméricas. Los copolímeros sintetizados al azar o aleatorios generalmente no presentan un orden estructural, por lo que son considerados polímeros amorfos. Los termoplásticos amorfos experimentan cambios importantes, normalmente escalonados, en sus propiedades durante el intervalo de la  $T_g$ . Para los polímeros semicristalinos se presentan cambios menos pronunciados, debido a la presencia de la fase cristalina que sufrirá cambios hasta su fusión. La forma y posición de la  $T_g$  dependen de la morfología del polímero y esta a su vez, de las condiciones empleadas durante el procesamiento realizado previamente al material <sup>138</sup>.

La Figura 23 muestra los termogramas de DSC para los copolímeros sintetizados. Se observa que todos los copolímeros exhibieron una sola transición  $T_g$ , la cual indica que no hay presencia de homopolímeros de ambos comonómeros y sobre todo confirma la obtención de un copolímero amorfo. Además, considerando la  $T_g$  de los homopolímeros de PS ( $T_g = 100\text{ °C}$ )<sup>26</sup> y P BuA ( $T_g = -54\text{ °C}$ )<sup>139</sup>, se aprecia que la transición está más cercana a la del PS y que aumenta aún más conforme se incrementa su concentración en la composición del copolímero.

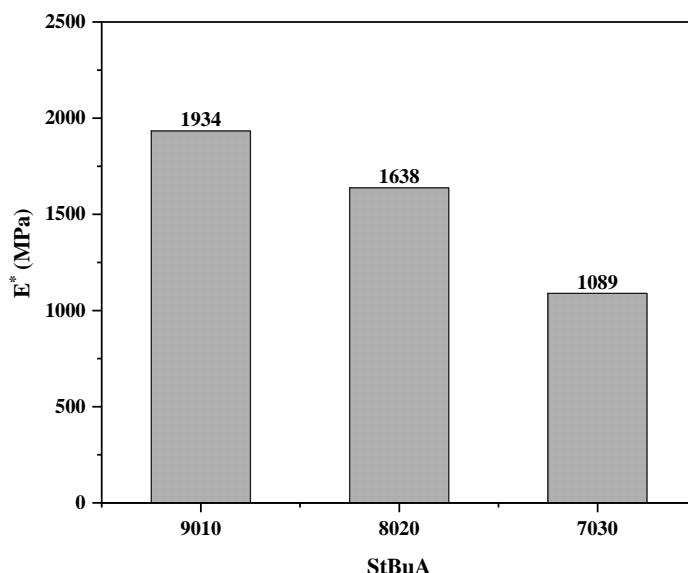


**Figura 23** Termogramas de DSC para los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030.

Considerando la temperatura de operación de una FC, como ya fue mencionado anteriormente (25 a 120 °C), los valores de  $T_g$  y la estabilidad térmica demostrada, se sugiere que los copolímeros son materiales promisoros para la aplicación.

### 5.1.6. ANÁLISIS TERMOMECAÁNICO (TMA)

La modificación estructural de los polímeros afecta directamente las propiedades físicas y mecánicas, en específico, una vez que los materiales son procesados. Las propiedades mecánicas de las membranas fueron evaluadas en estado seco mediante análisis de TMA, a una temperatura constante de 35 °C. La intención fue mejorar las propiedades mecánicas limitadas del PS (alta rigidez) al involucrar el BuA, esperando obtener materiales con mejores características de flexibilidad, debido a la presencia de la cadena alifática del BuA. En la Figura 24 se muestran los resultados del módulo complejo ( $E^*$ ) para las tres composiciones de los copolímeros StBuA.



**Figura 24.** Módulo complejo ( $E^*$ ) de los copolímeros de StBuA.

A partir de los valores de módulo obtenidos, es evidente el efecto del monómero BuA en la propiedad mecánica de flexión del copolímero. Se puede observar para el material con el menor contenido de BuA (9010) presenta un  $E^* = 1934$  MPa y conforme incrementa el contenido del comonómero BuA, como para la membrana con 20% BuA, disminuye el módulo hasta 300 MPa (1638 MPa) y termina con el copolímero 7030 con un valor aún más bajo de  $E^* = 1089$  MPa; este último valor es



considerablemente menor al del copolímero 9010.

El mismo comportamiento ha sido reportado para polímeros de poli(vinil acetato), el cual presenta una estructura molecular similar al BuA<sup>140</sup>. Los autores cambiaron la cadena alifática enlazada al grupo éster, aumentando la flexibilidad inherente de la cadena, creado por el espacio entre las cadenas del polímero y facilitando su movilidad.

El comonomero de BuA es reconocido por su alta plasticidad, soportando así esfuerzos de elongación, tensión y como puede observarse por los resultados, modifica las propiedades de fragilidad del St, mostrando mayor flexibilidad como membranas ante esfuerzos de flexión.

## **5.2. SULFONACIÓN DE LOS COPOLIMEROS StBuA**

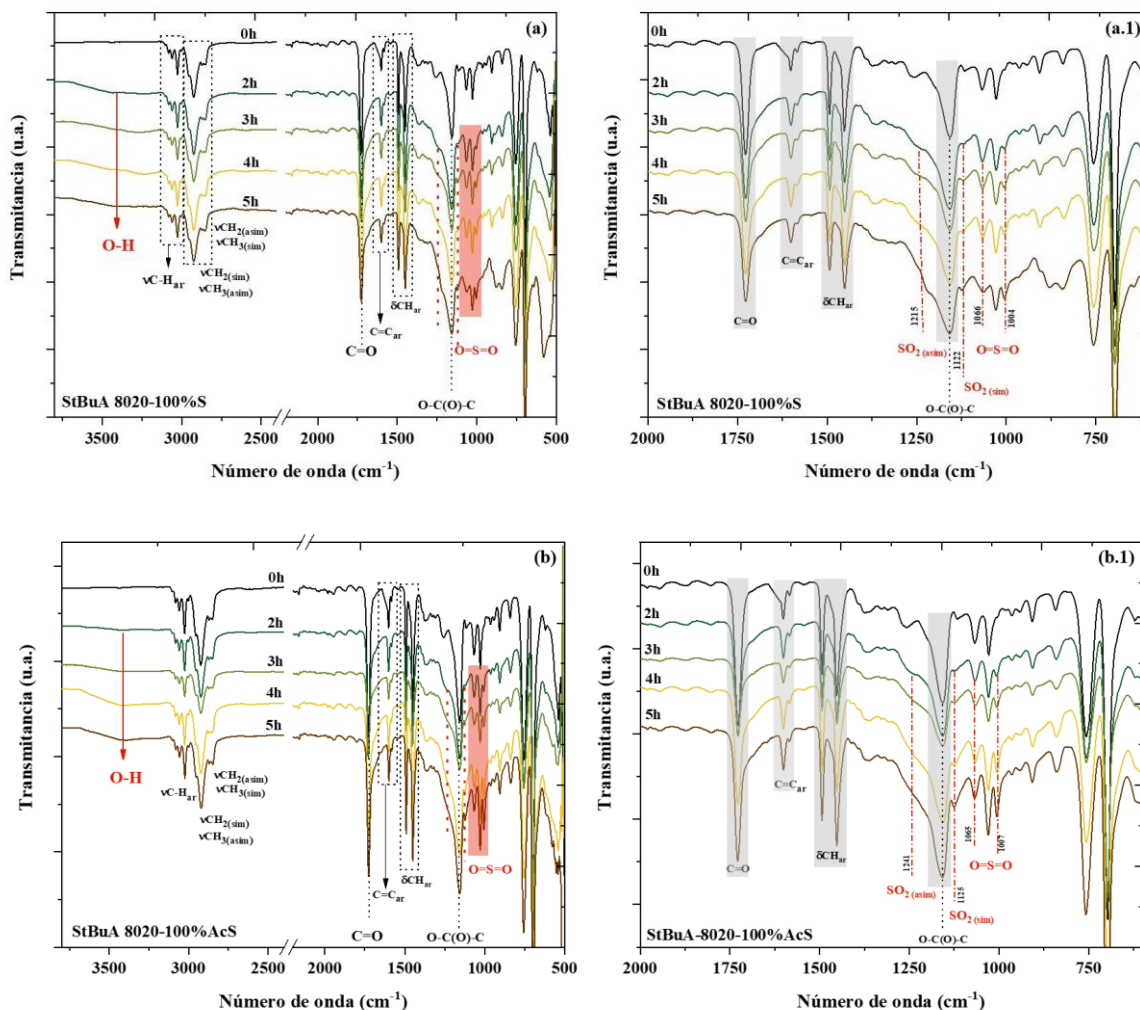
En esta sección se presentan los resultados y discusiones de las caracterizaciones realizadas para los copolímeros sulfonados y sus membranas.

### **5.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

El análisis de FTIR se realizó para confirmar la sulfonación efectiva de los copolímeros mediante las bandas de absorción características de los grupos  $-SO_3H$  para todas las composiciones y tiempos de reacción y para los dos agentes sulfonantes: ácido sulfúrico (**S**) y sulfato de acetilo (**AcS**).

#### ***5.2.1.1. Efecto del tiempo de reacción de sulfonación en los copolímeros StBuA***

En la Figura 25 se presentan como ejemplo los espectros para la composición 8020 del copolímero StBuA sulfonado con ambos agentes: ácido sulfúrico (**S**) y sulfato de acetilo (**AcS**) a una concentración de ácido de 100%, a los distintos tiempos de reacción (2-5h). Se incluye como comparativo el del copolímero sin sulfonar.



**Figura 25** Espectros de FTIR del copolímero StBuA 8020 sulfonado con 100% de (a) - (a.1) S y (b) - (b.1) AcS a distintos tiempos de reacción.

De manera general, todos los copolímeros sulfonados presentan las mismas bandas de absorción que el copolímero base StBuA 8020. Las principales bandas se encuentran entre 3100 – 3000 y 2962 – 2850 cm<sup>-1</sup> pertenecientes a la vibración del C-H del anillo aromático corresponden al St y la cadena alifática, respectivamente. La señal característica C=O del grupo éster, se observa como una banda de absorción intensa en 1729 cm<sup>-1</sup> y en 1153 cm<sup>-1</sup> la señal que corresponde a la vibración de estiramiento asimétrico del O-C(O)-C<sup>131</sup>.

A partir de 2h de reacción, se aprecia una señal ensanchada entre 3600 – 3200 cm<sup>-1</sup>, característica de la vibración de estiramiento del enlace O-H del grupo ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H). En esta región, es notorio el ensanchamiento de la banda conforme aumenta el tiempo de sulfonación, lo cual es un comportamiento esperado, ya que hay posibilidad de mayor inserción de grupos sulfónicos pendientes en la cadena polimérica.

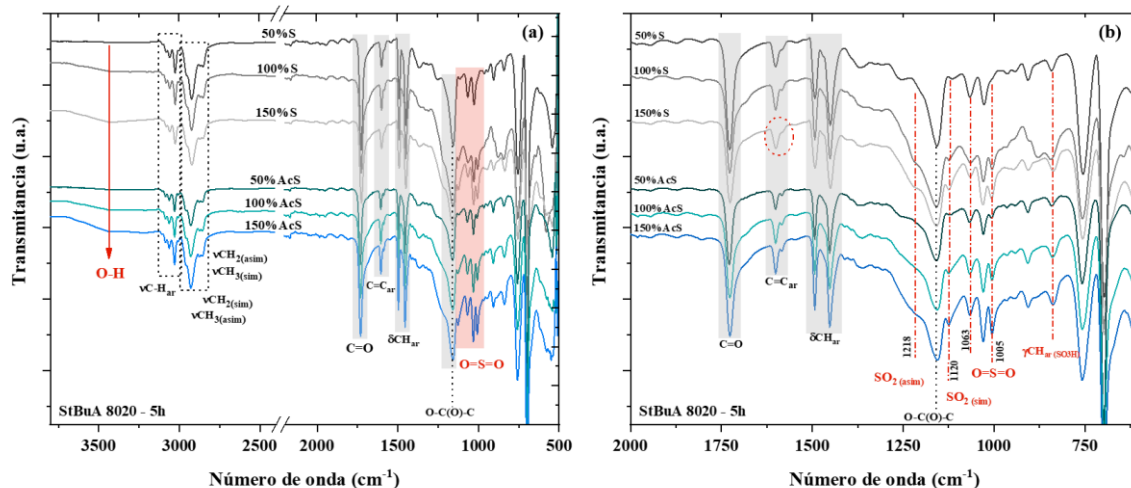
En el acercamiento en la región entre 2000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  de ambos espectros ((**a.1**) y (**b.1**)) se observa para ambos agentes sulfonantes, las mismas bandas de absorción características del grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ , aunque con algunas diferencias en la intensidad y ancho. Adicionalmente, se aprecia el surgimiento de dos señales en la región en 1232 – 1066  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas al estiramiento asimétrico del  $\text{S}=\text{O}$  y en 1125 - 1004  $\text{cm}^{-1}$  del mismo estiramiento simétrico, siendo más marcadas para el material sulfonado con AcS a 5h <sup>141</sup>. También las bandas de absorción fuera del plano del grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  enlazado al anillo aromático del St en 830-879  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas con las diferentes sustituciones del anillo bencénico concuerdan con lo encontrado y reportado en la literatura para el PS <sup>85,89,142</sup>.

Las diferencias observadas en los copolímeros, para ambos agentes sulfonantes, pueden estar asociadas al carácter ácido, ya que el **S** es más reactivo que el **AcS** y pueden producirse más reacciones secundarias durante la sulfonación. Smitha y col. <sup>143</sup>, sugieren que la sulfonación del PS con **AcS** genera una distribución más homogénea de los grupos de ácido sulfónico en la estructura del polímero. Esto concuerda con lo observado para los copolímeros sulfonados con el **AcS**, ya que se observan las bandas de absorción correspondientes al  $-\text{SO}_3\text{H}$ , desde tiempos bajos de reacción (2h) y su intensidad aumenta con el tiempo de reacción. En contraste, en los materiales sulfonados con **S** las señales son ligeramente más anchas y de menor intensidad.

Di Vona y col. <sup>144</sup> mencionan que a partir de los grupos sulfónicos ya presentes en la cadena polimérica puede suceder reticulación (entrecruzamiento) y conducir a la formación de enlaces de tipo sulfona. La vibración atribuida al enlace tipo  $\text{St}-\text{SO}_2-\text{St}$  de los grupos sulfona se ha reportado en 1155  $\text{cm}^{-1}$ , sin embargo, esa señal se sobrepone con la señal característica del grupo éster del BuA (1156  $\text{cm}^{-1}$ ), lo que dificulta identificar si se llevó a cabo el entrecruzamiento en los copolímeros sulfonados de StBuA, aunque no puede descartarse que este fenómeno ocurra.

#### ***5.2.1.2. Efecto de la concentración de sulfonante en los copolímeros StBuA***

Otro parámetro importante a ser evaluado es el efecto del sulfonante en la estructura final de los copolímeros. En la Figura 26 se presentan los espectros de FTIR obtenidos para el copolímero StBuA 8020 con ambos agentes sulfonantes a las tres concentraciones teóricas (50, 100 y 150%) y a un tiempo de 5h. La figura presenta los espectros completos (**a**) y un acercamiento en la región espectral de 2000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  (**b**), para observar con mayor detalle los cambios en la región de interés.



**Figura 26.** Espectros de FTIR de los copolímeros StBuA 8020 sulfonados con 50, 100 y 150% de S y AcS a un tiempo de 5h de reacción de sulfonación. Región espectral: (a) 3800-550  $\text{cm}^{-1}$  (b) 2000 – 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Para todas las concentraciones se observan las bandas de absorción características de los grupos funcionales de los monómeros de St y BuA, discutidos anteriormente. Además, se aprecia un ensanchamiento en la región de 3500  $\text{cm}^{-1}$ , referente a la vibración del estiramiento del enlace O-H del grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ <sup>81</sup>. Es notorio que conforme se incrementa la concentración de sulfonante en la reacción, resulta en un mayor ensanchamiento de las bandas de absorción características de este enlace, debido a la formación de más grupos sulfónicos en el anillo aromático del St<sup>65</sup>.

En la Figura 2.13 (b) se muestran los espectros en la región de 2000 – 600  $\text{cm}^{-1}$ . Se aprecia que además del ensanchamiento y la formación de un hombro en las bandas de absorción en 1218  $\text{cm}^{-1}$ , referente al estiramiento asimétrico del  $\text{SO}_2$ , es notorio el surgimiento de una nueva banda en 1120  $\text{cm}^{-1}$  también característica de la vibración simétrica del mismo grupo funcional<sup>91,144</sup>.

Según algunos autores, la banda de absorción en 1120  $\text{cm}^{-1}$  se debe a dos contribuciones: la vibración del grupo  $-\text{SO}_3$  y a la vibración del anillo bencénico sustituido en las posiciones 1,2, mientras que las bandas en 1020  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{sim}}-\text{SO}_3\text{H}$ ) y en 963  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta-\text{SO}_3\text{H}$ ) son referentes a los grupos sulfónicos aromáticos<sup>144</sup>.

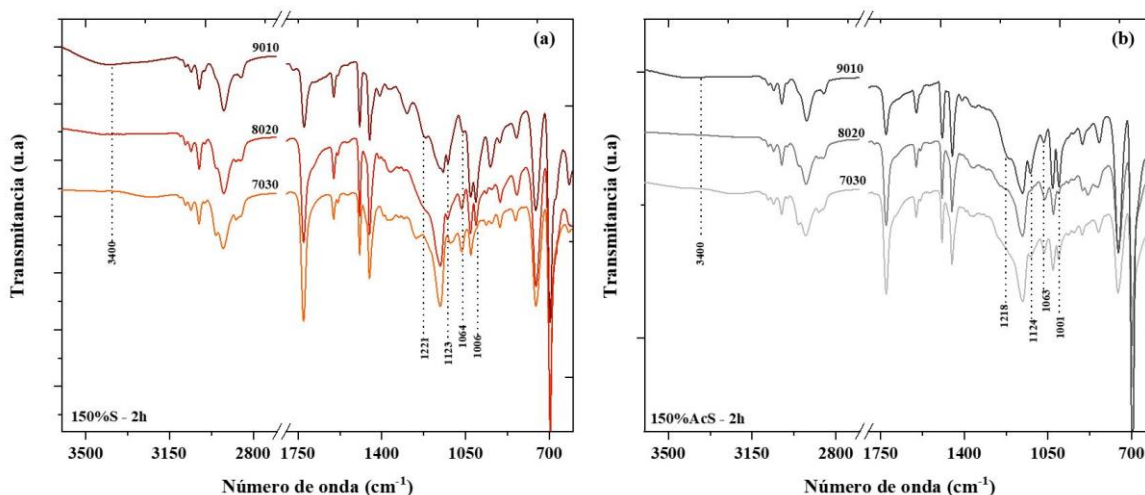
Particularmente, para el copolímero 150%S, se observa un ensanchamiento en las bandas de absorción en 1605 – 1580  $\text{cm}^{-1}$  (círculo rojo) característica del enlace C=C del grupo aromático, debido a la sustitución 1,2 del anillo aromático<sup>131</sup>. Esto confirma que a la concentración más alta de agente sulfonante las cadenas poliméricas pueden ser afectadas ya sea por la reticulación tipo sulfona o por la inserción de más de un grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  en cada anillo aromático pudiendo estar en las posiciones 1,2,4.

De manera general, es notorio que la concentración del sulfonante influyó en la intensidad en las

señales atribuidas al grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Ese comportamiento era esperado ya que a una mayor cantidad de sulfonante la tendencia es un aumento de grupos pendientes en la cadena principal. Para ambos agentes sulfonantes se observaron las mismas tendencias, sin cambios relevantes entre sí.

### 5.2.1.3. Efecto de la composición de los copolímeros StBuA en la sulfonación

Sabiendo que la sulfonación es una reacción electrofílica del anillo aromático del St, la composición de los copolímeros juega un papel importante. Con el propósito de analizar el efecto de la composición de StBuA durante la sulfonación, se consideró la mayor concentración de los sulfonantes (150%) a un tiempo de 2 y 5h de reacción. Los espectros de 2h se observan en la Figura 27.

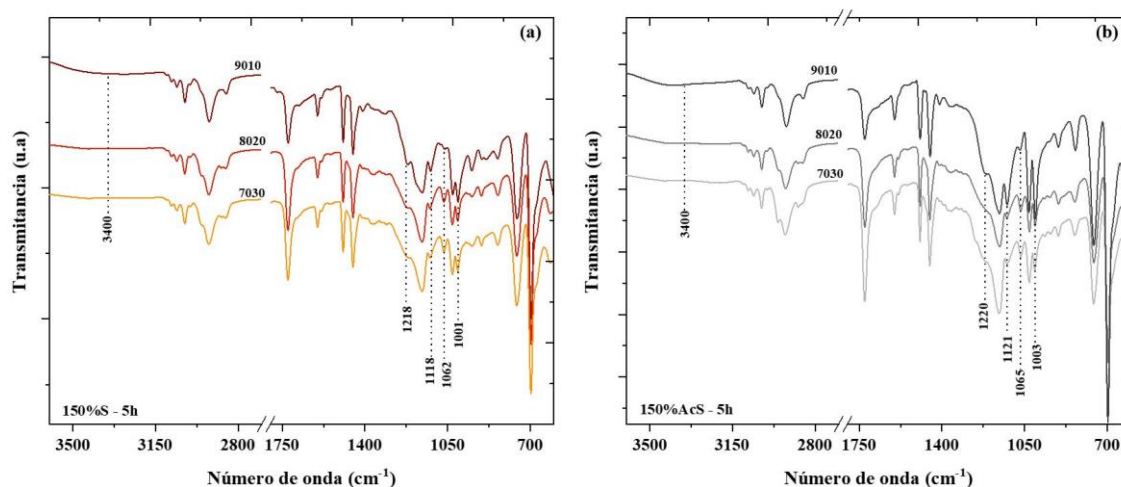


**Figura 27.** Espectros de FTIR de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030, sulfonados a un 150%: (a) S y (b) AcS a un tiempo de 2h.

De acuerdo con los espectros obtenidos para todas las composiciones, se puede observar que para ambos agentes sulfonantes se perciben las bandas de absorción características del grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ , identificadas anteriormente. Es notorio que para el copolímero 9010, en ambos gráficos, las bandas de absorción entre  $1221 - 1218 \text{ cm}^{-1}$ , y en  $1123 \text{ cm}^{-1}$  relacionadas con el estiramiento del enlace  $\text{SO}_2$  son más acentuadas que para las otras composiciones. Por otro lado, tomando en cuenta la banda en  $3400 \text{ cm}^{-1}$  (enlace O-H) se nota que para los copolímeros sulfonados con S, el ensanchamiento en esta región es más evidente, particularmente para la composición 9010.

Los copolímeros sulfonados a un tiempo de 5h se muestran en la Figura 28, para ambos agentes sulfonantes: (a) S y (b) AcS. Se aprecia la misma tendencia presentada al tiempo de 2h, sin embargo, como era esperado las bandas de absorción características de los grupos de ácido sulfónico, mostraron mejor definición y un incremento en la intensidad. También es posible notar el aumento en el

ensanchamiento en la región referente a la vibración del enlace O-H.



**Figura 28.** FTIR de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030, sulfonados a un 150%: (a) S y (b) AcS a un tiempo de 5h.

Estos resultados confirman que a mayor contenido de St, en presencia de una alta concentración de sulfonante, es posible una mayor inserción de grupos sulfónicos ácidos. De acuerdo a algunos autores, la posición en el anillo aromático de estos grupos puede variar y han atribuido las bandas de absorción entre  $1097$  y  $1130\text{ cm}^{-1}$  a vibraciones en el plano del anillo bencénico di-sustituido <sup>144,145</sup>, mientras que las bandas en  $1120$  y  $1002\text{ cm}^{-1}$  están asociadas a la vibración fuera del plano del anillo aromático para sustituido con el grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  <sup>65</sup>. De acuerdo con los espectros mostrados, se observa que en todas las composiciones sulfonadas, tanto con S como con AcS, el grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  podría estar *para*-orientado.

A partir de los espectros se observa que todas las composiciones de los copolímeros presentaron las mismas bandas de absorción para ambos agentes sulfonantes, solamente con algunas diferencias en la intensidad y ancho de las bandas características de los grupos sulfónicos.

### 5.2.2 PRUEBAS DE SOLUBILIDAD DE LOS COPOLÍMEROS StBuA SULFONADOS

La introducción de los grupos sulfónicos en la cadena polimérica puede impactar en las propiedades de hidrofiliidad y solubilidad debido a dos fenómenos que pueden ocurrir durante la reacción; el primero es el aumento de la interacción entre los grupos polares de  $-\text{SO}_3\text{H}$ , que conducen a un aumento de la viscosidad del polímero debido a las fuerzas intermoleculares relacionadas con los puentes de hidrógeno. El segundo es la degradación de las cadenas que promueve la reducción del peso molecular y, por lo tanto, de la viscosidad, impactando en la formación de la membrana <sup>79,146</sup>.

Dependiendo del método utilizado para la preparación de las membranas, la elección del disolvente

es de extrema importancia para la total solubilidad de los polímeros, esto influirá en la viscosidad de la solución que permitirá la obtención de membranas homogéneas.

Tomando en cuenta que para todos los copolímeros sulfonados se debe emplear el mismo disolvente para su preparación, ya que puede influir en el procesamiento y las propiedades como membrana. Se eligió la composición intermedia del copolímero StBuA (8020) y con el tiempo de sulfonación más largo (5h) para realizar las pruebas de solubilidad en distintos disolventes comunes. Los disolventes fueron seleccionados de acuerdo con trabajos previos y de uso común en copolímeros estirénicos <sup>147</sup>, considerando la volatilidad y principalmente los disolventes usados en las técnicas de caracterización en solución (RMN, GPC).

En la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos para los copolímeros sulfonados StBuA 8020 para los distintos niveles teóricos de sulfonación (50, 100 y 150%). Se eligieron los copolímeros sulfonados a un tiempo más largo (5h), ya que a mayor tiempo de reacción además de la inserción de más grupos sulfónicos en la cadena polimérica, también pueden propiciarse reacciones secundarias que producen el entrecruzamiento de las cadenas afectando directamente la solubilidad. Se consideró también la reactividad del agente sulfonante.

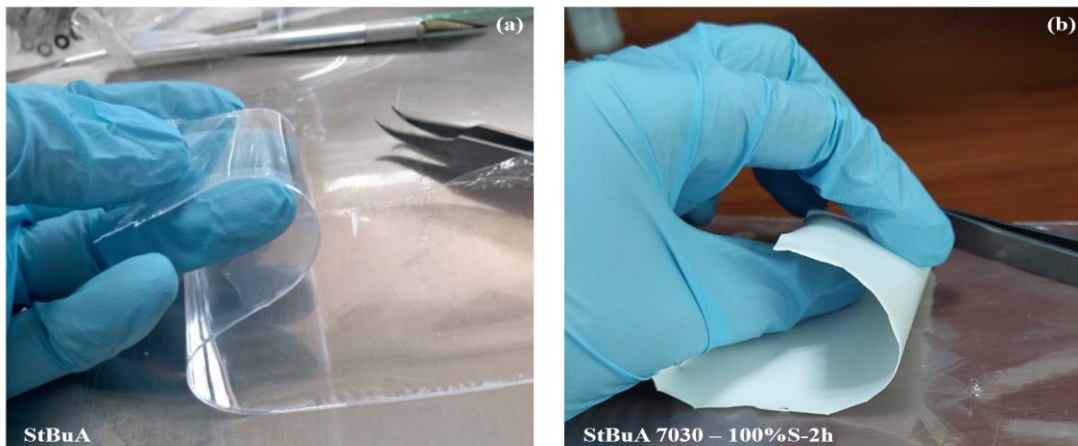
**Tabla 9.** Solubilidad de los copolímeros StBuA 8020 con los distintos DS<sub>Teórico</sub> a un tiempo de 5h de reacción de sulfonación, con S como agente sulfonante.

DS <sub>(Teórico)</sub>	Acetona	CHCl <sub>3</sub>	THF	Xileno	Tolueno	DCM	DMSO	H <sub>2</sub> O
<b>0</b>	+++	+++	+++	+	++	+++	-	-
<b>50%</b>	++	++	+++	+/-	+/-	++	+	-
<b>100%</b>	++	++	++	+/-	+/-	-	+	-
<b>150%</b>	+	+	++	+	-	+/-	+	-

\* CHCl<sub>3</sub> – Cloroformo  
 \* THF – Tetrahidrofurano  
 \*DCM - Diclorometano  
 \*DMSO – Dimetilsulfóxido  
 \*H<sub>2</sub>O – Agua

+++ Soluble a temperatura ambiente  
 ++ Soluble a temperatura ambiente después de 30 min  
 + Soluble con agitación y calentamiento (≈40 °C)  
 +/- Parcialmente soluble  
 - No presenta solubilidad

En base a los resultados presentados, se observa que el copolímero puro (0%) es mayormente soluble en acetona, CHCl<sub>3</sub>, THF y diclorometano; en tolueno muestra solubilidad, pero requiere más tiempo, agitación y calentamiento para su total solubilidad. Particularmente en tolueno, el copolímero mostró una mejor viscosidad y facilitó la formación de películas uniformes, sin la presencia de defectos por evaporación (burbujas o manchas), por ser de baja volatilidad. La Figura 29 (a) y (b) se muestran las membranas obtenida para los copolímeros de StBuA sin sulfonar y sulfonado.



**Figura 29.** Membranas de los copolímeros StBuA sin sulfonar (a) y StBuA 7030 – 100%S-2h (b) obtenidas en el aplicador de película automático.

Por otro lado, los copolímeros sulfonados presentaron variaciones en su solubilidad. Primeramente, el copolímero con menor nivel de sulfonación (50%) mostró un comportamiento similar al copolímero sin sulfonar, con solubilidad en los mismos disolventes, sin embargo, para xileno y tolueno el material fue parcialmente soluble, con presencia de partículas de polímero dispersas en la solución. La misma tendencia se observó para el copolímero al 100% de sulfonación, notando un ligero cambio en la solubilidad en THF, no obstante, presentó solubilidad después de un tiempo. Por otro lado, el copolímero sulfonado con 150% de agente sulfonante presentó la menor solubilidad en todos los disolventes, requiriendo de agitación y calentamiento para su solubilidad total. Ese comportamiento es esperado, ya que a altos grados de sulfonación el carácter hidrofílico del material es mayor, resultando en un material menos soluble en disolventes orgánicos comunes. Sin embargo, presentó solubilidad total en THF y parcial en los demás disolventes comparado con las otras concentraciones.

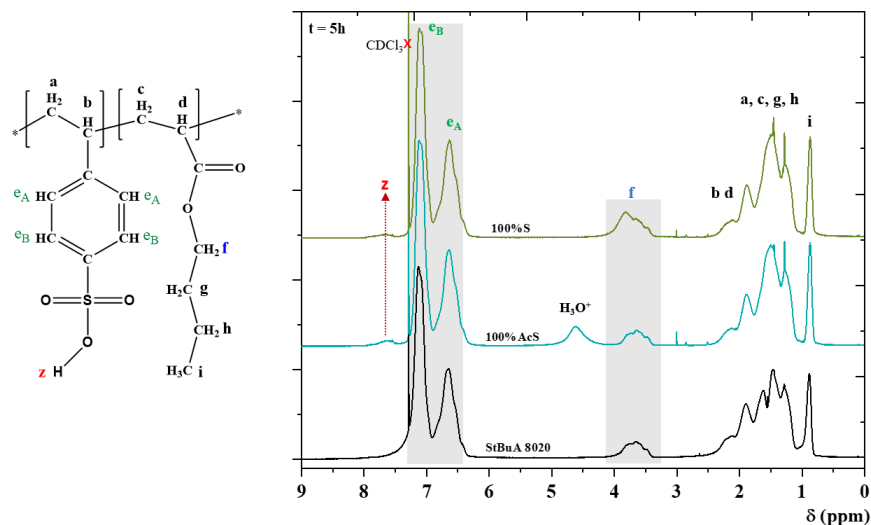
Considerando que, para la formación de las membranas, los copolímeros deben presentar total solubilidad y viscosidad adecuada para su formación, por lo tanto, se seleccionó una combinación de disolventes con una relación de THF/DMSO (4:1 v/v).

Es importante mencionar, que si bien la sulfonación de los polímeros también aumenta la solubilidad en solventes acuosos (debido a la presencia de los grupos pendientes de  $-\text{SO}_3\text{H}$ ), ninguno de los copolímeros sulfonados evaluados en este estudio fueron solubles en agua, aun a altos niveles de sulfonación. Esta característica es relevante, ya que, considerando la aplicación es necesario que mantengan su integridad mecánica en condiciones de operación.



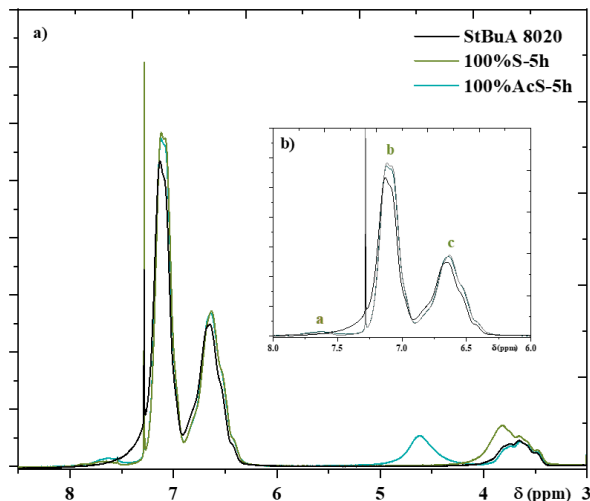
### 5.2.3. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN – NMR $^1\text{H}$

Para corroborar la sulfonación en los copolímeros, también se caracterizaron por RMN. Los resultados obtenidos para la relación copolímero StBuA 8020 con 100% de concentración de ambos sulfonantes y 5h de reacción se presentan en la Figura 30. Se agregó el espectro del copolímero puro para fines comparativos.



**Figura 30.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  del copolímero StBuA 8020 puro y sulfonados con **S** y **AcS** a un tiempo de 5h.

Se observan las señales en los desplazamientos característicos de los comonómeros en el espectro de copolímero sin sulfonar, destacando  $\delta$  7.12 – 6.63 ppm del anillo aromático del St y el  $\delta$  4.00 – 3.48 ppm asignado al monómero BuA, como se describió en la sección 3.1.2. En los copolímeros sulfonados, además de estas señales es notoria la formación de una nueva señal entre 7.80 – 7.51 ppm. En la Figura 31 (a) se muestran ampliaciones de los espectros sobrepuestos en la región afectada por la sulfonación y en el inserto (b) un acercamiento de la región del anillo aromático.



**Figura 31.** Acercamiento de los espectros de NMR  $^1\text{H}$  (a) región afectada con la sulfonación (b) región del anillo aromático. Los espectros de NMR  $^1\text{H}$  se obtuvieron en un equipo Bruker, operando a frecuencias de 400 MHz. Las condiciones del análisis fueron: temperatura de prueba a 25 °C, pico central de  $\text{CDCl}_3$  asignado a  $\approx 7.26$  ppm ( $^1\text{H}$ ) con respecto al TMS.

Las señales en la región entre 7.12 - 6.63 ppm para los copolímeros sulfonados son un poco más intensas y se observa un ligero desplazamiento respecto al copolímero puro. Según J. Miroslav y col.<sup>148</sup> estas señales corresponden a protones aromáticos en posición *meta/para* en unidades de St no sulfonadas y a protones aromáticos en posición *orto* en unidades sulfonadas y no sulfonadas, respectivamente. Por otro lado, debido al efecto inductivo del grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ , la densidad de electrones en la región del anillo aromático (b) debe disminuir y los protones H se desplazarían hacia campos bajos. Ese desplazamiento es una definición clara de la adición de un sustituyente en la posición *para*<sup>149</sup>.

Se observa en el copolímero sulfonado con AcS la aparición de una señal en  $\delta$  4.62 ppm, la cual no es observada en el copolímero con S. Ese comportamiento se podría atribuir a la naturaleza higroscópica de los polímeros sulfonados que tienden a hidratarse debido a la presencia de los grupos sulfónicos, e influye directamente en el desplazamiento químico de los protones. J. Wolska y col.<sup>91</sup> reportaron que las moléculas de agua atrapadas en la red polimérica como un resquicio de humedad pueden resultar en la formación de un ion hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) o un puente de hidrógeno entre los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ , ocurriendo así el desplazamiento o la aparición de la señal en 4.62 ppm.

#### 5.2.4. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)

Es conocido que las propiedades mecánicas de los polímeros dependen mucho del peso molecular. Para aplicaciones prácticas, se requiere altos pesos moleculares para obtener resistencia mecánica óptima, que normalmente está entre 5,000-10,000 g·mol<sup>-1</sup> para una variedad de polímeros <sup>21</sup>.

En este contexto y sabiendo que la sulfonación es una reacción exotérmica, la concentración y tipo de agente sulfonante son importantes. También el tiempo de reacción modifica la estructura del polímero, de tal manera que condiciones extremas pueden provocar la degradación o escisión de las cadenas poliméricas <sup>149</sup>. De esta manera, en la tabla 10 se reportan los resultados de los pesos moleculares obtenidos a partir del análisis de GPC para los copolímeros de las tres composiciones de StBuA y ambos agentes sulfonantes, con una concentración de 100% a 2 y 5h.

**Tabla 10.** Valores de  $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_n$  y  $\mathcal{D}$  para los copolímeros 9010, 8020 y 7030, al 100% de sulfonación con **S** y **AcS**, a los tiempos de 2 y 5h.

	$\overline{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\mathcal{D}$
<b>9010 – 100%</b>			
<b>0</b>	<b>173,000</b>	<b>75,000</b>	<b>2.28</b>
<b>S-2h</b>	50,000	23,000	2.12
<b>S-5h</b>	97,000	38,000	2.55
<b>AcS-2h</b>	98,000	51,000	1.88
<b>AcS-5h</b>	111,000	45,000	2.46
<b>8020 – 100%</b>			
<b>0</b>	<b>174,000</b>	<b>64,000</b>	<b>2.77</b>
<b>S-2h</b>	111,000	46,000	2.41
<b>S-5h</b>	114,000	45,000	2.51
<b>AcS-2h</b>	148,000	66,000	2.23
<b>AcS-5h</b>	138,000	57,000	2.41
<b>7030 – 100%</b>			
<b>0</b>	<b>192,000</b>	<b>90,000</b>	<b>2.13</b>
<b>S-2h</b>	175,000	69,000	2.53
<b>S-5h</b>	153,000	63,000	2.40
<b>AcS-2h</b>	134,000	65,000	2.07
<b>AcS-5h</b>	126,000	60,000	2.08

De manera general, se observa que todos los copolímeros sulfonados mostraron bajos valores de  $\overline{M}_w$  en comparación con el copolímero puro de cada composición. También se nota que la composición 9010 es la que presentó los mayores cambios en el peso, como es el caso del copolímero **S-2h** con un  $\overline{M}_w$  de 50,000 g·mol<sup>-1</sup> (pérdida de 71%), seguido del **S-5h** con un  $\overline{M}_w$  de 97,000 g·mol<sup>-1</sup> (44%), similar al copolímero **AcS-2h** de la misma composición. Es evidente el efecto del agente sulfonante en esta composición, debido a que los copolímeros sulfonados con **S** mostraron los valores más bajos de peso molecular, que podrían repercutir en las propiedades mecánicas al preparar las membranas.

Los  $\overline{M}_w$  de los copolímeros 8020 mostraron valores intermedios entre los de 9010 y 7030, el  $\overline{M}_w$

varió de 111,000 g·mol<sup>-1</sup> a 114,000 g·mol<sup>-1</sup> para 2 y 5h, respectivamente, presentando la misma tendencia mostrada para la composición 9010, donde se muestra un aumento en relación al tiempo de sulfonación para este agente sulfonante. Un comportamiento contrario fue observado para los copolímeros sulfonados con **AcS**, con una disminución del  $\overline{M}_w$  de 148,000 g·mol<sup>-1</sup> (para 2h) a 138,000 g·mol<sup>-1</sup> (para 5h), sugiriendo la influencia del tiempo de reacción para ese agente sulfonante, que, a mayor tiempo, la inserción de los grupos sulfónicos aumenta, promoviendo un mayor nivel de sulfonación o incluso la degradación del polímero, resultando en menores pesos moleculares.

Por otro lado, la composición 7030, presentó los valores más altos de  $\overline{M}_w$ , comparado con las otras dos composiciones; los copolímeros sulfonados con **S** mostraron valores mayores que los sulfonados con **AcS**; por ejemplo, para el tiempo de 2h de reacción con **S** el  $\overline{M}_w$  fue de 175,000 g·mol<sup>-1</sup>, siendo el peso molecular más alto entre todos los materiales sulfonados, ya con **AcS-2h** bajó a 134,860 g·mol<sup>-1</sup>. El mismo comportamiento se observó para el tiempo de 5h con los dos agentes sulfonantes, mostrando un  $\overline{M}_w$  que varió de 153,000 a 126,000 g·mol<sup>-1</sup> para los materiales sulfonados con **S** y **AcS**, respectivamente.

De acuerdo con la literatura la incorporación de grupos iónicos en los polímeros puede cambiar su viscosidad y fluidez, debido a la posible formación de entrecruzamiento entre las cadenas. Esas características influyen tanto el peso molecular de los polímeros, como también su comportamiento térmico, como por ejemplo la  $T_g$ <sup>150</sup>. Por otro lado, la inserción de los grupos iónicos puede promover la destrucción de la matriz polimérica mediante la depolimerización de la cadena principal<sup>135</sup>.

El principal problema de los copolímeros basados en PS es que a bajos pesos moleculares (<100,000 g·mol<sup>-1</sup>) pueden mostrar dificultades en la formación de membranas u obtener membranas frágiles, imposibilitando su aplicación. Lo anterior fue reportado para copolímeros de PSAA (PS-acido acrílico) sulfonados con **AcS**, donde pesos moleculares bajos de hasta 40,000 g·mol<sup>-1</sup> obtuvieron membranas quebradizas al desmoldarlas después de la evaporación del disolvente. Se concluyó que además de la incorporación de los grupos -SO<sub>3</sub>H en la cadena principal del copolímero, sucedieron reacciones secundarias que afectan el comportamiento mecánico de las membranas<sup>135</sup>.

El comportamiento anterior se confirma para los copolímeros StBuA 9010 sulfonados, que mostraron valores por debajo de 100,000 g·mol<sup>-1</sup> para ambos agentes sulfonantes. Contrario a las demás composiciones que mostraron valores por encima del valor mencionado. El comportamiento de esos materiales será discutido mediante análisis de TMA en una sección posterior.

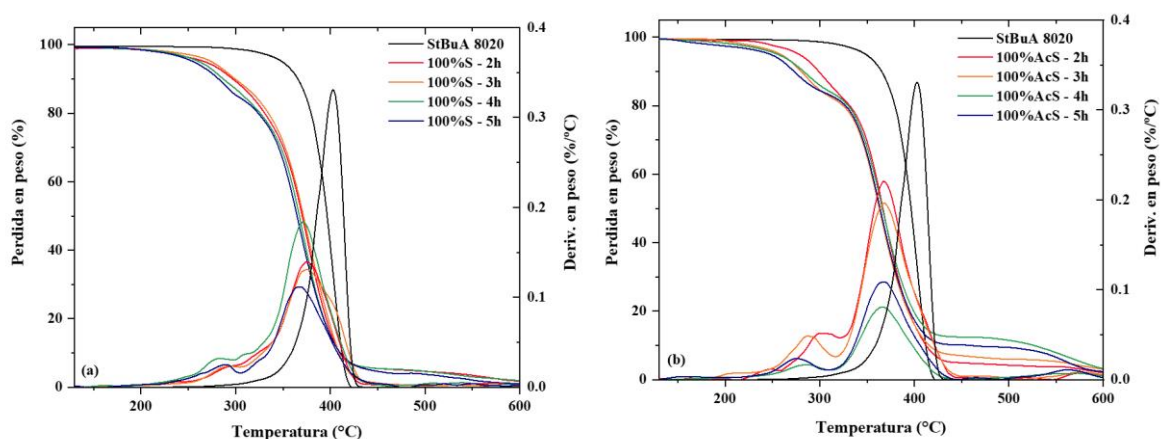
### 5.2.5. PROPIEDADES TÉRMICAS

Debido a los constantes cambios de temperatura y las reacciones electroquímicas que ocurren dentro

de una PEMFC, es de gran relevancia conocer el comportamiento térmico de las membranas. Las propiedades térmicas de los copolímeros con ambos agentes sulfonantes se evaluaron mediante análisis de TGA y DSC.

### 5.2.5.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 32 (a) y (b) se muestran los termogramas del copolímero StBuA 8020 con los dos agentes sulfonantes (S y AcS) a los distintos tiempos de reacción (2 a 5 h). Se incluye también la derivada de pérdida en peso de los copolímeros para apoyar la discusión de los resultados. Considerando la higroscopicidad, se realizó un calentamiento previo hasta 100 °C para eliminar la humedad de los copolímeros, considerando así las pérdidas en peso a partir de este primer proceso.



**Figura 32.** Termogramas de TGA de los copolímeros StBuA 8020 – 100% de sulfonación, con dos agentes sulfonantes; (a) S y (b) AcS y todos los tiempos de reacción (2 a 5 h).

A partir de los termogramas se observa una única pérdida en peso para el copolímero puro a una temperatura de 400 °C. Considerando los copolímeros sulfonados con ambos agentes sulfonantes, se aprecian tres procesos de pérdidas en peso. Tomando en cuenta los copolímeros sulfonados con **S** (a), se observa que la primera pérdida sucede entre 200 a 300 °C y está relacionada con la descomposición de los grupos  $-SO_3H$ . La segunda pérdida entre 300 a 400 °C, está asignada a la descomposición de la cadena polimérica. Finalmente, se aprecia la última pérdida en peso asignada a la presencia de residuos del material que se descompone a altas temperaturas.

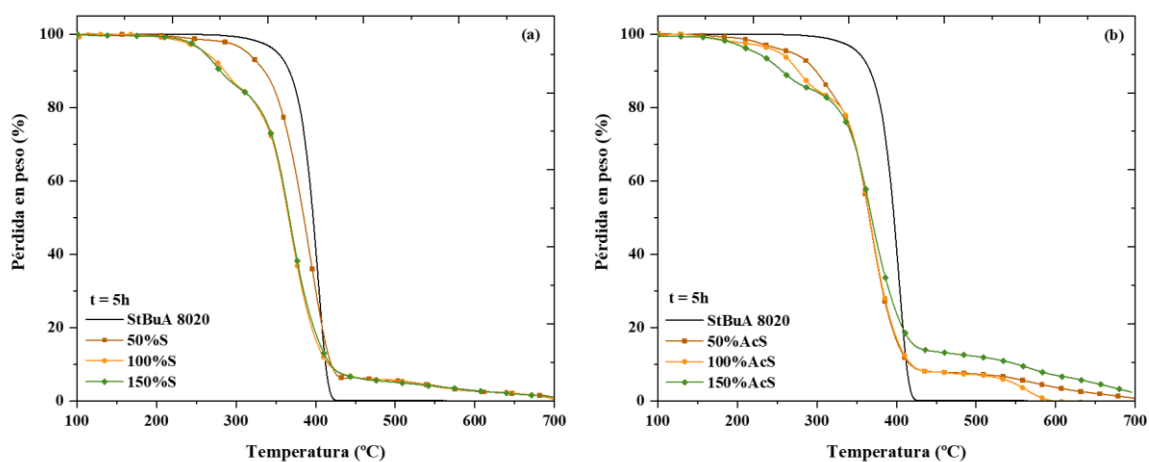
Por otra parte, los copolímeros sulfonados con **AcS** (b) mostraron las mismas pérdidas en peso que las observadas para **S**, con algunas diferencias en las temperaturas de descomposición. En las curvas de la derivada de la pérdida en peso se observan dos pequeños procesos entre 210 a 320 °C, solo para los copolímeros de 2 y 3h. Esto puede ser atribuido a que durante el calentamiento de la muestra en el análisis de TGA ocurre la descomposición o degradación de distintas especies de azufre, como se observa en la única pérdida en peso de los termogramas en este intervalo de tiempo. De acuerdo con

Agudelo y col.<sup>141</sup> las variaciones en la temperatura de descomposición de los grupos sulfónicos se relacionan con su distribución dentro de la cadena polimérica.

Para ambos agentes sulfonantes, el residuo observado por encima de los 400 °C, muestra un ligero aumento con el tiempo de reacción desde 2 hasta 5h, con un porcentaje mayor para los copolímeros sulfonados con **AcS**, y es más notorio a un tiempo de 4h de sulfonación. La formación de residuos está relacionada con el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas promovido por el aumento en el tiempo de sulfonación<sup>91</sup>.

Según Becker y col.<sup>65</sup> la descomposición de los grupos sulfónicos puede promover la carbonización del polímero, siendo responsable del alto contenido de residuos de los materiales sulfonados en comparación con los no sulfonados.

Con relación al efecto de la concentración de sulfonante en la estabilidad térmica del copolímero, en la Figura 33, se muestran los termogramas para el copolímero StBuA 8020, sulfonado con las tres distintas concentraciones (50, 100 y 150%) a un tiempo de 5h.



**Figura 33.** Termogramas de TGA del copolímero 8020 con 50, 100 y 150% de concentración de ácido sulfúrico – S (a) y sulfato de acetilo – AcS (b), a un tiempo de 5h de sulfonación.

A partir de los termogramas presentados se observan las mismas pérdidas en peso descritas anteriormente para la concentración de 100% de sulfonante. Tomando en cuenta los copolímeros sulfonados con una concentración de 50%, el tratado con **S (a)** se nota que el material mostró una estabilidad térmica cercana al copolímero puro; mientras que el sulfonado con **AcS (b)** descompone a menor temperatura, aunque presenta mejor estabilidad que los copolímeros con mayor concentración. Se observa una mayor pérdida en peso para los copolímeros con 150% de sulfonante, esperado por la mayor concentración de ácido en la estructura polimérica; aunque no está muy claro para los copolímeros con **S**, cuyas pérdidas son muy similares entre sí para 100 y 150%. A partir de los termogramas se realizó el cálculo del grado de sulfonación real mediante la pérdida en peso de

los grupos sulfónicos, observados entre 200 a 300 °C, utilizando la ec. 5. En la tabla 11 se presentan los resultados obtenidos.

**Tabla 11.** Valores del DS<sub>TGA</sub> del copolímero StBuA 8020 con los tres DS<sub>Teórico</sub>

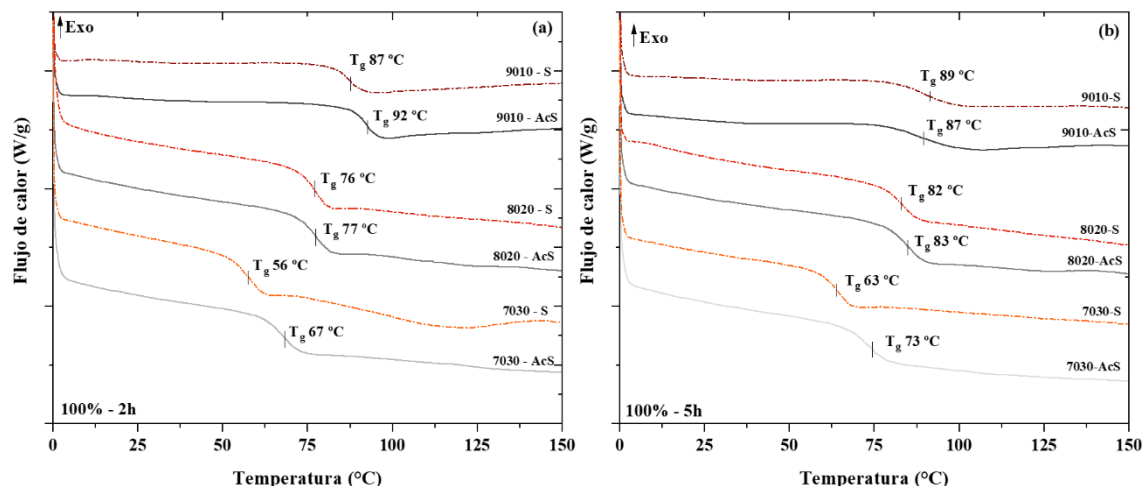
<b>StBuA 8020 (5h)</b>		
<b>DS<sub>Teórico</sub> (%)</b>	<b>DS<sub>TGA</sub> (%)</b>	
	<b>S</b>	<b>AcS</b>
<b>50</b>	4.3	11
<b>100</b>	36	30
<b>150</b>	41	36

De acuerdo con los resultados obtenidos se confirma que a mayor concentración de sulfonante durante la reacción de sulfonación, ocurre un incremento en el DS. Los valores reportados serán confirmados posteriormente por titulación mediante el análisis de IEC.

#### **5.2.5.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

El análisis de DSC fue llevado a cabo para observar cambios en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los copolímeros sulfonados, la cual es de gran relevancia cuando se considera su aplicación como membranas en PEMFC (25 a 120 °C).

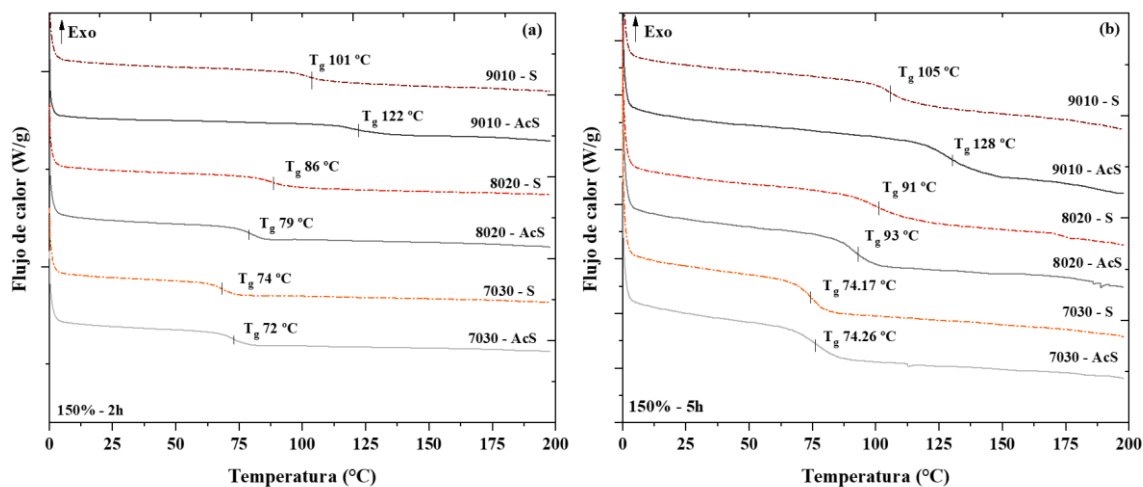
La presencia de los grupos sulfónicos en la estructura polimérica modifica directamente el comportamiento térmico de los polímeros y por lo tanto la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Considerando las concentraciones de los agentes sulfonantes que mostraron mayor pérdida en peso en los termogramas de TGA (100 y 150%), y los tiempos de 2 y 5h de reacción, se evaluó el efecto de ambos sulfonantes en la  $T_g$  de los copolímeros StBuA. En la Figura 34 se presentan los termogramas de DSC de las tres composiciones de StBuA, con DS teórico de 100%, para 2 y 5h de reacción.



**Figura 34.** Termogramas de DSC para los copolímeros StBuA sulfonados con S y AcS ( $DS_{\text{Teórico}}$  de 100%), a (a) 2h y (b) 5h.

Para los copolímeros sulfonados a 2h (a), se observan variaciones en la  $T_g$  entre ambos agentes sulfonantes, con valores más altos para los sulfonados con AcS. Por ejemplo, para las composiciones 9010 y 7030 la variación en la  $T_g$  fue de 87 a 92 °C (9010) y de 56 a 67 °C (7030). Para la composición 8020 la diferencia entre los agentes sulfonantes es muy pequeña. Por otro lado, los copolímeros sulfonados a un tiempo de 5h (b), presentaron valores de  $T_g$  más altos que a 2h de reacción, pero con diferencias similares. Por ejemplo, el copolímero 7030 sulfonado con S varió de 56 a 63 °C y AcS de 67 a 73 °C. La composición 9010 mostró comportamiento contrario, presentando una ligera disminución en la  $T_g$  cuando fue sulfonado con AcS.

Por otro lado, en la Figura 34 muestra los termogramas de DSC para los copolímeros con 150% a 2 y 5h de reacción.



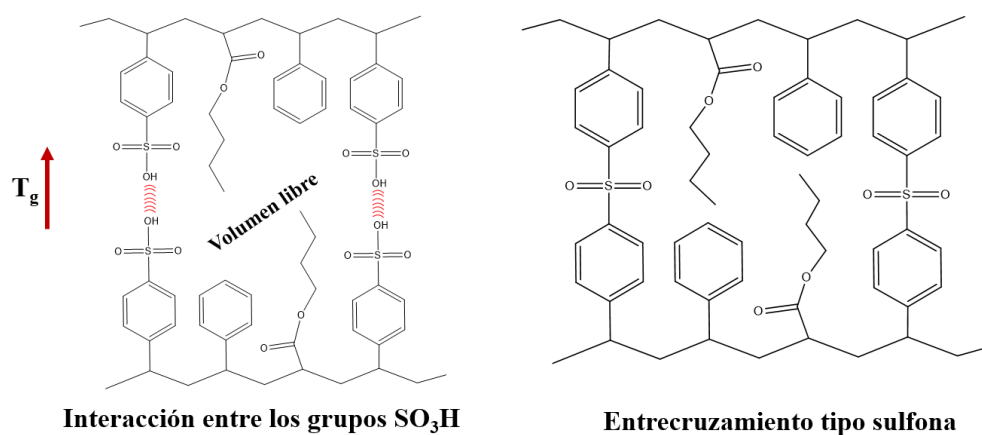
**Figura 35.** Termogramas de DSC para los copolímeros StBuA sulfonados con S y AcS ( $DS_{\text{Teórico}}$  de 150%), a



(a) 2h y (b) 5h.

Se observan valores altos de  $T_g$  para 5h de sulfonación, para las tres composiciones y con ambos sulfonantes, variando entre 128.90 °C y 74.17 °C; los cuáles también son superiores respecto a los copolímeros puros 9010 ( $T_g = 90$  °C), 8020 ( $T_g = 68$ °C) y 7030 ( $T_g = 48$  °C) (no mostrados). Las diferencias observadas pueden deberse a que con tiempos más largos de reacción la interacción entre los grupos sulfónicos aumenta, así como también puede darse que una mayor la cantidad de grupos sulfónicos estén enlazados en los anillos aromáticos, generando un incremento en la  $T_g$  <sup>151</sup>.

Considerando que la inserción de los grupos  $-SO_3H$  ocurre preferencialmente en el anillo aromático, es evidente que los copolímeros con mayor contenido de St presentaron una  $T_g$  más elevada y puede estar asociado a que una mayor cantidad de grupos sulfónicos, que aumentan la interacción entre las cadenas generando rigidez. También es factible el entrecruzamiento de tipo sulfona. La Figura 36 muestra un esquema de los fenómenos que pueden llevarse a cabo en la cadena del copolímero.



**Figura 36.** Esquema de los fenómenos que pueden ocurrir en la molécula del copolímero.

Ambos efectos disminuyen el volumen libre de las cadenas y consecuentemente se requiere más energía para promover el movimiento de la macromolécula, es decir, promueve un incremento en la  $T_g$  de esos copolímeros <sup>91,152</sup>.

Es notorio que los copolímeros sulfonados con **AcS** presentaron valores de  $T_g$  más altos en comparación con **S**, siendo que el primero puede estar más entrecruzado que el segundo, considerando también los resultados obtenidos de TGA presentados en la sección anterior.

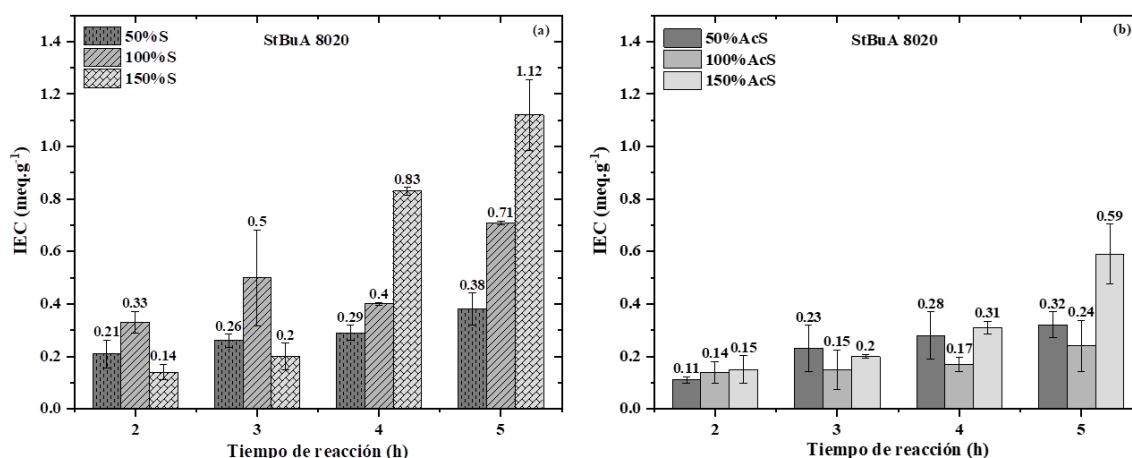
Aunque los copolímeros hayan presentado cambios en las temperaturas de  $T_g$ , siguen manteniendo propiedades térmicas adecuadas para la aplicación en FC.

## 5.2.6. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO (IEC), GRADO DE SULFONACIÓN (DS)

## Y RETENCIÓN DE AGUA (WU)

La capacidad de intercambio iónico (IEC) y la retención de agua (WU) son dos propiedades importantes de los polímeros sulfonados, la primera está relacionada con la cantidad de grupos sulfónicos presentes, los cuales son los responsables del transporte protónico ( $H^+$ ) y la segunda se relaciona con la capacidad de las membranas de retener agua debido a la presencia de los grupos hidrofílicos ( $-SO_3H$ ) pendientes en la cadena polimérica<sup>143,151</sup>.

Con la finalidad de evaluar el efecto de la concentración del agente sulfonante en las propiedades de intercambio iónico de las membranas, se eligió la composición del copolímero StBuA 8020 y en la Figura 37 se presentan los resultados obtenidos para los distintos tiempos de sulfonación con ambos sulfonantes (a) S y (b) AcS. Es importante mencionar que las mediciones se realizaron en membranas de espesor uniforme (entre 100 a 200  $\mu m$ ).



**Figura 37.** IEC del copolímero StBuA 8020 sulfonado con 50, 100 y 150% de agente sulfonante (a) S y (b) AcS, a distintos tiempos de sulfonación.

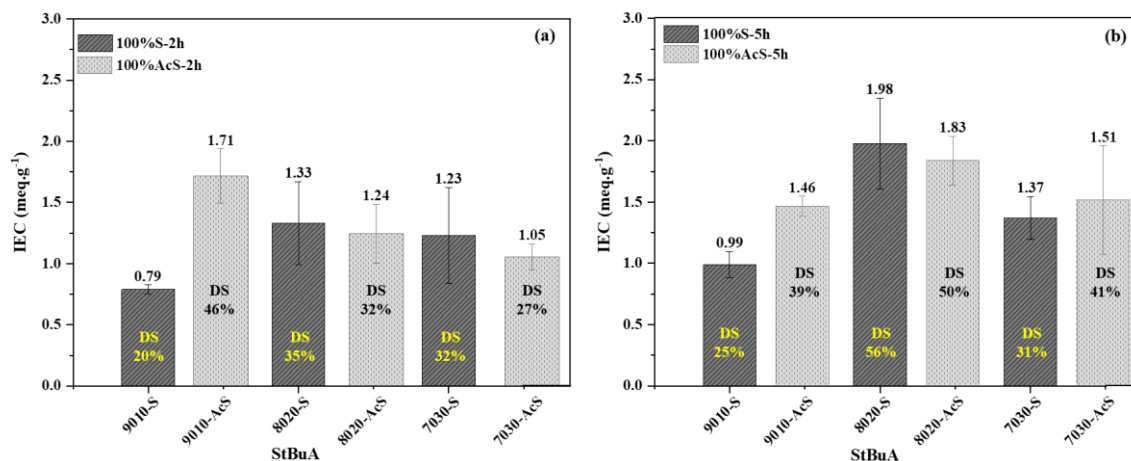
De manera general, se observa un aumento en el IEC a lo largo del tiempo de reacción. Para la concentración 150% de S, el IEC varió de 0.14 meq·g<sup>-1</sup> a 2h de reacción hasta 1.12 meq·g<sup>-1</sup> a un tiempo de 5h, mientras en los sulfonados con AcS, los valores variaron de 0.15 meq·g<sup>-1</sup> para 2h y 0.59 meq·g<sup>-1</sup> para 5h de reacción.

Los resultados de IEC obtenidos para los copolímeros StBuA con ambos sulfonantes son ligeramente más bajos a los reportados en literatura, como mostraron Ngadiwiyana y col.<sup>90</sup> para la sulfonación de PS (0.31 a 2h y 1.55 meq·g<sup>-1</sup> a 5h). En contraste, en los copolímeros StBuA sulfonados a un tiempo de 5h, no se observó disminución en el valor de IEC y tampoco un aumento en la solubilidad en agua como fue reportado para el PS sulfonado.

Es evidente que en los copolímeros con ambos sulfonantes, el IEC aumenta con el tiempo de reacción y con la concentración de sulfonante. Particularmente, para los sulfonados con AcS los valores

máximos obtenidos son menores que para aquellos con **S**. Esta diferencia observada se atribuye a la distinta reactividad entre ambos sulfonantes; el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  considerado un ácido fuerte, es ampliamente utilizado en las reacciones de sulfonación por su facilidad de inserción de los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  en la cadena polimérica <sup>149</sup>, y se confirma con los valores de IEC obtenidos a partir de las 2h de reacción. Por otro lado, la reactividad menor del **AcS**, se aprecia en los bajos valores de IEC, y aun a tiempos más largos están por debajo de los sulfonados con **S**. Considerando, la aplicación en dispositivos electroquímicos es importante resaltar que algunos de los valores de IEC obtenidos están por encima del reportado para distintas membranas poliméricas, como es el caso de la membrana comercial de Nafion con  $0.91 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ . También para membranas de mezclas como HIPS/SEBS, por ejemplo, han reportado valores de IEC que variaron de  $0.36$  a  $1.24 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  <sup>153</sup> y para polisulfonas varían entre  $0.73$  a  $1.15 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  <sup>154</sup>. Sin embargo, la competencia en membranas alternativas son las de PEEK que muestran valores superiores a los demás, llegando a valores de hasta  $2.43 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  <sup>80</sup>.

A partir del valor de IEC, se determinó el grado de sulfonación (DS) para las membranas del copolímero StBuA 8020 con 100% de sulfonante a 2 y 5 h de reacción. La misma determinación se realizó para las membranas de los copolímeros 7030 y 9010 con el fin de evaluar el efecto de la composición de los copolímeros como membranas. Los resultados de DS se presentan en la Figura 38 (a) 2h y (b) 5h y se incluyen también los valores de IEC correspondientes.



**Figura 38.** IEC y DS de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030, con 100% de ambos agentes sulfonantes, con dos tiempos de reacción: (a) 2h y (b) 5h.

De manera general, se observa que para todas las composiciones del copolímero StBuA, las membranas mostraron valores elevados de IEC con ambos agentes sulfonantes para los tiempos de reacción presentados que variaron desde  $0.79$  hasta  $1.98 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ . Considerando el tiempo de 2h (a) de sulfonación, se nota para la composición 9010 un aumento relevante con el cambio del agente sulfonante de **S** para **AcS**, con un incremento del IEC de  $0.79$  a  $1.71 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  y DS de 20 a 46%,

respectivamente. Para las demás composiciones se presenta un comportamiento contrario, sin embargo, los valores obtenidos son muy cercanos entre sí, como es el caso de la composición 8020 que mostró un IEC de  $1.33 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  para **S** y  $1.24 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  para el copolímero con **AcS** con DS de 35 a 32%, respectivamente.

Por otro lado, para los copolímeros sulfonados a 5h de reacción (**b**), la mayoría de las membranas mostraron valores superiores a los obtenidos a un tiempo de 2h, como se aprecia para la composición 8020 con **S** un incremento en el IEC de  $1.98 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ , así como también de  $1.83 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  para la membrana de **AcS**. También para la composición 7030 se observó un aumento de  $1.05 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  para la membrana **AcS-2h** y un IEC de  $1.51 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  para **AcS-5h**, mientras las con **S** presentaron valores cercanos entre sí y consecuentemente un DS con una pequeña diferencia de 4%, siendo 32% para **S-2h** y 36% a **S-5h**.

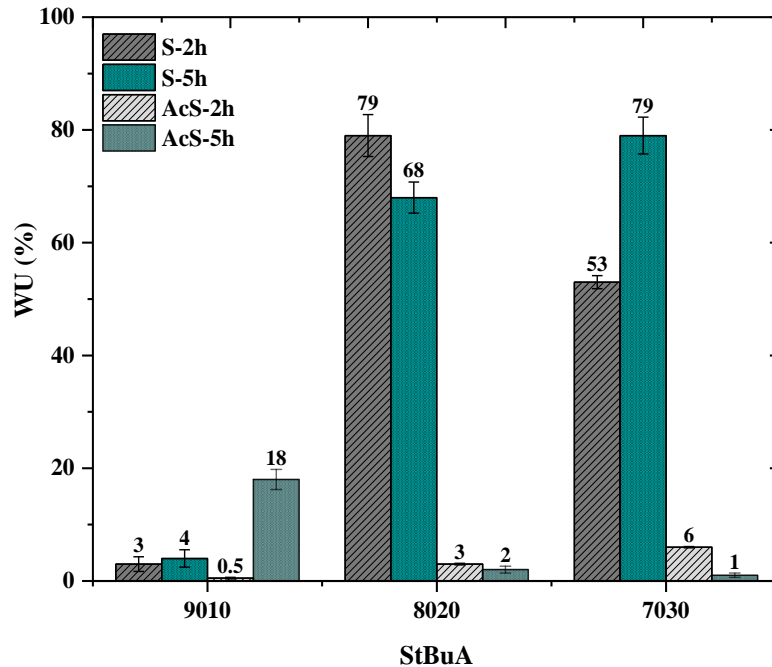
Como se ha mencionado anteriormente, el efecto observado en las propiedades de intercambio iónico a lo largo del tiempo de reacción puede estar asociada a que durante la sulfonación ocurren reacciones secundarias que promueven el entrecruzamiento tipo sulfona o la degradación de las cadenas del polímero. Estas disminuyen la propiedad debido al impedimento para acceder los grupos intercambiadores, como es el caso de la composición 7030 sulfonada con **S** y 9010 con **AcS**, que mostraron una caída de IEC y subsecuentemente de DS al cambiar de 2 a 5h de reacción.

Las discrepancias observadas en los resultados de DS y IEC podrían correlacionarse con la determinación de  $T_g$  (sección 2.6.5.2), para la composición 9010 **S-2h** ( $87^\circ\text{C}$ ) y para **S-5h** ( $89^\circ\text{C}$ ), el aumento en el DS y IEC está directamente relacionado con la presencia de grupos iónicos que promueven la interacción intermolecular entre las cadenas poliméricas resultando en  $T_g$  más elevadas<sup>91</sup>. Por otro lado, tomando en cuenta la misma composición ahora sulfonada con **AcS**, se aprecia una disminución en el IEC y como consecuencia el DS y puede deberse a la degradación de las cadenas del copolímero ya que la  $T_g$  presentó una disminución para **AcS-2h** ( $92^\circ\text{C}$ ) y para **AcS-5h** ( $87^\circ\text{C}$ ), confirmando esa discrepancia en los resultados<sup>122</sup>.

El mismo comportamiento es observado para las demás composiciones que mostraron un incremento en la  $T_g$  con el aumento del tiempo de reacción, como es el caso de la composición 8020 con una  $T_g$  de  $76^\circ\text{C}$  (**S-2h**) y un IEC de  $1.33 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  y para **S-5h** una  $T_g$  de  $82^\circ\text{C}$  con un incremento significativo del IEC en  $1.98 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Las propiedades de IEC de las membranas Nafion® se relacionan de manera directa con la conductividad protónica que a su vez depende de la retención de agua (WU).

Siguiendo con la misma concentración de agente sulfonante (100%), se tomó en cuenta los distintos tiempos de reacción (2 - 5h) y las tres diferentes composiciones del copolímero StBuA para evaluar el WU de las membranas, las cuales se presentan en la Figura 39.



**Figura 39.** WU de las membranas de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030, con 100% de sulfonación con S y AcS, a los distintos tiempos de reacción (2 – 5h).

A partir de la Figura 39 se observa que las membranas de los copolímeros de la composición 8020 sulfonados con S, presentaron los valores de WU más altos, entre 79 a 68% para los tiempos de 2 a 5h, mientras que con AcS mostraron valores bajos con una ligera disminución con el tiempo de reacción de 3 a 2%. Otra composición que mostró el mismo comportamiento fue la 7030, que presentó valores de WU de 53 a 79% para S y una disminución considerable para AcS de 6 a 1%. El copolímero 9010 presentó valores aún más bajos, como es el caso de la membrana AcS-2h con un WU menor a 1 (0.5%), lo cual se muestran muy por debajo cuando se compara a la membrana comercial de Nafion con 21% de WU.

Aunque las membranas presentan valores por debajo de lo esperado, mostraron un IEC competitivo con la membrana comercial. Según diversos autores, la absorción de agua de las membranas y la capacidad de intercambio iónico están directamente relacionadas con la formación de canales iónicos que promueven el intercambio de las especies <sup>110,143,155–157</sup>.

Debido a la discrepancia en los valores de WU y IEC de algunas membranas, se realizó el procedimiento de IEC sin hidratar las membranas con anticipación. Se seleccionaron las membranas de los copolímeros 9010 – 100%AcS -2h y 7030 – 100%AcS – 5h que presentaron los menores valores de WU, 0.5 y 1%, respectivamente. Los resultados obtenidos son mostrados en la tabla 12.

**Tabla 12.** Valores de IEC y DS de las membranas de 9010-100%AcS-2h y 7030-100%AcS-5h.

Membranas	IEC (meq·g <sup>-1</sup> )	DS (%)
<b>9010-100%AcS-2h</b>	1.72 ± 0.01	46
<b>7030-100%AcS-5h</b>	0.54 ± 0.007	13

A partir de los valores mostrados en la tabla 12 se observa que las membranas aun cuando no están hidratadas presentan valor de IEC alto, como es el caso de la membrana **9010-100%AcS-2h** que mantuvo su valor de IEC y DS. Por otro lado, la membrana del copolímero **7030-100%AcS-5h** mostró una disminución relevante en los valores de IEC y DS. Bajo condiciones de hidratación previa la membrana presentó un IEC de 1.51 meq·g<sup>-1</sup> y un DS 41%, mientras sin hidratación los valores fueron de 0.54 meq·g<sup>-1</sup> y 13%, respectivamente. En resumen, para la composición 7030 se requiere la hidratación de las membranas para que los grupos sulfónicos estén más expuestos para el intercambio iónico y como resultado el valor es alto incluso superior al de la membrana de Nafion. Para la composición 9010 las propiedades se mantuvieron aun sin hidratación previa y se puede considerar que la hidratación en las soluciones durante la determinación es suficiente para promover el intercambio a través de la membrana.

Es importante mencionar que las membranas tratadas hasta esta parte del trabajo presentan bajo porcentaje de hinchamiento después de ser sometidas a hidratación, mostrando valores que variaron de 1 a 6%. Esta es una característica relevante considerando que las membranas estarán en ciclos de hidratación constantes y deberán mantener su integridad mecánica por un tiempo determinado durante su aplicación <sup>144</sup>.

### 5.2.7. ANÁLISIS TERMOMECAÁNICO (TMA)

Las propiedades mecánicas de las membranas fueron evaluadas en estado seco, mediante análisis de TMA y a una temperatura constante de 35 °C. La determinación se realizó siguiendo la norma ASTM D790, que utiliza como medida la resistencia a la flexión del material ante una carga aplicada y obteniendo el módulo complejo (E\*). El módulo de flexión es el método principal para medir la rigidez de un material y está dentro del límite elástico de la tensión deformación correspondiente <sup>158</sup>.

Como se mencionó anteriormente, la sulfonación de los copolímeros promueve la rigidez de las cadenas, mediante la interacción intermolecular entre los grupos -SO<sub>3</sub>H o por entrecruzamiento de tipo sulfona <sup>91</sup>. En la tabla 13 se muestran los resultados de módulo complejo (E\*) para las membranas de los copolímeros sulfonados con ambos agentes sulfonantes, **S** y **AcS** y dos tiempos de reacción de sulfonación (2 y 5h). Se añadió a la tabla los valores obtenidos para las tres composiciones de los copolímeros StBuA puros, además el valor del E\* para el Nafion 117, tomado de la tesis de doctorado

de un estudiante de nuestro grupo de investigación <sup>93</sup>.

**Tabla 13.** E\* de las membranas de los copolímeros de StBuA 9010, 8020 y 7030 con los dos agentes sulfonantes (100%) a 2 y 5h de reacción.

Agente sulfonante y tiempo de reacción	E* (MPa)		
	9010	8020	7030
<b>0</b>	1934	1637	1089
<b>S-2h</b>	600	191	412
<b>S-5h</b>	886	321	618
<b>AcS-2h</b>	435	405	438
<b>AcS-5h</b>	844	1024	730
<b>N117*</b>	390		

Se consideró solo la concentración de sulfonante (100%), ya que fueron las membranas que presentaron mejor consistencia, posterior a su procesamiento y evaluaciones en el laboratorio.

De manera general, todas las membranas presentaron una disminución en el módulo complejo después de sulfonadas, en comparación con el copolímero puro. Considerando que los grupos iónicos son la parte hidrofílica del material, la humedad que las membranas pueden absorber del ambiente les induce un comportamiento de plastificación. También debe considerarse que la disminución de las interacciones entre las cadenas por la presencia de residuos de solvente utilizado en la preparación afecta la rigidez, como ha sido reportado por otros autores que lo mencionan como efecto que puede mejorar las características mecánicas <sup>159</sup>.

Considerando el tiempo de reacción de los copolímeros, se observa que las membranas con 2h de sulfonación mostraron E\* más bajos, cuando son comparados con los copolímeros de 5h de reacción. El caso más evidente del efecto del tiempo de reacción en esas membranas es el encontrado para el copolímero 8020, que mostró un incremento del E\* de 405 MPa a 1024 MPa para las membranas sulfonadas con **AcS**. A tiempos más largos de reacción, los grupos sulfónicos no solo actúan como plastificantes, también las interacciones entre estos grupos propician el entrecruzamiento aumentando la rigidez de la cadena.

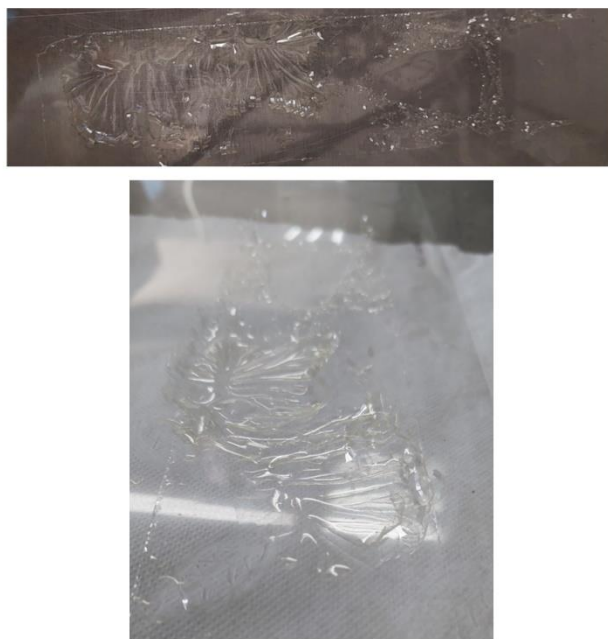
Por otro lado, las membranas del copolímero 7030 mostraron la misma tendencia observada para la composición 8020, con valores similares; sin embargo, existe un efecto del agente sulfonante, obteniendo para **S** un E\* de 412 MPa y 618 MPa a 2 y 5h de sulfonación y para los sulfonados con **AcS** de 438 MPa y 730 MPa. Esta última membrana es la más rígida para esa concentración.

La diferencia en el comportamiento mecánico de las membranas de los copolímeros sulfonados, podría atribuirse a la disposición de las cadenas poliméricas que se diferencian del polímero puro, ya que ambos tipos de material tienen diferentes impedimentos estéricos, ambiente e interacción

químicos con el solvente, básicamente debido a la presencia del grupo sulfónico<sup>94</sup>.

Por lo general, las tres composiciones del copolímero mostraron buenas propiedades mecánicas. Para el copolímero 7030 los valores obtenidos mostraron una mejor coherencia y tendencia, ya que a dos 2h de reacción con ambos agentes sulfonantes el  $E^*$  se mantuvo entre 412 y 438 MPa para **S-2h** y **AcS-2h**, respectivamente, llegando a valores de 618 y 730 MPa para las 5h de sulfonación. Los valores altos con **AcS** se pueden atribuir a la mayor interacción entre los grupos sulfónicos cuando se utiliza este sulfonante en la reacción. Ese comportamiento se confirma con los altos valores de IEC, y las  $T_g$  obtenidas; que también se incrementaron al usar **AcS** y mayor tiempo de sulfonación.

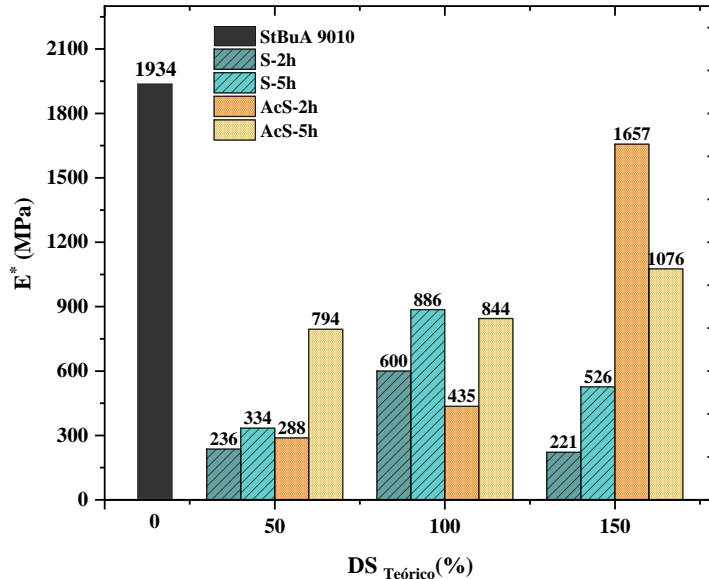
Durante el trabajo de laboratorio se observó que, durante el procesamiento de preparación de las membranas, algunas presentaron fragilidad durante la formación o al manipularlas y se volvían quebradizas, antes de ser caracterizadas. Este comportamiento fue más evidente para las membranas de la composición 9010, como muestra un ejemplo en la Figura 40.



**Figura 40.** Membrana del copolímero StBuA 9010 después de la evaporación del solvente.

Debido a esto, se prepararon membranas de la composición 9010 con las tres concentraciones de sulfonante y ambos agentes sulfonantes, a los tiempos de 2 y 5h, para evaluar su comportamiento mecánico por TMA. Se requirió obtener una cantidad mayor de material para su formación. La Figura 41 muestra los resultados obtenidos.





**Figura 41** Módulo complejo de las membranas del copolímero StBuA 9010, con **S** y **AcS** a los tiempos de 2 y 5h de reacción.

Para todas las concentraciones de agente sulfonante se observa la misma tendencia mostrada para las demás composiciones del copolímero, una disminución en el  $E^*$  con respecto al copolímero sin sulfonar. A 5h de tiempo de sulfonación promueve mayor módulo complejo, excepto para el copolímero con 150% **AcS** y en general, a mayor concentración de sulfonante, también se incrementa el valor. El sulfonante **AcS** también promueve valores más altos de módulo complejo.

Se ha reportado que la sulfonación promueve la expansión de la matriz polimérica, aumentando el volumen libre y facilitando los movimientos de la cadena, lo que hace que el material plástico sea más suave y flexible <sup>143</sup>. En base a los resultados mostrados, a un menor  $DS_{\text{Teórico}}$  las membranas mostraron menor  $E^*$ , es decir, son más flexibles. Las demás concentraciones mostraron valores más elevados con algunas discrepancias, como es el caso de la membrana con 150% **S-2h** que presentaron fragilidad al manipularlas en el laboratorio. Por lo tanto, para la composición 9010 las membranas más flexibles y maleables fueron las obtenidas a partir del copolímero sulfonado con  $DS_{\text{Teórico}}$  de 50% de ambos agentes sulfonantes, siendo las de 2h las que obtuvieron propiedades mecánicas óptimas.

### 5.2.8. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Con el fin de evaluar el efecto del agente sulfonante en la conductividad iónica (protónica) de las membranas, se llevaron a cabo mediciones mediante EIS, bajo condiciones de completa hidratación a temperatura ambiente. Como material de referencia se utilizó la membrana comercial Nafion® 117.

En base a los resultados de IEC presentados en la sección anterior, se seleccionaron las membranas reportadas en el inciso 3.2.7., donde se evaluaron las tres composiciones de los copolímeros sulfonados con la concentración de sulfonante 100% para las composiciones de StBuA 8020 y 7030, y 50% para la composición 9010 considerando los tiempos de 2 y 5h. Es importante mencionar que para la elección de las membranas se consideró la propiedad mecánica de estas, puesto que posteriormente se realizará un tratamiento de irradiación que podrá afectar esa característica. Los resultados serán presentados en la sección siguiente.

En la tabla 14 se presentan un comparativo de los valores obtenidos de conductividad protónica ( $\sigma$ ), los espesores de las membranas y los valores de IEC y WU. Todas las membranas evaluadas poseen espesores que variaron de 90 a 200  $\mu\text{m}$ .

**Tabla 14.** Conductividad protónica de las membranas StBuA de copolímeros StBuA 9010 con 50%, 8020 y 7030 con 100% de sulfonación a 2 y 5h de reacción.

Membrana	Espesor (mm)	IEC (meq·g <sup>-1</sup> )	WU (%)	$\sigma$ (S·cm <sup>-1</sup> )
<b>N117*</b>	<b>0.188</b>	<b>0.91</b>	<b>21</b>	<b>9.22 x10<sup>-3</sup></b>
<b>9010-50%</b>				
<b>S-2h</b>	0.240	0.72	26	2.88 x10 <sup>-4</sup>
<b>S-5h</b>	0.247	0.62	19	3.95 x10 <sup>-4</sup>
<b>AcS-2h</b>	0.281	0.24	1	6.18 x10 <sup>-4</sup>
<b>AcS-5h</b>	0.191	0.66	8	3.48 x10 <sup>-4</sup>
<b>8020-100%</b>				
<b>S-2h</b>	0.154	1.33	79	3.42 x10 <sup>-4</sup>
<b>S-5h</b>	0.153	1.98	68	3.76 x10 <sup>-4</sup>
<b>AcS-2h</b>	0.079	1.24	6	1.62 x10 <sup>-4</sup>
<b>AcS-5h</b>	0.096	1.83	2	1.81 x10 <sup>-4</sup>
<b>7030-100%</b>				
<b>S-2h</b>	0.168	1.23	53	5.73 x10 <sup>-4</sup>
<b>S-5h</b>	0.161	1.37	79	3.79 x10 <sup>-4</sup>
<b>AcS-2h</b>	0.113	1.05	3	2.05 x10 <sup>-4</sup>
<b>AcS-5h</b>	0.156	1.51	1	4.38 x10 <sup>-4</sup>

\*Membrana comercial Nafion® 117

A partir de los resultados se observa que casi todas las membranas analizadas presentaron valores de  $\sigma$  cercanos a la membrana comercial de Nafion, con excepción de **AcS-2h** y **AcS-5h** del copolímero StBuA 9010, con valores dos órdenes de magnitud menor. Las membranas que presentaron los valores más cercanos fueron de la composición **9010 – 50%AcS** con una  $\sigma$  de 6.18 x10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup> y **7030 – 100%S** de 5.73 x10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>, ambos a 2h de reacción. Es importante destacar que aun cuando la membrana del copolímero 9010 **AcS-2h** presentó el WU y IEC más bajos (WU=1%) (IEC=0.24 meq·g<sup>-1</sup>) la conductividad protónica fue más alta para esa composición del copolímero. Esto indica que es probable que los mecanismos de transporte vehicular o Grotthuss no sean los que predominen

en la conductividad protónica. Por otro lado, la membrana del copolímero 7030 con mayor  $\sigma$  también demostró valores de IEC y WU elevados, seguido de la membrana **7030 – 100%AcS-5h** con  $\sigma$  de  $4.38 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Para esta composición del copolímero, la hidratación es muy importante para llevar a cabo el transporte protónico.

No obstante, para la composición 8020 se observa una tendencia, aunque pequeña, para ambos agentes sulfonantes en los valores de  $\sigma$  a lo largo del tiempo de reacción, como por ejemplo  $\sigma = 3.42 \times 10^{-4}$  y  $3.76 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para las membranas sulfonadas con **S**, y  $\sigma$  de  $1.62 \times 10^{-4}$  a  $1.81 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para las con **AcS**, con 2 y 5h, respectivamente. Otro parámetro importante que demuestra coherencia en este sistema es la relación  $\sigma$  y WU, se nota que las membranas del copolímero sulfonado con **S** que mostraron valores de WU entre 79 y 68%, presentaron los mejores valores de  $\sigma$  para esa composición.

Mulijani y col.<sup>99</sup> evaluaron la  $\sigma$  del PS sulfonado (PSS) y reportaron altos valores de conductividad iónica conforme se incrementó la concentración de ácido añadida al material resultando en WU más altos, sugiriendo que el agua promueve el hinchamiento de los dominios iónicos en los poros de la membrana y se interconectan para formar una estructura de red. Mencionan que las moléculas de agua promueven la disociación del ácido sulfónico y facilitan el transporte protónico. Ese fenómeno es observado para el copolímero 8020.

Analizando los agentes sulfonantes utilizados en las reacciones de sulfonación, se observa mediante la tabla que los copolímeros sulfonados con **AcS** presentaron menores valores de WU, manteniendo una  $\sigma$  competitiva y hasta superior a las membranas sulfonadas con **S**. Esto confirma la alta interacción entre los grupos sulfónicos para este sulfonante, los cuales están cercanos entre si, dificultando así el acceso de las moléculas de agua con los grupos ácidos, ese comportamiento fue confirmado mediante análisis de DSC y relacionado en el inciso anterior del IEC.

Las velocidades de los mecanismos de transporte protónico son principalmente impactadas por la temperatura de operación, la cual tiene una correlación directa con el contenido de agua en la membrana<sup>160</sup>. Considerando que los resultados obtenidos se llevaron a cabo bajo temperatura ambiente (25-30 °C), los dos mecanismos de transporte protónico existentes para la membrana de Nafion son considerados: el mecanismo vehicular se lleva a cabo en su mayoría mediante la absorción de agua de las membranas, donde el  $\text{H}^+$  se difunde a través del medio acuoso y por otro lado, el mecanismo de Grotthuss, donde el  $\text{H}^+$  se transporta (saltos) mediante los sitios iónicos activos en la estructura molecular de la membrana<sup>154</sup>. Ambos pueden estar gobernando el transporte en los sistemas de StBuA. Sin embargo, considerando las membranas de **AcS**, con bajos WU y alta interacción entre los grupos sulfónicos, el mecanismo de Grotthuss podría estar presente, debido a la cercanía entre los grupos y la posibilidad del transporte a través del salto de los protones<sup>103</sup>. Por otro

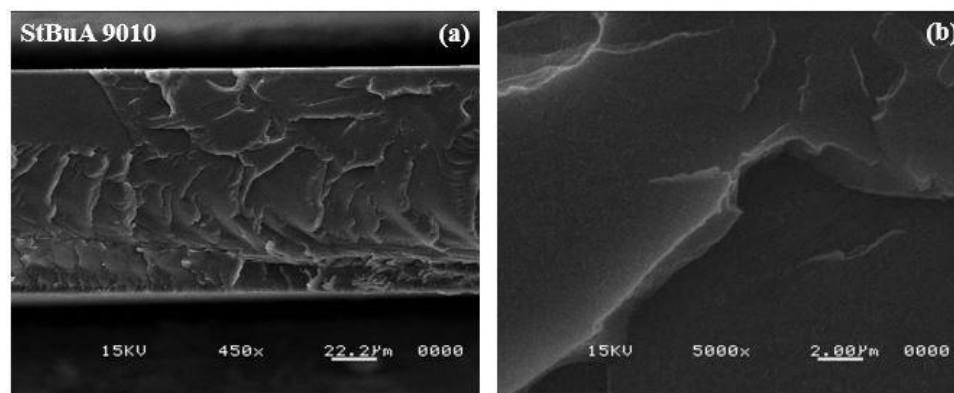
lado, para las membranas con **S**, altos WU y posible entrecruzamiento tipo sulfona, pueden actuar ambos mecanismos, siendo el que mejor explica sería el mecanismo vehicular, donde los protones son transportados mediante los canales iónicos formados por el agua absorbida.

En el comportamiento a bajo contenido de agua, la especie  $\text{H}_3\text{O}^+$  es la que participa en la transferencia de  $\text{H}^+$ . Cada molécula de agua podría ser capaz de unirse a cada uno de los protones disponibles y formar  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Lo contrario ocurre cuando la membrana es fácilmente hidratada, más moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  libre se combinan con los protones para formar  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ). La conductividad protónica en una PEM puede ser visualizada como un aumento en los dominios de transporte de  $\text{H}_3\text{O}^+$  mediante el mecanismo de Grotthuss <sup>101,160</sup>.

### 5.2.9. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

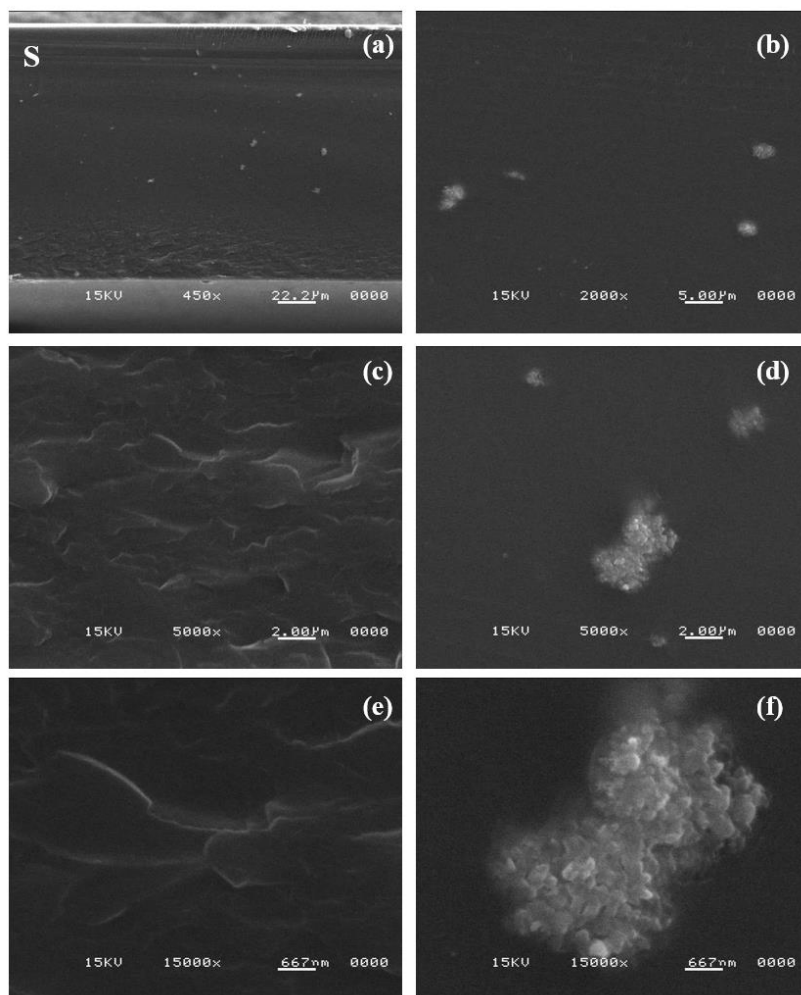
Con el propósito de evaluar la influencia de la sulfonación en la morfología de los copolímeros se realizó el análisis SEM a las membranas con mayor grado de sulfonación ( $\text{DS}_{\text{Teórico}} = 150\%$ ); se consideró la composición con mayor contenido de St en el copolímero StBuA de 9010 para ambos agentes sulfonantes, **S** y **AcS**, y el tiempo más largo de reacción de 5h.

En la Figura 42 (a) y (b) muestran las micrografías para el copolímero StBuA 9010 sin sulfonar a dos distintas magnificaciones: 450x (a) y 5000x (b).



**Figura 42.** Micrografías de la membrana del copolímero StBuA 9010 puro 450x (a) y 5000x (b).

Las imágenes muestran una morfología densa y sin huecos, sin embargo, es posible observar fracturas en las micrografías. El espesor de la membrana fue de 108  $\mu\text{m}$ . En la Figura 43 se presentan las micrografías de la membrana sulfonada con **S** con distintas magnificaciones: 450x (a), 2000x (b), 5000x (c), 5000x (d), 15000x (e), 15000x (f).

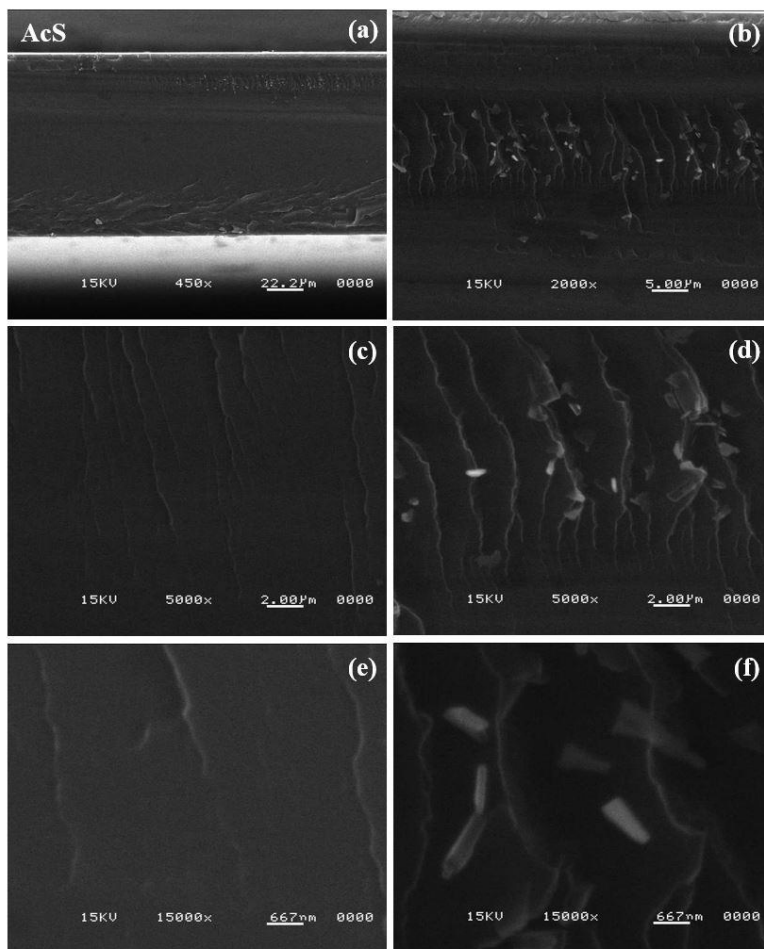


**Figura 43** Micrografías de la membrana del copolímero StBuA 9010 sulfonada con S a un tiempo de reacción de 5h. 450x (a), 2000x (b), 5000x (c), 5000x (d), 15000x (e) y 15000x (f).

Primeramente, se observa en la micrografía (a) una morfología uniforme y compacta con la presencia de puntos dispersos, incluyendo algunos en la superficie. En la imagen (b) es posible observar algunos agregados de color blanco de distintos tamaños. Por otro lado, las micrografías (c) y (d) muestran una ampliación de las regiones observadas en las primeras micrografías. Es notorio que en (c) el material presenta pliegues similares al observado para el copolímero sin sulfonar, atribuyendo esa región a la matriz de StBuA. Considerando que el sulfonante S es más fuerte que el AcS, en conjunto con las caracterizaciones realizadas anteriormente, se puede confirmar la formación del entrecruzamiento tipo sulfona o degradación de las cadenas debido a la aparición de agregados de apariencia de puntos blancos en la matriz polimérica (d), los cuales son comúnmente nombrados geles. Finalmente, las imágenes mostradas en (e) y (f) se confirma la región densa y compacta del copolímero y la cercanía muestra el aglomerado de los geles, con aspecto de PS expandido, atribuido a la inserción del grupo  $-SO_3H$  al anillo aromático confirmando el entrecruzamiento. Se obtuvo el espesor de la membrana de

148  $\mu\text{m}$ .

Tomando en cuenta el **AcS** como sulfonante, se muestran en la Figura 44 (**a-f**) las micrografías de SEM obtenidas para el copolímero StBuA 9010, en la misma concentración de sulfonante mostrada en las micrografías anteriores, a un tiempo de 5h.



**Figura 44** Micrografías de SEM de la membrana del copolímero StBuA 9010 sulfonada con AcS a un tiempo de reacción de 5h. 450x (a), 2000x (b), 5000x (c), 5000x (d), 15000x (e) y 15000x (f).

Se observa en la primera micrografía (**a**) las mismas características presentadas para el copolímero con **S**, sin embargo, los geles se muestran acumulados en las extremidades de la membrana, presentando también pliegues en la misma región. En la imagen (**b**) se nota que los geles se encuentran en su mayoría dentro de los pliegues de la matriz polimérica. Con la aproximación en (**c**) y (**d**) se observan que en una parte relevante de la membrana no presenta geles y muestra una superficie lisa, con pequeñas líneas delgadas verticales (**c**). También es posible notar que los geles tienen forma alargada y están aglomerados en esta región (**d**). Por último, las imágenes (**e**) y (**f**) confirmaron que, para la región densa del material, no hay presencia de poros, material particulado o geles, se muestra similar al copolímero StBuA sin sulfonar, con menos deformaciones (pliegues). En la micrografía (**f**)

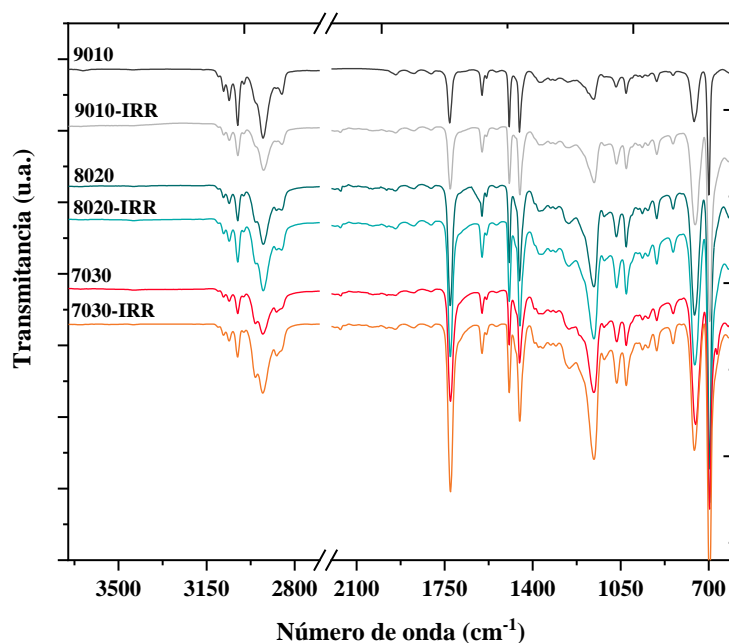
se observa que con la cercanía del haz de electrones del microscopio los geles se funden. Este comportamiento se atribuye al material gelatinoso o a sales presentes en la membrana provenientes de impurezas derivadas de los lavados realizados en el material sulfonado. El espesor de la membrana es de 110  $\mu\text{m}$ , mostrando homogeneidad en los espesores obtenidos para las tres membranas.

### 5.3. IRRADIACIÓN $\gamma$ DE LAS MEMBRANAS DE StBuA

En esta sesión se mostrarán los resultados y discusiones de las caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímicas realizadas para las membranas de los copolímeros sin sulfonar y sulfonados sometidos a irradiación- $\gamma$ . Para una mejor apreciación de los cambios que ocurren, se agregará a los análisis los resultados de las membranas no irradiadas.

#### 5.3.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

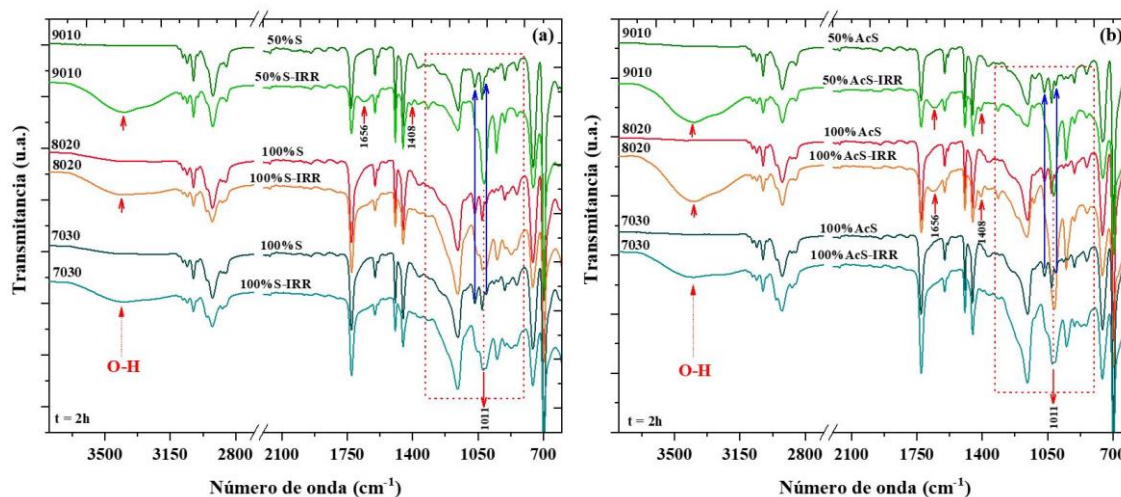
El análisis de FTIR se realizó para observar los cambios que ocurrieron con las membranas después del procedimiento de irradiación- $\gamma$ . La Figura 45 muestra los espectros de FTIR para las membranas sin sulfonar de los copolímeros en las tres composiciones de StBuA: 9010, 8020 y 7030 con y sin irradiación.



**Figura 45.** Espectros de FTIR de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030 con y sin irradiación.

De manera general, se observa que las membranas presentaron las mismas bandas de absorción observadas y descritas anteriormente para los copolímeros StBuA no irradiados. Considerando que en los tratamientos por irradiación se promueve simultáneamente el entrecruzamiento y la escisión de las cadenas, para estirénicos se ha reportado que los anillos aromáticos (St) proveen resistencia a la radiación <sup>129</sup>. En los espectros no se observaron cambios relevantes, pudiendo considerarlas estables a la radiación ionizante.

Por otro lado, los copolímeros sulfonados pueden ser afectados directamente en los grupos sulfónicos durante la irradiación, ya que son susceptibles a la formación de radicales libres, que terminan en entrecruzamiento a través de ellos. En la Figura 46 se presentan los espectros de las membranas irradiadas para las tres composiciones de StBuA (9010, 8020 y 7030) y sulfonadas con: **(a) S** y **(b) AcS**, a un tiempo de 2h de sulfonación.



**Figura 46.** Espectros de FTIR de las membranas sin y con tratamiento de irradiación  $\gamma$ , con las tres composiciones de StBuA (9010, 8020 y 7030), sulfonadas con **(a) S** y **(b) AcS** a un tiempo de reacción de sulfonación de 2h.

Es muy notorio que para las membranas con 2h de sulfonación hay diferencias después del tratamiento de irradiación; se destaca el ensanchamiento en las bandas de absorción entre 3600 – 3200  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas al enlace O-H del grupo sulfónico. La formación tiene que ver con el ambiente altamente oxidativo durante el procedimiento de irradiación, resultando en el incremento de los grupos y de manera más acentuada para los copolímeros sulfonados con AcS y para las composiciones 9010 y 8020. Además, se observa cambios en la región de la vibración de los grupos sulfónicos, donde es notorio la desaparición de las bandas en 1062 a 1004  $\text{cm}^{-1}$ , formando una única banda en 1011  $\text{cm}^{-1}$ ; ese comportamiento es observado para todos los copolímeros sulfonados con AcS-IRR. La modificación de esas bandas de absorción puede estar asociadas a la presencia de sales de sulfonato,

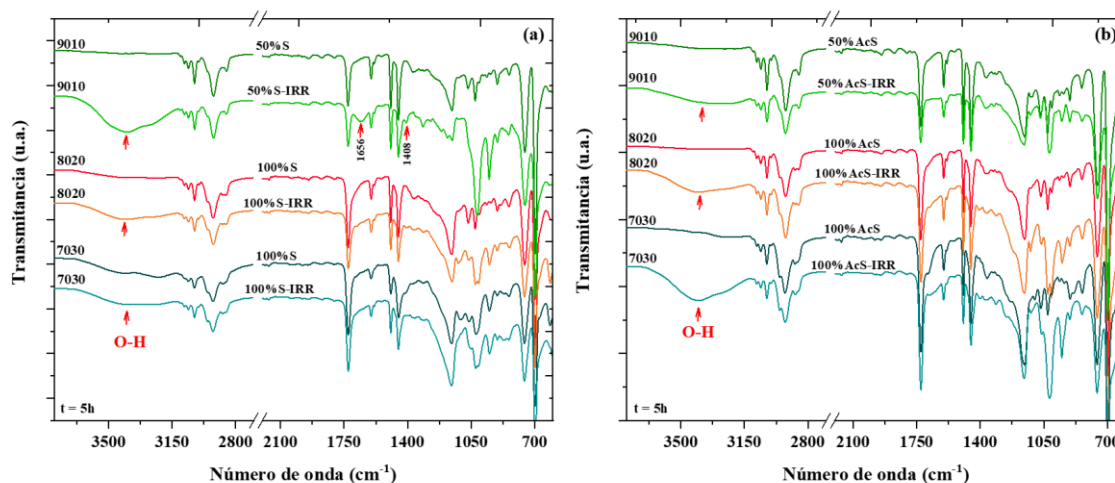


que se observan cerca de  $1055\text{ cm}^{-1}$ , posiblemente resultado de las reacciones secundarias que ocurren durante el tratamiento por irradiación <sup>131</sup>. Se observa un comportamiento similar para la composición StBuA 9010 sulfonado con **S**.

En las membranas de los copolímeros StBuA 9010-50%**S-2h-IRR**, **AcS-2h-IRR** y para 8020-100%**AcS-2h-IRR** se observa la aparición de un hombro en  $1656$  y una señal en  $1408\text{ cm}^{-1}$ , asignadas al estiramiento asimétrico y simétrico del enlace C-O-C, característico del grupo ácido carboxílico <sup>131</sup>.

Los cambios en las bandas de absorción y la aparición de la banda del grupo carboxílico son resultado de la irradiación de la cadena de polímero que promueve la degradación de la cadena alifática del BuA. El efecto de estos cambios en la propiedad de IEC será discutido posteriormente.

De manera similar, los espectros de FTIR de las membranas a un tiempo de 5h de reacción de sulfonación, se muestran en la Figura 47, con ambos agentes sulfonantes.



**Figura 47.** Espectros de FTIR de las membranas sin y con tratamiento de irradiación  $\gamma$ , con las tres composiciones de StBuA (9010, 8020 y 7030), sulfonadas con (a) **S** y (b) **AcS** a un tiempo de reacción de sulfonación de 5h.

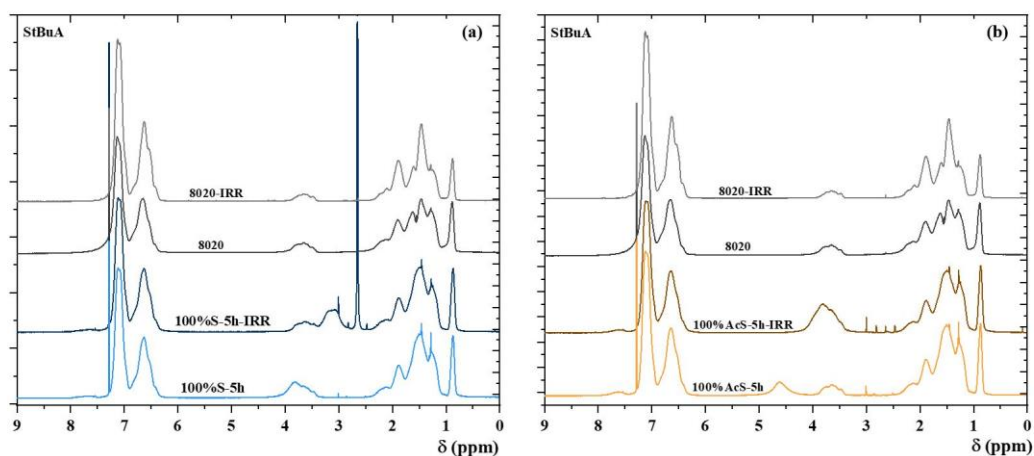
Es posible notar que los efectos de la irradiación en las membranas sulfonadas a un tiempo de 5h son muy similares a lo reportado para el tiempo de 2h, sin embargo, con cambios más marcados para las sulfonadas con **AcS**. Adicional a eso, se observa que conforme se cambió la composición de StBuA, es decir, de 9010 hacia 7030, se aprecia un incremento en el ensanchamiento de las bandas en  $3400\text{ cm}^{-1}$  asignados al enlace O-H del grupo sulfónico, relacionado a mayor presencia de compuestos oxidados creados durante el procedimiento de irradiación, que en contacto con el oxígeno del aire reacciona con los radicales producidos, generan grupos hidroxilos OH que aparecen en esta región <sup>152</sup>.

La irradiación de polisulfonas ha mostrado la producción de radicales y de  $\text{SO}_2$  como principal

producto volátil. Por lo tanto, el ataque al enlace C-S es uno de los principales efectos de la radiólisis, seguida de la escisión del enlace <sup>161</sup>. Sin embargo, en los espectros de FTIR esos enlaces se presentan en la región de 700-600 cm<sup>-1</sup> y debido a la debilidad de la absorción y la variabilidad de la posición de esta banda, es muy difícil darle seguimiento mediante esta técnica <sup>131</sup>. Uno de los resultados de este efecto se podrá ver evidenciado en las propiedades térmicas y de intercambio iónico de las membranas, que serán tratadas posteriormente.

### 5.3.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTÓN – NMR <sup>1</sup>H

Se realizó el análisis de RMN <sup>1</sup>H de las membranas irradiadas con la finalidad de corroborar resultados obtenidos con el análisis de FTIR. En la Figura 48 se observan los espectros obtenidos para las membranas del copolímero StBuA 8020, sulfonados con ambos agentes sulfonantes: (a) S y (b) AcS, a un tiempo de 5h de reacción. Como comparativo, se añadió a las gráficas los espectros obtenidos de los copolímeros sin irradiar.



**Figura 48.** NMR <sup>1</sup>H del copolímero StBuA 8020 puro y sulfonados a un tiempo de 5h, con y sin irradiación y con ambos agentes sulfonantes:(a) S y (b) AcS. Los espectros de NMR <sup>1</sup>H se obtuvieron en un equipo Bruker, operando a frecuencias de 400 MHz. Las condiciones del análisis fueron: temperatura de prueba a 25 °C, pico central de CDCl<sub>3</sub> asignado a ≈7.26 ppm (<sup>1</sup>H) con respecto al TMS.

A partir de los espectros es posible observar que la membrana del copolímero StBuA 8020 sin sulfonar, antes y después de la irradiación, presenta los desplazamientos característicos reportados anteriormente ( $\delta C_6H_5$  7.13 a 6.65 ppm;  $\delta OCH_2$  3.40 – 4.00 ppm 0.96  $\delta(CH_3)$ , entre 1.20 a 1.70  $\delta(CH_2)$ , 1.88 – 2.11  $\delta(CH)$ ). Por ello se confirma la estabilidad del copolímero puro a la irradiación, debido a que la estructura del material no se ve afectada después del tratamiento.

En este contexto, algunos estudios <sup>162</sup> han demostrado que algunos grupos aromáticos pueden ejercer un efecto protector mediante la transferencia de energía. Los anillos bencénicos unidos a cadenas

poliméricas pueden aumentar la resistencia al daño por la radiación, funcionando como “disipadores de energía”, es decir, pueden extraer la energía de un grupo más radiosensible y disiparla de manera no destructiva.

Por otro lado, las membranas de los copolímeros sulfonados también mostraron los mismos desplazamientos observados en los copolímeros sin irradiar. En particular para la membrana 100%S-5h-IRR (**a**), se observa un nuevo desplazamiento entre 2.80 – 3.37 ppm. Azam y col.<sup>163</sup> estudiaron la grafitización del poli (etileno-vinil alcohol)-g-PBuA, y atribuyeron la aparición de la señal en 3.20 ppm al desplazamiento de los protones del enlace  $-\text{CH}_2\text{-S}-$ , como resultado del entrecruzamiento de la cadena polimérica. Ellos reportan que los grupos  $-\text{OH}$  de la cadena principal del copolímero sintetizado, pueden interactuar con los grupos éster (BuA) y resultar en una transesterificación, produciendo copolímeros de injertos con diferentes estructuras. De esta manera, se atribuye el desplazamiento observado a la posible formación de un ciclo con el grupo sulfónico y la cadena alifática del BuA, formando el enlace  $-\text{CH}_2\text{-S}-$ . No obstante, es notorio que ese comportamiento no aplica para todas las unidades de azufre en la cadena polimérica, debido a que se mantienen los desplazamientos del copolímero sulfonado.

Las membranas sulfonadas con AcS (**b**) sin irradiar, presentan el desplazamiento en 4.62 ppm, discutido previamente y atribuido a la posible formación del ion hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) o de puentes de hidrógeno entre los grupos  $\text{SO}_3\text{H}$ , la cual notoriamente desaparece cuando la membrana es irradiada. Algunos autores<sup>164</sup> han reportado que la energía recibida por la membrana durante la irradiación- $\gamma$  es intensa y puede resultar en el reordenamiento de los enlaces químicos y en algunos casos, en cambios en la estructura molecular y pérdida de higroscopicidad, que serán reflejados en otras propiedades de membrana, como por ejemplo en las propiedades mecánicas y de conductividad iónica.

### 5.3.3. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC)

La irradiación puede promover el entrecruzamiento o degradación del material, lo cual conlleva a cambios en el peso molecular de los copolímeros después del tratamiento; el efecto resulta en un aumento en el peso molecular cuando es entrecruzado o una pérdida al suceder escisión de las cadenas.

En la tabla 15 se presentan los resultados obtenidos a partir del análisis de GPC para las membranas sulfonadas e irradiadas, incluyendo a los copolímeros sulfonados sin irradiar, para fines comparativos.

**Tabla 15.** Resultados obtenidos de  $\overline{M}_w$  y  $\overline{D}$  de las membranas con y sin irradiación- $\gamma$ .

	IRR		NO-IRR	
	9010 – 50%			
	$\overline{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{D}$	$\overline{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{D}$
<b>0</b>	<b>254,000</b>	<b>2.55</b>	<b>173,000</b>	<b>2.28</b>
<b>S-2h</b>	182,000	2.39	156,000	2.35
<b>S-5h</b>	163,000	2.14	134,000	2.96
<b>AcS-2h</b>	136,000	2.20	136,000	2.31
<b>AcS-5h</b>	138,000	2.10	136,000	2.33
	8020 – 100%			
<b>0</b>	<b>251,000</b>	<b>2.53</b>	<b>174,000</b>	<b>2.77</b>
<b>S-2h</b>	146,000	2.27	111,000	2.41
<b>S-5h</b>	119,000	2.13	114,000	2.51
<b>AcS-2h</b>	127,000	2.27	148,000	2.23
<b>AcS-5h</b>	103,000	2.26	138,000	2.41
	7030 – 100%			
<b>0</b>	<b>189,000</b>	<b>2.10</b>	<b>192,000</b>	<b>2.13</b>
<b>S-2h</b>	209,000	2.30	175,000	2.53
<b>S-5h</b>	123,000	2.21	153,000	2.40
<b>AcS-2h</b>	159,000	2.17	134,000	2.07
<b>AcS-5h</b>	152,000	2.16	126,000	2.08

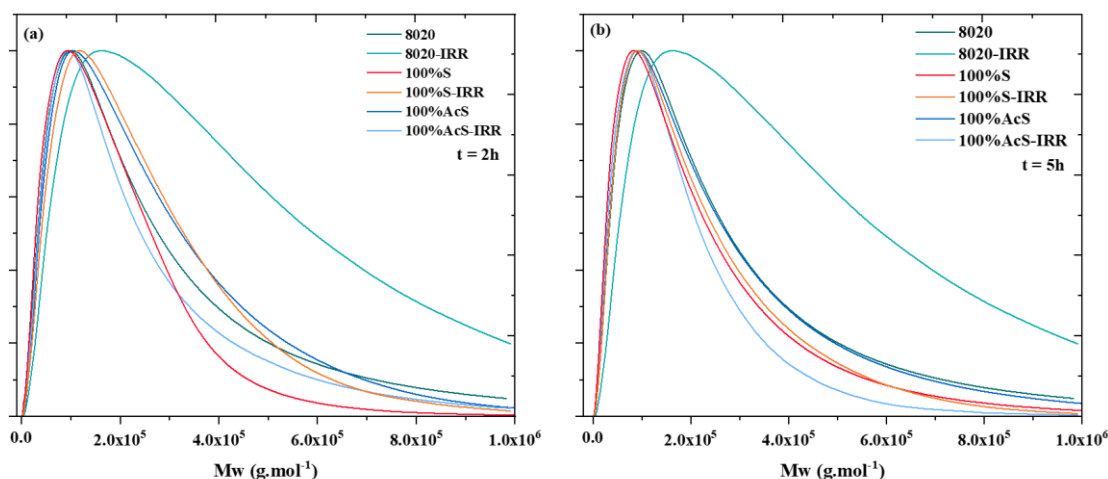
Para los copolímeros puros (sin sulfonar) se observa un aumento en el peso molecular para las composiciones StBuA 9010 y 8020, antes de ser irradiados, mientras que para la composición StBuA 7030 no hay cambios perceptibles. Por otro lado, y de manera general, las membranas sulfonadas e irradiadas mostraron un comportamiento de aumento similar. Debe considerarse que los pesos moleculares se reducen al sulfonar el copolímero, de tal manera que la irradiación tiende a recuperar esa pérdida en los valores del peso molecular.

Para la composición StBuA 9010, las membranas sulfonadas con **S** mostraron un aumento significativo después de la irradiación, aunque las sulfonadas con **AcS** se mantienen. Debe considerarse que las membranas tienen menor  $DS_{\text{Teórico}}$  (50%), por lo que existe una menor tendencia a presentar entrecruzamiento tipo sulfona. Para el caso de la composición StBuA 8020, la irradiación aumenta el  $\overline{M}_w$  de la membrana sulfonada con **S** a tiempo corto, ya que a 5h de sulfonación el incremento es mínimo; mientras que para las sulfonadas con **AcS** los valores de  $\overline{M}_w$  se pierden aún más. Finalmente, para las membranas 7030, los incrementos en  $\overline{M}_w$  después de la irradiación son notorios al utilizar **AcS**, ya que con **S** se observa un aumento importante solo a tiempo corto (2h). Los resultados muestran que, a mayor contenido de anillos aromáticos, el **S** parece ser más eficiente para recuperar los valores de peso molecular después del tratamiento con radiación, mientras al reducir la presencia del estireno como comonomero, el **AcS** cobra relevancia. Este comportamiento seguramente está relacionado con los niveles de sulfonación que las membranas adquieren durante la

reacción y que será discutido posteriormente.

Kudoh y col. <sup>165</sup> observaron que, a partir de la dispersidad de polímeros, que el PMMA con  $\bar{D}$  de hasta 3 antes del procedimiento de irradiación, se reduce a un valor de 2 después de irradiar con una dosis de 50 kGy. Ellos atribuyeron ese comportamiento a la distribución del peso molecular aleatoria, es decir, la escisión de las cadenas ocurre aleatoriamente. En nuestros resultados hubo congruencia a lo anterior, ya que la mayoría de las membranas muestra una disminución en la  $\bar{D}$ , que significaría escisión de las cadenas, aunque posteriormente se confirmará cual efecto es más representativo para las membranas irradiadas.

Como otra manera de observar los cambios en los pesos moleculares, en la Figura 49 se muestra la distribución de peso molecular de las membranas del copolímero StBuA 8020, con ambos agentes sulfonantes y a los dos tiempos de reacción de sulfonación (2h y 5h). Las composiciones 9010 y 7030 muestran un comportamiento similar, de tal manera que no se incluyen en esta figura.



**Figura 49.** Distribución del peso molecular de las membranas del copolímero StBuA 8020, con ambos agentes sulfonantes (S y AcS) a un tiempo de reacción: (a) 2h y (b) 5h.

A partir de las curvas se observa que los copolímeros alteran su distribución molecular. Es notorio que para ambos tiempos de reacción la distribución es unimodal y se va perdiendo el perfil tipo campana de Gauss, siendo más evidente para la membrana 8020-IRR. En general, las membranas irradiadas de los copolímeros con 2h de sulfonación mostraron pesos moleculares más altos que a 5h y se observa después de la irradiación, más entrecruzamiento que escisión de cadenas.

De manera general, se puede resumir que los procesos de sulfonación de los copolímeros reducen de manera importante los pesos moleculares y que el tratamiento con radiación  $\gamma$  recupera parcialmente los valores originales. Lo anterior a través de reacciones de entrecruzamiento promovidos por la generación de radicales libres durante la aplicación de alta energía con la irradiación; este

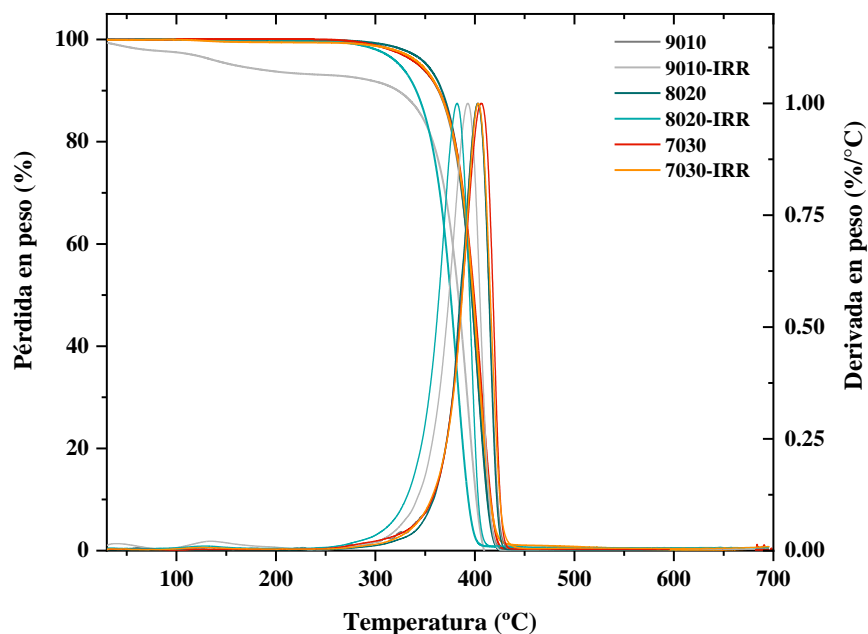
comportamiento dependerá en gran medida por la cantidad y forma en que estén injertados los grupos sulfónicos en los anillos aromáticos del St, ya que hay una gran probabilidad de que el entrecruzamiento ocurra a través de ellos.

#### 5.3.4. PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS MEMBRANAS IRRADIADAS

Considerando la aplicación de las membranas y también los efectos que pueden ocurrir mediante el tratamiento con radiaciones ionizantes, es de extrema importancia el estudio de las propiedades térmicas. En esta sección se evaluará la estabilidad térmica por TGA y por DSC.

##### 5.3.4.1. Análisis termogravimétrico (TGA)

Para las membranas tratadas con radiación- $\gamma$  se presentan en la Figura 50 los termogramas de TGA de los copolímeros StBuA en las tres composiciones: 9010, 8020 y 7030, antes y después de ser irradiadas.

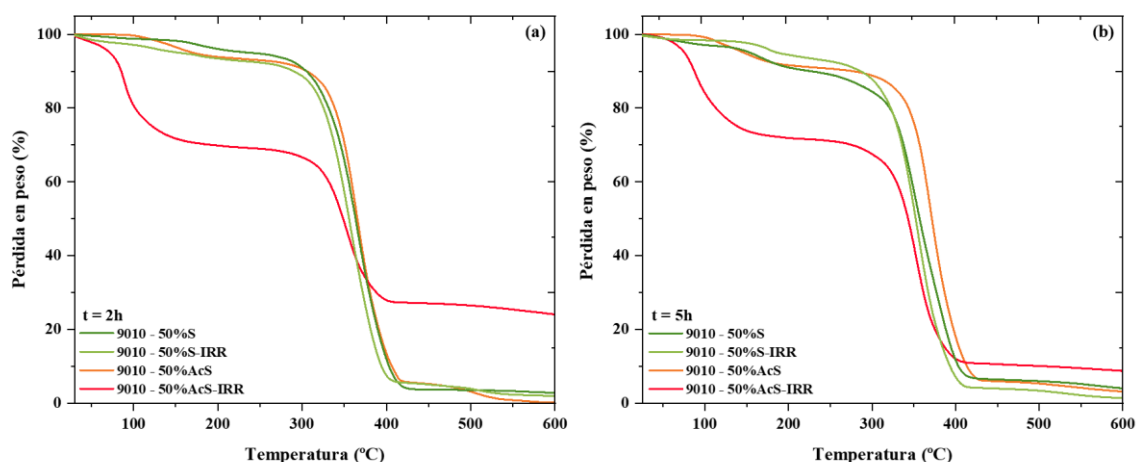


**Figura 50.** Termogramas de TGA y DTG de las membranas de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030, con y sin irradiación.

Se observa que las membranas presentaron una única pérdida en peso relacionado con la degradación de la cadena polimérica, mostrando estabilidad térmica mayor a 340 °C, aun para las membranas irradiadas. Es notorio que a mayor contenido de St en las membranas, se obtiene una menor resistencia térmica y que para la membrana 9010 irradiada se presenta una pérdida de peso.

Se observa un comportamiento particular para la membrana 9010-IRR (mayor contenido de St) que muestra una pérdida de aproximadamente 8%, entre 50 - 110 °C, que puede ser atribuida a la humedad adquirida del ambiente. Es conocido que, durante la irradiación, el mecanismo de degradación ocurre vía oxidación de los materiales, de esta manera, la aparición de puntos de oxidación o de grupos OH dentro de las cadenas promueven la absorción de humedad del ambiente a través de puentes de hidrógeno. También se observa una segunda pérdida en peso, entre 105 – 180 °C, la cual puede estar asociada a la eliminación de subproductos de bajo peso molecular, principalmente compuestos aromáticos o formados por la degradación oxidativa <sup>165,166</sup>.

En la Figura 51 se muestra los termogramas de TGA de las membranas irradiadas de los copolímeros StBuA 9010 sulfonados con 50% con ambos agentes sulfonantes, con tiempo de reacción de sulfonación de 2h y 5h. Se añadió los termogramas de los copolímeros sulfonados sin irradiar.



**Figura 51.** Termogramas de TGA de las membranas del copolímero StBuA 9010 con  $DS_{\text{Teórico}}$  de 50% para ambos agentes sulfonantes (S y AcS) a un tiempo de reacción de sulfonación de: (a) 2h y (b) 5h.

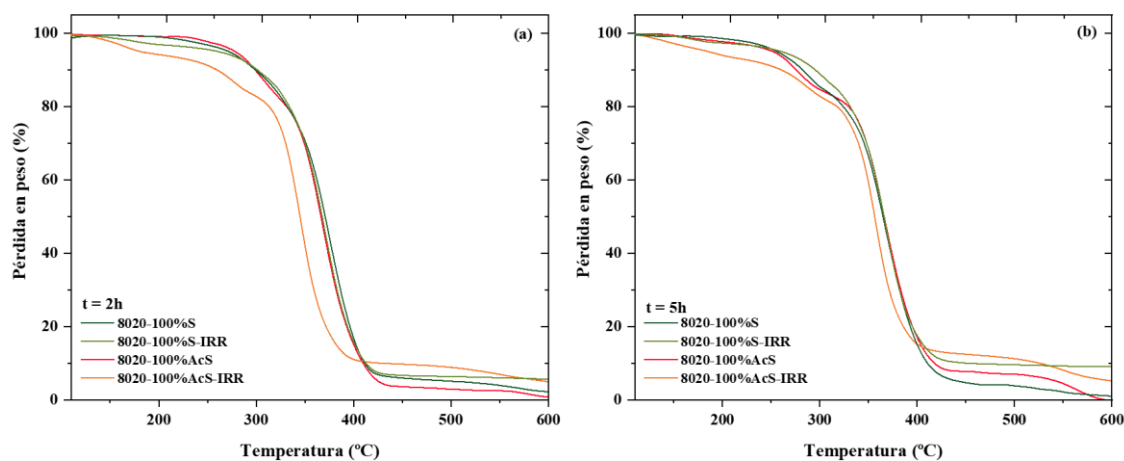
Se observan algunos cambios evidentes cuando las membranas fueron sulfonadas e irradiadas, con diferencias pequeñas entre tiempos de sulfonación. La descomposición sucede en 2 etapas principales, siendo muy notorias para la membrana sulfonada con AcS, donde la primera pérdida del 29% corresponde a la humedad del material y la segunda entre 340-400 °C a la descomposición de la cadena principal; dejando un residuo del 30% del peso total, como efecto de un material más entrecruzado. Estas membranas son altamente higroscópicas, como resultado de la formación de grupos OH durante la irradiación, como se observa en los espectros FTIR.

Para las otras membranas, la primera y pequeña pérdida sucede entre 150-200 °C, que corresponde a subproductos de oxidación, para las membranas después de irradiar y a la liberación de los grupos sulfónicos para las membranas solo sulfonadas. La segunda caída de peso corresponde a la descomposición principal de la cadena y finalmente se observan residuos relativamente pequeños.

De manera general y con respecto a los cambios observados para ambos agentes sulfonantes, es notorio que las membranas sulfonadas con **S** se mostraron más estables frente al proceso de irradiación, como ya fue mencionado anteriormente en la sección 3.2. Este efecto está asociado a que el ácido sulfúrico tiende a promover el entrecruzamiento tipo sulfona entre las cadenas del polímero. Para las membranas con **AcS** se percibe que existe una alta interacción intermolecular de los grupos sulfónicos ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), de tal manera que durante la irradiación se promueve mayor entrecruzamiento, resultando en muchos residuos a alta temperatura.

Mohamady y col.<sup>167</sup> atribuyeron la aparición de residuos de alta temperatura en mezclas de PS- $\text{SO}_3\text{H}$ /PEVA a que el entrecruzamiento de tipo sulfona es capaz de aumentar la estabilidad térmica de las muestras, resultando en un residuo de hasta un 22% en peso por encima de los 600 °C.

Para el caso de las membranas del copolímero 8020 con  $\text{DS}_{\text{Teórico}}$  de 100%, con ambos agentes sulfonantes (**S** y **AcS**), y dos tiempos de reacción de sulfonación (2h y 5h), se obtuvieron los termogramas de TGA de la Figura 52. Las membranas 7030, al tener el mismo nivel de sulfonación, presentaron comportamiento muy similar, de tal manera que no se muestran aquí.



**Figura 52.** Termogramas de TGA de las membranas del copolímero StBuA 8020 con  $\text{DS}_{\text{Teórico}}$  de 100% para ambos agentes sulfonantes (**S** y **AcS**) a un tiempo de reacción de sulfonación de: (a) 2h y (b) 5h.

Se observan curvas TGA muy similares entre sí, aunque vuelve a destacarse las membranas sulfonadas con **AcS** después de irradiadas, particularmente para un tiempo de 2h de sulfonación. La razón de existir menos diferencias tiene que ver con el mayor nivel de comonomero de estireno, el cual corresponde a la unidad molecular que sufre la sulfonación.

En general, presentan tres pérdidas en peso características de los materiales sulfonados, donde la primera pérdida, entre 120 – 190 °C, está asociada a moléculas de agua absorbidas o enlazadas químicamente en las cadenas poliméricas; la segunda pérdida, entre 214 – 290 °C, es atribuida a la descomposición de los grupos sulfónicos y, por último, entre 290 – 400 °C la degradación de la cadena



polimérica. Después de los 400 °C se observa la presencia de material residual, lo cual en general es mayor para el tiempo de 5h (**b**). Las membranas con **AcS** sin irradiar son las que presentan una mayor pérdida en peso en la región de los grupos sulfónicos y consecuentemente presentan un mayor contenido de residuo, confirmando que el entrecruzamiento para esas membranas puede estar sucediendo a partir de los grupos sulfónicos, debido a la reducción de la pérdida en peso en la región específica de descomposición de ellos después de irradiar.

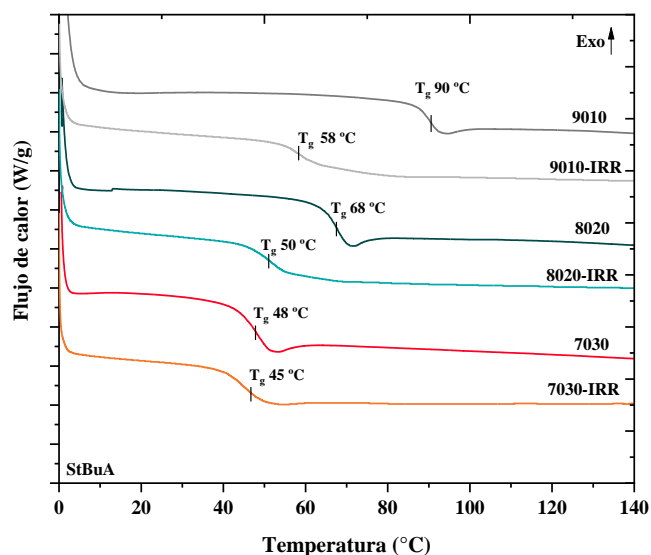
Por otro lado, las membranas con **S** también mostraron comportamiento similar con el aumento del tiempo de sulfonación, sin embargo, difieren de las membranas con **AcS**. Para esas membranas se observa una pérdida en peso menos acentuada entre 130 – 230 °C, mostrando aproximadamente 3% en pérdida de peso, en ambos tiempos de reacción. También presentan material residual, particularmente a las 5h de sulfonación (**b**).

Es notorio que aun con características similares entre las membranas, el agente sulfonante **S** promueve una mejor estabilidad térmica, sugiriendo que la reticulación de las cadenas se lleva a cabo durante el tratamiento de irradiación<sup>168</sup>. También ya se había considerado en el capítulo 2, que las membranas sulfonadas con **S** sufrían reacciones secundarias durante la sulfonación, resultado de la formación del entrecruzamiento de tipo sulfona de esos copolímeros, sin embargo, a partir de los análisis de las membranas tratadas mediante radiación- $\gamma$ , este entrecruzamiento químico previo a la radiación puede haber proporcionado al material una mayor estabilidad al proceso.

Por otro lado, se ha reportado que el DMSO es el único disolvente que promueve la reticulación térmica de los grupos sulfónicos, a través de fuertes enlaces de H entre ellos. Considerando su difícil eliminación, se promueve la formación de iones sulfonio como resultado de la disociación de los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ <sup>58</sup>. Considerando que las membranas fueron preparadas utilizando una mezcla con parte de este disolvente, es factible tener su influencia en las propiedades evaluadas.

#### **5.3.4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Como se ha comentado anteriormente el seguimiento de la evaluación de las propiedades térmicas de las membranas irradiadas es de extrema importancia para un mejor entendimiento de los efectos provocados por el tratamiento con radiación- $\gamma$ . En la Figura 53 se presentan los termogramas de DSC para las membranas de los copolímeros StBuA en las tres composiciones, puros e irradiados.



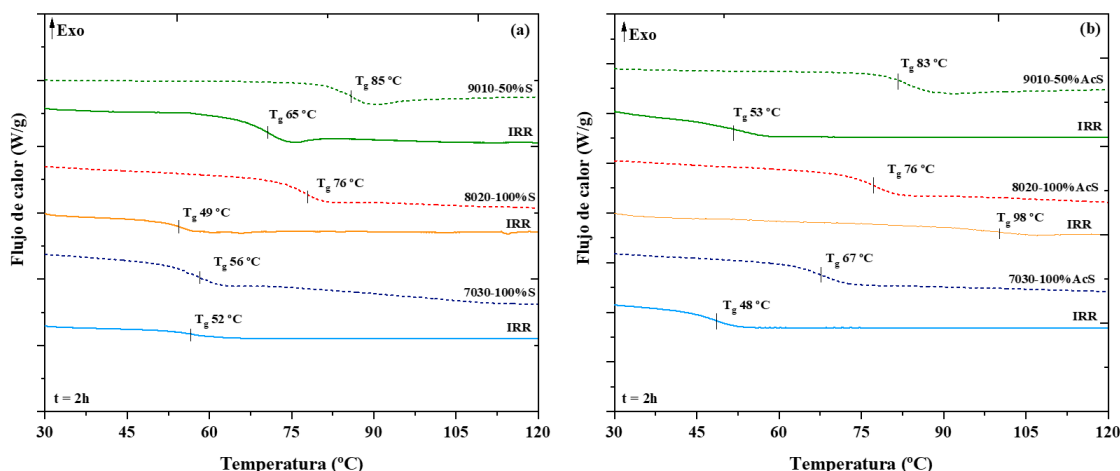
**Figura 53.** Termogramas de DSC de las membranas de StBuA 9010, 8020 y 7030 puros e irradiados.

Es interesante el comportamiento secuenciado que presentan los copolímeros en todas las composiciones. Se observa que las membranas irradiadas mostraron valores de  $T_g$  más bajas que las no tratadas, al mismo tiempo que es claro que a mayor concentración del comonómero de St la  $T_g$  es mayor (como se esperaba) y el diferencial entre valores es mucho mayor entre membranas con y sin irradiación.

E. Witt <sup>162</sup> evaluó el efecto de la irradiación  $\gamma$  en el polímero de estireno-butadieno y reportó que el copolímero mostró un aumento en la formación de geles con el incremento de la dosis de radiación, confirmando el entrecruzamiento de las cadenas y mostrando la capacidad de disipador de energía del estireno presente. Además, adicionó metil metacrilato (MMA) como un tercer monómero, para evaluar su efecto en el terpolímero obtenido. Encontró que al agregar MMA, las unidades de este monómero reducen la cantidad de energía disponible para la reticulación, reduciéndola y provocando la escisión de cadenas en el polímero.

Considerando la disminución en la  $T_g$  después de someter las membranas al tratamiento de radiación, se propone que ocurren dos efectos: el primero asociado a lo reportado anteriormente, donde el monómero de BuA promueva la escisión de las cadenas del copolímero. El segundo es que una parte de las cadenas estén entrecruzadas por las cadenas alifáticas del mismo comonómero (BuA) y que ocurra el aumento del volumen libre entre las cadenas, permitiendo una mayor movilidad molecular que disminuye la  $T_g$  de los copolímeros <sup>169</sup>.

Tomando en cuenta el efecto observado en  $T_g$  de los copolímeros puros, es importante evaluar las membranas de los copolímeros sulfonados. En la Figura 54 se muestran los termogramas de DSC para las membranas de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030 sulfonados con ambos agentes sulfonantes y a un tiempo de reacción de 2h de reacción. Se anexan termogramas de las membranas no irradiadas.

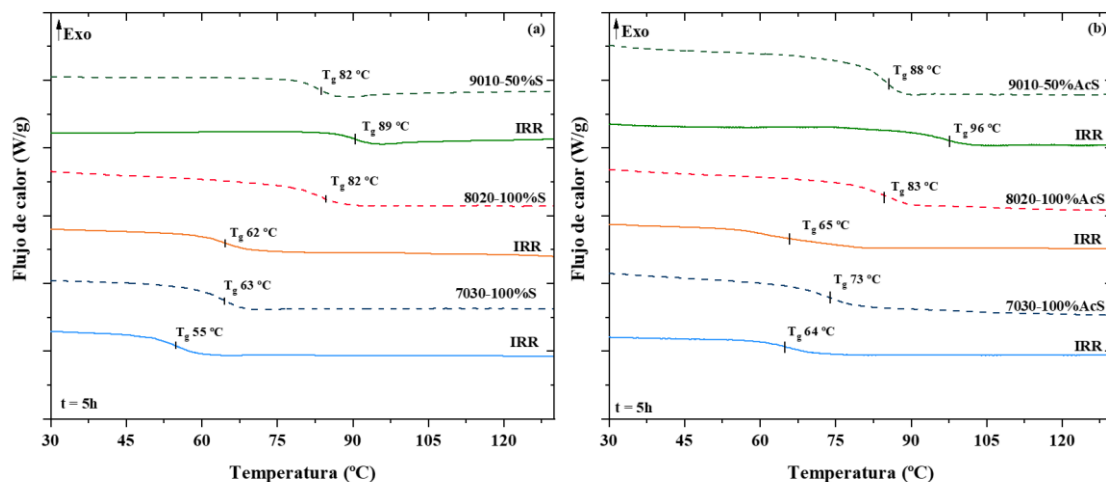


**Figura 54.** Termogramas de DSC de membranas StBuA 9010, 8020 y 7030 sulfonados a un tiempo de 2h de reacción con: (a) S y (b) AcS, antes y después de irradiar.

El primer efecto a considerar es que las membranas sulfonadas siguen la misma tendencia observada para los copolímeros puros (Fig. 3.11), donde se reduce el valor de la  $T_g$  al reducir el contenido de comonomero de St; con la diferencia que la reducción es menor al estar sulfonados, particularmente con ácido sulfúrico (S).

Para las membranas sulfonadas e irradiadas también se observa una reducción en los valores de  $T_g$ , excepto para el material 8020 sulfonado con AcS, que incrementa de 77 a 98 °C la transición después de ser irradiada. Es notorio que el intervalo térmico donde sucede la transición es más amplio para estas membranas, particularmente para las irradiadas, con respecto a los copolímeros puros. La ampliación de la zona de la  $T_g$  sugiere la presencia de varias cadenas dinámicas que resultan de la heterogeneidad de la red. Lo anterior implica que podrían estar ocurriendo múltiples relajaciones, ya sea por la relajación de los segmentos de la cadena polimérica, de los iones pendientes, o en este caso de la parte reticulada del material. También debe considerarse la movilidad de las cadenas cortas, que resultan de la degradación de la cadena proveniente del procedimiento de irradiación<sup>170</sup>.

Otro efecto importante a considerar es el tiempo de reacción de sulfonación y en la Figura 55 se presentan los termogramas de DSC para las membranas de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030 sulfonados con ambos agentes sulfonantes a un tiempo de 5h de reacción. También se anexan los termogramas obtenidos de las membranas no irradiadas.



**Figura 55.** Termogramas de DSC de membranas StBuA 9010, 8020 y 7030 sulfonados a un tiempo de 5h de reacción con: (a) S y (b) AcS, antes y después de irradiar.

La primera tendencia clara a observar, similar a lo anterior, corresponde a la reducción del valor de  $T_g$  con la menor presencia del comonomero de St, aunque al parecer hay menos diferencias al sulfonar durante 5 h. Después de la irradiación- $\gamma$  también se observa esa reducción en  $T_g$  para cada una de las composiciones, excepto para la 9010, con ambos agentes sulfonantes, donde la  $T_g$  se incrementa en 7 - 8 °C con la irradiación. Ese fenómeno puede estar asociado a lo ya reportado en el capítulo 2 para este sistema (9010), donde gracias a que la interacción entre los grupos sulfónicos de las membranas con **AcS** son más fuertes, resultan en un incremento en la  $T_g$ . En este caso, esa interacción puede promover el entrecruzamiento de las membranas después de la irradiación, que generalmente impacta en el incremento. Otra posibilidad es que como esa composición tiene un mayor contenido de St en su estructura, puede estar ocurriendo el efecto protector del anillo aromático como se ha mencionado anteriormente.

Las membranas de los copolímeros StBuA 8020 y 7030 mostraron comportamientos similares de reducción en los valores de  $T_g$  después de irradiadas y es notorio que no se observa un efecto relevante del agente sulfonante. Aun y cuando los pesos moleculares de las membranas irradiadas mostraron un incremento, las propiedades térmicas de estas demostraron un comportamiento contrario, ya que se esperaba un aumento significativo en la estabilidad térmica y  $T_g$ . Por lo tanto, se sugiere que el procedimiento de radiación  $\gamma$  posiblemente provocó la degradación a las membranas y tuvo efecto en el volumen libre que termina en disminución de las temperaturas de  $T_g$  y en la estabilidad térmica, con respecto a las membranas no irradiadas <sup>169,171</sup>.

### 5.3.5. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO (IEC), GRADO DE SULFONACIÓN (DS) Y RETENCIÓN DE AGUA (WU)

Durante el tratamiento con radiación  $\gamma$ , los materiales son expuestos a fuertes energías que pueden causar daños severos en la estructura del polímero. Las propiedades físicas y químicas pueden ser alteradas a partir del cambio de número y tipos de grupos funcionales en la cadena polimérica. El IEC, WU y hasta el volumen interno de las membranas puede cambiar como resultado de la liberación de gases o material orgánico durante el proceso <sup>126</sup>.

En este sentido, se presentan en la tabla 16 los valores de IEC, DS y WU obtenidos para las membranas irradiadas de los tres copolímeros de StBuA: 9010, 8020 y 7030, con los distintos agentes sulfonantes (S y AcS) a los dos tiempos de reacción (2 y 5h). Como se ha hecho en las secciones anteriores, se incluyen los valores obtenidos para las membranas no irradiadas.

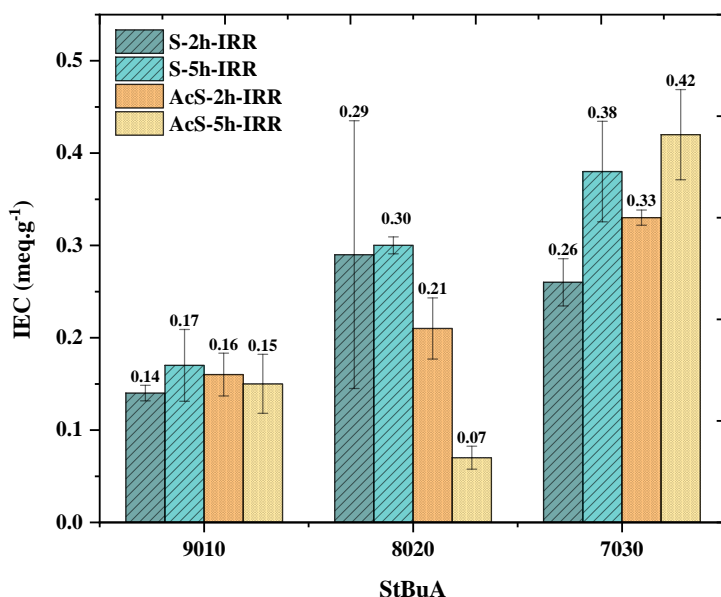
**Tabla 16.** IEC, DS y WU de las membranas de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030, sulfonadas con: S y AcS; a dos tiempos de reacción de sulfonación de 2 y 5h.

Membranas	IRR			NO-IRR		
	IEC (meq·g <sup>-1</sup> )	DS (%)	WU (%)	IEC (meq·g <sup>-1</sup> )	DS (%)	WU (%)
<b>9010 – 50%</b>						
S-2h	0.14	3.32	55	0.72	17.95	26
S-5h	0.17	4.13	56	0.62	15.47	19
AcS-2h	0.16	3.95	0	1.00	25.45	1
AcS-5h	0.15	3.68	12	0.49	11.85	8
<b>8020-100%</b>						
S-2h	0.29	7.21	28	1.33	35.35	79
S-5h	0.30	7.23	39	1.98	56.22	68
AcS-2h	0.21	4.97	3	1.24	32.76	6
AcS-5h	0.07	1.61	0	1.83	50.52	2
<b>7030-100%</b>						
S-2h	0.26	6.36	86	1.23	32.56	53
S-5h	0.38	9.17	70	1.37	36.04	79
AcS-2h	0.33	7.95	40	1.05	26.84	3
AcS-5h	0.42	10.14	8	1.51	40.73	1

La tendencia más notoria a observar es la caída de los valores de IEC después de la irradiación, por consiguiente, los valores reales de DS (calculados a partir del IEC). Por otro lado, la absorción de agua (WU) no sigue el mismo patrón, sugiriendo que los grupos sulfónicos no son los únicos responsables de la higroscopicidad de las membranas. De manera general, las membranas sulfonadas con S permiten mayor humectación, aunque existen diferencias en los valores cuando se comparan antes y después de irradiadas.

Para una mejor visualización de las tendencias descritas se presentan en la Figura 56 las tendencias del IEC obtenidos solamente para las membranas irradiadas, para las tres composiciones de StBuA

con ambos agentes sulfonantes (**S** y **AcS**) y los dos tiempos de reacción de sulfonación (2 y 5h).



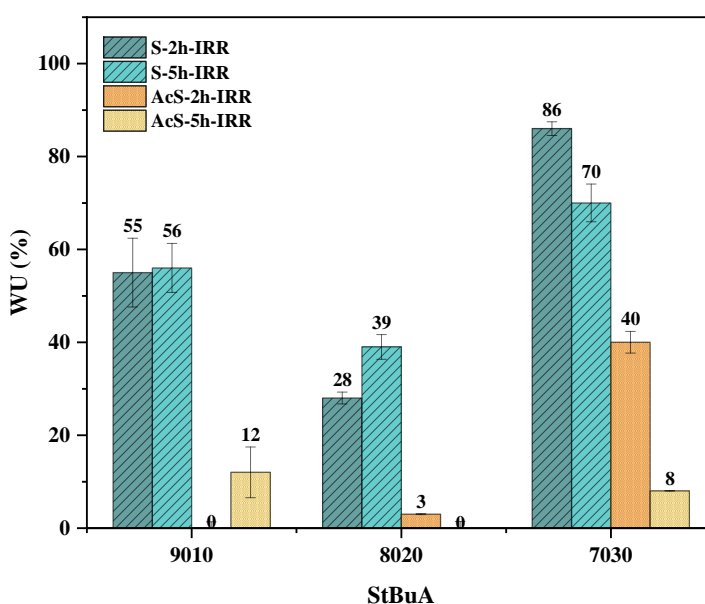
**Figura 56.** Valores obtenidos de IEC de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030 sulfonados irradiados al tiempo de 2 y 5h de reacción, con ambos agentes sulfonantes.

Se observa que las membranas sulfonadas con **S** mantuvieron una tendencia de incremento con respecto al tiempo de reacción, particularmente en las membranas de StBuA 7030. La misma secuencia se observa para las membranas sulfonadas con **AcS**, mostrando un aumento del IEC con el aumento del tiempo de reacción, alcanzando un IEC de  $0.42 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ , que a su vez la convierte en la membrana con mayor IEC entre todas las demás.

Para las composiciones 9010 y 8020, las membranas sulfonadas con **AcS** presentan disminución en el IEC al incrementar el tiempo de sulfonación. Considerando los resultados de GPC obtenidos para esos materiales, la membrana 8020-AcS-5h-IRR fue la que mostró el menor peso molecular ( $\overline{M}_w = 103,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), asociado nuevamente a la posible degradación de las cadenas después del tratamiento de irradiación, es factible pensar que se está afectando en el intercambio iónico.

Los cambios drásticos en las propiedades de IEC y WU de las membranas de copolímeros basados en St y sometidos a radiación  $\gamma$  ya han sido observados previamente. Copolímeros de estireno-ácido acrílico (PSAA) sulfonados e irradiados presentaron una reducción en el IEC y WU que variaron de  $0.246$  a  $0.102 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$  y WU de 21 a 9 % respectivamente, después de la irradiación, a una dosis de radiación de  $100 \text{ kGy}$ <sup>152,172</sup>. Atribuyeron los cambios observados al entrecruzamiento de las cadenas a partir de los grupos sulfónicos, provocando la disminución de las propiedades de intercambio iónico y consecuentemente en la retención de agua.

La reticulación de las cadenas poliméricas puede afectar de manera directa en la absorción de agua (WU) de las membranas, debido a que el entrecruzamiento provoca la disminución del volumen libre entre las cadenas, dificultando el acceso a los grupos iónicos que se ven atrapados o de difícil disponibilidad para la entrada del agua <sup>120,173</sup>. Por lo tanto, es relevante conocer la WU de las membranas después del tratamiento de irradiación. En la Figura 57 se presentan la gráfica con los valores obtenidos de WU para las membranas de los copolímeros de StBuA 9010, 8020 y 7030 sulfonados e irradiados, con ambos agentes sulfonantes a dos tiempos de reacción: 2 y 5h.



**Figura 57.** Valores obtenidos de WU de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030 sulfonados e irradiados a 2 y 5h de reacción, con ambos agentes sulfonantes.

De manera general, se observa que las membranas sulfonadas con **S** mostraron valores altos de WU en todas las composiciones, destacando la 7030 con valores que llegaron hasta 86 y 70%, para 2 y 5h de sulfonación, respectivamente. Las composiciones 9010 y 8020 también presentaron valores elevados de WU, incrementándose con el tiempo de reacción.

Las membranas sulfonadas con **AcS**, presentan valores muy por debajo de los mostrados para **S**, incluso nula absorción en algunos casos, que a su vez se relaciona con los valores más bajos obtenidos de IEC ( $0.07 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Para el copolímero StBuA 7030 los valores de WU son aceptables, particularmente para las sulfonadas por 2h, ya que para la de 5h no es congruente con valor de IEC obtenido.

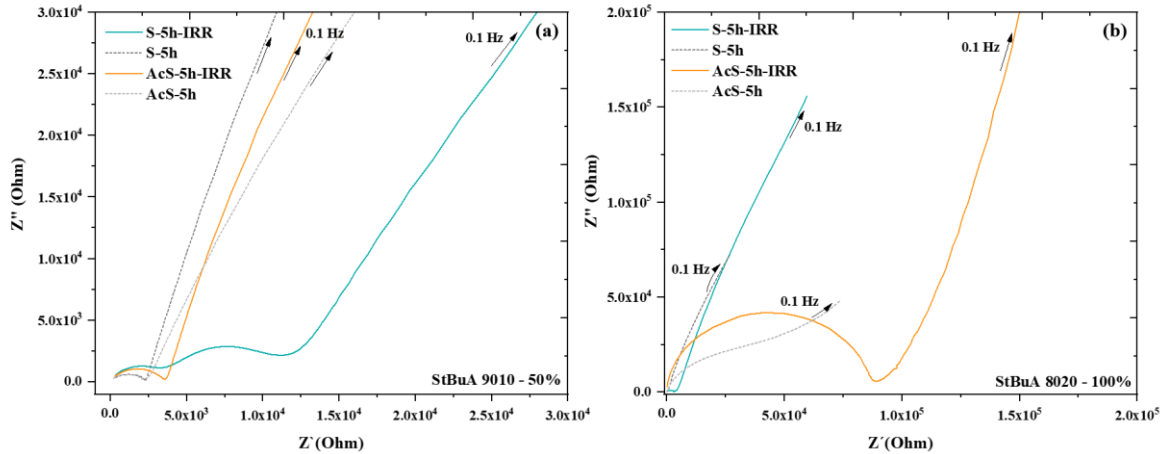
Hay autores <sup>118</sup> que atribuyen la disminución del contenido de agua de las membranas sulfonadas e irradiadas, a la posible reticulación de las cadenas mediante los grupos sulfónicos, que a su vez son los responsables por la absorción de agua; por otro lado, la reticulación de las cadenas también puede impedir que las moléculas de agua lleguen a los dominios hidrofílicos, provocando la reducción del WU. Sin embargo, las membranas con **S** mostraron valores altos, e incluso hasta superiores, al compararlos con las membranas no irradiadas. Suponiendo que el material está entrecruzado y la composición 7030, de mayor contenido de BuA, es la que mejor respondió al análisis de WU, es posible que el agua absorbida se dé mediante el volumen libre presente entre las cadenas del polímero. Los resultados obtenidos hasta ahora IEC y WU para las membranas irradiadas serán correlacionados con los de conductividad protónica presentados en la siguiente sección.

### **5.3.6. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)**

La conductividad protónica ( $\sigma$ ) de las PEM depende de la capacidad de los grupos sulfónicos para transportar protones libres y la efectividad en el transporte a su vez se relaciona con el nivel de hidratación. Un incremento en la absorción de agua eventualmente lleva a la formación de canales iónicos que participan en el transporte de protones a través de la red polimérica; no obstante, un aumento excesivo en el WU puede resultar en una separación muy grande de los dominios iónicos que impactará en la conductividad de los protones <sup>174</sup>.

Para entender las características de la estructura de las membranas irradiadas en la conductividad iónica (protónica) se presentan en la Figura 58 los diagramas de Nyquist de  $Z''$  (imaginario) vs  $Z'$  (real) obtenidos para las membranas de los copolímeros StBuA 9010-50% (**a**) y 8020-100% (**b**) irradiadas y no irradiadas, con ambos agentes sulfonantes a un tiempo de 5h de reacción. En ambos casos se observan la formación de semicírculos como resultado de los procesos de polarización de los electrodos y otros posibles efectos que tienen lugar en la interface membrana-electrodo.





**Figura 58.** Curva de Nyquist de las membranas de los copolímeros StBuA (a) 9010-50% (b) 8020-100% con ambos agentes sulfonantes (S y AcS) a un tiempo de 5h de reacción.

Los diagramas muestran para la membrana del copolímero StBuA 9010 (a) un comportamiento similar entre los espectros de **S-5h**, **AcS-5h** y **AcS-5h-IRR**, con dos semicírculos, el primero completamente definido a altas frecuencias con valores de resistencias de  $10^3$ , en contraste la membrana **S-5h-IRR** muestra un comportamiento distinto con la formación de tres semicírculos. Para la membrana del copolímero StBuA 8020 (b) se observa un comportamiento similar con la formación de dos semicírculos. La formación de varios semicírculos se relaciona con procesos de distintas constantes de tiempo, donde están involucrados la capacitancia y la resistencia del sistema. Típicamente el primer semicírculo (a altas frecuencias) se relaciona con la resistencia óhmica del sistema, dado que en la región de altas frecuencias los dipolos difícilmente pueden orientarse con el campo externo aplicado y la polarización macroscópica ya no es importante, y se puede considerar solo el comportamiento óhmico para las membranas; mientras que en la región de bajas frecuencias, los efectos de polarización del electrodo pueden observarse debido a la acumulación de cargas libres en la interface electrodo/electrolito. Considerando el primer semicírculo para ambos sistemas de membranas (9010 y 8020), es evidente que las membranas irradiadas con ambos sulfonantes presentan un mayor diámetro, indicando mayor resistencia iónica con menor capacidad de transporte de iones (protones) a través de la estructura de la membrana <sup>97,147</sup>.

Otro factor que juega un papel importante en el comportamiento resistivo de la membrana, además de la disponibilidad de los grupos iónicos es la porosidad que también puede influir de manera significativa en las propiedades de transporte de iones, debido a que los protones pueden quedarse atrapados en los poros aumentando así la resistencia <sup>175,176</sup>. También puede ocurrir lo contrario, que los poros faciliten el transporte, mejorando la conductividad protónica <sup>177</sup>. Considerando el método de preparación de las membranas, mediante la evaporación lenta de un disolvente, es probable que

presenten cierta porosidad.

De acuerdo con la teoría de la EIS, a partir del cruce (extrapolación) del semicírculo en el eje de las abscisas en la región de altas frecuencias en  $Z' = R_0$ , se obtiene el valor de la resistencia del sistema y a partir de este la conductividad protónica ( $\sigma$ ) de las membranas considerando la ecuación descrita en la sección experimental <sup>178,179</sup>. En la tabla 17 se presentan los resultados obtenidos de las membranas irradiadas de los copolímeros StBuA 9010-50% y 8020-100% y se incluyen también los de la membrana 7030-100%, con los dos agentes sulfonantes (**S** y **AcS**) y dos tiempos de reacción de sulfonación (2 y 5h). Se incluyen también los valores de IEC y WU obtenidos y como comparativo los parámetros para la membrana de Nafion comercial.

**Tabla 17.** Conductividad protónica para las membranas irradiadas de los copolímeros de StBuA 9010, 8020 y 7030.

Membrana	Espesor (mm)	IEC (meq·g <sup>-1</sup> )	WU (%)	$\sigma$ (S·cm <sup>-1</sup> )
<b>N117*</b>	<b>0.188</b>	<b>0.91</b>	<b>21</b>	<b>9.22 x10<sup>-3</sup></b>
<b>9010-50%</b>				
<b>S-2h-IRR</b>	0.259	0.14	55	4.76 x10 <sup>-4</sup>
<b>S-5h-IRR</b>	0.251	0.17	56	6.24 x10 <sup>-4</sup>
<b>AcS-2h-IRR</b>	0.226	0.16	0	2.42 x10 <sup>-4</sup>
<b>AcS-5h-IRR</b>	0.190	0.15	12	2.71 x10 <sup>-4</sup>
<b>8020-100%</b>				
<b>S-2h-IRR</b>	0.348	0.29	28	2.83 x10 <sup>-4</sup>
<b>S-5h-IRR</b>	0.221	0.30	39	3.25 x10 <sup>-4</sup>
<b>AcS-2h-IRR</b>	0.201	0.21	3	3.61 x10 <sup>-4</sup>
<b>AcS-5h-IRR</b>	0.161	0.07	0	1.09 x10 <sup>-4</sup>
<b>7030-100%</b>				
<b>S-2h-IRR</b>	0.166	0.26	86	1.39 x10 <sup>-4</sup>
<b>S-5h-IRR</b>	0.181	0.38	70	4.09 x10 <sup>-4</sup>
<b>AcS-2h-IRR</b>	0.154	0.33	40	9.69 x10 <sup>-5</sup>
<b>AcS-5h-IRR</b>	0.186	0.42	8	1.08 x10 <sup>-4</sup>

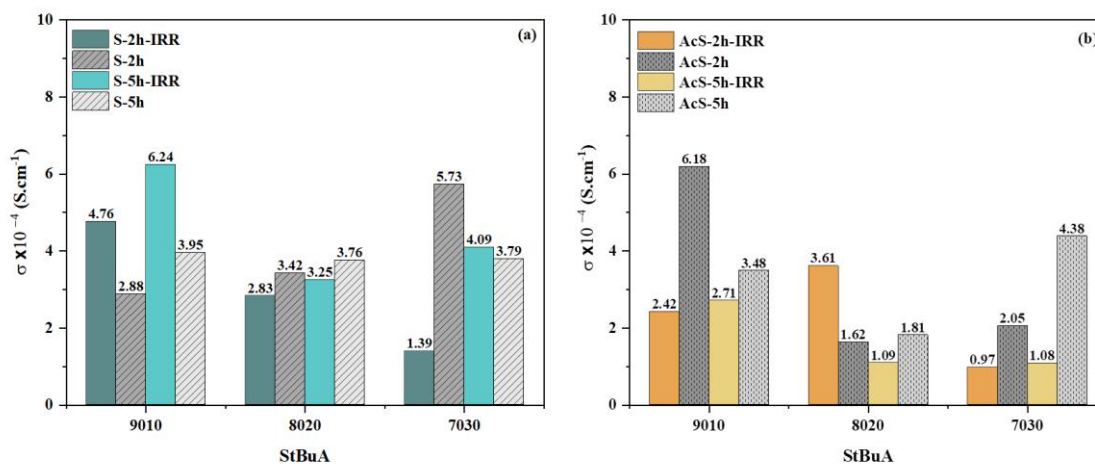
A partir de los valores se aprecia que las membranas del copolímero StBuA 9010 muestran los valores más altos de  $\sigma$ , particularmente las sulfonadas con **S** en los dos tiempos de reacción (4.76 S·cm<sup>-1</sup> a 2h y 6.24 x10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup> a 5h). Las membranas con **AcS** también presentaron un ligero incremento con el tiempo de reacción de 2.42 a 2.71 S·cm<sup>-1</sup>.

En contraste, las membranas del copolímero StBuA 7030 presentaron los valores más bajos (1.08 x10<sup>-4</sup> para AcS-5h-IRR), con excepción de la membrana **S-5h-IRR** con una  $\sigma$  de 4.09 x10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup>. Por otro lado, las membranas de StBuA 8020 mostraron valores intermedios y la **AcS-5h-IRR** mostró el valor más bajo de este conjunto (1.09 x10<sup>-4</sup>).

Para las membranas de los copolímeros sulfonados con **AcS**, el efecto de la radiación sobre la WU es evidente y también su repercusión en la capacidad de intercambio iónico y conductividad protónica.

En las membranas de StBuA 9010 donde mantiene un WU entre 55 y 56% y los valores de  $\sigma$  fueron elevados y también para las membranas StBuA 7030 que con un 76% de WU.

Con la finalidad de observar los cambios presentados por las membranas después del tratamiento por radiación, se muestran en la Figura 59 las gráficas con un comparativo entre las membranas con y sin irradiación de los copolímeros tratados hasta el momento.



**Figura 59.** Comparativo de la  $\sigma$  entre las membranas con y sin irradiación y de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030, con ambos agentes sulfonantes (a) S y (b) AcS en dos tiempos de reacción (2 y 5h).

De manera general no se observa una coherencia y tendencia en los datos obtenidos. Se esperaría que el efecto de la irradiación fuera visto de manera clara en la conductividad protónica de las membranas, debido a algunos factores, como una disminución en la  $\sigma$  debido al posible impedimento del paso de los protones a través de la red polimérica, o también a la disminución de grupos sulfónicos disponibles por la formación del entrecruzamiento tipo sulfona.

Sin embargo, tratando separadamente las membranas y agentes sulfonantes y tomando en cuenta las sulfonadas con S, las membranas de los copolímeros StBuA 8020 y 7030 mostraron una reducción después de irradiadas, como muestra con mayor evidencia para la membrana **7030-S-2h-IRR**, ya las de 8020 mostraron una disminución muy ligera entre ellas.

Contrario a eso para las membranas StBuA 9010 se observa un aumento en la  $\sigma$  después de irradiadas, siendo más marcado para la membrana **S-5h-IRR** con un incremento de  $3.95 \times 10^{-4}$  a  $6.24 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ .

V. Kumar y col.<sup>180</sup> estudiaron la sulfonación de polímeros de LDPEs, variando la exposición de las membranas en el ácido clorosulfónico. Reportaron que las membranas presentaron entrecruzamiento tipo sulfona y esperaban resultados de conducción iónica mínima o una mayor resistencia en la transferencia de cargas, sin embargo, observaron que las membranas con menor concentración de ácido mostraron mejores resultados de  $\sigma$ , lo atribuyeron al cambio de polaridad que causan la

reticulación adicional. Ese fenómeno puede ser asociado a las membranas del copolímero StBuA 9010, que mostraron buena  $\sigma$  correlacionando al bajo impedimento iónico del sistema, mostrando menores resistencias (61 a 43  $\Omega$ ).

Para las membranas sulfonadas con AcS se observa una reducción en la  $\sigma$  después de la irradiación, con una excepción de la membrana **8020-AcS-2h-IRR** con un aumento de  $1.62 \times 10^{-4}$  a  $3.61 \times 10^{-4}$  S·cm<sup>-1</sup> después de irradiadas. Las demás membranas mostraron valores bajos de  $\sigma$  siendo el más bajo para la membrana **7030-AcS-2h-IRR**.

Anbalagan y col. <sup>164</sup> menciona que la formación de radicales o desplazamiento de átomos ocurre después de la exposición del material a la radiación ionizante, que a su vez resultan en la alteración de la conductividad de las membranas poliméricas. Ellos atribuyen este fenómeno a la formación de defectos y reticulación en las cadenas del polímero.

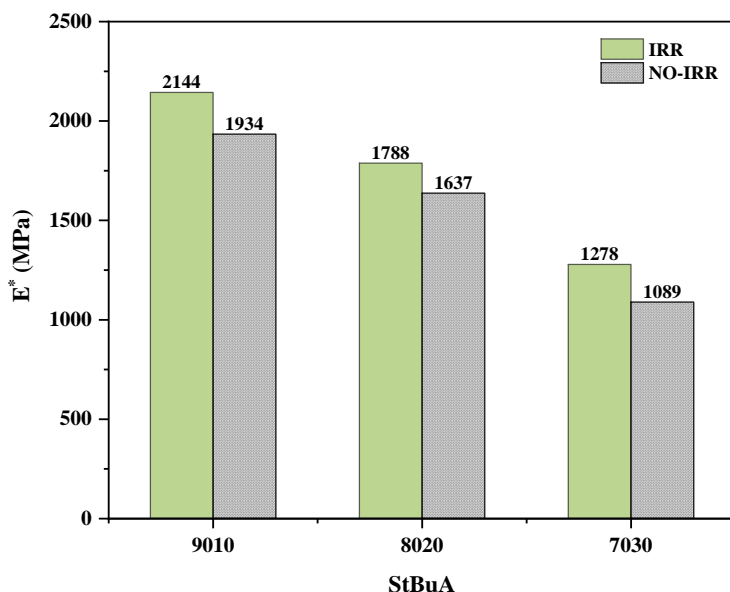
Raghu y col. <sup>181</sup> observaron a partir de resultados de análisis de impedancia en circuito abierto (CA) que la conductividad cambia significativamente con la dosis de irradiación aplicada debido a la escisión de la cadena del polímero, permitiendo un transporte iónico más rápido a través de la matriz polimérica, mediante el movimiento segmentario de las cadenas.

Dentro de esta problemática la radiación  $\gamma$  provoca escisión primero y predominantemente en las moléculas de la región amorfa, la cual influyen directamente en las propiedades de intercambio protónico, así como también en las propiedades mecánicas de las membranas, se ha reportado que un incremento en la dosis de radiación (generalmente > 100 kGy) el comportamiento mecánico puede cambiar drásticamente <sup>182</sup>. De acuerdo con eso, se ha estudiado el comportamiento mecánico de las membranas y sus resultados serán discutidos en la sección siguiente.

### 5.3.7. ANÁLISIS TERMOMECAÁNICO (TMA)

Como se ha mencionado anteriormente, los efectos de la irradiación- $\gamma$  pueden ser concentrados en dos puntos: el primero es el entrecruzamiento de las moléculas del polímero, lo cual promueve el aumento de la resistencia mecánica y el segundo es la degradación oxidativa que generalmente causa la fragilidad del material <sup>122</sup>. Dentro de esta perspectiva, se evaluaron las propiedades mecánicas de las membranas irradiadas y como fin comparativo se hará la discusión en base a las diferencias presentadas con las membranas sin tratamiento de irradiación  $\gamma$ .

En la Figura 60 se muestran los resultados obtenidos de módulo complejo ( $E^*$ ) para las membranas de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030 con y sin irradiación.

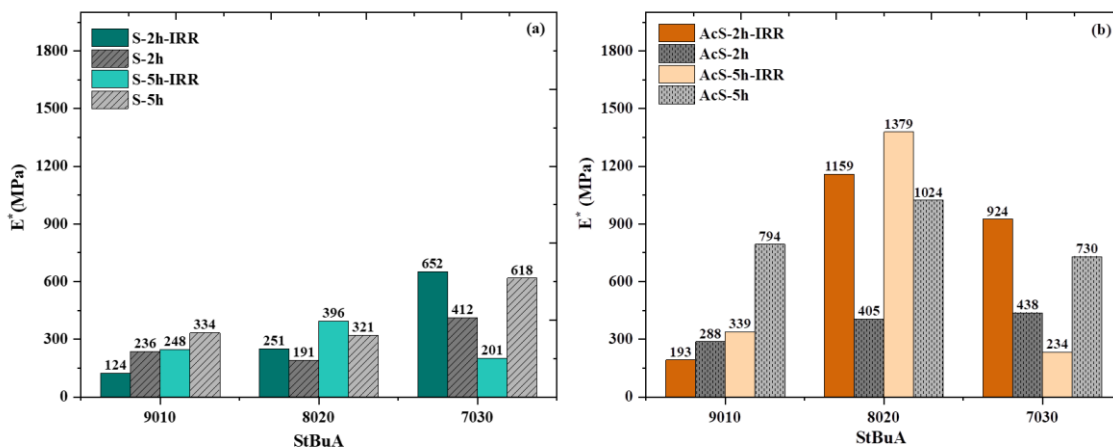


**Figura 60.**  $E^*$  de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030 puros e irradiados.

A partir de la gráfica se observa que las membranas mantienen similar tendencia en sus propiedades aun después del tratamiento gamma, es decir, con respecto a la composición de comonómeros. Los valores de  $E^*$  son más altos para los materiales con mayor contenido de St en su estructura. Por ejemplo, el copolímero StBuA 9010 con un  $E^*$  de 2144 MPa, seguido de la composición 8020 con  $E^*$  de 1788 MPa y finalmente 7030 con 1278 MPa.

Es notorio observar el incremento de  $E^*$  para las membranas después de irradiadas, con diferencias del orden de 150 a 200 MPa entre ellas. Ese comportamiento confirma que la irradiación tiene un efecto en las propiedades mecánicas de los copolímeros, en este caso, el  $E^*$  significa rigidez en las membranas. Es evidente la tendencia con el contenido del comonómero flexible de BuA, que a contenidos del 30% son materiales flexibles que pueden ser manipulados con mayor facilidad, aun después de ser tratados con radiación <sup>128</sup>.

Tomando en cuenta que la sulfonación provoca cambios directos en la estructura de los copolímeros y consecuentemente en las propiedades mecánicas, como ya fue reportado en la sección 3.2.7., es relevante estudiar el efecto de la radiación en las membranas sulfonadas. En la Figura 61 se presentan los valores de  $E^*$  para las membranas sulfonadas de los copolímeros StBuA en las tres composiciones (9010, 8020 y 7030), sulfonados a tiempos de 2 y 5h de reacción y con ambos agentes sulfonantes: (a) S y (b) AcS.



**Figura 61.**  $E^*$  de los copolímeros StBuA 9010, 8020 y 7030 sulfonados con y sin irradiar, con los dos tiempos de reacción de sulfonación (2 y 5h), con ambos agentes sulfonantes: (a) S y (b) AcS.

De manera general, es notoria la reducción del módulo de todas las membranas cuando son comparadas con las membranas no sulfonadas, antes y después de irradiadas. También y como tendencia general, las membranas sulfonadas con **AcS** reducen menos los valores de módulo complejo, aunque con respecto a tendencia por composición de comonómeros, se comportan de manera similar.

La composición 8020 mantiene la lógica esperada, donde la irradiación incrementa los valores de módulo para ambos tiempos de sulfonación y agentes sulfonantes; incluso con valores mayores para el tiempo de 5h. Sin embargo, para la composición de alto contenido de St (9010), la irradiación reduce los módulos complejos y con la composición de menor contenido de St (7030), se incrementan para 2h de sulfonación, pero se reduce para el tiempo largo de sulfonación (5h), aplicando para ambos agentes sulfonantes.

La membrana con mayor valor de módulo complejo corresponde a la 8020-100% **AcS-5h**, con mayor rigidez. Si consideramos los valores de IEC reportados en secciones anteriores, corresponde precisamente a la membrana más baja en intercambio iónico ( $0.07 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ ), de tal manera que se puede asociar que el entrecruzamiento se esté llevando a cabo mediante los grupos sulfónicos, que significa caída drástica de IEC e incremento considerable de la rigidez de la membrana. Tomando en cuenta el comportamiento reportado con anterioridad, para los copolímeros sulfonados con este agente sulfonante, describen una fuerte interacción entre los grupos sulfónicos, lo cual se puede asociar a una mayor cercanía entre los grupos iónicos, que a su vez favorece el entrecruzamiento de las cadenas después del tratamiento con radiación  $\gamma$  y resulta en  $E^*$  más elevados.

Diversos investigadores<sup>122,182,183</sup> han estudiado el efecto de la radiación  $\gamma$  en materiales poliméricos, donde generalmente se realiza un barrido de dosis de radiación aplicada a los materiales para

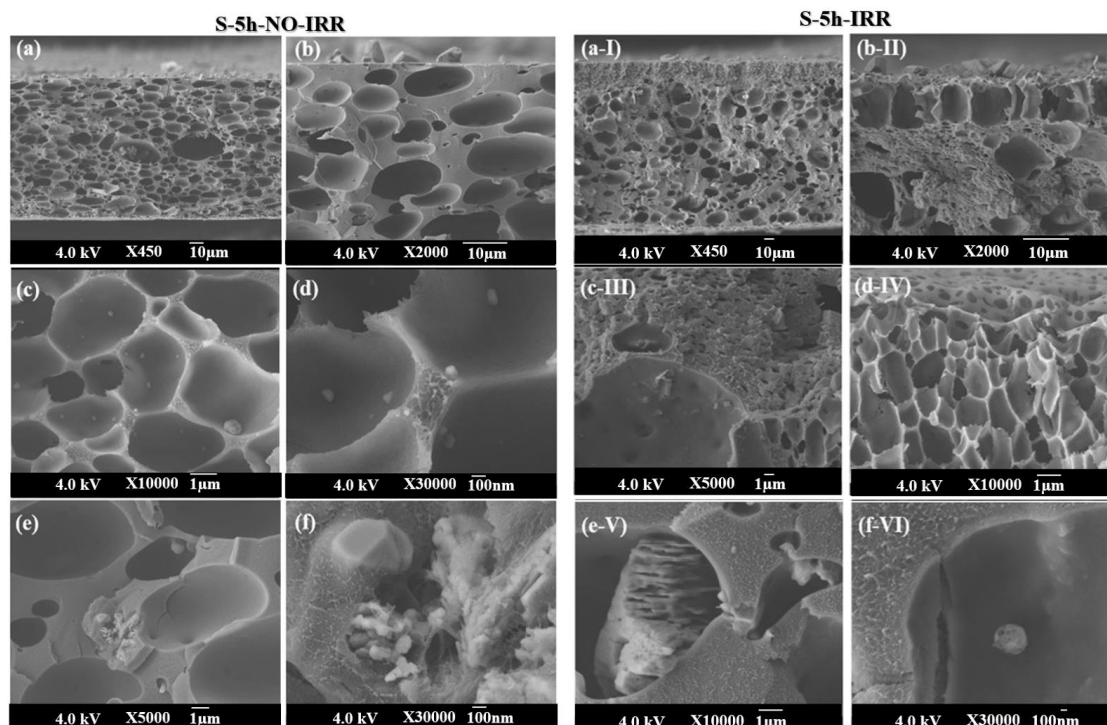
establecer los cambios. Sus resultados muestran que las propiedades mecánicas son directamente afectadas con la dosis aplicada, ya que el incremento provocado por el entrecruzamiento de las cadenas, resulta en membranas menos dúctiles, consecuentemente con mayor fragilidad. En nuestro caso, la dosis aplicada de 50 kGy es considerada intermedia para polímeros estirénicos estudiados anteriormente, como por ejemplo el poliestireno/ácido acrílico (PSAA) <sup>96</sup>. Sin embargo, para los copolímeros de StBuA la cantidad de dosis aplicada afectó la estructura del material, mostrando resultados contradictorios y sin una tendencia.

Una alternativa a algunos sistemas poliméricos es la adición de agentes reticulantes o de entrecruzamiento, que optimizan las propiedades mecánicas. Estos agentes protegen de la degradación oxidativa de las cadenas y promueven el entrecruzamiento, como el trimetacrilato de trimetilol propano (TMPTMA), divinilbenceno (DVB), diisopropilbenceno (DIPB), etc, que son algunos ejemplos que mejoran tanto la estabilidad química como mecánica de las membranas <sup>174</sup>.

### **5.3.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)**

Considerando las características de las membranas irradiadas hasta el momento, el estudio de la morfología de las membranas fue necesario. Se eligieron las membranas del copolímero StBuA 8020 por sus resultados reportados de IEC antes del tratamiento de irradiación y así observar los efectos después de irradiar.

En la Figura 62 se muestran las micrografías de las membranas de StBuA 8020-100%**S-5h** antes y después de irradiar.



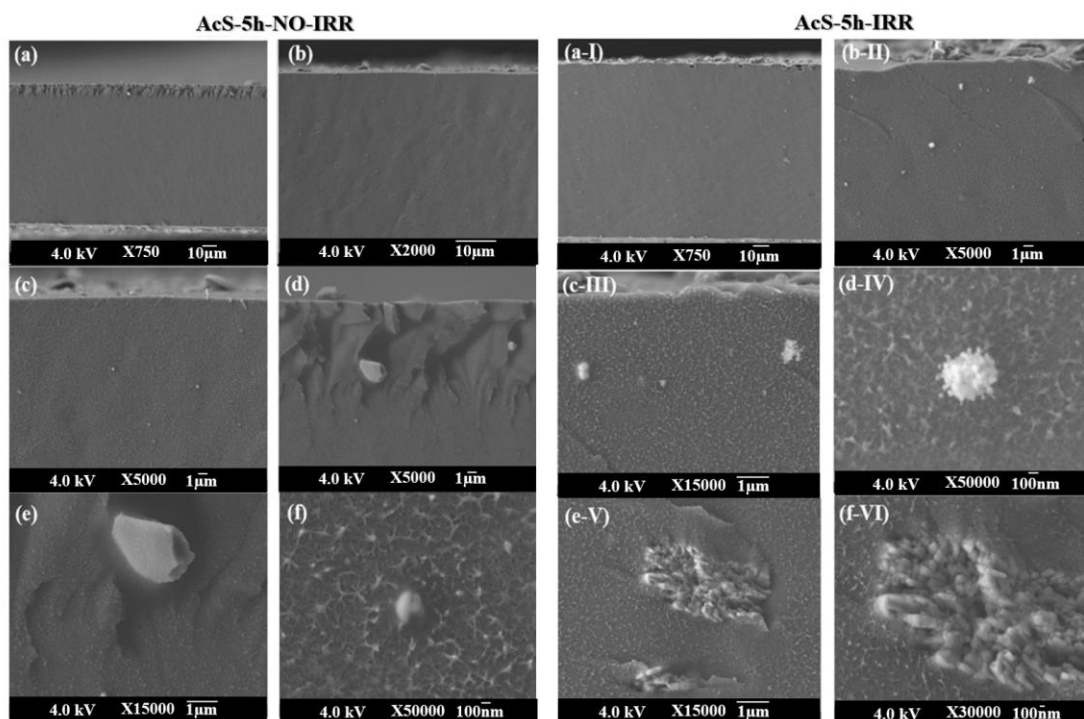
**Figura 62.** Micrografías de SEM de las membranas de StBuA 8020-100%S-5h, no irradiada (a; f) y irradiada (a-I; f-VI)

Es evidente el efecto de la evaporación del disolvente en las membranas, tanto para la no irradiada como para la irradiada, debido a la presencia de los poros en ambas. Tomando en cuenta la membrana no irradiada, se observa entre los poros partes densas y compactas atribuyendo a la formación de la membrana del copolímero sulfonado, además se aprecia la presencia de geles dentro de los poros y también en la superficie, como se alcanza a observar en la imagen (b). Para la membrana irradiada es notorio que la porosidad se intensifica, mostrando una apariencia rugosa, con aspecto seco, no se observa la presencia de geles en los poros. Ese comportamiento puede ser atribuido a que la energía que incide en la muestra durante la radiación es suficiente para fundir las partículas de sales que están sueltas en la membrana.

Con el acercamiento es posible observar en las imágenes (f y f-VI) que la membrana no irradiada (f) presenta aglomerados de polímero, asociado a material no solubilizado. La membrana irradiada (f-VI) muestra agrietamiento en el poro y gel blanco, también asociado a la estructura polimérica.

Tomando en cuenta las membranas sulfonadas con AcS, se presentan en la Figura 63 las micrografías del copolímero StBuA 8020-100%AcS-5h, antes y después de irradiar.





**Figura 63.** Micrografías de SEM de las membranas de StBuA 8020-100% AcS-5h, no irradiada (a; f) y irradiada (a-I; f-VI)

En las micrografías de la membrana no irradiada se observa una morfología densa y compacta, alcanzando a observar pequeños puntos blancos dispersos, como geles, que están presentes en toda la extensión de la imagen. También se aprecia en las micrografías (a) y (d) la presencia de pliegues con partículas entre ellos. A mayores aumentos se nota la forma de los geles, particularmente en la imagen (e) considerándolo como resquicios de sales de los procedimientos de lavado del copolímero sulfonado. Por otro lado, la imagen (f) se observa que el gel es de menor tamaño y con la cercanía del haz del láser del equipo ocurre la fusión del grano, eso se asocia a que son partículas de geles del mismo copolímero, que puede ser material no solubilizado durante la preparación de la membrana. Para la membrana irradiada se observa una apariencia similar a la membrana no irradiada, sin embargo, con algunas particularidades. Se aprecia algunos poros cercanos a la superficie manteniendo en la mayoría de su extensión, denso y compacto. También es posible observar la presencia de puntos blancos dispersos en toda la membrana. Con el acercamiento en la resolución en las micrografías (c-III y d-IV) se logra observar que los puntos blancos son geles del copolímero, ya que tienen apariencia similar a ello después de la polimerización. De manera aislada se aprecia en las micrografías e-V y f-VI se nota una aglomeración centralizada, la cual puede ser atribuida a los geles o impurezas derivados de la sulfonación, que fue observado anteriormente y en mayor cantidad para las membranas S-5h.

Tomando en cuenta lo discutido anteriormente, es evidente el efecto de la radiación en la morfología de las membranas, además el efecto del agente sulfonante también fue observado. Para este último, es clara la diferencia entre los sulfonantes, como fue posible observar para las membranas sulfonadas con **S** que mostraron elevada porosidad, tanto antes como después de irradiar. Con **AcS**, se aprecia un aspecto contrario al mencionado, ya que para esas membranas la porosidad fue nula para la no irradiada y muy pequeña para la irradiada. En común, ambas membranas presentaron geles, como las mostradas en la sección de sulfonación (3.2), que fueron atribuidos a la posible contaminación derivada de los lavados del material después de la sulfonación, como también se observa la presencia de geles del copolímero, asociado a material no solubilizado o entrecruzado durante la radiación.

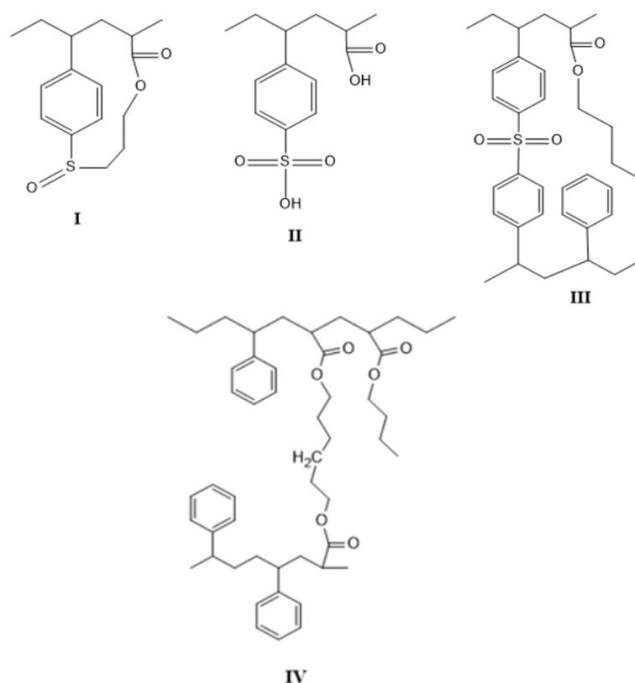
Correlacionando las propiedades de IEC, conductividad protónica y WU se observa que, para las membranas sulfonadas con **S**, la conductividad mostró una disminución muy ligera después de irradiada, que puede ser asociada al aumento de la porosidad de la membrana. Luo y col.<sup>184</sup> estudiaron membranas de PE y observaron que se mostraron muy compactas y mantienen una estructura porosa homogénea, indicando que los canales de conducción iónica fueron efectivamente formados y facilitaron el transporte protónico mejorando la  $\sigma$ <sup>177</sup>. El aumento en la  $\sigma$  se atribuyó a que la estructura de poros interconectados contribuye a la absorción de electrolito o agua mejorando la conductividad iónica.

Para las membranas sulfonadas con **AcS** se observa cierta similitud en las morfologías antes y después de irradiada. Por otro lado, las propiedades como membrana presentaron una reducción de IEC muy drástica (1.83 a 0.07 meq·g<sup>-1</sup>), ese comportamiento puede ser asociado a que la membrana después del tratamiento de radiación presenta una mayor cantidad de geles y defectos, esos a su vez actúan como barrera para el intercambio de los protones resultando en la caída de esta propiedad. La  $\sigma$  también redujo, de 1.81 x10<sup>-4</sup> a 1.09 x10<sup>-4</sup> S·cm<sup>-1</sup> confirmando su resistividad elevada mediante las curvas de Nyquist.

T. Aouat y col.<sup>185</sup> han reportado para polímeros de PLA que los cambios en la morfología de materiales irradiados con radiación  $\gamma$  dependen de la dosis aplicada y son difícilmente evidentes para dosis de radiación de hasta 50 kGy, sin embargo, son bastante claros para dosis más altas. También han demostrado<sup>186</sup> que la formación de defectos y de nuevas morfologías es más evidente para dosis más elevadas como de 200 kGy.

De manera general, considerando todos los resultados encontrados en este trabajo para las membranas, información de la literatura y tomando en cuenta la estructura molecular del copolímero, así como también los efectos que ocurren durante la irradiación (entrecruzamiento y/o escisión de las

cadenas), en la Figura 64 se proponen algunas estructuras que muestran los enlaces factibles de formarse durante la irradiación  $\gamma$ .



**Figura 64.** Propuestas de cómo pueden estar enlazadas las cadenas del copolímero irradiado.

Considerando los resultados espectroscópicos obtenidos de FTIR y RMN <sup>1</sup>H, se observó que se llevó a cabo el entrecruzamiento de los grupos de ácido sulfónico con la cadena alifática del BuA, pudiendo estar enlazadas de acuerdo a la estructura **I** y **III** <sup>161,163</sup>. Por otro lado, también mediante el análisis de FTIR, la aparición de un ensanchamiento pronunciado en las bandas de absorción en 1656 cm<sup>-1</sup> se consideró una posible escisión de la cadena alifática, formando ácido carboxílico, como muestra la estructura **II** <sup>131</sup>.

La alta energía depositada por la radiación  $\gamma$  es suficientemente intensa para permitir la apertura de los enlaces covalentes y en algunos casos, la creación de nuevos enlaces químicos <sup>125</sup>. En este contexto, para las membranas de los copolímeros sin sulfonar, que no mostraron cambios significativos en la caracterización, podrían haberse entrecruzado como se muestra en la estructura propuesta en **IV**, aunque no fue confirmado mediante otras técnicas.

## 6. CONCLUSIONES

- Se confirmó la obtención de los copolímeros a partir del análisis de FTIR mediante la presencia de las bandas de absorción de los comonómeros de St, el estiramiento del anillo aromático ( $C=C_{ar}$ ) y la vibración del grupo éster de la unidad repetitiva del BuA, cuya intensidad aumentó con el contenido de BuA en el copolímero.
- Mediante RMN  $^1H$  se determinó la composición química de los copolímeros en 89:11, 80:20 y 71:29. Los valores obtenidos fueron muy cercanos a la composición teórica.
- Según el análisis de GPC, los pesos moleculares variaron de 192,000 a 173,000  $g \cdot mol^{-1}$ , siendo mayor para el que contiene más BuA. Las distribuciones del tamaño de las cadenas fueron similares entre sí y confirmado por la  $\bar{M}_w$ .
- Los copolímeros mostraron excelente estabilidad térmica hasta los 350 °C, exhibiendo un ligero aumento con el contenido de BuA. Por otro lado, las  $T_g$  de los copolímeros variaron de 48 a 90 °C, con el mayor valor para el copolímero 9010, esperado para un copolímero amorfo.
- El comportamiento mecánico evaluado mediante análisis de TMA mostró una disminución en la rigidez de las membranas conforme se aumentó el contenido de BuA. En este caso, para la membrana 9010 el  $E^*$  fue de 1934 y de 1089 MPa para la membrana 7030, una reducción de 845 MPa en el módulo complejo en flexión.
- Para los copolímeros sulfonados, se observaron bandas de absorción características del grupo  $S=O$  presente en el grupo sulfónico ( $-SO_3H$ ) por FTIR. También mostraron ensanchamiento de las bandas con el incremento de la concentración de sulfonante y anillos *para*-sustituídos.
- A partir de los espectros de RMN  $^1H$  se confirmó la sulfonación de los copolímeros mediante la aparición de un hombro en  $\delta$  7.80 – 7.51 ppm, característico del anillo aromático sulfonado, confirmando la sustitución del anillo en posición *para*, corroborando la observación en FTIR.
- Se obtuvieron pesos moleculares  $\bar{M}_w$  que variaron entre 50,000 y 175,000  $g \cdot mol^{-1}$ , mostrando factibilidad para la formación de membranas. La variación en los pesos moleculares fue atribuida a las reacciones secundarias que ocurren durante la síntesis.
- Los termogramas TGA mostraron pérdidas en peso referentes a los grupos sulfónicos insertados en la cadena del copolímero. Se notó la presencia de residuos de alta temperatura, atribuidos al posible entrecruzamiento tipo sulfona que ocurre durante la sulfonación, particularmente para los copolímeros con mayores tiempos de sulfonación y utilizando **AcS** como agente sulfonante. Todos los copolímeros mostraron estabilidad térmica por encima de los 150 °C.
- Los copolímeros sulfonados mostraron valores altos de  $T_g$  con respecto al copolímero puro y generalmente mayores para **AcS** (excepto relación 80:20); ese comportamiento se atribuyó a la

interacción entre las cadenas y/o el entrecruzamiento tipo sulfona que reduce el volumen libre, aumentando la  $T_g$ .

- Con el aumento del porcentaje de sulfonante y el tiempo de reacción de sulfonación se incrementaron los valores de IEC y DS.

- Las membranas de StBuA 8020 presentaron los valores más altos de WU, cuando fueron sulfonadas con **S**, mientras las membranas 8020 y 7030 sulfonadas con **AcS**, mostraron los más bajos, particularmente para el tiempo de 5h de reacción. No obstante, aún con bajos WU mostraron excelentes valores de IEC.

- A partir del análisis de EIS la conductividad protónica de las membranas fueron cercanas a la membrana comercial de Nafion. Como se observó para todas las membranas de los copolímeros, destacándose la composición **9010 – 50%AcS** con una  $\sigma$  de  $6.18 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  y **7030 – 100%S** de  $5.73 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , ambos a 2h de reacción.

- Se propone que para las membranas sulfonadas con **AcS**, con bajos WU y alta interacción entre los grupos sulfónicos, el mecanismo de Grotthuss podría estar presente, debido a la cercanía entre grupos y posibilidad del transporte a través del salto de los protones. Por otro lado, para las membranas con **S**, debido a altos WU y posible entrecruzamiento tipo sulfona, puede actuar ambos mecanismos, aunque el mecanismo vehicular es más factible, ya que los protones son transportados mediante los canales iónicos formados por el agua absorbida.

- Todas las membranas presentaron una disminución en el módulo complejo al ser sulfonadas, es decir, la sulfonación promovió la flexibilidad, aunque el tiempo de reacción y el uso de **AcS**, en general, reducen la flexibilidad. Este comportamiento se atribuyó a la fuerte interacción entre los grupos sulfónicos, en congruencia con los altos valores de IEC y  $T_g$  obtenidos.

- Mediante SEM se observó una morfología densa, sin huecos y con pliegues, para la membrana sin sulfonar. Por otro lado, las sulfonadas mostraron morfología densa, aunque con puntos blancos dispersos en la superficie, siendo más notorios para la membrana con **S**. Los espesores de las membranas fueron homogéneos y variaron de 108 a 148  $\mu\text{m}$ .

- No se detectaron cambios en la estructura molecular de los copolímeros StBuA puros, después de la irradiación  $\gamma$ , mediante FTIR. Para las membranas sulfonadas, los cambios más notorios al irradiar corresponden al ensanchamiento en las bandas de absorción característica del enlace O-H y algunas modificaciones en la región del grupo sulfónico, las cuales fueron asociadas a la formación de compuestos tipo sulfonato o grupos carboxílicos formados durante la irradiación.

- Mediante RMN  $^1\text{H}$  se confirmó la estabilidad a la radiación del copolímero StBuA 8020 puro. Para los copolímeros sulfonados irradiados tampoco se observaron cambios significativos, excepto

para la membrana StBuA 8020-100%**S-5h-IRR** que mostró una señal en 3.37 ppm, asignada a la formación del enlace  $-\text{CH}_2-\text{S}$ , sugiriendo un entrecruzamiento de la cadena alifática del BuA.

- Los pesos moleculares de las membranas irradiadas mostraron un incremento después del tratamiento con radiación  $\gamma$ . Aunque simultáneamente ocurre entrecruzamiento y escisión de cadenas durante la irradiación, el entrecruzamiento fue favorecido para estas membranas.

- Mediante los termogramas TGA se observó una gran pérdida de volátiles para la composición 9010 después de la irradiación, relacionado con el aumento de grupos OH provenientes del proceso oxidativo observados por FTIR durante el tratamiento. Todas las membranas irradiadas presentaron un incremento de residuo, atribuido al entrecruzamiento de las cadenas.

- Se observó en general, una disminución en la transición vítrea ( $T_g$ ) para todas las composiciones, antes y después de sulfonadas e irradiadas. Las diferencias son mayores para las composiciones de mayor contenido de St.

- Los valores de IEC, DS y WU se redujeron de manera notoria después de la irradiación. El comportamiento reportado puede ser atribuido a dos factores: que el entrecruzamiento se lleve a cabo en los grupos sulfónicos, disminuyendo las propiedades de intercambio iónico y a que la escisión haya ocurrido en los grupos intercambiadores, afectando directamente las propiedades de conducción. La reducción de WU sugiere la pérdida de los grupos hidrofílicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ).

- De acuerdo al análisis de EIS la conductividad protónica ( $\sigma$ ) se mantuvo, aun con bajos valores de IEC. Los cambios observados fueron atribuidos a que aun cuando el material sufrió entrecruzamiento y/o degradación de cadenas, los grupos iónicos están disponibles para el transporte protónico. Además, las membranas con mayor WU fueron las que presentaron mejores valores de  $\sigma$ , confirmando la necesidad de absorción de agua para el transporte iónico. Adicionalmente, la presencia de poros en las membranas sugiere ser la razón del comportamiento de las curvas de Nyquist, agregando un efecto más resistivo a las membranas.

- Los valores de módulo complejo ( $E^*$ ) se incrementaron con la irradiación de las membranas. Para membranas sulfonadas, la radiación incrementa los valores para la composición 8020, las reduce para 9010 y depende del tiempo de sulfonación para 7030. En general los valores son mayores con **AcS** como agente sulfonante.

## 7. CONSIDERACIONES FINALES

✓ En resumen, las membranas de StBuA con mayor contenido de St y a una concentración de sulfonante intermedia (100%), mostraron resultados más atractivos para la aplicación; incluso a tiempos cortos de sulfonación son superiores a la membrana comercial. Considerando el trabajo desarrollado, la membrana que mostró, en general, las mejores características, es la de StBuA 8020 100% sulfonada con **S** a un tiempo de 5h de reacción de sulfonación.

✓ Las membranas irradiadas que mostraron mejores características en general fueron las de la composición StBuA 7030 sulfonada con **S** a un tiempo de 5h; con valores de IEC, WU y conductividad más elevadas a las otras; sin embargo, menores que la membrana comercial.

## 8. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Caracterizar las membranas sulfonadas obtenidas mediante análisis de EIS, variando la temperatura del análisis con el objetivo de confirmar el mecanismo de conducción iónica propuesto.
- Considerar las propiedades mecánicas de las membranas mediante otras técnicas de caracterización, tales como, análisis dinámico mecánico (DMA), tracción, entre otras.
- Estudiar el efecto del disolvente en las propiedades de intercambio iónico, absorción de agua y conductividad de las membranas.
- El proceso de irradiación  $\gamma$  de las membranas de los copolímeros StBuA debe ser estudiada con mayor profundidad, considerando un barrido en la dosis de radiación a aplicar. También se propone el uso de un agente de entrecruzamiento, que puede posibilitar una mejor estabilidad de la estructura polimérica frente a la radiación, que además promoverá un pre-entrecruzamiento de las cadenas.

## 9. PRODUCTOS GENERADOS

### Artículos:

L. Francisco-Vieira, R. Benavides, L. da Silva, E. Cuara-Diaz, and D. Morales-Acosta, **Effect of sulfonating agent in the properties of styrene copolymers for PEMFC membranes** *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.022>.

Siller-Ceniceros, A.A., Benavides, R., Francisco-Vieira, L. *et al.* **Chemical stability of polyelectrolyte sulfonated membranes (St-BuA) in acid media: simultaneous electrochemical and spectroscopic characterization by in-situ FTIR.** *Polym. Bull.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04117-1>

L. Francisco-Vieira, D. Morales-Acosta, L. da Silva, E. Cuara-Diaz, R. Benavides **Synthesis and sulfonation of poly (styrene-co-butyl acrylate) for application as membranes for PEMFC** (por enviar)

#### **Extensos en congresos:**

- R. Benavides, L. Francisco-Vieira, D. Morales-Acosta, L. DaSilva, M.E. Martínez-Pardo. ***Gamma crosslinking of sulfonated styrene-co-butyl acrylate membranes for their use in PEMFC.*** XXII International Congress of Mexican Hydrogen Society, Sept. 2022. Tabasco – MX.
- R. Benavides, L. Francisco-Vieira, D. Morales-Acosta, L. DaSilva, M.E. Martínez-Pardo. ***Effect of sulfonating agents on gamma irradiated Styrene-co-butyl acrylate as alternative membranes for fuel cells.*** (ICARST – 2022) Vienna – Austria; Aug. 2022.
- L. Francisco-Vieira, D. Morales-Acosta, L. Da Silva, R. Benavides-Cantú. ***Effect of sulfonating agent in the properties of copolymers based in styrene for PEMFC membranes.*** XXI International Congress of Mexican Hydrogen Society, 2021. Mérida – MX. (Online).
- L. Francisco-Vieira, D. Morales-Acosta, L. Da Silva, R. Benavides-Cantú. ***Influence of sulfonation time on thermal properties and ion exchange capacity of poly (styrene-co-butyl acrylate) membranes.*** XX International Congress of Mexican Hydrogen Society, 2020. Oaxaca – MX (Online).
- L. Francisco Vieira, R. Benavides Cantú, E. Cuara Diaz, D. Morales Acosta; ***Effect of the sulfonation in the properties of poly(styrene-co-butyl acrylate) for proton exchange membrane fuel cells.*** Memorias en Extenso del XVIII International Congress of Mexican Hydrogen Society, 2018. ISSN-2448-7120 Año 5. Ciudad de México – MX
- L. Francisco Vieira, R. Benavides Cantú, D. Morales Acosta. ***Preparación y caracterización del copolímero estireno-co-acrilato de butilo para el desarrollo de membranas polielectrolíticas.*** XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México A.C. BUAP – Puebla – MX 2018.



## REFERENCIAS

- (1) Mabrouk, W.; Ogier, L.; Vidal, S.; Sollogoub, C.; Matoussi, F.; Fauvarque, J. F. Ion Exchange Membranes Based upon Crosslinked Sulfonated Polyethersulfone for Electrochemical Applications. *J Memb Sci* **2014**, *452*, 263–270. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2013.10.006>.
- (2) Jang, B. N.; Wilkie, C. A. The Effects of Clay on the Thermal Degradation Behavior of Poly(Styrene-Co-Acrylonitrile). *Polymer (Guildf)* **2005**, *46* (23), 9702–9713. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.07.078>.
- (3) da Silva, L.; Salas, M. M.; de León Santillán, A.; Siller-Ceniceros, A. A.; Acosta, D. M.; Magnago, R. F.; Benavides, R. Synthesis and Characterization of Styrene-Vinyl Tetrazole Copolymers for Their Application as a Solid Electrolyte. *React Funct Polym* **2021**, *167*, 105007. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105007>.
- (4) Lan, Z.; Wu, J.; Wang, D.; Hao, S.; Lin, J.; Huang, Y. Quasi-Solid State Dye-Sensitized Solar Cells Based on Gel Polymer Electrolyte with Poly(Acrylonitrile-Co-Styrene)/NaI+I<sub>2</sub>. *Solar Energy* **2006**, *80* (11), 1483–1488. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.11.007>.
- (5) Guo, Y.; Gao, X.; Luo, Y. Mechanical Properties of Gradient Copolymers of Styrene and N-Butyl Acrylate. *Polymer Physics* **2015**, *53*, 860–868.
- (6) Moffat, K. A.; Pontes, F. M.; Paine, A. J.; McAneney, B.; Puri, P. Styrene/n-Butyl Acrylate Toner Resins with Excellent Gloss and Fix Properties. 5.462.828, 1995.
- (7) Fuente, J. L. de la; Fernández-García, M.; Madruga, E. L. Characterization and Thermal Properties of Poly(N-butyl Acrylate-g-styrene) Graft Copolymers. *J Appl Polym Sci* **2001**, *80* (5), 783–789. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010502\)80:5<783::AID-APP1155>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010502)80:5<783::AID-APP1155>3.0.CO;2-5).
- (8) Fernández-García, M.; Fuente, J. L. de la; Cerrada, M. L.; Madruga, E. L. Preparation of Poly( Tert -Butyl Acrylate- g -Styrene) as Precursors of Amphiphilic Graft Copolymers. 1. Kinetic Study and Thermal Properties. *Polymer (Guildf)* **2002**, *43* (11), 3173–3179. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00140-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00140-4).
- (9) Fernández-García, M.; Fuente, J. L. de la; Cerrada, M. L.; Madruga, E. L. Preparation of Poly( Tert -Butyl Acrylate- g -Styrene) as Precursors of Amphiphilic Graft

- Copolymers. 1. Kinetic Study and Thermal Properties. *Polymer (Guildf)* **2002**, *43* (11), 3173–3179. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00140-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00140-4).
- (10) Guo, Y.; Gao, X.; Luo, Y. Mechanical Properties of Gradient Copolymers of Styrene and N-butyl Acrylate. *J Polym Sci B Polym Phys* **2015**, *53* (12), 860–868. <https://doi.org/10.1002/polb.23709>.
- (11) Lelieveld, J.; Klingmüller, K.; Pozzer, A.; Burnett, R. T.; Haines, A.; Ramanathan, V. Effects of Fossil Fuel and Total Anthropogenic Emission Removal on Public Health and Climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2019**, *116* (15), 7192 LP – 7197. <https://doi.org/10.1073/pnas.1819989116>.
- (12) García-Olivares, A.; Solé, J.; Osychenko, O. Transportation in a 100% Renewable Energy System. *Energy Convers Manag* **2018**, *158*, 266–285. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.053>.
- (13) Cardama, M.; Cortez, A.; Cruz, N.; Enriquez, A.; Hosek, E.; Peet, K.; Medimorec, N.; Steinvorth, A.; Yiu, A. *Tracking trends in a time of change: The need for radical action towards sustainable transport decarbonisation*. Transport and Climate Change Global Status Report. <https://tcc-gsr.com/responses-to-policies/renewable-energy-in-transport/>.
- (14) Larsen, B. *Mexico perspective: air pollution*. <https://www.copenhagenconsensus.com/publication/mexico-perspective-air-pollution> (accessed 2022-01-31).
- (15) Graham, R. *Hydrogen fuel cell vs electric cars: What you need to know but couldn't ask*. Eco-Innovation - Euro News. <https://www.euronews.com/green/2020/02/13/hydrogen-fuel-cell-vs-electric-cars-what-you-need-to-know-but-couldn-t-ask> (accessed 2022-02-14).
- (16) Castelvechi, D. Electric Cars: The Battery Challenge. *Nature*. London 2021.
- (17) Gonçalves, A. *Hydrogen cars vs electric cars: which is more sustainable?*. <https://youmatter.world/en/hydrogen-electric-cars-sustainability-28156/> (accessed 2022-02-14).
- (18) Dafalla, A. M.; Jiang, F. Stresses and Their Impacts on Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review. *Int J Hydrogen Energy* **2018**, *43* (4), 2327–2348. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.033>.

- (19) Hong, K.; Zhang, H.; Mays, J.; Visser, A.; Brazel, C.; Holbrey, J.; Reichert, W.; Rogers, R. Conventional Free Radical Polymerization in Room Temperature Ionic Liquids: A Green Approach to Commodity Polymers with Practical Advantages. *Chem Commun (Camb)* **2002**, *13*, 1368–1369. <https://doi.org/10.1039/b204319j>.
- (20) Heuts, J. P. A.; Newcomb, M.; Yamada, B.; Zetterlund, P. B.; Barner-Kowollik, C.; Vana, P.; Davis, T. P.; Coote, M. L.; Davis, T. P.; van Herk, A. M.; Monteiro, M.; Cunningham, M. F.; Hutchinson, R.; Matyjaszewski, K.; Fukuda, T.; Goto, A.; Tsujii, Y.; Hawker, C. J.; Matyjaszewski, K.; Xia, J.; Chiefari, J.; Rizzardo, E.; Matsumoto, A.; Gnanou, Y.; Taton, D.; Bon, S. A. F.; Haddleton, D. M.; Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. Frontmatter. *Handbook of Radical Polymerization*. July 26, 2002, pp i–xii. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471220450.fmatter>.
- (21) Odian, G. *Principles of Polymerization*, 4th ed.; John Wiley & Sons, Inc, 2004.
- (22) Maul, J.; Frushour, B. G.; Kontoff, J. R.; Eichenauer, H.; Ott, K.-H.; Schade, C. Polystyrene and Styrene Copolymers. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. July 15, 2007. [https://doi.org/doi:10.1002/14356007.a21\\_615.pub2](https://doi.org/doi:10.1002/14356007.a21_615.pub2).
- (23) IARC Monographs. *Styrene, Styrene-7,8-Oxide, and Quinoline*; France, 2019.
- (24) Ku, P. L. Polystyrene and Styrene Copolymers. I. Their Manufacture and Application. *Advances in Polymer Technology* **1988**, *8* (2), 177–196. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adv.1988.060080204>.
- (25) Priddy, D. Styrene Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. October 22, 2001. <https://doi.org/doi:10.1002/0471440264.pst354>.
- (26) WATSON, W. D.; WALLACE, T. E. D. C. Polystyrene and Styrene Copolymers. In *Applied Polymer Science*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1985; Vol. 285, pp 17–363. <https://doi.org/doi:10.1021/bk-1985-0285.ch017>.
- (27) Mathakiya, I.; Rao, P. V. C.; Rakshit, A. K. Synthesis and Characterization of Styrene–Acrylic Ester Copolymers. *J Appl Polym Sci* **2001**, *79* (8), 1513–1524. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010222\)79:8<1513::AID-APP190>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010222)79:8<1513::AID-APP190>3.0.CO;2-I).
- (28) Schulze, M.; Handge, U. A.; Rangou, S.; Lillepär, J.; Abetz, V. Thermal Properties, Rheology and Foams of Polystyrene-Block-Poly(4-Vinylpyridine) Diblock Copolymers. *Polymer (Guildf)* **2015**, *70*, 88–99. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2015.06.005>.

- (29) Li, L.; Wu, L.; Gong, C.; Li, B. G. Phase Equilibria in Quaternary Mixtures of Styrene, Acrylonitrile, Poly(Styrene-Co-Acrylonitrile) and Polypropylene Glycol: Modeling and Experimental Studies. *Fluid Phase Equilib* **2012**, *325*, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.03.031>.
- (30) Fleming, R.; Candido, T. O.; Granado, N. P.; Pardini, L. C. Melt Spinning of Poly(Acrylonitrile)-Co-Styrene Copolymer. *Polym Degrad Stab* **2021**, *192*, 109702. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109702>.
- (31) MARK, H. F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 4th ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- (32) Belaidi, O.; Bouchaour, T.; Maschke, U. The Molecular Conformation of Butyl Acrylate – A Vibrational Spectroscopy and Computational Study. *Vib Spectrosc* **2014**, *73*, 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2014.04.004>.
- (33) Tian, Z.; He, X.; Pu, W.; Wan, C.; Jiang, C. Preparation of Poly(Acrylonitrile-Butyl Acrylate) Gel Electrolyte for Lithium-Ion Batteries. *Electrochim Acta* **2006**, *52* (2), 688–693. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.055>.
- (34) Özlem, S.; Hacaloglu, J. Thermal Degradation of Poly(n-Butyl Methacrylate), Poly(n-Butyl Acrylate) and Poly(t-Butyl Acrylate). *J Anal Appl Pyrolysis* **2013**, *104*, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.08.008>.
- (35) Yilmaz, E.; Erenler, F. M.; Boztuğ, A. Synthesis and Modification of Amine-Terminated Maleic Anhydride-butyl Acrylate Copolymer and Investigation of Adsorption Properties for Cadmium (II) Ions (Cd<sup>2+</sup>). *J Mol Struct* **2020**, *1222*, 128924. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128924>.
- (36) Miao, W.; Cheng, W.; Wang, Z.; Wang, R.; Peng, J.; Zhu, Q. Influence of N-Butyl Acrylate and Maleic Anhydride Copolymer on the Structure and Properties of Phenolic Resin. *Mater Today Commun* **2020**, *23*, 100879. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100879>.
- (37) Dube, M. A.; Penlidis, A.; O’Driscoll, K. F. A Kinetic Investigation of Styrene/Butyl Acrylate Copolymerization. *Can J Chem Eng* **1990**, *68*, 974–987.
- (38) Ziaee, F.; Nekoomanesh, M. Monomer Reactivity Ratios of Styrene-Butyl Acrylate Copolymers at Low and High Conversions. *Polymer (Guildf)* **1998**, *39* (1), 203–207. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00249-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00249-8).

- (39) Ohtani, H.; Takeuchi, K.; Iiguni, Y.; Kaneko, A.; Kiura, M.; Momose, H. End Group Analysis of Styrene-Butyl Acrylate Copolymers Initiated with Benzoyl Peroxide by Stepwise Chemolysis-Pyrolysis Gas Chromatography. *J Anal Appl Pyrolysis* **2017**, *124*, 677–681. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2016.12.004>.
- (40) Feng, Y.; Zhou, C.; Liu, W.; Xiao, R. *Preparation of Styrene and Butyl Acrylate Emulsion With High Solid Content in the Presence of a Polymerizable Emulsifier*; 2012; Vol. 20.
- (41) Chambard, G.; Klumperman, B.; German, A. L. Dependence of Chemical Composition of Styrene/Butyl Acrylate Copolymers on Temperature and Molecular Weight. *Polymer (Guildf)* **1999**, *40* (16), 4459–4463. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00690-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00690-9).
- (42) Jiang, X.; Guo, W.; You, F.; Dang, Z.; Yao, C.; Yao, J.; Liu, F.; Zhang, Y. Enhancing the Dielectric Properties of Polymethyl Methacrylate by Using Low Loading Graphene Encapsulated Styrene-Butyl Acrylate Copolymer Microspheres. *Synth Met* **2020**, *259*, 116229. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.116229>.
- (43) Ahmed, A. E. I.; Hussain, A. I.; El-masry, A. M.; Saleh, A. 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. *Journal of Engineering and Applied Sciences* **2015**, *10* (14), 6127–6134.
- (44) He, P.; Yi, P.; Liu, H.; Su, M.; Zhang, Y.; Wang, Z.; Li, Y. The Effect of  $\beta$ -Cyclodextrin on Formation of Poly (Styrene-Butyl Acrylate) Latexes and Their Film Performance. *Prog Org Coat* **2016**, *99*, 386–392. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.06.017>.
- (45) khater, A.; Ismael, A.; yehia, A.; el zayat, M. Evaluation of Styrene/Butyl-Acrylate as Modifier Additive in (NBR) Compounds Vulcanizates. *Egypt J Chem* **2020**, *63* (6), 2063–2074. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2019.10194.1972>.
- (46) Hirschenhofer, J. H.; Stauffer, D. B.; Engleman, R. R.; Klett, M. G. *Fuel Cell Handbook*, 7 th.; EG&G Technical Services, I., Ed.; Virginia, 2004.
- (47) Barbir, F. *PEM Fuel Cell: Theory and Practice*; Elsevier Inc.: San Diego, 2005.
- (48) Andújar, J. M.; Segura, F. Fuel Cells: History and Updating. A Walk along Two Centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, *13* (9), 2309–2322.

- <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.03.015>.
- (49) Walkowiak-Kulikowska, J.; Wolska, J.; Koroniak, H. Polymers Application in Proton Exchange Membranes for Fuel Cells ( PEMFCs ). *DE GRUYTER* **2017**, 1–36. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0018>.
- (50) Peighambardoust, S. J.; Rowshanzamir, S.; Amjadi, M. *Review of the Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications*; 2010; Vol. 35. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>.
- (51) Li, Q.; Jensen, J. O.; Savinell, R. F.; Bjerrum, N. J. High Temperature Proton Exchange Membranes Based on Polybenzimidazoles for Fuel Cells. *Prog Polym Sci* **2009**, 34 (5), 449–477. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.003>.
- (52) Basu, S. *Fuel Cell Science and Technology*; Springer: New York, 2007.
- (53) Mekhilef, S.; Saidur, R.; Safari, A. Comparative Study of Different Fuel Cell Technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16 (1), 981–989. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.020>.
- (54) Larminie, J.; Dicks, A. *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, 2003.
- (55) Han, I.-S.; Park, S.-K.; Chung, C.-B. Modeling and Operation Optimization of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell System for Maximum Efficiency. *Energy Convers Manag* **2016**, 113, 52–65. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.045>.
- (56) Zaidi, S. M. J.; Matsuura, T. *Polymer Membranes for Fuel Cells*; 2009; Vol. 49. <https://doi.org/10.1039/b9py00235a>.
- (57) Today, F. cells. *Fuel cells basics - Technology types*. <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/pemfc> (accessed 2018-04-22).
- (58) Khomein, P.; Ketelaars, W.; Lap, T.; Liu, G. Sulfonated Aromatic Polymer as a Future Proton Exchange Membrane: A Review of Sulfonation and Crosslinking Methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, 137 (July), 110471. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110471>.
- (59) Mallick, R. K.; Thombre, S. B.; Shrivastava, N. K. Vapor Feed Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs): A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 56, 51–74. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.039>.
- (60) Yuan, X.-Z. X.-Z. ·; Song, C.; Wang, H.; Zhang, J. *Electrochemical Impedance*

- Spectroscopy in PEM Fuel Cells*; Springer: Londres, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-1-84882-846-9>.
- (61) Vogel, C.; Meier-Haack, J. Preparation of Ion-Exchange Materials and Membranes. *Desalination* **2014**, *342*, 156–174. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.12.039>.
- (62) Jianhua Fang; Jinli Qiao; David P. Wilkinson; JiuJun Zhang. *Electrochemical Polymer Electrolyte Membranes*, 1st Edition.; Fang, J., Qiao, J., Wilkinson, D. P., Zhang, J., Eds.; CRC Press, 2015. <https://doi.org/10.1201/b18369>.
- (63) Lochner, T.; Kluge, R. M.; Fichtner, J.; El-Sayed, H. A.; Garlyyev, B.; Bandarenka, A. S. Temperature Effects in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *ChemElectroChem* **2020**, *7* (17), 3545–3568. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/celec.202000588>.
- (64) Zhang, H.; Shen, P. K. Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *Chem Rev* **2012**, *112* (5), 2780–2832. <https://doi.org/10.1021/cr200035s>.
- (65) Becker, C. M.; Biagini, A. B.; Forte, M. M. C.; Amico, S. C.; Vargas, J. V. C.; Azambuja, D. S. Sulfonation and Characterization of Styrene-Indene Copolymers for the Development of Proton Conducting Polymer Membranes. *Polímeros* **2012**, *22* (4), 395–400. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000069>.
- (66) Lawrence K. Wang; Jiaping Paul Chen; Yung-Tse Hung; Nazih K. Shamma. *Membrane and Desalination Technologies*; Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y.-T., Shamma, N. K., Eds.; Humana Press: Totowa, NJ, 2011; Vol. 13. <https://doi.org/10.1007/978-1-59745-278-6>.
- (67) Pinnau, I.; Freeman, B. D. Formation and Modification of Polymeric Membranes: Overview; American Chemical Society, 1999; Vol. 744, pp 1–22. <https://doi.org/10.1021/bk-2000-0744.ch001>.
- (68) Curtin, D. E.; Lousenberg, R. D.; Henry, T. J.; Tangeman, P. C.; Tisack, M. E. Advanced Materials for Improved PEMFC Performance and Life. *J Power Sources* **2004**, *131* (1), 41–48. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.01.023>.
- (69) Harris, T. A. L.; Walczyk, D. F. Development of a Casting Technique for Membrane Material Used in High-Temperature PEM Fuel Cells. *J Manuf Process* **2006**, *8* (1), 8–20. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1526-6125\(06\)70097-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1526-6125(06)70097-4).
- (70) Chede, S.; Griffiths, P.; Escobar, I. C.; Harris, T. A. L. Does Casting Method Matter

- in Filtration Membranes? A Comparison in Performance between Doctor Blade and Slot-Die Extruded Polymeric Membranes. *J Appl Polym Sci* **2018**, *135* (24), 45563. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.45563>.
- (71) Lin, H.; Ding, Y. Polymeric Membranes: Chemistry, Physics, and Applications. *Journal of Polymer Science* **2020**, *58* (18), 2433–2434. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pol.20200622>.
- (72) Banerjee, S.; Kar, K. K. Impact of Degree of Sulfonation on Microstructure, Thermal, Thermomechanical and Physicochemical Properties of Sulfonated Poly Ether Ether Ketone. *Polymer (Guildf)* **2017**, *109*, 176–186. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.030>.
- (73) Zhao, Y.; Li, X.; Wang, S.; Li, W.; Wang, X.; Chen, S.; Chen, J.; Xie, X. Proton Exchange Membranes Prepared via Atom Transfer Radical Polymerization for Proton Exchange Membrane Fuel Cell: Recent Advances and Perspectives. *Int J Hydrogen Energy* **2017**, *42* (50), 30013–30028. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.167>.
- (74) Kraytsberg, A.; Ein-Eli, Y. Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Energy & Fuels* **2014**, *28* (12), 7303–7330. <https://doi.org/10.1021/ef501977k>.
- (75) Jung, H.-Y.; Kim, J. W. 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* **2012**, *37* (17), 12580–12585. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.05.121>.
- (76) Gao, Y.; Zhang, Z.; Zhong, S.; Daneshfar, R. Preparation and Application of Aromatic Polymer Proton Exchange Membrane with Low-Sulfonation Degree. *International Journal of Chemical Engineering* **2020**, *2020*, 8834471. <https://doi.org/10.1155/2020/8834471>.
- (77) Park, C. H.; Lee, C. H.; Guiver, M. D.; Lee, Y. M. Sulfonated Hydrocarbon Membranes for Medium-Temperature and Low-Humidity Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs). *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2011**, *36* (11), 1443–1498. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.001>.
- (78) Yee, R. S. L.; Zhang, K.; Ladewig, B. P. The Effects of Sulfonated Poly(Ether Ether



- Ketone) Ion Exchange Preparation Conditions on Membrane Properties. *Membranes (Basel)* **2013**, *3* (3), 182–195. <https://doi.org/10.3390/membranes3030182>.
- (79) Basile, A.; Paturzo, L.; Iulianelli, A.; Gatto, I.; Passalacqua, E. Sulfonated PEEK-WC Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell: Effect of the Increasing Level of Sulfonation on Electrochemical Performances. *J Memb Sci* **2006**, *281* (1), 377–385. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.006>.
- (80) Xi, J.; Li, Z.; Yu, L.; Yin, B.; Wang, L.; Liu, L.; Qiu, X.; Chen, L. Effect of Degree of Sulfonation and Casting Solvent on Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Membrane for Vanadium Redox Flow Battery. *J Power Sources* **2015**, *285*, 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.104>.
- (81) Parnian, M. J.; Rowshanzamir, S.; Gashoul, F. 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* **2017**, *125*, 614–628. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.143>.
- (82) Parnian, M. J.; Rowshanzamir, S.; Prasad, A. K.; Advani, S. G. High Durability Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone)-Ceria Nanocomposite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Applications. *J Memb Sci* **2018**, *556*, 12–22. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2018.03.083>.
- (83) Yang, J. M.; Fan, C.-S.; Wang, N.-C.; Chang, Y.-H. Evaluation of Membrane Preparation Method on the Performance of Alkaline Polymer Electrolyte: Comparison between Poly(Vinyl Alcohol)/Chitosan Blended Membrane and Poly(Vinyl Alcohol)/Chitosan Electrospun Nanofiber Composite Membranes. *Electrochim Acta* **2018**, *266*, 332–340. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2018.02.043>.
- (84) Ahmed, F.; Sutradhar, S. C.; Ryu, T.; Jang, H.; Choi, K.; Yang, H.; Yoon, S.; Rahman, Md. M.; Kim, W. Comparative Study of Sulfonated Branched and Linear Poly(Phenylene)s Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. *Int J Hydrogen Energy* **2018**, *43* (10), 5374–5385. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.08.175>.
- (85) Kim, S.-K.; Nguyen, N. A.; Wie, J. J.; Park, H. S. Manipulating the Glass Transition Behavior of Sulfonated Polystyrene by Functionalized Nanoparticle Inclusion. *Nanoscale* **2015**, *7* (19), 8864–8872. <https://doi.org/10.1039/C5NR01151E>.

- (86) Elabd, Y. A.; Napadensky, E. Sulfonation and Characterization of Poly(Styrene-Isobutylene-Styrene) Triblock Copolymers at High Ion-Exchange Capacities. *Polymer (Guildf)* **2004**, *45* (9), 3037–3043. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.02.061>.
- (87) Baker, A.-M. M.; Mead, J. Chapter 1 - Thermoplastics. In *Modern Plastics Handbook*; Mc Graw Hill; p 1087.
- (88) Jalal, N. M.; Jabur, A. R.; Hamza, M. S.; Allami, S. Sulfonated Electrospun Polystyrene as Cation Exchange Membranes for Fuel Cells. In *Energy Reports*; Elsevier Ltd, 2020; Vol. 6, pp 287–298. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.11.012>.
- (89) Jalal, N.; Jabur, A.; Hamza, M.; Allami, S. *The Effect of Sulfonation Reaction Time on Polystyrene Electrospun Membranes as Polymer Electrolyte*; 2020; Vol. 2290. <https://doi.org/10.1063/5.0027514>.
- (90) Ngadiwiyana; Ismiyanto; Gunawan; Purbowatiningrum, R. S.; Prasetya, N. B. A.; Kusworo, T. D.; Susanto, H. Sulfonated Polystyrene and Its Characterization as a Material of Electrolyte Polymer. *J Phys Conf Ser* **2018**, *1025*, 12133. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1025/1/012133>.
- (91) Wolska, J.; Walkowiak-Kulikowska, J. On the Sulfonation of Fluorinated Aromatic Polymers: Synthesis, Characterization and Effect of Fluorinated Side Groups on Sulfonation Degree. *Eur Polym J* **2020**, *129*, 109635. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109635>.
- (92) Ying, W. bin; Jang, J. U.; Lee, M. W.; Hwang, T. S.; Lee, K. J.; Lee, B. Novel Flexible Styrenic Elastomer Cation-Exchange Material Based on Phenyl Functionalized Polystyrene-Butadiene Copolymer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2017**, *47*, 128–140. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.024>.
- (93) López, L. M. 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.
- (94) Melo, L.; Benavides, R.; Martínez, G.; Morales-Acosta, D.; Paula, M. M. S.; da Silva, L. Mechanical Properties and Morphology of Polystyrene-Co-Acrylic Acid Synthesized as Membranes for Fuel Cells. *Int J Hydrogen Energy* **2017**, *42* (34), 21880–21885. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.210>.

## REFERENCIAS

- (95) Oenning, L. W. 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.
- (96) Urbano, R. Efecto de La Radiación Gamma En Poliestireno - Co - Ácido Acrílico Sulfonado Para Uso En Celda de Combustible, 2016.
- (97) Francisco-Vieira, L.; Benavides, R.; Cuara-Díaz, E.; Morales-Acosta, D. Styrene-Co-Butyl Acrylate Copolymers with Potential Application as Membranes in PEM Fuel Cell. *Int J Hydrogen Energy* **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.181>.
- (98) Patrick, G. *Organic Chemistry*, 2nd ed.; Taylor & Francis, 2012.
- (99) Mulijani, S.; Dahlan, K.; Wulanawati, A. Sulfonated Polystyrene Copolymer: Synthesis , Characterization and Its Application of Membrane for Direct Methanol Fuel Cell ( DMFC ). *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing* **2014**, 2 (1), 36–40. <https://doi.org/10.7763/IJMMM.2014.V2.95>.
- (100) Zhai, S.; Dai, W.; Lin, J.; He, S.; Zhang, B.; Chen, L. Enhanced Proton Conductivity in Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Membranes by Incorporating Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate. *Polymers* . 2019. <https://doi.org/10.3390/polym11020203>.
- (101) Sun, H.; Yu, M.; Li, Z.; Almheiri, S. A Molecular Dynamic Simulation of Hydrated Proton Transfer in Perfluorosulfonate Ionomer Membranes (Nafion 117). *J Chem* **2015**, 2015, 169680. <https://doi.org/10.1155/2015/169680>.
- (102) Zuo, Z.; Fu, Y.; Manthiram, A. *Novel Blend Membranes Based on Acid-Base Interactions for Fuel Cells*; 2012; Vol. 4. <https://doi.org/10.3390/polym4041627>.
- (103) Feng, S.; Sasaki, K.; Nishihara, M. Effect of Sulfonation Level on Sulfonated Aromatic Poly(Ether Sulfone) Membranes as Polymer Electrolyte for High-Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Macromol Chem Phys* **2016**, 217 (24), 2692–2699. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/macp.201600397>.
- (104) Kučera, F.; Jančář, J. Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: A Review. *Polym Eng Sci* **1998**, 38 (5), 783–792. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pen.10244>.
- (105) Ogata, E.; Yanase, N.; Kitahara, T. SULFONATING AGENT AND SULFONATION PROCESS. 5,596,128, 1997.

## REFERENCIAS

- (106) Nguyen, C.; Nguyen, P.; Pham, G.; Nguyen, K.; Pham, T. Sulfonated Polystyrene Waste in Liquid Phase as On-Exchange Material to Remove Cr (III) in Aqueous Solution. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* **2019**, *266*, 12005. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/266/1/012005>.
- (107) Milla, I. M. N.; Syahri, M. A.; Wahyuni, E. T.; Roto, R.; Siswanta, D. Modification of Styrofoam Waste as a Low-Cost Adsorbent for Removal of Cadmium Ion in Aqueous Solution. *Oriental Journal Of Physical Science*. 2019, pp 127–142. <https://doi.org/10.13005/OJPS03.02.08>.
- (108) Lim, Y.; Seo, D.; Lee, S.; Jang, H.; Lee, H.; Hong, T.; Kim, D.; Ju, H.; Kim, W. Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(Ether Sulfone)s Containing DHTPE for PEMFC. *Solid State Ion* **2012**, *225*, 277–281. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.04.012>.
- (109) Makowski, H. S.; Lundberg, R. D.; Singhal, G. H. Flexible Polymeric Compositions Comprising a Normally Plastic Polymer Sulfonated to about 0.2 to about 10 Mole % Sulfonate. 3,870,841, 1975.
- (110) Cánovas, M. J.; Sobrados, I.; Sanz, J.; Acosta, J. L.; Linares, A. Proton Mobility in Hydrated Sulfonated Polystyrene: NMR and Impedance Studies. *J Memb Sci* **2006**, *280* (1), 461–469. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.02.001>.
- (111) Carretta, N.; Tricoli, V.; Picchioni, F. Ionomeric Membranes Based on Partially Sulfonated Poly(Styrene): Synthesis, Proton Conduction and Methanol Permeation. *J Memb Sci* **2000**, *166* (2), 189–197. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00258-6).
- (112) Pyun Su-II and Shin, H.-C. and L. J.-W. and G. J.-Y. Electrochemical Methods. In *Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012; pp 11–32. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-29464-8\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-29464-8_2).
- (113) Gomadam, P. M.; Weidner, J. W. Analysis of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Int J Energy Res* **2005**, *29* (12), 1133–1151. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/er.1144>.
- (114) Fukuhara, L.; Kado, N.; Kosugi, K.; Suksawad, P.; Yamamoto, Y.; Ishii, H.; Kawahara, S. Preparation of Polymer Electrolyte Membrane with Nanomatrix Channel through Sulfonation of Natural Rubber Grafted with Polystyrene. *Solid State*

- Ion* **2014**, 268, 191–197. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.09.040>.
- (115) Nasef, M. M. Fuel Cell Membranes by Radiation-Induced Graft Copolymerization: Current Status, Challenges, and Future Directions. In *Polymer Membranes for Fuel Cells*; Zaidi, J., Matsuura, T., Eds.; Springer, Boston, MA, 2009; p 550. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-0-387-73532-0>.
- (116) Pathania, A.; Arya, R. K.; Ahuja, S. Crosslinked Polymeric Coatings: Preparation, Characterization, and Diffusion Studies. *Prog Org Coat* **2017**, 105, 149–162. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2016.12.023>.
- (117) Zhou, M.; Chen, X.; Pan, J.; Yang, S.; Han, B.; Xue, L.; Shen, J.; Gao, C.; der Bruggen, B. van. A Novel UV-Crosslinked Sulphonated Polysulfone Cation Exchange Membrane with Improved Dimensional Stability for Electrodialysis. *Desalination* **2017**, 415, 29–39. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2017.03.037>.
- (118) Sang, P. D.; Hyun, L. C.; Hoon, P. C.; Young, L. S.; Moo, L. Y. Synthesis of Crosslinked Sulfonated Poly(Phenylene Sulfide Sulfone Nitrile) for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *Macromol Rapid Commun* **2008**, 30 (1), 64–68. <https://doi.org/doi:10.1002/marc.200800496>.
- (119) Kim, J.; Kim, D. Pendant-Sulfonated Poly(Arylene Ether Ketone) (PAEK) Membranes Cross-Linked with a Proton Conducting Reagent for Fuel Cells. *J Memb Sci* **2012**, 405–406, 176–184. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2012.03.007>.
- (120) Kim, D. S.; Guiver, M. D.; Nam, S. Y.; Yun, T. il; Seo, M. Y.; Kim, S. J.; Hwang, H. S.; Rhim, J. W. Preparation of Ion Exchange Membranes for Fuel Cell Based on Crosslinked Poly(Vinyl Alcohol) with Poly(Styrene Sulfonic Acid-Co-Maleic Acid). *J Memb Sci* **2006**, 281 (1–2), 156–162. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2006.03.025>.
- (121) Güler, E.; Sadeghi, S.; Alkan Gürsel, S. Characterization and Fuel Cell Performance of Divinylbenzene Crosslinked Phosphoric Acid Doped Membranes Based on 4-Vinylpyridine Grafting onto Poly(Ethylene-Co-Tetrafluoroethylene) Films. *Int J Hydrogen Energy* **2018**, 43 (16), 8088–8099. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.03.087>.
- (122) Cota, S. S.; Vasconcelos, V.; Jr, M. S.; Carvalho, L. L.; Rezende, D. B.; Côrrea, R. F. Changes in Mechanical Properties Due to Gamma Irradiation of High-Density

- Polyethylene (HDPE). **2007**, *24* (02), 259–265.
- (123) Reichmanis, E.; Frank, C. W.; O'Donnell, J. H.; Hill, D. J. T. Radiation Effects on Polymeric Materials. In *Irradiation of Polymeric Materials*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1993; Vol. 527, p 1. <https://doi.org/doi:10.1021/bk-1993-0527.ch001>.
- (124) DAVISSON, C. M. Interaction of  $\gamma$ -Radiation with Matter. In *Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy*; Elsevier, 1968; pp 37–78. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7204-0083-0.50007-9>.
- (125) Iqbal, S.; Rafique, M. S.; Iqbal, N.; Bashir, S.; Arif, S.; Ahmad, R. Impact of Radiation Induced Crosslinking on Structural, Morphological, Mechanical and Optical Properties of Polymethylmethacrylate Thin Films. *Prog Org Coat* **2017**, *111*, 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.05.020>.
- (126) Remya Devi, P. S.; Joshi, S.; Verma, R.; Lali, A. M.; Gantayet, L. M. Effect of Gamma Radiation on Organic Ion Exchangers. *Radiation Physics and Chemistry* **2010**, *79* (1), 41–45. <https://doi.org/10.1016/J.RADPHYSICHEM.2009.08.002>.
- (127) da Silva, F. F.; da S. Aquino, K. A.; Araújo, E. S. Effects of Gamma Irradiation on Poly(Vinyl Chloride)/Polystyrene Blends: Investigation of Radiolytic Stabilization and Miscibility of the Mixture. *Polym Degrad Stab* **2008**, *93* (12), 2199–2203. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2008.07.024>.
- (128) Yu, H.; Peng, J.; Zhai, M.; Li, J.; Wei, G.; Qiao, J. Radiation-Induced Copolymerization of Styrene/n-Butyl Acrylate in the Presence of Ultra-Fine Powdered Styrene–Butadiene Rubber. *Radiation Physics and Chemistry* **2007**, *76* (11–12), 1736–1740. <https://doi.org/10.1016/J.RADPHYSICHEM.2007.02.087>.
- (129) Bandzierz, K. S.; Reuvekamp, L. A. E. M.; Przybytniak, G.; Dierkes, W. K.; Blume, A.; Bieliński, D. M. Effect of Electron Beam Irradiation on Structure and Properties of Styrene-Butadiene Rubber. *Radiation Physics and Chemistry* **2018**, *149*, 14–25. <https://doi.org/10.1016/J.RADPHYSICHEM.2017.12.011>.
- (130) Jeong, J.-O.; Park, J.-S.; Kim, Y.-A.; Yang, S.-J.; Jeong, S.-I.; Lee, J.-Y.; Lim, Y.-M. Gamma Ray-Induced Polymerization and Cross-Linking for Optimization of PPy/PVP Hydrogel as Biomaterial. *Polymers (Basel)* **2020**, *12*, 111. <https://doi.org/10.3390/polym12010111>.

- (131) Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, D. J. K. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed.; Jonh Wiley & Sons, Inc: New York, 2005. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(76\)87024-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(76)87024-X).
- (132) McManus, N. T.; Penlidis, A.; Dube, M. A. Copolymerization of Alpha-Methyl Styrene with Butyl Acrylate in Bulk. *Polymer (Guildf)* **2002**, *43* (5), 1607–1614. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00738-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00738-8).
- (133) Hu, Y.-H.; Chen, C.-Y.; Wang, C.-C. Thermal Degradation Kinetics of Poly(n-Butyl Acrylate) Initiated by Lactams and Thiols. *Polym Degrad Stab* **2004**, *84* (3), 505–514. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.009>.
- (134) Ahmadian-Alam, L.; Haddadi-Asl, V.; Roghani-Mamaqani, H.; Hatami, L.; Salami-Kalajahi, M. Use of Clay-Anchored Reactive Modifier for the Synthesis of Poly (Styrene-Co-Butyl Acrylate)/Clay Nanocomposite via in Situ AGET ATRP. *Journal of Polymer Research* **2011**, *19*. <https://doi.org/10.1007/s10965-011-9773-5>.
- (135) Melo, L.; Benavides, R.; Martínez, G.; da Silva, L.; Paula, M. M. S. Degradation Reactions during Sulphonation of Poly(Styrene-Co-Acrylic Acid) Used as Membranes. *Polym Degrad Stab* **2014**, *109*, 343–352. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2014.06.002>.
- (136) Li, Q.; Wang, Y.; Fan, M.; Zhang, J.; Cheng, J. Thermal Degradation Kinetics of Poly(Acrylate/ $\alpha$ -Methyl Styrene) Copolymers. *Polym Degrad Stab* **2016**, *128*, 158–164. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2015.10.003>.
- (137) Leskovac, M.; Kovačević, V.; Flě, D.; Hace, D. Thermal Stability of Poly(Methyl Methacrylate-Co-Butyl Acrylate) and Poly(Styrene-Co-Butyl Acrylate) Polymers. *Polym Eng Sci* **1999**, *39* (3), 600–608. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pen.11449>.
- (138) Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P. Thermal Analysis of Plastics. In *Thermal Analysis of Plastics*; Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2004; pp I–XXIX. <https://doi.org/doi:10.3139/9783446434141.fm>.
- (139) Duquesne, S.; Lefebvre, J.; Delobel, R.; Camino, G.; LeBras, M.; Seeley, G. Vinyl Acetate/Butyl Acrylate Copolymers—Part 1: Mechanism of Degradation. *Polym Degrad Stab* **2004**, *83* (1), 19–28. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00176-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00176-9).

## REFERENCIAS

- (140) Erbil, H. Y. Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers. *J Am Chem Soc* **2000**, *122* (51), 12913. <https://doi.org/10.1021/ja0047774>.
- (141) Agudelo, N. A.; Palacio, J.; López, B. L. Sulfonation of Poly(Arylene Ethers) and ABA Triblock Copolymers With a Mild Sulfonation Agent. *Macromol Symp* **2016**, *365* (1), 67–80. <https://doi.org/doi:10.1002/masy.201650018>.
- (142) Rubinger, C. P. L. P. L.; Martins, C. R. R.; de Paoli, M.-A. A.; Rubinger, R. M. M. Sulfonated Polystyrene Polymer Humidity Sensor: Synthesis and Characterization. **2007**, *123* (1), 42–49.
- (143) Smitha, B.; Sridhar, S.; Khan, A. A. Synthesis and Characterization of Proton Conducting Polymer Membranes for Fuel Cells. *J Memb Sci* **2003**, *225* (1), 63–76. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(03\)00343-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00343-0).
- (144) di Vona, M. L.; Sgreccia, E.; Tamilvanan, M.; Khadhraoui, M.; Chassigneux, C.; Knauth, P. High Ionic Exchange Capacity Polyphenylsulfone (SPPSU) and Polyethersulfone (SPES) Cross-Linked by Annealing Treatment: Thermal Stability, Hydration Level and Mechanical Properties. *J Memb Sci* **2010**, *354* (1–2), 134–141. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2010.02.058>.
- (145) Sułkowski, W.; Nowak, K.; Sułkowska, A.; Wolińska, A.; Bajdur, W.; Pentak, D.; Miś, B. Study of the Sulfonation of Expanded Polystyrene Waste and of Properties of the Products Obtained. *Pure and Applied Chemistry - PURE APPL CHEM* **2009**, *81*, 2417–2424. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-11-20>.
- (146) Gao, Y.; Robertson, G. P.; Guiver, M. D.; Jian, X.; Mikhailenko, S. D.; Wang, K.; Kaliaguine, S. Sulfonation of Poly(Phthalazinones) with Fuming Sulfuric Acid Mixtures for Proton Exchange Membrane Materials. *J Memb Sci* **2003**, *227* (1–2), 39–50. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.08.020>.
- (147) Vieira, L. F. Síntesis y Caracterización de Copolímeros de Estireno-Acrilato de Butilo y Estireno-Acrilonitrilo Como Membranas Para Uso de Celdas de Combustible, Centro de Investigación en Química Aplicada - CIQA, 2017.
- (148) Janata, M.; Kúdela, V.; Gromadzki, D.; Stepanek, P.; Nallet, F.; Diat, O.; Vlček, P.; Toman, L. Synthesis of Highly Sulfonated Polystyrene-Based Block Copolymers Soluble in Tetrahydrofuran. *e-Polymers* **2006**, *6*.



- <https://doi.org/10.1515/epoly.2006.6.1.702>.
- (149) Akovali, G.; Özkan, A. Notes on Modification of Polystyrene by Sulphonation: Some Properties of Poly(Styrenesulphonic Acid). *Polymer (Guildf)* **1986**, *27* (8), 1277–1280. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0032-3861\(86\)90019-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0032-3861(86)90019-4).
- (150) Suchocka-Galas, K. Some Properties of Styrene-Based Ionomers. I. *J Appl Polym Sci* **2003**, *89*, 55–62.
- (151) Pirali-Hamedani, M.; Mehdipour-Ataei, S. Effect of Sulfonation Degree on Molecular Weight, Thermal Stability, and Proton Conductivity of Poly(Arylene Ether Sulfone)s Membrane. *Des Monomers Polym* **2017**, *20*, 54–65. <https://doi.org/10.1080/15685551.2016.1231035>.
- (152) Benavides, R.; Urbano, R.; Morales-Acosta, D.; Martínez-Pardo, M. E.; Carrasco, H. Gamma Irradiation of Polystyrene-Co-Acrylic Acid Copolymers to Use Them as Membranes in Fuel Cells. *Int J Hydrogen Energy* **2017**, *42* (51), 30417–30422. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.10.044>.
- (153) Müller, F.; Ferreira, C. A.; Franco, L.; Puiggali, J.; Alemán, C.; Armelin, E. New Sulfonated Polystyrene and Styrene–Ethylene/Butylene–Styrene Block Copolymers for Applications in Electrodialysis. *J Phys Chem B* **2012**, *116* (38), 11767–11779. <https://doi.org/10.1021/jp3068415>.
- (154) Martos, A. M.; Sanchez, J.-Y.; Várez, A.; Levenfeld, B. Electrochemical and Structural Characterization of Sulfonated Polysulfone. *Polym Test* **2015**, *45*, 185–193. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.06.004>.
- (155) Sangeetha, D. Conductivity and Solvent Uptake of Proton Exchange Membrane Based on Polystyrene(Ethylene–Butylene)Polystyrene Triblock Polymer. *Eur Polym J* **2005**, *41* (11), 2644–2652. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.03.018>.
- (156) Unnikrishnan, L.; Mohanty, S.; Nayak, S. K. Proton Exchange Membranes from Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) Reinforced with Silica Nanoparticles. *High Perform Polym* **2013**, *25* (7), 854–867. <https://doi.org/10.1177/0954008313487392>.
- (157) Martins, C. R.; Ruggeri, G.; de Paoli, M.-A. A.; Cristiane R, M.; Giacomo, R.; de Paoli, M.-A. A. *Synthesis in Pilot Plant Scale and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene*; scielo, 2003; Vol. 14. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000500015>.

## REFERENCIAS

- (158) ASTM. TD790-03-Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulation Materials, 2015.
- (159) Wang, Q.; Lu, Y.; Li, N. Preparation, Characterization and Performance of Sulfonated Poly(Styrene-Ethylene/Butylene-Styrene) Block Copolymer Membranes for Water Desalination by Pervaporation. *Desalination* **2016**, *390*, 33–46. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.04.005>.
- (160) Wong, C. Y.; Wong, W. Y.; Ramya, K.; Khalid, M.; Loh, K. S.; Daud, W. R. W.; Lim, K. L.; Walvekar, R.; Kadhum, A. A. H. Additives in Proton Exchange Membranes for Low- and High-Temperature Fuel Cell Applications: A Review. *Int J Hydrogen Energy* **2019**, *44* (12), 6116–6135. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.01.084>.
- (161) Brown, J. R.; O'Donnell, J. H. Effects of Gamma Radiation on Two Aromatic Polysulfones. *J Appl Polym Sci* **1975**, *19* (2), 405–417. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.1975.070190208>.
- (162) Witt, E. The Effect of Polymer Composition on Radiation-Induced Crosslinking. *Journal of Polymer Science* **1959**, *41* (138), 507–518. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pol.1959.1204113844>.
- (163) Azam, M.; Dawkins, J. v. Synthesis and Characterization of Poly ( Ethylene-Vinyl Alcohol ) - g -Poly ( Butyl Acrylate ) Copolymers. **2008**, No. 107, 1–13.
- (164) Anbalagan, A. kumar; Gupta, S.; Chaudhary, M.; Kumar, R. R.; Chueh, Y.-L.; Tai, N.-H.; Lee, C.-H. Consequences of Gamma-Ray Irradiation on Structural and Electronic Properties of PEDOT:PSS Polymer in Air and Vacuum Environments. *RSC Adv.* **2021**, *11* (34), 20752–20759. <https://doi.org/10.1039/D1RA03463D>.
- (165) Kudoh, H.; Sasuga, T.; Seguchi, T. High-Energy Ion Irradiation Effects on Polymer Materials. **1996**, 2–10. <https://doi.org/10.1021/bk-1996-0620.ch001>.
- (166) Liu, H.; Fang, Z.; Peng, M.; Shen, L.; Wang, Y. The Effects of Irradiation Cross-Linking on the Thermal Degradation and Flame-Retardant Properties of the HDPE/EVA/Magnesium Hydroxide Composites. *Radiation Physics and Chemistry - RADIAT PHYS CHEM* **2009**, *78*, 922–926. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.06.013>.
- (167) Ghobashy, M. M.; Khozemey, E. Sulfonated Gamma-Irradiated Blend Poly(Styrene/Ethylene-Vinyl Acetate) Membrane and Their Electrical Properties.

- Advances in Polymer Technology* **2018**, 37 (5), 1249–1255.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adv.21781>.
- (168) Nikolic, V. M.; Krkljes, A.; Popovic, Z. K.; Lausevic, Z. v; Miljanic, S. S. On the Use of Gamma Irradiation Crosslinked PVA Membranes in Hydrogen Fuel Cells. *Electrochem commun* **2007**, 9 (11), 2661–2665.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.08.022>.
- (169) Albano, C.; Reyes, J.; Ichazo, M.; González, J.; Hernández, M.; Rodríguez, M. Mechanical, Thermal and Morphological Behaviour of the Polystyrene/Polypropylene (80/20) Blend, Irradiated with  $\gamma$ -Rays at Low Doses (0-70 KGy). *Polym Degrad Stab* **2003**, 80 (2), 251–261. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00405-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00405-6).
- (170) He, R.; Kyu, T. Effect of Plasticization on Ionic Conductivity Enhancement in Relation to Glass Transition Temperature of Crosslinked Polymer Electrolyte Membranes. *Macromolecules* **2016**, 49. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00918>.
- (171) Taylor, A. G.; Harmon, J. P. The Effect of Dibutyl Phthalate (DBP) Plasticizer on the Stability of Optical Properties of Polystyrene (PS) after Exposure to Gamma Radiation. *Polym Degrad Stab* **1993**, 41 (1), 9–15. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90054-M](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90054-M).
- (172) Benavides, R.; Urbano, R.; Morales-Acosta, D.; Martinez Pardo, M.; Carrasco, H.; Marques da Silva Paula, M.; da Silva, L. Effect of Gamma Radiation on Crosslinking, Water Uptake and Ion Exchange on Polystyrene-Co-Acrylic Acid Copolymers Useful for Fuel Cells. *Int J Hydrogen Energy* **2018**, 44. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.131>.
- (173) Kim, D. S.; Park, H. B.; Rhim, J. W.; Lee, Y. M. Preparation and Characterization of Crosslinked PVA/SiO<sub>2</sub> Hybrid Membranes Containing Sulfonic Acid Groups for Direct Methanol Fuel Cell Applications. *J Memb Sci* **2004**, 240 (1–2), 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.04.010>.
- (174) Jetsrisuparb, K.; Balog, S.; Bas, C.; Perrin, L.; Wokaun, A.; Gubler, L. Proton Conducting Membranes Prepared by Radiation Grafting of Styrene and Various Comonomers. *Eur Polym J* **2014**, 53, 75–89. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2014.01.021>.

- (175) Yao, L.; Long, Z.; Chen, Z.; Cheng, Q.; Liao, Y.; Tian, M. Property Characterization and Mechanism Analysis of Polyoxometalates-Functionalized PVDF Membranes by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Membranes (Basel)* **2020**, *10* (9). <https://doi.org/10.3390/membranes10090214>.
- (176) Luo, Q.; Huang, Q.; Chen, Z.; Yao, L.; Fu, Q.; Fu, P.; Lin, Z. Temperature Dependence of the Pore Structure in Polyvinylidene Fluoride (PVDF)/Graphene Composite Membrane Probed by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Polymers (Basel)* **2018**, *10*, 1123. <https://doi.org/10.3390/polym10101123>.
- (177) Han, T.; Dzakpasu, C.; Kim, D.; Kim, S.; Jeong, Y.-C.; Ryou, M.-H.; Lee, Y. M. Thin and Porous Polymer Membrane-Based Electrochromic Devices. *J Mater Chem C Mater* **2018**, *7*. <https://doi.org/10.1039/C8TC05157G>.
- (178) Zhang, L.; Jia, H.; Wang, J.; Wen, H.; Li, J. Characterization of Fouling and Concentration Polarization in Ion Exchange Membrane by In-Situ Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J Memb Sci* **2020**, *594*, 117443. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117443>.
- (179) Soboleva, T.; Xie, Z.; Shi, Z.; Tsang, E.; Navessin, T.; Holdcroft, S. Investigation of the Through-Plane Impedance Technique for Evaluation of Anisotropy of Proton Conducting Polymer Membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, *622* (2), 145–152. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.05.017>.
- (180) Kumar, V.; Rudra, R.; Nandy, A.; Hait, S.; Kundu, P. P. Analysis of Partially Sulfonated Low Density Polyethylene (LDPE) Membranes as Separators in Microbial Fuel Cells. *RSC Adv.* **2017**, *7* (35), 21890–21900. <https://doi.org/10.1039/C7RA02317K>.
- (181) Raghu, S.; Archana, K.; Sharanappa, C.; Ganesh, S.; Devendrappa, H. Electron Beam and Gamma Ray Irradiated Polymer Electrolyte Films: Dielectric Properties. *J Radiat Res Appl Sci* **2016**, *9* (2), 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.10.007>.
- (182) Oliveira, L. M.; Araujo, P. L. B.; Araujo, E. S. The Effect of Gamma Radiation on Mechanical Properties of Biodegradable Polymers Poly(3-Hydroxybutyrate) and Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate). *Materials Research* **2012**, *16* (1), 195–203. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000173>.
- (183) Iwai, Y.; Hiroki, A.; Tamada, M. Radiation-Induced Crosslinking of Nafion®

## REFERENCIAS

- N117CS Membranes. *J Memb Sci* **2011**, 369 (1–2), 397–403.  
<https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2010.12.027>.
- (184) Luo, X.; Liao, Y.; Xie, H.; Zhu, Y.; Huang, Q.; Li, W. Enhancement of Cyclic Stability for High Voltage Lithium Ion Battery at Elevated Temperature by Using Polyethylene-Supported Poly(Methyl Methacrylate – Butyl Acrylate – Acrylonitrile – Styrene) Based Novel Gel Electrolyte. *Electrochim Acta* **2016**, 220, 47–56.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.147>.
- (185) Aouat, T.; Kaci, M.; Lopez-Cuesta, J.-M.; Devaux, E.; Mahlous, M. The Effect of Gamma-Irradiation on Morphology and Properties of Melt-Spun Poly (Lactic Acid)/Cellulose Fibers. *Polym Degrad Stab* **2019**, 160, 14–23.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.11.014>.
- (186) Milicevic, D.; Trifunovic, S.; Galovic, S.; Suljovrujic, E. Thermal and Crystallization Behaviour of Gamma Irradiated PLLA. *Radiation Physics and Chemistry - RADIAT PHYS CHEM* **2007**, 76, 1376–1380.  
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2007.02.035>.