



GOBIERNO DE
MÉXICO



CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 30 de noviembre de 2022

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **DAYANARY GONZÁLEZ VELÁZQUEZ** titulado Desarrollo y caracterización de membranas poliméricas sulfonadas basadas en copolímeros de estireno-co-viniltetrazol N-alquilado para su aplicación en celdas de combustible el cual fue presentado el día 25 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

Dra. Diana Morales Acosta
Presidente

Dr. Salvador Fernández Tavizón
Secretario

Dr. Marco Antonio de Jesus Tellez
Vocal

ASESORES

Dr. Roberto Benavides Cantú

Dr. Luciano Da Silva

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: DAYANARY GONZÁLEZ VELÁZQUEZ FIRMA

TITULO: Desarrollo y caracterización de membranas poliméricas sulfonadas basadas en copolímeros de estireno-co-viniltetrazol N-alquilado para su aplicación en celdas de combustible

ASESORES: Dr. Roberto Benavides Cantú

FIRMA

Dr. Luciano Da Silva

FIRMA

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

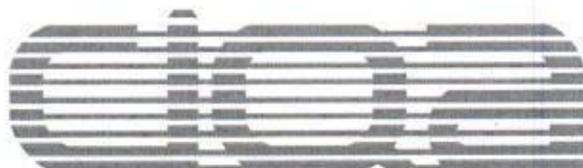
Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 25 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 Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Desarrollo y caracterización de membranas poliméricas sulfonadas
basadas en copolímeros de estireno-co-viniltetrazol N-alkilado
para su aplicación en celdas de combustible**

Presentada por:

DAYANARY GONZÁLEZ VELÁZQUEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dr. Roberto Benavides Cantú
Dr. Luciano Da Silva

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

TESIS

**Desarrollo y caracterización de membranas poliméricas sulfonadas
basadas en copolímeros de estireno-co-viniltetrazol N-alkilado
para su aplicación en celdas de combustible**

Presentada por:

DAYANARY GONZÁLEZ VELÁZQUEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

**Dr. Roberto Benavides Cantú
Dr. Luciano Da Silva**

SINODALES



Dra. Diana Morales Acosta
Presidente



Dr. Salvador Fernández Tavizón
Secretario



Dr. Marco Antonio de Jesus Tellez
Vocal

DECLARACIÓN

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

Saltillo, Coahuila a 25 de noviembre de 2022



DAYANARY GONZÁLEZ VELÁZQUEZ

Nombre y Firma

DEDICATORIA

Primeramente, a Dios, por permitirme llegar a esta etapa de mi vida, por darme fuerza y perseverancia a lo largo del camino. Dedico esta tesis a mis padres, **Narciso González Castillejos** y **Celina Velázquez López** mi más profundo agradecimiento, por su confianza, apoyo, educación, paciencia, comprensión, amistad, cariño y amor incondicional, por ser mi más grande ejemplo a seguir, sin ustedes no sería nada de lo que soy ahora. También dedico esto a mis hermanitos, **Iván Gutiérrez Velázquez** y **Alicia Isabel Gutiérrez Velázquez**, que a lo largo de los años los he visto crecer y convertirse en personas maravillosas, ustedes son la razón de querer seguir adelante y ser mejor cada día.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por darme el apoyo económico y la oportunidad para continuar con mi formación académica y concluir una etapa más en mi vida.

A mis asesores, Dr. Roberto Benavides Cantú y Dr. Luciano Da Silva, por llevar a cabo la dirección de este trabajo, por todo el apoyo y confianza depositada en mí, por su paciencia y sobre todo por los todos los conocimientos, consejos y enseñanzas transmitidas a lo largo de este proyecto. Es un orgullo conocerlos y haberlos tenido como mis asesores.

A mis sinodales, Dra. Diana Morales Acosta, Dr. Salvador Fernández Tavizón, Dr. Marco Antonio de Jesús Téllez y Dra. Leticia Melo López, por el tiempo dedicado a la evaluación y por los consejos y recomendaciones dadas para el enriquecimiento de este trabajo.

Al técnico, Dr. Jesús Lara Sánchez por su apoyo en el laboratorio de Planta Piloto I y por facilitarme el material necesario para la realización de los experimentos realizados.

A mi compañera de laboratorio, Luana Francisco Vieira, por su ayuda y enseñanzas dentro del laboratorio, así como sus sugerencias y consejos.

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

Al L.I.Q. Jesús Alfonso Mercado Silva por el apoyo con la realización de los análisis de DSC.

A la M.C. María Teresa Rodríguez por el apoyo en la realización de los análisis GPC.

A todos los doctores que a lo largo de un año de clases dieron lo mejor de sí para compartir sus conocimientos conmigo y mis compañeros.

A mis compañeros que sin duda alguna ahora puedo llamar amigos; Gabriel, Carlos, Liliana, Paty, Gerardo, Ángel, Alondra y Felipe, gracias por todo su apoyo y por todos los momentos compartidos, los quiero mucho y los llevaré siempre conmigo.

A mi hermano mayor, Roylán, por ser una de las piezas importantes en mi vida y un gran ejemplo de perseverancia y enseñarme que a pesar de todo siempre se puede salir adelante.

A mis mejores amigos, Pamela, Giovanna y Adán, por su valiosa amistad a lo largo de los años y por siempre estar ahí incondicionalmente en las buenas y en las malas a pesar de la distancia, sé que siempre puedo contar con ustedes no importa cuán lejos esté.

Por último, pero no menos importante, a mi novio, Erik, que a lo largo de este camino me ha acompañado en mis días buenos y malos, por su apoyo y sus consejos, gracias por tenderme la mano y ayudarme a ponerme de nuevo en pie en esos días en los que siento que no puedo continuar, siempre te estaré muy agradecida.

RESUMEN

Se sintetizaron copolímeros de estireno-co-acrilonitrilo (St/AN) en dos composiciones (80:20 y 90:10) mediante polimerización en masa vía radicales libres utilizando BPO como agente iniciador, para después realizar el cambio del grupo nitrilo a tetrazol (St/VTz) mediante una reacción de cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen. Posteriormente se llevó a cabo la alquilación de los copolímeros St/VTz utilizando 1-bromobutano, 1-bromohexano y 1-bromooctano como agentes alquilantes, para injertar cadenas alifáticas laterales de 4, 6 y 8 átomos de carbono (St/VTz-nC). Por último, se llevó a cabo la sulfonación de los diferentes sistemas poliméricos (St/AN-S, St/VTz-S y St/VTz-nC:S) utilizando ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) y una concentración de agente sulfonante de 100% mol con respecto a los anillos aromáticos teóricamente presentes, durante 4 h. La formación de los copolímeros fue corroborada mediante FT-IR y ¹H y ¹³C RMN, además fueron caracterizados térmicamente mediante TGA y DSC y se determinó su masa molecular por GPC. Se prepararon membranas a partir de los copolímeros sulfonados utilizando el método de casting y posteriormente fueron evaluadas mediante absorción de agua (WU), Capacidad de Intercambio Iónico (IEC), Grado de Sulfonación (DS), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), y mecánicamente por Análisis Termomecánico (TMA). Los copolímeros con y sin sulfonación exhibieron las bandas vibratorias y las señales correspondientes a los grupos funcionales asociados a los comonómeros involucrados, así como el grupo sulfónico. La masa molecular de los copolímeros fue superior a 100,000 g/mol para todos los sistemas evaluados y térmicamente estables por encima de 200 °C, indicando que la alquilación no tiene un efecto significativo sobre la estabilidad térmica, mientras la sulfonación sí la reduce. Sin embargo, los copolímeros continuaron siendo térmicamente estables por encima de los 150 °C. Se obtuvieron valores de T_g de ~110 °C para la serie St/AN, pero mayores para el sistema St/VTz, específicamente en el copolímero St/VTz-82, valores que disminuyen con el proceso de alquilación y que posteriormente incrementan nuevamente con la sulfonación, con valores por encima de los 100 °C, a excepción de los copolímeros St/VTz-82:6C:S y St/VTz-82:8C:S. Las propiedades mecánicas mostraron que la modificación del grupo nitrilo a tetrazol conlleva a un incremento en los valores de E*, mientras que la alquilación de los materiales disminuye

los valores conforme la cadena alifática crece. Por otro lado, los copolímeros sulfonados con la composición 80:20 presentaron un incremento de E^* , mientras que los 90:10 tuvieron un efecto contrario. Las membranas preparadas a partir de los copolímeros sulfonados presentaron valores de WU de hasta 14 % y un IEC de hasta 3.58 mmol g⁻¹. El grado de sulfonación (DS) de los copolímeros calculado por IEC llegó hasta 38% y por TGA solo a 26%. Los sistemas evaluados mediante EIS presentaron resistencias menores a 10 Ω por lo que los valores de conductividad protónica (σ) fueron hasta 6.86x10⁻³ y 8.02x10⁻³ Scm⁻¹. Con los resultados obtenidos se concluyó que los copolímeros sulfonados basados en estireno-co-acrilonitrilo, estireno-co-viniltetrazol y estireno-co-viniltetrazol N-alquilado son materiales prometedores para su aplicación en celdas de combustible, con valores de conductividad protónica cercanos al Nafion, pero con valores superiores de IEC, destacando la membrana basada en el copolímero St/VTz-91:8C:S debido a los resultados obtenidos en cuanto a propiedades térmicas, mecánicas y de conductividad protónica.

ÍNDICE

I.	ÍNDICE DE FIGURAS	ix
II.	ÍNDICE DE TABLAS	xii
III.	ACRÓNIMOS	xiii
1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	ANTECEDENTES	3
2.1	CELDA DE COMBUSTIBLE	3
2.2	TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE	4
2.3	CELDA DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEMFC)	5
2.3.1	Componentes de una PEMFC	6
2.4	MEMBRANAS	9
2.4.1	Clasificación de membranas	9
2.5	MEMBRANAS POLIMÉRICAS	11
2.5.1	Técnicas de preparación	12
2.5.1.1	Sinterizado	12
2.5.1.2	Estiramiento	13
2.5.1.3	Grabado de pistas o “track-etching”	13
2.5.1.4	Polimerización interfacial	13
2.5.1.5	Método sol-gel	14
2.5.1.6	Inversión de fase	14
2.5.1.7	Vaciado (Casting)	14
2.5.2	Caracterización de membranas	15
2.5.3	Aplicaciones	16
2.6	MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	18
2.7	MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA PEMFC	19
2.8	MATERIALES ESTIRÉNICOS PARA PEMFC	21
2.9	EVALUACIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	24
2.9.1	Capacidad de Intercambio Iónico (IEC)	25
2.9.2	Conductividad protónica (PC)	25

2.9.3	Absorción de agua (WU).....	27
2.10	TETRAZOL.....	28
2.10.1	Características, propiedades y estabilidad.....	29
2.10.2	Síntesis de tetrazol.....	30
2.10.3	Polímero y copolímeros de tetrazol.....	32
2.11	SÍNTESIS DE POLÍMEROS.....	34
2.12	POLÍMEROS SULFONADOS.....	35
2.12.1	Mecanismo de reacción.....	36
3.	OBJETIVOS.....	38
3.1	OBJETIVO GENERAL.....	38
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	38
4.	HIPÓTESIS.....	39
5.	JUSTIFICACIÓN.....	40
6.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	41
6.1	MATERIALES.....	41
6.2	METODOLOGÍA.....	41
6.2.1	Síntesis del copolímero poli(estireno-co-acrilonitrilo) (St/AN).....	42
6.2.2	Síntesis del copolímero poli(estireno-co-viniltetrazol) (St/VTz).....	43
6.2.3	Síntesis del copolímero St/VTz N- alquilado (St/VTz:nC).....	44
6.2.4	Sulfonación de los copolímeros St/AN, St/VTz y St/VTz:nC.....	44
6.2.5	Preparación de membranas de los copolímeros.....	45
6.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS.....	46
6.3.1	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	46
6.3.2	Resonancia Magnética Nuclear – ¹ H RMN y ¹³ C RMN.....	46
6.3.3	Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).....	46
6.3.1	Análisis Termomecánico (TMA).....	46
6.3.2	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	47
6.3.3	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	47
6.4	EVALUACIÓN DE LAS MEMBRANAS.....	47
6.4.1	Determinación de la retención de agua (WU).....	47
6.4.2	Determinación de la capacidad de intercambio iónico (IEC).....	48

6.4.3	Determinación del grado de sulfonación (DS)	48
6.4.4	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).....	49
7.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	50
7.1	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS COPOLÍMEROS.....	50
7.1.1	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier - FTIR	50
7.1.2	Resonancia Magnética Nuclear – ¹ H RMN y ¹³ C RMN.....	53
7.1.3	Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	58
7.1.4	Análisis Termogravimétrico (TGA)	61
7.1.5	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	64
7.1.6	Solubilidad de los copolímeros sin sulfonar.....	67
7.2	EFFECTO DE LA SULFONACIÓN EN LOS COPOLÍMEROS St/AN, St/VTz y St/VTz:nC	68
7.2.1	Efecto de la sulfonación en la estructura química mediante FTIR.....	68
7.2.2	Efecto de la sulfonación en la estructura química mediante ¹ H RMN y ¹³ C RMN	72
7.2.3	Efecto de la sulfonación en la estabilidad térmica mediante TGA.....	75
7.2.4	Efecto de la sulfonación en la temperatura de transición vítrea (T _g) mediante DSC	79
7.2.5	Efecto de la alquilación y sulfonación en las propiedades mecánicas mediante Análisis Termomecánico (TMA)	81
7.2.6	Efecto de la sulfonación en la solubilidad de los copolímeros.....	84
7.3	EVALUACIÓN DE LAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS	85
7.3.1	Capacidad de retención de agua (WU)	86
7.3.2	Capacidad de Intercambio Iónico (IEC).....	87
7.3.3	Grado de sulfonación (DS).....	89
7.3.4	Conductividad Protónica (CP).....	91
8.	CONCLUSIONES	95
9.	REFERENCIAS	97

I. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de la estructura de una celda tipo PEM [15].....	7
Figura 2. Fundamentos básicos de los procesos de membranas [26]	9
Figura 3. Clasificación de membranas según su naturaleza y estructura	10
Figura 4. Esquema del método <i>Casting</i> [23].....	15
Figura 5. Estructura química del Nafion ®.	19
Figura 6. Estructura química de algunos polímeros utilizados en membranas de intercambio iónico.	20
Figura 7. Estructura química del poliestireno sulfonado.	21
Figura 8. Estructura de los copolímeros de estireno-co-ácido acrílico y estireno-co-acrilato de butilo.	24
Figura 9. Mecanismo Grotthuss o salto de protones [23].....	26
Figura 10. Mecanismo vehicular o de difusión [23].....	26
Figura 11. Clasificación de tetrazoles en base a su patrón de sustitución [65].	29
Figura 12. Tautómeros 1H y 2H de tetrazol [66]	29
Figura 13. Mecanismo de cicloadición 1,3-dipolar [69].	30
Figura 14. Esquema de la síntesis de 5-fenil-tetrazol a partir de bencimido-hidrazida [66].	31
Figura 15. Esquema de la síntesis de tetrazoles 5-sustituido a partir de un mecanismo de cicloadición 1,3-dipolar de nitrilos sustituidos y ácido hidrazoico [70].....	31
Figura 16. Representación del método de Finnegan para la preparación de 5-ST.	32
Figura 17. Etapas del mecanismo de polimerización por radicales libres [78].	34
Figura 18. Mecanismo de reacción del proceso de sulfonación aromática	37
Figura 19. Diagrama de la metodología utilizada para la obtención de las membranas.	41
Figura 20. Esquema de reacción para la obtención de los copolímeros St/AN.....	42
Figura 21. Esquema de reacción para la obtención de los copolímeros St/VTz.....	43
Figura 22. Esquema de reacción para la obtención de los copolímeros alquilados St/VTz-nC	44
Figura 23. Esquema de reacción para la obtención de los copolímeros sulfonados St/VTz-nC:S	45

Figura 24. Estructura tipo sándwich de electrodos con membrana utilizada para la evaluación de las propiedades electroquímicas.	49
Figura 25. Espectros FTIR de los copolímeros St/AN y St/VTz.....	50
Figura 26. Espectros FTIR de los copolímeros St/AN y St/VTz en la región de 1725-1000 cm^{-1}	52
Figura 27. Espectros FTIR de los copolímeros alquilados; a) serie St/VTz-82:nC y b) serie St/VTz-91:nC	52
Figura 28. Espectros ^1H RMN de la serie St/AN. (a) copolímero St/AN-91; (b) copolímero St/AN-82.....	53
Figura 29. Espectros ^{13}C RMN de la serie St/AN. (a) copolímero St/AN-91; (b) copolímero St/AN-82.	54
Figura 30. Espectros ^1H RMN de los copolímeros St/VTz. (a) copolímero St/VTz-91; (b) copolímeros St/VTz-82.....	55
Figura 31. Espectros ^{13}C RMN de los copolímeros St/VTz. (a) copolímero St/VTz-91; (b) copolímeros St/VTz-82.....	56
Figura 32. Espectros ^1H RMN de la serie St/VTz-nC. (a) copolímeros St/VTz-82:nC; (b) copolímeros St/VTz-91:nC.....	57
Figura 33. Espectros ^{13}C RMN de la serie St/VTz-nC. (a) copolímeros St/VTz-82:nC; (b) copolímeros St/VTz-91:nC.....	58
Figura 34. Distribución de pesos moleculares de los copolímeros sintetizados.....	59
Figura 35. Termogramas TGA y DTG de los copolímeros St/AN.....	62
Figura 36. Termogramas TGA y DTG de los copolímeros St/VTz	63
Figura 37. Termogramas TGA y DTG del sistema St/VTz-nC. (a) copolímeros St/VTz-82:nC y (b) copolímeros St/VTz-91:nC	64
Figura 38. Termogramas DSC de los copolímeros St/AN	65
Figura 39. Termogramas DSC de los copolímeros St/VTz.....	66
Figura 40. Termogramas DSC del sistema St/VTz-nC. (a) copolímeros St/VTz-82:nC y (b) copolímeros St/VTz-91:nC.....	67
Figura 41. Espectros FTIR de las series sulfonadas: (a) copolímeros St/AN-S, (b) copolímeros St/VTz-S, (c) copolímeros St/VTz-82:nC:S y (d) copolímeros St/VTz-91:nC:S	69

Figura 42. Espectros FTIR de los copolímeros sulfonados en la región 3800 – 2000 cm ⁻¹ . (a) St/VTz-82:4C:S, (b) St/VTz-82:6C:S, (c) St/VTz-82:8C:S, (d) St/VTz-91:4C:S, (e) St/VTz-91:6C:S y (f) St/VTz-91:8C:S	70
Figura 43. Espectros FTIR de los copolímeros sulfonados en la región 1800 – 700 cm ⁻¹ . (a) St/VTz-82:4C:S, (b) St/VTz-82:6C:S, (c) St/VTz-82:8C:S, (d) St/VTz-91:4C:S, (e) St/VTz-91:6C:S y (f) St/VTz-91:8C:S	71
Figura 44. Espectros ¹ H RMN de la serie de copolímeros sulfonada St/VTz-82:nC:S.....	73
Figura 45. Espectros ¹³ C RMN de la serie de copolímeros sulfonada St/VTz-82:nC:S.....	74
Figura 46. Termogramas TGA y DTA de las series sulfonadas: (a) copolímeros St/AN-S, (b) copolímeros St/VTz-S.	76
Figura 47. Termogramas TGA y DTA de las series alquiladas: (a) copolímeros St/VTz-82:nC:S y (b) copolímeros St/VTz-91:nC:S	77
Figura 48. Termogramas DSC de las series sulfonadas: (a) copolímeros St/AN-S, (b) copolímeros St/VTz-S, (c) copolímeros St/VTz-82:nC:S y (d) copolímeros St/VTz-91:nC:S	79
Figura 49. Membranas obtenidas a partir de los copolímeros sulfonados.....	85
Figura 50. Diagramas de Nyquist de las series sulfonadas. (a) copolímeros St/AN-S y St/VTz; (b) copolímeros St/VTz-nC:S	92

II. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Comparación de los diferentes tipos de FC [10,11].	5
Tabla 2. Polímeros comúnmente utilizados para la preparación de membranas [30]	12
Tabla 3. Métodos comunes para la caracterización de membranas [32]	16
Tabla 4. Aplicaciones de los procesos de separación por membrana [34]	17
Tabla 5. Relaciones molares utilizadas en la síntesis de los copolímeros St/AN.....	42
Tabla 6. Composición obtenida para la serie de copolímeros St/AN	55
Tabla 7. Pesos moleculares obtenidos para los copolímeros St/AN.....	59
Tabla 8. Pesos moleculares obtenidos para los copolímeros St/VTz	60
Tabla 9. Pesos moleculares obtenidos para la serie de copolímeros St/VTz-nC.....	61
Tabla 10. Solubilidad de los copolímeros St/AN, St/VTz y St/VTz-nC	68
Tabla 11. Temperatura inicial y final de pérdida de masa de los copolímeros antes y después de la sulfonación.	78
Tabla 12. Temperaturas de transición vítrea obtenidas para los copolímeros sulfonados... 80	
Tabla 13. Módulo complejo (E^*) obtenido para las membranas poliméricas antes y después de la sulfonación.	82
Tabla 14. Solubilidad de los copolímeros sulfonados St/AN-S, St/VTz-S y St/VTz-nC:S.84	
Tabla 15. Retención de agua de las membranas sulfonadas a 48 hrs de hidratación.....	86
Tabla 16. Valores de IEC obtenidos para las membranas sulfonadas.	88
Tabla 17. Grados de sulfonación obtenidos mediante IEC y TGA	90
Tabla 18. Espesor y conductividad protónica de las membranas sulfonadas	93

III. ACRÓNIMOS

FC – *Celda de combustible*

PEMFC – *Celda de combustible de membrana de intercambio protónico*

DMFC – *Celda de combustible de metanol directo*

PEM – *Membrana de intercambio protónico*

MEA – *Ensamble membrana-electrodo*

PTFE – *Politetrafluoroetileno*

PS – *Poliestireno*

VTz – *Viniltetrazol*

T_g – *Temperatura de transición vítrea*

T_d – *Temperatura de degradación*

M_n – *Peso molecular promedio en número*

M_w – *Peso molecular promedio en peso*

THF – *Tetrahidrofurano*

DMF – *N,N-Dimetilformamida*

H₂SO₄ – *Ácido sulfúrico*

SO₃H – *Grupo sulfónico*

CH₂Cl₂ – *Diclorometano*

CHCl₃ – *Cloroformo*

FTIR – *Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier*

NMR – *Resonancia Magnética Nuclear*

TGA – *Análisis Termogravimétrico*

DSC – *Calorimetría Diferencial de Barrido*

GPC – *Cromatografía de Permeación en Gel*

TMA – *Análisis Termomecánico*

EIS – *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica*

IEC – *Capacidad de Intercambio Iónico*

WU – *Absorción de agua*

DS – *Grado de sulfonación*

PC – *Conductividad protónica*

σ - *Conductividad protónica*

1. INTRODUCCIÓN

La producción y el consumo de energía obtenida a partir de combustibles fósiles ha tenido un gran impacto ambiental a lo largo de los años, aumentando los índices de contaminación. Lo anterior, en conjunto con la creciente demanda de energía ha promovido que se trabaje en el desarrollo de nuevas fuentes de energía, que puedan representar una mejora con respecto a los motores de combustión interna, las centrales eléctricas que queman carbón y las centrales nucleares que involucran subproductos dañinos. Las celdas de combustible (*FCs, por sus siglas en inglés*) son un ejemplo de estas fuentes, las cuales han resultado ser una de las mejores alternativas para la obtención de energía, ya que tienen una nula o muy baja emisión de gases indeseables, convirtiéndose en una tecnología que promete utilizarse en aplicaciones como vehículos, dispositivos electrónicos portátiles y sistemas estacionarios.

Las FCs son dispositivos electroquímicos que convierte directamente la energía química almacenada en un combustible en energía eléctrica. A diferencia de otras fuentes de generación de energía, poseen varias ventajas, una de ellas es que pueden seguir produciendo electricidad mientras se agregue continuamente el combustible, teniendo así un tiempo de vida bastante largo que fácilmente excede 60000 horas de funcionamiento. Además, son dispositivos silenciosos, ya que no contienen partes móviles, por lo tanto no requieren sistemas de lubricación [1,2]. Los combustibles utilizados son generalmente hidrógeno, etanol o metanol. Los sistemas que utilizan alcoholes son relativamente recientes y reducen los problemas del peligroso almacenaje de hidrógeno [3].

Las FCs se pueden clasificar tanto por su temperatura de operación y por la naturaleza del electrolito que utilizan. De toda su variedad, las de mayor desarrollo son las conocidas como celdas de combustibles de membranas de intercambio protónico (PEMFC), las cuáles utilizan hidrógeno y oxígeno como combustible y agente oxidante, respectivamente, generando agua como subproducto. Estas celdas presentan una densidad de potencia alta y pueden operar a temperaturas bajas (aproximadamente 80°C), además de que el único líquido presente es el agua, por lo que se previenen los efectos por corrosión.

Las FCs están constituidas principalmente por dos electrodos (ánodo y cátodo) y una membrana de intercambio protónico (PEM) utilizada como electrolito polimérico. En el ánodo y en el cátodo se llevan a cabo las reacciones de oxidación y reducción respectivamente, mientras que en el electrolito se lleva a cabo el transporte de protones producidos en la reacción de oxidación. La PEM es el componente principal de la celda, la cual debe cubrir varios requerimientos para su buen desempeño, por ejemplo, alta conductividad protónica, conductividad eléctrica nula, buena estabilidad física y química, baja permeabilidad a combustibles y oxidantes, alta resistencia mecánica y por supuesto bajo costo.

Actualmente la membrana polielectrolítica para intercambio iónico más conocida y utilizada es el Nafion[®] (Dupont), ya que presenta buenas propiedades, como estabilidad física y química y una alta conductividad protónica. Sin embargo, presenta algunos problemas técnicos como la difusión de agua a través de la membrana, la alta permeabilidad al metanol y el bajo desempeño a temperaturas de operación por arriba de los 80°C, además, el costo es muy alto para tecnologías de uso cotidiano. Estas desventajas han incentivado al desarrollo de nuevas membranas poliméricas que puedan reemplazar las membranas convencionales de Nafion[®].

Una de las alternativas con un atractivo potencial en este campo son las membranas fabricadas con polímeros o copolímeros hidrocarbonados, que además de ser mucho más baratas pueden presentar alta conductividad iónica cuando tienen grupos ácidos sulfónicos en su estructura, lo que puede ser obtenido a través de reacciones de sulfonación. El poliestireno sulfonado ha despertado gran interés porque además de tener un bajo costo, las membranas basadas en este polímero pueden presentar gran conductividad protónica, aunque son rígidas como desventaja importante. Basado en lo mencionado anteriormente, este trabajo propone el desarrollo de copolímeros sulfonados de estireno y viniltetrazol N-alquilado con cadenas alifáticas lineales de 4, 6 y 8 átomos de carbono para su utilización como membranas de intercambio protónico en celdas de combustible. El empleo del comonomero de tetrazol N-alquilado tiene el propósito de mejorar la propiedades físicas y químicas del copolímero, mejorando la procesabilidad e impartiendo flexibilidad a las membranas mediante la movilidad molecular que provee el volumen libre.

2. ANTECEDENTES

La dependencia que existe actualmente a las fuentes tradicionales de obtención de energía, como son los combustibles fósiles, han contribuido al calentamiento global y los cambios asociados en los patrones climáticos [4]. Las FCs se han considerado como una tecnología de energía alternativa, donde la energía química del combustible se convierte directamente en energía eléctrica, promoviendo desarrollos graduales en los campos de la ingeniería de materiales, nanotecnología, fenómenos de transporte, etc. Esto ha permitido utilizar estos sistemas en muchas aplicaciones estacionarias y portátiles [5].

2.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE

Como ya se mencionó anteriormente, las celdas de combustible son dispositivos que convierten en energía eléctrica la energía química almacenada en los combustibles. En su funcionamiento se produce una reacción de oxidación-reducción entre hidrógeno y oxígeno, produciendo agua y electricidad. Las semireacciones químicas que ocurren en una FC se muestran a continuación:



Las ecuaciones (1) y (2) representan la reacción en el ánodo y cátodo, respectivamente. El combustible gaseoso, en este caso hidrógeno, se alimenta continuamente al ánodo donde es oxidado formando protones y electrones, mientras que en el cátodo se alimenta oxígeno, el cual se reduce para después reaccionar con los protones anteriormente oxidados, formando agua. Los protones se transportan a través de un electrolito conductor de iones electrónicamente aislante, mientras que los electrones viajan alrededor de un circuito externo que suministra energía eléctrica [6]. La capa fina de electrolito separa los electrodos del combustible y oxidante y asegura que las dos semirreacciones individuales ocurran en aislamiento unas de otras. Los electrodos que se utilizan deben ser muy porosos para aumentar aún más el área de la superficie de reacción y asegurar un buen acceso al gas.

Las FCs funcionan de manera ininterrumpida cuando el suministro de combustible se produce de forma continua, tienen la ventaja de no emitir gases de efecto invernadero, además no generan contaminación acústica y tienen una eficiencia teórica en torno al 83% [11]. Otras ventajas que aportan las FCs, en comparación con los generadores eléctricos convencionales propulsados por combustibles fósiles, son la mayor eficiencia volumétrica y gravimétrica, modularidad y flexibilidad de ubicación, bajo mantenimiento y flexibilidad del combustible según el tipo de FC [7].

2.2 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las FCs se pueden clasificar de acuerdo a su temperatura de operación; las de baja temperatura tienen una temperatura de trabajo de 60 a 150°C, las de temperatura media operan entre 150 a 250°C mientras que las de temperatura alta operan por encima de los 650°C [8]. También se pueden clasificar de acuerdo con el tipo de combustible que usan, el cual puede ser hidrógeno puro o gases saturados con hidrógeno o alcoholes como metanol, y de acuerdo con la naturaleza del electrolito. Tomando esta última clasificación se pueden dividir en seis celdas diferentes:

- Celda de combustible alcalina (AFC)
- Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)
- Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)
- Celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC)
- Celda de combustible de metanol directo (DMFC)
- Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC)

En la Tabla 1 se hace una comparación de los diferentes tipos de FCs.

Tabla 1. Comparación de los diferentes tipos de FC [10,11].

Tipo de celda de combustible	Ion móvil	Temperatura de operación	Eficiencia eléctrica (%)	Aplicaciones
<i>AFC</i>	OH ⁻	50 – 200°C	60	Vehículos espaciales
<i>PEMFC</i>	H ⁺	30 – 100°C	53 - 58	Vehículos, aplicaciones móviles y sistemas de cogeneración de menor potencia.
<i>DMFC</i>	H ⁺	20 – 90°C	40	Adecuado para sistemas electrónicos portátiles de bajo poder.
<i>PAFC</i>	H ⁺	~220°C	>40	Gran cantidad de sistemas de cogeneración de 200 kW.
<i>MCFC</i>	CO ₃ ²⁻	~650°C	45 - 47	Adecuado para sistemas de cogeneración de mediana a gran escala.
<i>SOFC</i>	O ²⁻	500-1000°C	35 - 43	Adecuado para todos los tamaños de sistemas de cogeneración, de 2 kW a multi-MW.

En la siguiente sección se detallará más información sobre las PEMFC.

2.3 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA DE INTERCAMBIO PROTÓNICO (PEMFC)

También llamada celda de combustible de polímero sólido, fue desarrollada por primera vez por General Electric en la década de los 60's para ser utilizada por la NASA en sus primeros vehículos espaciales tripulados [9]. Son parte de los sistemas de baja temperatura, ya que operan a una temperatura entre 70°C y 100°C [7]. Estas celdas utilizan como electrolito una membrana polimérica con la capacidad de conducir protones, la cual está constituida por una cadena principal de polímero sólido de politetrafluoroetileno (PTFE) con una cadena lateral perfluorada que termina con un grupo de ácido sulfónico [11]. El combustible de H₂ se alimenta continuamente al electrodo anódico y los protones se

producen en una reacción de oxidación mientras que el O_2 se alimenta simultáneamente al electrodo catódico y los iones positivos fluyen de ánodo a cátodo a través de la membrana polimérica la cual no es capaz de conducir electrones, por lo tanto, si se conecta un circuito externo, los electrones pueden moverse a través de este creando un flujo de corriente, los iones positivos que pasan de ánodo a cátodo y se combinan con oxígeno para producir agua [12]. Las ecuaciones (1) y (2) presentadas anteriormente describen las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en el ánodo y cátodo, respectivamente.

Las PEMFC tienen una buena integridad mecánica bajo compresión y expansión cuando están sometidos a los gradientes de temperatura y presión que ocurren durante la operación [11]. Debido a que se utiliza un electrolito sólido es más fácil sellar los gases en las terminales del ánodo y cátodo haciendo que el costo de fabricación sea más barato en comparación con otras tecnologías, además es menos susceptible a la corrosión [13]. Los sistemas PEMFC son especialmente adecuados para aplicaciones de vehículos, ya que no requieren el uso de fluidos peligrosos, además tienen densidades de alta potencia y bajas temperaturas de funcionamiento, sin embargo, los problemas de arranque en frío deben mejorarse para una aplicación exitosa en vehículos [7].

2.3.1 Componentes de una PEMFC

Las PEMFC están constituidas por platos bipolares, capas de difusión de gases, ánodo, capa catalítica anódica, electrolito de membrana polimérica, cátodo, capa catalítica catódica, placas colectoras de corriente y empaques (sellos) para prevenir la fuga de algunos gases entre el ánodo y el cátodo. La membrana de intercambio protónico (*PEM, por sus siglas en inglés*) consta de un electrodo poroso a ambos lados, este electrodo debe ser así para que los gases reactivos alimentados en la parte posterior lleguen a las capas catalíticas donde tienen lugar las reacciones electroquímicas. Los reactivos se difunden desde los canales de gas a las capas de catalizador a través de las denominadas capas de difusión de gas.

El conjunto de capas formado por las capas de difusión de gas, las capas de catalizador (superficie de los electrodos) y la membrana polimérica se denomina ensamble membrana - electrodo (*MEA, por sus siglas en inglés*), siendo éste el corazón de la celda [14]. Este

ensamble es un elemento muy delgado que se conecta en serie, generalmente usando platos bipolares (*BPP*, por sus siglas en inglés). En la Figura 1 se muestra el esquema de componentes de una PEMFC.

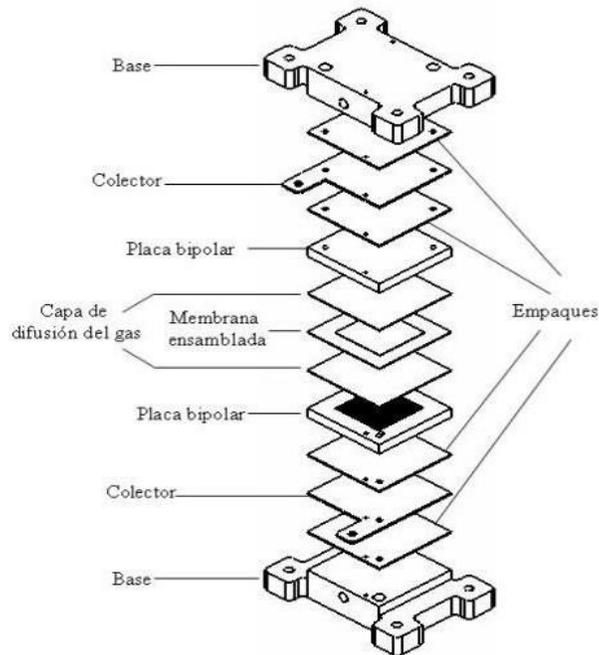


Figura 1. Esquema de la estructura de una celda tipo PEM [15].

Los *platos bipolares (BPP)* son un componente importante dentro de la celda ya que son responsables del suministro de los gases de reacción (H_2 y O_2) en el ensamble MEA y de la eliminación del producto de la reacción (H_2O), además se encargan de la disipación del calor [16]. El ensamble MEA no tiene una estructura rígida o sólida ya que son muy delgados, por lo que las BPP le proporcionan rigidez al ensamble, además, comprenden casi todo el volumen de la celda, por lo general, alrededor del 80% de la masa, por lo tanto, suelen representar una alta proporción del costo de la celda [9]. Los BPP deben presentar alta conductividad eléctrica y térmica y buena resistencia a la corrosión para soportar las condiciones de alta temperatura, gases reactivos y humedad [17]. Debido a sus buenas conductividades eléctricas y térmicas, el grafito y los materiales metálicos son materiales convencionales para los BPP [18].

La *capa de difusión de gas (GDL, por sus siglas en inglés)* es la capa exterior del ensamble MEA y es responsable de proporcionar soporte mecánico para la estructura del catalizador y la membrana, conducir electrones entre el plato bipolar y el electrodo,

proteger la capa catalítica de la corrosión o erosión causada por los flujos y dispersar los reactivos de los platos de flujo sobre la capa de catalizador, además, contribuye a la eliminación de calor y agua. La GDL debe tener una alta conductividad electrónica y térmica, una naturaleza porosa (con poros más gruesos que el catalizador) y ser hidrófila [19].

Las *capas catalíticas* (*CL*, por sus siglas en inglés) son componentes críticos dentro de las PEMFC, ya que son los sitios en los que se produce la reacción electroquímica [20]. La *capa catalítica anódica* (*ACL*, por sus siglas en inglés) es la capa donde se produce la reacción de oxidación del combustible, mientras que la reacción de reducción del O_2 se produce en la *capa catalítica catódica* (*CCL*, por sus siglas en inglés). Una capa catalítica ideal debe tener suficiente espacio vacío para que los reactivos y productos alcancen y abandonen el área de reacción, creando caminos hacia las capas adyacentes para el transporte efectivo de electrones y protones [21]. Las CL deben tener alta actividad electrocatalítica, alta superficie electroquímica, buen transporte electrónico e iónico, tamaño de poro extremadamente pequeño para proporcionar una alta presión capilar en el transporte de agua, estabilidad química y tolerancia a los contaminantes [22]. Generalmente, se utiliza platino (Pt) como catalizador ya sea soportado con carbono o sin soporte [21].

La *membrana de intercambio protónico* (*PEM*, por sus siglas en inglés) es el componente principal para el funcionamiento de la celda y forma parte del ensamble MEA. Su función es separar los electrodos y transportar los protones producidos en la reacción de oxidación hasta el cátodo. Debe ser impermeable a los gases de reacción y solo permeable a los protones generados en el ánodo, también debe permanecer hidratada para mantener un transporte de protones adecuado [23]. Debido al complejo ambiente químico dentro de la celda, la PEM ideal debe tener alta conductividad iónica, conductividad eléctrica nula, baja permeabilidad a los gases, estabilidad dimensional, alta resistencia mecánica, baja transferencia de agua por iones conductores, alta resistencia a la degradación y estabilidad química a la oxidación e hidrólisis [24]. La conducción de protones en la PEM depende en gran medida de su nivel de hidratación debido a la participación de iones hidronio para el transporte de protones, además, una buena resistencia mecánica es muy importante para el rendimiento de la PEM ya que enfrentan ciclos constantes de expansión y compresión

debido a las cantidades variables de agua en las diferentes etapas de operación de la celda [23].

2.4 MEMBRANAS

Una membrana es una interfase entre dos fases adyacentes que actúa como barrera selectiva, regulando el transporte de sustancias entre los dos compartimentos, en la Figura 2 se muestran los fundamentos básicos de una membrana. Las separaciones con membranas no requieren aditivos, y se pueden realizar de forma isotérmica a bajas temperaturas y, en comparación con otros procesos de separación térmica, con bajo consumo de energía [25].

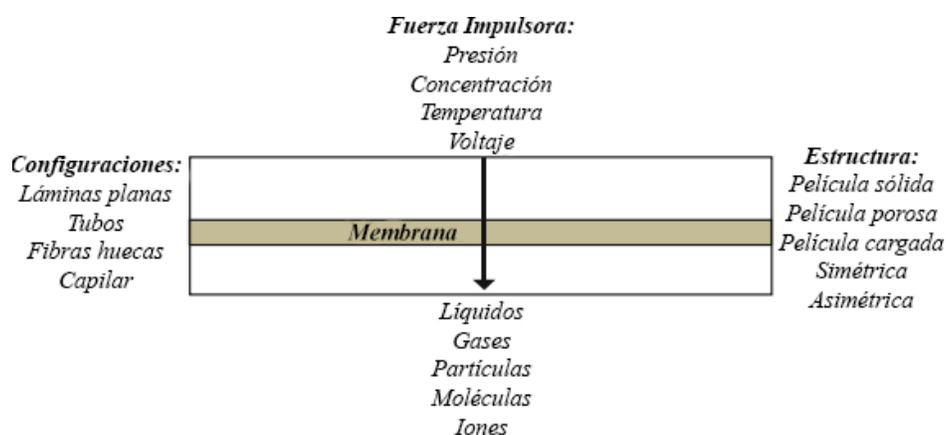


Figura 2. Fundamentos básicos de los procesos de membranas [26].

Una membrana puede ser homogénea o heterogénea, simétrica o asimétrica en estructura, sólida o líquida, puede tener cargas positivas o negativas, o puede ser bipolar. Su espesor puede variar entre menos de 100 nm a más de un centímetro. El transporte de masa a través de una membrana puede ser causada por convección o por difusión de moléculas individuales, inducida por un campo eléctrico, concentración, presión o gradiente de temperatura [27].

2.4.1 Clasificación de membranas

Existen muchas formas de clasificar a las membranas, sin embargo, por conveniencia y un mejor entendimiento en este trabajo se clasificaron de acuerdo con su naturaleza y estructura. En la Figura 3 se muestra un esquema de la clasificación.

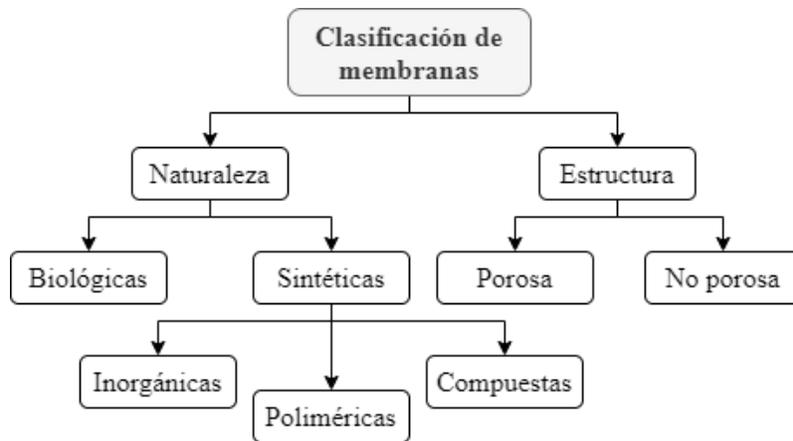


Figura 3. Clasificación de membranas según su naturaleza y estructura.

Según su estructura las membranas se subdividen en *porosas* y *no porosas*. Las *membranas porosas* son muy similares en estructura y función a un filtro convencional, tiene una estructura rígida con poros interconectados distribuidos aleatoriamente, sin embargo, estos poros se diferencian de los de un filtro convencional por ser extremadamente pequeños, del orden de 0.01 a 10 μm de diámetro. Todas las partículas más grandes que los poros son rechazadas por la membrana mientras que las partículas más pequeñas que los poros más pequeños pasan a través de la membrana, por lo tanto, la separación de solutos en este tipo de membrana es principalmente una función de la distribución del tamaño molecular y del tamaño de los poros. Por otro lado, las *membranas no porosas* consisten en una película densa a través de la cual las partículas permeadas son transportadas por difusión bajo la fuerza impulsora de una presión, concentración o gradiente de potencial eléctrico. El proceso de separación de los componentes de una mezcla está directamente relacionado con la velocidad de transporte relativa dentro de la membrana que a su vez está determinada por su difusividad y solubilidad en el material de la membrana, por tanto, las membranas no porosas pueden separar partículas permeantes de tamaño similar, si su concentración en el material de la membrana difiere significativamente. Por lo general, estas membranas tienen una estructura anisotrópica para mejorar el flujo [28].

Según su naturaleza las membranas se pueden clasificar en biológicas y sintéticas las cuales a su vez se dividen en *inorgánicas*, *compuestas* y *poliméricas*. Las *membranas inorgánicas* pueden ser del tipo cerámico o metálico y son más estables mecánica, térmica

y químicamente que las membranas poliméricas. Por lo general, las membranas inorgánicas son estables entre 200-800°C y en algunos casos pueden operar a temperaturas superiores a 1000°C. Las *membranas poliméricas* conforman el campo más amplio y desarrollado de membranas y han sido empleadas para una gran variedad de aplicaciones a nivel industrial. Para el desarrollo de este tipo de membranas han sido utilizados muchos polímeros, incluidos los cristalinos y amorfos y se han desarrollado muchas técnicas para su preparación, entre estas técnicas, la inversión de fase es el enfoque principal para preparar la mayoría de las membranas comerciales [26]. En la siguiente sección se detallará más información sobre las membranas poliméricas.

2.5 MEMBRANAS POLIMÉRICAS

Como ya se mencionó anteriormente, las membranas poliméricas constituyen el campo más amplio y estudiado tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial, debido a la gran versatilidad que aportan los polímeros, así como a su bajo costo. Los materiales poliméricos que se utilizan para la preparación de membranas son diversos, por lo que su selección depende de las necesidades de la aplicación que se le vaya a dar a la membrana. Los polímeros proporcionan una variedad de propiedades importantes para las separaciones y su modificación puede mejorar la selectividad de la membrana, es deseable utilizar un polímero que sea química y térmicamente estable, razón por la que se prefieren materiales con alta T_g , T_m y cristalinidad. La morfología de la membrana y las propiedades como rugosidad, carga e hidrofiliicidad tienen efectos notables sobre el rendimiento y las incrustaciones. Las propiedades físicas como la tensión interfacial y la adsorción, se consideran las más importantes, porque la fase sólida de la membrana está en contacto con una fase líquida o gaseosa [29]. En la Tabla 2 se muestran algunos polímeros utilizados para la preparación de membranas.

Tabla 2. Polímeros comúnmente utilizados para la preparación de membranas [30].

Polímero	Siglas	Tg (°C)	Aplicaciones*						
			D	MF	UF	OI	SG	PV	ED
Acetato de celulosa	CA	80	X	X	X	X	X		
Cloruro de polivinilo	PVC	81		X					
Fluoruro de polivinilideno	PVDF	-40		X	X				X
Nitrato de celulosa	CN	53			X				
Perfluorocarbono	PFC (Nafion)	-							X
Poliacrilonitrilo	PAN	80-104	X		X				
Polialcoholvinílico	PVA	65-85	X		X		X		
Poliamida	PA	50			X	X			
Policarbonato	PC	150-155	X	X			X		
Poli éter éter cetona	PEEK	143					X		
Poli éter éter cetona sulfonada	SPEEK	-					X		X
Politetrafluoroetileno	PTFE (Teflón)	-113		X					X
Polisulfona	PSu	190			X		X		
Poliestireno	PS	100							X

*Diálisis, **D**; microfiltración, **MF**; ultrafiltración, **UF**; ósmosis inversa, **OI**; separación de gases, **SG**; pervaporación, **PV**; electrodiálisis, **ED**.

2.5.1 Técnicas de preparación

Así como hay diversos polímeros que se pueden utilizar como base en membranas también hay abundantes técnicas para su preparación, las cuales permiten diseñar membranas con características diferentes. La selección de la técnica a emplear depende del material a utilizar y la estructura final deseada, además del tipo de aplicación que tendrá la membrana. A continuación, se dará una pequeña descripción de algunas de las técnicas más empleadas para la preparación de membranas poliméricas.

2.5.1.1 Sinterizado

El proceso de sinterizado es una técnica simple que permite obtener membranas porosas a partir de materiales orgánicos e inorgánicos. Este método implica la compresión de un polvo que consta de partículas de un tamaño determinado y la sinterización a temperaturas elevadas, esta temperatura depende del material y las interfaces entre las partículas en contacto. Se puede utilizar una amplia gama de materiales diferentes como polvo de

polímeros (polietileno, politetrafluoroetileno y polipropileno), metales (acero inoxidable y tungsteno), cerámicas (óxido de aluminio y óxido de circonio), grafito (carbono) y vidrio (silicatos). Esta técnica permite obtener tamaños de poro de aproximadamente 0.1 a 10 μm [27].

2.5.1.2 Estiramiento

Este método es utilizado para la fabricación de membranas poliméricas, donde una película de polímero cristalino es producida por extrusión mediante un esfuerzo posterior sometido perpendicularmente a la dirección de extrusión, que produce pequeñas rupturas y, de ahí, la estructura porosa. La tensión mecánica se realiza en esa dirección debido a que las regiones cristalinas están localizadas en la dirección paralela a la extrusión [31]. Estas membranas, que tienen una porosidad de hasta el 90% y un tamaño de poro bastante regular se utilizan ampliamente para la microfiltración de ácidos y soluciones cáusticas, disolventes orgánicos y gases calientes [27]. Las membranas estiradas se pueden producir como láminas planas, así como tubos y capilares, los materiales típicamente utilizados son polímeros semicristalinos como el polietileno y el polipropileno.

2.5.1.3 Grabado de pistas o “track-etching”

En este método, una película lisa y densa es sometida a radiación de partículas de alta energía aplicada perpendicularmente a la película, estas partículas dañan la matriz del polímero creando pistas o huellas, posteriormente se sumerge en un baño ácido o alcalino produciéndose poros cilíndricos de dimensión estrecha y uniforme a lo largo de las pistas. Los tamaños de los poros pueden oscilar entre 0.02 y 10 μm , pero la porosidad de la superficie es baja (alrededor del 10% como máximo), el material más común en esta técnica es el policarbonato [27].

2.5.1.4 Polimerización interfacial

En esta técnica se utilizan dos monómeros disueltos en líquidos inmiscibles, una membrana porosa se impregna primero con la solución acuosa del primer monómero y luego se pone en contacto con la solución orgánica del segundo monómero. La reacción

rápida de polimerización en la interfaz entre las dos soluciones crea una película de polímero delgada de apenas unas pocas décimas de nanómetro [32]. Tiene la ventaja de que la reacción está autocontrolada debido al acceso limitado de los reactivos que se encuentran en el seno de la disolución hacia la interfase.

2.5.1.5 Método sol-gel

La técnica sol-gel se basa en una reacción de polimerización inorgánica en la que la hidrólisis y la condensación de un precursor dan lugar a una red macromolecular que primero se seca y luego se cuece o sinteriza para formar la membrana, este precursor suele ser un alcóxido o una sal metálica. La deposición de la película sobre el soporte macroporoso también se puede realizar a partir de una suspensión de partículas de óxido [32].

2.5.1.6 Inversión de fase

El concepto de inversión de fase cubre una gama de técnicas diferentes, como la evaporación de solventes, la precipitación térmica, precipitación por evaporación controlada, precipitación de la fase de vapor y precipitación por inmersión. La mayoría de las membranas preparadas por esta técnica se hace mediante precipitación por inmersión. En este proceso se vierte una solución de polímero sobre un soporte y luego se sumerge en un baño de coagulación que contiene un no solvente, donde tiene lugar un intercambio de solvente y no solvente para formar la membrana [27]. A través de esta técnica, se pueden obtener membranas con diferentes estructuras (simétricas y asimétricas), geometrías (lámina plana, tubo, fibra hueca) y porosidad [32].

2.5.1.7 Vaciado (Casting)

El método de *casting* es el más utilizado para la preparación de membranas a escala laboratorio, consiste en preparar una solución polimérica viscosa en un solvente volátil para después verterla uniformemente en forma de película sobre una superficie plana utilizando una cuchilla dosificadora, dejando evaporar el solvente volátil hasta dejar solamente una película polimérica, en la Figura 4 se muestra un esquema de este método. Una variación de

este método consiste en verter lentamente la solución en una caja de Petri para después dejar evaporar [23]. El polímero debe ser completamente soluble en el disolvente.

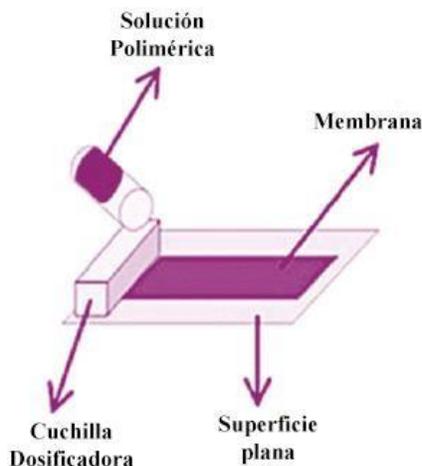


Figura 4. Esquema del método *Casting* [23].

Las bajas concentraciones de polímero conducen a una membrana con una estructura porosa, mientras que las altas concentraciones producen membranas con una estructura más densa, por lo que la concentración está estrictamente relacionada con la aplicación final de la membrana [33]. Otros factores que impactan la estructura y rendimiento de la membrana preparada incluyen el tipo de solvente y su tiempo para evaporarse, el comportamiento de cristalización, vitrificación y gelificación del polímero y la temperatura [23].

2.5.2 Caracterización de membranas

La caracterización de membranas es fundamental para comprender la química y la estructura de las membranas, además de identificar las causas de las fallas que estas puedan llegar a presentar. Para esto, se debe hacer uso de una amplia gama de técnicas de caracterización de uso común, como métodos microscópicos y espectroscópicos. La caracterización de membranas es la base para establecer la relación química-estructura-propiedades, esto es un aspecto crítico en el proceso de desarrollo de nuevas membranas, ya que puede orientar la optimización posterior de la membrana. Caracterizar y comprender la química y las propiedades de las membranas también es clave para seleccionar las que sean adecuadas para una aplicación determinada [32]. En la Tabla 3 se hace un resumen de las técnicas de caracterización más utilizadas en membranas.

Tabla 3. Métodos comunes para la caracterización de membranas [32].

Tipo	Instrumento	Información
Prueba de rendimiento	Configuración de filtración por membrana	Permeabilidad, retención y distribución del tamaño de poro
Porometría de la membrana	Punto de burbuja, intrusión de mercurio, adsorción de gas, permoporometría	Información sobre la estructura porosa de la membrana
Métodos microscópicos	<ul style="list-style-type: none"> • SEM • TEM • AFM 	<ul style="list-style-type: none"> • Características de superficie/sección transversal • Sección transversal de membrana/ensuciamiento • Rugosidad, morfología superficial
Métodos espectroscópicos	<ul style="list-style-type: none"> • FTIR • XPS • EDX • EIS • RMN (^1H y ^{13}C) 	<ul style="list-style-type: none"> • Grupos funcionales de membrana/incrustaciones • Elementos/enlace químico • Mapeo elemental de incrustaciones • Información estructural de subcapas
Otros métodos	<ul style="list-style-type: none"> • Goniómetro • Potencial de Transmisión • Medición de fuerza AFM 	<ul style="list-style-type: none"> • Hidrofobicidad • Carga superficial • Fuerza de interacción

* **AFM**, microscopía de fuerza atómica; **EDX**, espectroscopía de dispersión de energía; **EIS**, espectroscopía de impedancia electroquímica; **FTIR**, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier; **SEM**, microscopía electrónica de barrido; **TEM**, microscopía electrónica de transmisión; **XPS**, espectroscopía de fotoelectrones de rayos X; **RMN**, espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

2.5.3 Aplicaciones

Actualmente, las membranas y las técnicas de separación con membranas han crecido desde un nivel de laboratorio hasta un proceso industrial. Las membranas se utilizan a gran escala para producir agua potable del mar por ósmosis inversa; para limpiar efluentes industriales y recuperar componentes valiosos por electrodiálisis; fraccionar soluciones macromoleculares en la industria alimentaria y farmacéutica por ultrafiltración; para eliminar la urea y otras toxinas del torrente sanguíneo mediante diálisis en un riñón artificial. Durante el proceso de membrana, la separación se realiza normalmente a temperatura ambiente, lo que permite tratar las soluciones sensibles sin que los

componentes se dañen o se alteren químicamente [27]. En la Tabla 4 se presentan los procesos de separación con algunas de sus posibles aplicaciones.

Tabla 4. Aplicaciones de los procesos de separación por membrana [34].

Proceso	Aplicaciones
Osmosis inversa	<ul style="list-style-type: none"> • Desalinización de agua salobre. • Tratamiento de aguas residuales para eliminar una amplia variedad de impurezas. • Tratamiento de aguas superficiales y subterráneas. • Concentración de productos alimenticios. • Eliminación de alcohol de cerveza y vino.
Diálisis	<ul style="list-style-type: none"> • Separación de sulfato de níquel del ácido sulfúrico. • Hemodiálisis (eliminación de metabolitos de desecho, exceso de agua corporal y restauración del equilibrio electrolítico en sangre).
Electrodiálisis	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de sal de mesa a partir de agua de mar. • Concentración de salmueras de ósmosis inversa. • Tratamiento de aguas residuales de galvanoplastia. • Producción de agua ultrapura para la industria de semiconductores.
Microfiltración	<ul style="list-style-type: none"> • Esterilización de medicamentos. • Clarificación y estabilización biológica de bebidas. • Purificación de antibióticos. • Separación de células de mamíferos de un líquido.
Ultrafiltración	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperación de vacunas y antibióticos por fermentación en caldo. • Eliminación de color del licor negro kraft en la fabricación de papel.
Pervaporación	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminación de agua de disolventes orgánicos. • Deshidratación del etanol.
Permeación de gases	<ul style="list-style-type: none"> • Separación de CO₂ o H₂ del metano y otros hidrocarburos. • Ajuste de la ración H₂ / CO en gas de síntesis. • Separación de aire en corrientes enriquecidas con nitrógeno y oxígeno. • Recuperación de helio. • Recuperación de metano a partir de biogás.
Membranas líquidas	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperación de zinc a partir de aguas residuales en la industria de la fibra de viscosa • Recuperación de níquel de soluciones de galvanoplastia

Como ya se mencionó en secciones anteriores, las membranas de intercambio iónico son ampliamente utilizadas en la tecnología de celdas de combustible; en las siguientes secciones se detallarán los materiales utilizados para esta aplicación.

2.6 MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las membranas de intercambio iónico son membranas semipermeables en las que se fija una funcionalidad iónica a la estructura principal, estas especies iónicas permiten la concentración, separación o exclusión de especies iónicas de un fluido [35]. Las membranas de intercambio iónico constan principalmente de tres partes: la matriz polimérica, los grupos funcionales unidos a la matriz y los iones móviles absorbidos en los grupos funcionales. Según los grupos iónicos unidos a la matriz de la membrana, se pueden clasificar como membranas de intercambio aniónico y membranas de intercambio catiónico. Las membranas de intercambio catiónico contienen grupos cargados negativamente fijados a la matriz del polímero, como $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$, etc., estas membranas son permeables solamente para cationes y rechazan el paso de aniones. Por otro lado, las membranas de intercambio aniónico contienen grupos cargados positivamente como $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$, etc., por lo tanto, permiten la transferencia de aniones, rechazando el paso de cationes [36]. La combinación de las membranas de intercambio catiónico y aniónico produce un tercer tipo de membrana conocida como membrana de intercambio iónico bipolar [37].

Las membranas de intercambio iónico se han utilizado en varios procesos industriales, por ejemplo, en la concentración electrodiálítica de agua de mar para producir sal comestible, como separador para electrólisis, en la desalinización de agua de mar por electrodiálisis, en la separación de materiales iónicos de no iónicos por electrodiálisis, en la recuperación de ácido y álcali del ácido residual y solución alcalina por diálisis de difusión, en la deshidratación de un disolvente orgánico miscible en agua por pervaporación, etc. [38]. Como se mencionó en secciones anteriores, en las PEMFC se utilizan membranas poliméricas como electrolitos sólidos que tienen la capacidad de transferir protones. Estos electrolitos de polímeros iónicos incluyen estructuras poliméricas similares a geles hinchadas y con cargas fijas positivas y negativas. Estos polímeros no tienen la capacidad de transferir protones en condiciones secas y solo tienen esta propiedad en estado húmedo, aumentando la conductividad iónica con el aumento del agua en su interior. A continuación, se detallará un poco más sobre los materiales poliméricos utilizados en membranas para celdas PEM.

2.7 MEMBRANAS POLIMÉRICAS PARA PEMFC

Como ya se mencionó anteriormente, las PEM desempeñan un papel importante en las celdas de combustible, ya que no solo cumplen la función de separar el ánodo y el cátodo, sino que también actúan como un electrolito sólido que permite el transporte de la carga. Los polímeros de ácido perfluorosulfónico (PFSA, *por sus siglas en inglés*) son los materiales más utilizados y estudiados para los sistemas PEMFC y DMFC. Fueron desarrolladas por primera vez durante la década de los 60's y comercializadas bajo el nombre Nafion® por la empresa DuPont. Estos polímeros están constituidos por una cadena principal de politetrafluoroetileno (PTFE) con una cadena lateral perfluorada que termina con un grupo de ácido sulfónico [11]. En la Figura 5 se presenta la estructura química del Nafion®.

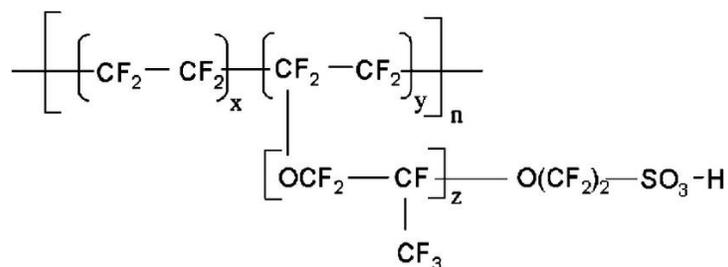


Figura 5. Estructura química del Nafion ®.

En la actualidad existe una amplia gama de membranas de PFSA de diferentes fabricantes bajo los nombres comerciales de Nafion® (DuPont), Flemion® (Asahi Glass), Hyflon® (Solvay-Solexis) y Aquivion® (Solvay); las diferencias entre ellas están esencialmente en la longitud de la cadena lateral y el espesor, pero en general las características inherentes son similares [39]. Estas PEM's presentan muchas ventajas, como su buena estabilidad física y química y una alta conductividad protónica en una amplia gama de humedades relativas a temperaturas de funcionamiento moderadas. Sin embargo, existen varias desventajas que limitan su uso masivo, por ejemplo, su alto costo y alta permeabilidad al metanol (en el caso de las DMFC), además no tienen buen desempeño cuando son utilizadas a temperaturas por arriba de 80 °C, menos cuando se tiene la necesidad de operar a temperaturas por arriba de los 100°C [25,43].

Las desventajas mencionadas anteriormente han incentivado al diseño y desarrollo de nuevos materiales poliméricos que puedan ser utilizadas como membranas alternativas para

el reemplazo de las membranas convencionales. Estos materiales generalmente tienen rutas de preparación más fáciles, son menos costosas y pueden extender el rango de condiciones de operación en las celdas [41]. Estos materiales se pueden clasificar de la siguiente manera: membranas de PFSA modificadas o parcialmente fluoradas, membranas de hidrocarburos sulfonados y complejos ácido-base. Las *membranas parcialmente fluoradas* consisten en compuestos de polímeros a base de fluoruro con varios polímeros aromáticos y se preparan utilizando métodos como injerto y mezcla, estas membranas ofrecen excelente estabilidad mecánica y química, además de ser una reacción simple y de bajo costo. Los *complejos ácido-base* son sistemas económicamente viables con una alta conductividad protónica. Estos sistemas funcionan independientemente del nivel de hidratación porque la conducción de protones no requiere la presencia de agua. Este sistema consiste en un componente ácido en una base de polímero alcalino para impartir conducción de protones. Las diversas interacciones de reticulación iónica y enlaces de hidrógeno que tienen lugar entre los polímeros ácidos y básicos contribuyen notablemente a controlar el hinchamiento de la membrana sin pérdida de flexibilidad. Las *membranas de hidrocarburos sulfonados* incluyen hidrocarburos alifáticos o aromáticos no fluorados, que se sulfonan para agregar los extremos hidrófilos que les permiten conducir protones, ofrecen varias ventajas como bajo costo, facilidad de reciclaje y la posibilidad de unir grupos colgantes adicionales en sitios polares, los cuales permiten la hidratación a altas temperaturas [23]. Esta última clasificación ha sido de gran interés para el desarrollo de diversos sistemas con potencial uso como PEM's. Algunos ejemplos de estos sistemas están basados en polímeros como el poli éter éter cetona [45,46], polisulfonas [47,48], poliimididas [49,50] y polibenzimidazoles [51,52], en la Figura 6 se muestran las estructuras químicas de estos polímeros.

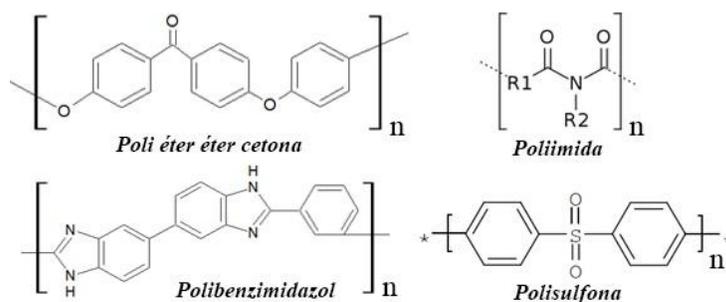


Figura 6. Estructura química de algunos polímeros utilizados en membranas de intercambio iónico.

Otro sistema de gran interés es el basado en poliestireno sulfonado. Las membranas basadas en este polímero se utilizaron por primera vez en la década de los 60's en el programa espacial Gemini de la NASA, sin embargo, se descubrió que la durabilidad se limitaba a unas 1000 h a una temperatura de funcionamiento de 60°C, ya que era susceptible a la degradación [40], en la Figura 7 se muestra la estructura del poliestireno sulfonado.

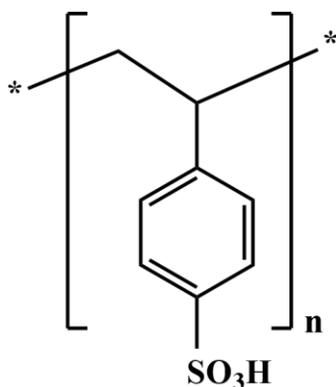


Figura 7. Estructura química del poliestireno sulfonado.

Durante los últimos años ha resurgido el interés en el uso de estas membranas, ya que estos sistemas son atractivos por ser un polímero capaz de reaccionar con una gran variedad de monómeros, la presencia del anillo aromático facilita la sulfonación, posibilitando la mejora de las características de intercambio protónico, además de ser de bajo costo. En la siguiente sección se abordarán algunos sistemas desarrollados a base de poliestireno sulfonado.

2.8 MATERIALES ESTIRÉNICOS PARA PEMFC

El poliestireno (PS) es un polímero termoplástico transparente, fácil de sintetizar ya que puede ser polimerizado mediante diferentes mecanismos de polimerización como radicales libres, aniónica, catiónica y coordinación. Es un polímero de bajo costo que presenta propiedades como módulo relativamente alto, excelentes propiedades eléctricas, buena resistencia al agua, químicos inorgánicos y alcoholes. Sin embargo, tiene la desventaja de ser un material frágil, además de tener mala resistencia a la intemperie y al calor [50]. El PS es utilizado para producir plásticos de ingeniería mediante la copolimerización con otros monómeros, siendo el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y el estireno-acrilonitrilo

(SAN) los de mayor importancia industrial, ya que presentan características y propiedades mejoradas para diversas aplicaciones.

Para su aplicación como PEM's se han utilizado estrategias para modificar las membranas mediante injerto, mezcla de polímeros, copolimerización y reticulación; el objetivo es obtener una mayor estabilidad química [40]. *Golubenko y colaboradores* [51] prepararon membranas de intercambio catiónico injertadas (GCM, *por sus siglas en inglés*) a base de polimetilpenteno (PMP) con poliestireno sulfonado injertado para su comparación con el estándar Nafion® 212. Obtuvieron una capacidad de intercambio iónico (IEC) de 2.9 ± 0.1 meq/g y una conductividad protónica de 21 ± 1 mS cm⁻¹ a temperatura ambiente y 95% de humedad relativa, siendo dos veces mayor que la conductividad del Nafion® bajo las mismas condiciones. Observaron que el alto grado de entrecruzamiento del poliestireno sulfonado conduce a una disminución de la conductividad.

Pulungan y colaboradores [52] prepararon membranas poliméricas mediante la mezcla de poliestireno sulfonado (sPS) y caucho natural maleado variando la concentración del poliestireno sulfonado en 10, 20, 40 y 60%. Los resultados revelaron que al aumentar la concentración de sPS, se produce una disminución en los valores de Tg de la membrana, lo que indica la alta interacción entre los polímeros. Por otro lado, la membrana preparada con 40% de sPS dio la conductividad protónica más alta (3.37×10^{-2} S cm⁻¹), lo que implica un potencial para poder ser usada en una PEMFC.

Jang y colaboradores [53] sintetizaron copolímeros en bloque de poliestireno sulfonado-b-poli(etil-ran-propileno)-b-poliestireno sulfonado con diversas concentraciones de ácido clorosulfónico y prepararon membranas mediante la técnica de casting. Obtuvieron conductividades protónicas (CP) de 0.98×10^{-2} S cm⁻¹ a 1.36×10^{-1} S cm⁻¹ y valores de IEC que oscilaron entre 0.32 meq/g a 1.36 meq/g. Se observó que la estabilidad térmica de las películas fue relativamente estable a pesar del alto contenido de estireno en el copolímero.

Hsu y colaboradores [54] sintetizaron copolímeros en bloque de poliestireno-b-poliisopreno sulfonado mediante polimerización aniónica. Las membranas preparadas a partir de este copolímero presentaron características de hinchamiento prometedoras, una buena resistencia mecánica y flexibilidad, además resultaron ser térmicamente estables hasta 200°C. Observaron que a medida que aumentaba la longitud del bloque hidrófilo

también aumentaba la conductividad protónica y el contenido de agua. Obtuvieron una CP de $6.6 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a 30°C y 0.115 S cm^{-1} a 80°C .

En el grupo de trabajo del CIQA ya se han trabajado con diferentes sistemas de copolímeros basados en poliestireno sulfonado, por ejemplo, *Benavides y colaboradores* [55] sintetizaron copolímeros de estireno-co-ácido acrílico (ver Figura 8a) parcialmente entrecruzado usando un monómero trifuncional de trimetacrilato de trimetilol propano (TMPTMA) como agente entrecruzante y sulfonaron el material con ácido sulfúrico variando la relación molar en 50, 75 y 100% considerando la cantidad de anillos de estireno. Observaron que la presencia de grupos sulfónicos induce al incremento en los valores de T_g , a un módulo elástico más alto y una estabilidad térmica similar en comparación con los copolímeros no sulfonados. La membrana más sulfonada y con mayor tiempo de reacción, tuvo un desempeño distinguido, ya que incluso con menor capacidad de absorción de agua obtuvieron un mayor nivel de conductividad de protones, en comparación con el Nafion.

Por otro lado, *Melo y colaboradores* [56] sintetizaron copolímeros al azar de estireno-co-ácido acrílico (ver figura 8a) mediante reacciones radicáticas en solución, con una relación molar de 94:6, adicionaron y variaron la concentración del agente entrecruzante: divinilbenceno (DVB) o trimetacrilato de trimetilol propano (TMPTMA), para obtener copolímeros parcialmente reticulados. Los copolímeros se sulfonaron empleando tres agentes sulfonantes diferentes: ácido sulfúrico, acetyl sulfato y ácido sulfúrico con sulfato de plata y prepararon membranas mediante disolución-evaporación. Se encontró que las membranas son mecánicamente estables para llevar a cabo su activación y caracterización, pero en comparación con la membrana de Nafion 117 son frágiles, la presencia de poros disminuye el módulo elástico y ocasiona que se fracturen a cargas bajas.

Vieira y colaboradores [57] sintetizaron copolímeros de estireno-co-acrilato de butilo (St-BuA) (ver Figura 8b) considerando tres concentraciones diferentes de agente sulfonante (50, 100 y 150%) y prepararon membranas mediante la técnica de casting. Los valores de IEC obtenidos variaron de 0.83 a 1.18 meq g^{-1} , dependiendo del grado de sulfonación y la conductividad protónica para la membrana St-BuA al 50% fue de $9.77 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, dos órdenes de magnitud menor que la membrana comercial de Nafion ($4.53 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$). Además, los resultados térmicos, mecánicos y electroquímicos demostraron que estos

copolímeros son materiales prometedores para su uso como membranas en aplicaciones de celdas de combustible.

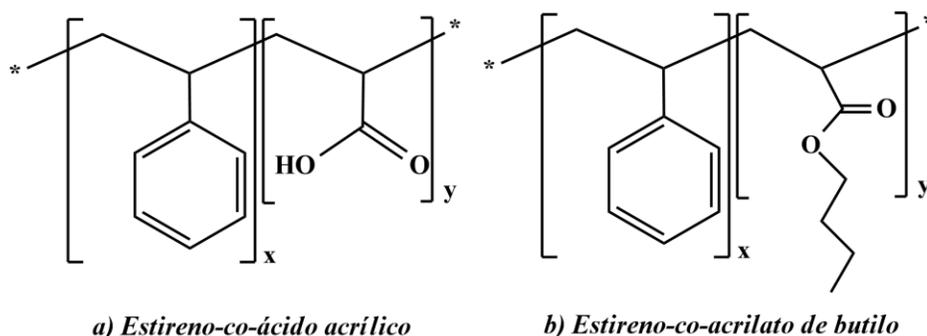


Figura 8. Estructura de los copolímeros de estireno-co-ácido acrílico y estireno-co-acrilato de butilo.

Los copolímeros de estireno sulfonado se han destacado por los resultados obtenidos, sin embargo, todavía no se obtiene un material que presente los requisitos químicos y físicos necesarios para uso comercial en celdas de combustible. Por ejemplo, el sistema poliestireno-co-ácido acrílico sulfonado presenta buenos resultados en conductividad, sin embargo, presenta restricciones físicas para su aplicación. Por otro lado, el sistema poliestireno-co-acrilato de butilo sulfonado, además de buenos resultados en cuanto a la conductividad iónica y estabilidad química, tiene restricciones en cuanto a las características físicas necesarias para la preparación de membranas y a la estabilidad del grupo éster, que puede sufrir hidrólisis catalizada por ácido.

2.9 EVALUACIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las membranas de intercambio iónico se diferencian de otras películas poliméricas por tener grupos cargados, aniónicos y/o catiónicos que se fijan sobre la película polimérica. Las propiedades particulares de la membrana surgen por la existencia de la carga, por lo tanto, sus características se deciden principalmente según la cantidad y la especie de los grupos cargados y su distribución en la membrana, además de la cantidad de agua adsorbida debido a estos grupos. Las membranas de intercambio iónico deben evaluarse dependiendo la aplicación que se le vaya a dar, en este caso, las membranas usadas como electrolito polimérico deben evaluarse principalmente mediante su capacidad de intercambio iónico (IEC), absorción de agua (WU) y conductividad protónica (PC) [58]. A

continuación, se dará una descripción de algunas de las propiedades mencionadas anteriormente.

2.9.1 Capacidad de Intercambio Iónico (IEC)

La capacidad de intercambio iónico (IEC) es una de las propiedades más importantes, se puede definir como la capacidad de un material (membrana) para intercambiar los iones que están adheridos e incorporados libremente en su estructura con los iones que están dentro de la solución circundante, sin que el material se disuelva [23]. A través del IEC se puede determinar la concentración de sitios conductores disponibles en una membrana en función del peso. Generalmente, los aumentos en el IEC conducen a membranas de mejor rendimiento y también a un mayor hinchamiento de la membrana en el agua [59]. Para realizar la prueba IEC, se mide el peso seco de la membrana antes de sumergirla en una solución salina saturada (normalmente se utiliza solución de NaCl). Los iones de hidrógeno (H^+) en la membrana se intercambian con los iones de sodio (Na^+) en la solución. La liberación de protones (H^+) se evalúa mediante titulación y neutralización utilizando una solución alcalina estándar de concentración conocida, siendo el hidróxido de sodio la más común. El IEC se determina mediante la siguiente ecuación [23]:

$$IEC = \frac{V_X \times M_X}{W_d} \quad (3)$$

donde V_X y M_X son el volumen y la concentración de la solución alcalina titulada X, respectivamente, y W_d es el peso seco de la membrana, sus unidades se expresan en miligramos equivalentes por gramo de membrana (mequiv/g). El IEC medido experimentalmente es un valor medio suponiendo que los iones se distribuyen homogéneamente por toda la matriz polimérica [60].

2.9.2 Conductividad protónica (PC)

Uno de los parámetros clave de una PEM es su capacidad para transportar protones a través de ella, por lo tanto, la conductividad protónica es otra propiedad importante que puede afectar directamente el rendimiento de la celda de combustible. Estas membranas están constituidas por un sistema de dos fases: una fase principal polimérica (hidrofóbica)

que hace las funciones de esqueleto de la membrana y una segunda fase (hidrofílica) que se encuentra dispersa en la primera y es donde se lleva a cabo la conductividad protónica [61]. La conducción de protones en membranas hidratadas se puede explicar mediante dos mecanismos de transporte: Grotthuss (salto de protones) y vehicular (difusión). En el mecanismo Grotthuss (ver Figura 9) el protón salta de un sitio iónico protonado a otro, en otras palabras, un protón generado en el ánodo se adhiere a una molécula de agua para formar un ion hidronio, mientras que otro protón del ion hidronio recién formado se desprende y salta a otra molécula de agua cercana [23].

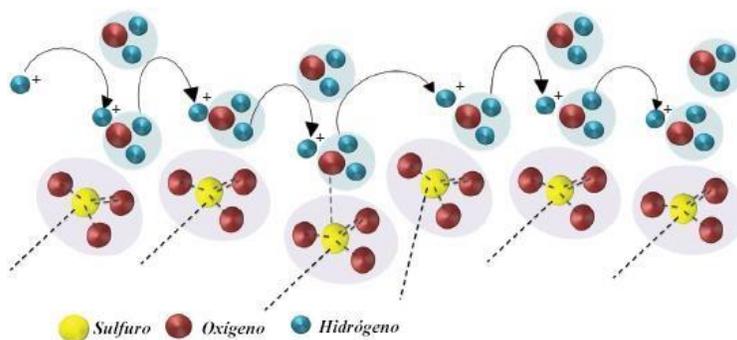


Figura 9. Mecanismo Grotthuss o salto de protones [23].

El mecanismo vehicular o de difusión (ver Figura 10) depende del volumen libre en la membrana, el protón hidratado o ion hidronio se difunde a través del medio acuoso a lo largo del volumen libre debido a la diferencia electroquímica [23].

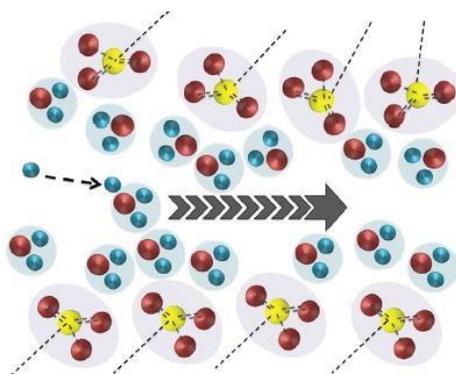


Figura 10. Mecanismo vehicular o de difusión [23].

La presencia de agua es crítica en los dos mecanismos, ya que, en condiciones de humedad elevada, las zonas hidrofílicas aumentan presentando canales favorables para la conducción de protones; sin embargo, el alto contenido limita la temperatura de operación en la celda y esto repercute en la conductividad de la PEM, además los electrodos pueden inundarse evitando que los reactivos tengan contacto con el catalizador y que la reacción electroquímica se lleve a cabo [61].

Un método ampliamente utilizado para la medición de la conductividad protónica (σ) es la **espectroscopia de impedancia electroquímica de cuatro puntas (EIS)**. Para medir la conductividad de protones en el plano (σ_{\parallel}), una muestra de la membrana y dos electrodos de platino se montan en una celda de teflón, colocando los dos electrodos paralelos en un lado de la membrana. La celda se coloca en una cámara húmeda para la medición a una humedad relativa menor al 100%. La conductividad en el plano es calculada con la siguiente ecuación [62]:

$$\sigma_{\parallel} = \frac{d}{(tlR)} \quad (4)$$

donde d es la distancia entre los dos electrodos, t y l son el espesor y el ancho de la membrana, respectivamente, y R es la resistencia de la membrana, el cual se determina a partir de la intersección de la impedancia a alta frecuencia con el eje real. Para medir la conductividad protónica del plano pasante (σ_{\perp}), se intercala la muestra de membrana entre los dos electrodos de platino. La conductividad protónica del plano pasante se calcula mediante la siguiente ecuación [62]:

$$\sigma_{\perp} = \frac{t}{(AR)} \quad (5)$$

donde t , A y R se refieren al grosor de la membrana, el área efectiva del electrodo y la resistencia de la membrana, respectivamente. Las unidades de la conductividad protónica son σ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹.

2.9.3 Absorción de agua (WU)

El agua es un problema intrínseco de las celdas PEM causado por su funcionamiento a baja temperatura y por las características de la membrana polimérica electrolítica utilizada

[24]. La absorción de agua provoca que la membrana se hinche y cambie sus dimensiones, lo que hace que sea un factor importante para el diseño y el montaje de la celda. Además, como ya se mencionó anteriormente, el agua es esencial para transportar los protones a través de la membrana, ya que los mecanismos de transporte dependen de este factor. Sin embargo, existe un límite hasta el cual la absorción de agua puede tener un efecto positivo en las propiedades de la PEM, por lo que lograr un equilibrio entre la estructura física de la membrana y la conductividad de protones (PC) representa un desafío. La PC es promovida por el agua debido a los grupos sulfónicos que se involucran con las moléculas de agua, por otro lado, si el número de grupos sulfónicos es extremadamente alto, la membrana se vuelve altamente hidrofílica y puede llegar a perder resistencia mecánica o incluso disolverse en el agua, por lo que una solución a este problema es la adición de monómeros con propiedades hidrofóbicas que reduzca la solubilidad del material en agua, mejorando la durabilidad y la estabilidad de los mismos [24,66]. Una manera de calcular la cantidad de agua absorbida por la membrana es mediante la siguiente fórmula [23]:

$$WU = \left(\frac{W_w - W_d}{W_d} \right) \times 100 \quad (6)$$

donde W_w y W_d son el peso húmedo y peso seco de la membrana, respectivamente. La prueba consiste en cortar pequeñas muestras de membrana y sumergirlos en agua durante determinado tiempo para después secar la membrana y registrarse el peso húmedo. Una vez registrado el peso húmedo, las muestras se secan en un horno, se pueden utilizar altas temperaturas para secar las membranas más rápido tomando en cuenta que las altas temperaturas pueden afectar la estructura química de la membrana [23].

2.10 TETRAZOL

Los tetrazoles son los compuestos sintéticos con el mayor contenido de nitrógeno entre los heterociclos estables, su fórmula molecular es CH_2N_4 y es un sólido cristalino de color blanco o amarillo pálido. Desempeñan papeles importantes en la química de coordinación, en la industria fotográfica, en materiales de alta energía, medicina o como componentes de explosivos especiales, además, el anillo de tetrazol es un intermedio importante en la síntesis de otros heterociclos más complejos a través de diversos reordenamientos [64]. De acuerdo con su patrón de sustitución los tetrazoles se clasifican en (ver Figura 11):

tetrazoles simples, tetrazoles monosustituídos (1, 2 o 5-sustituído) y tetrazoles disustituídos (1,5 o 2,5-disustituído) [65].

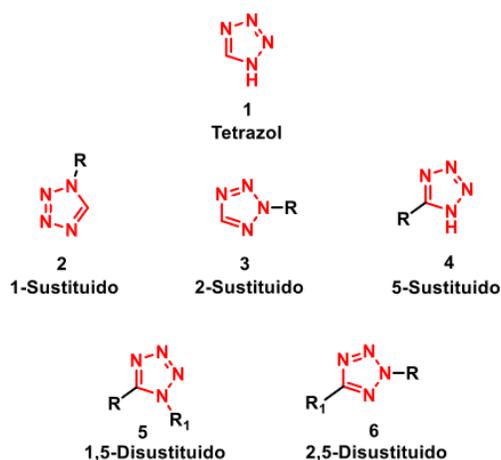


Figura 11. Clasificación de tetrazoles en base a su patrón de sustitución [65].

2.10.1 Características, propiedades y estabilidad

El tetrazol no sustituido contiene el porcentual máximo para los átomos de nitrógeno entre los sistemas heterocíclicos no sustituidos estables, por esta razón los tetrazoles exhiben valores extremos de constantes de acidez, basicidad y formación de complejos [66]. Los átomos de hidrógeno unidos directamente al anillo de tetrazol son lábiles y pueden dar lugar a tautómeros 1H y 2H (ver Figura 12), cuyas poblaciones relativas dependen del entorno químico [66].

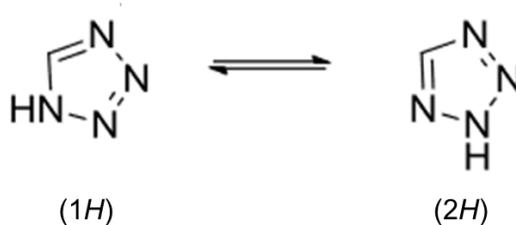


Figura 12. Tautómeros 1H y 2H de tetrazol [66].

A pesar del alto contenido de nitrógeno, el tetrazol y la mayoría de sus derivados son relativamente estables al calentarlos o irradiarlos con microondas y también en presencia de diversos reactivos químicos como oxidantes, ácidos, bases, agentes alquilantes, etc. Poseen

características ácido-base de interés, además de una acidez muy alta y una basicidad muy débil. En el anillo de tetrazol, los cuatro átomos de nitrógeno conectados sucesivamente pueden estar involucrados en procesos protolíticos y muchas propiedades físicas, químicas, fisicoquímicas y biológicas están estrechamente relacionadas con la capacidad que tienen para comportarse como ácidos y bases. Los tetrazoles también son compuestos particularmente interesantes porque exhiben una muy buena fotoquímica. [67].

Los tetrazoles han recibido un interés muy grande en el área de medicina ya que son el sistema isómero más comúnmente utilizado para el ácido carboxílico, aunque estos dos grupos funcionales son estructuralmente diferentes y tienen diferente número de átomos, muestran una actividad biológica similar debido a que tienen propiedades fisicoquímicas parecidas. Hay muchas similitudes en las propiedades entre el tetrazol y el ácido carboxílico, por ejemplo, los dos presentan estructuras planas, los tetrazoles contienen un N-H libre que es de naturaleza ácida lo que le confiere una acidez similar a la de los ácidos carboxílicos (pKa 4.5-4.9 y 4.2-4.4 respectivamente), esto se debe a que ambos tienen la capacidad para estabilizar una carga negativa mediante la deslocalización de electrones. Al igual que sus homólogos de ácido carboxílico, los tetrazoles se ionizan a un pH fisiológico (7.4), pero son casi 10 veces más lipófilos que los carboxilatos correspondientes, lo que podría facilitar más el paso de una molécula de fármaco a través de las membranas celulares. Una ventaja de los tetrazoles sobre los ácidos carboxílicos es que son mucho más estables por lo tanto también son más resistentes a muchas vías de degradación metabólica biológica [68].

2.10.2 Síntesis de tetrazol

Normalmente, la síntesis de tetrazoles se basa en la ciclación 1,3-dipolar del anión azida sobre nitrilos, en la Figura 13 se muestra el mecanismo.

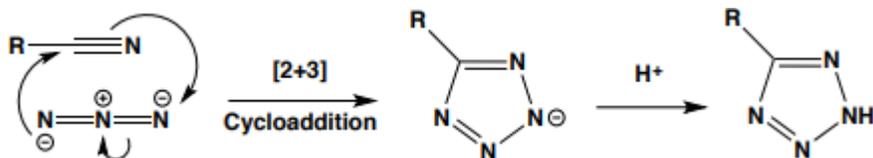


Figura 13. Mecanismo de ciclación 1,3-dipolar [69].

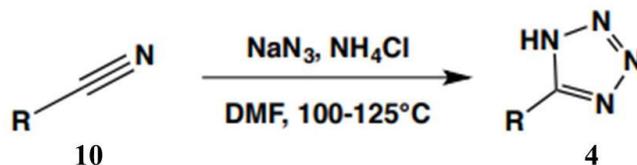


Figura 16. Representación del método de Finnegan para la preparación de 5-ST.

La reacción es sensible a la naturaleza del disolvente, ya que en los disolventes hidroxílicos o alcohólicos el producto se forma con bajo rendimiento, mientras que el rendimiento óptimo del producto se obtiene con disolventes apróticos dipolares [72].

2.10.3 Polímero y copolímeros de tetrazol

El poli(5-viniltetrazol) (PVT) es formada por un sistema N-heterocíclico de cinco miembros y se produce principalmente a partir del poliacrilonitrilo. Este polímero tiene aplicaciones potenciales como polielectrolitos, aglutinantes de propulsores sólidos, membranas conductoras de protones, biomedicina e ingeniería ambiental. La introducción de una cadena alifática en PVT facilita su procesabilidad y el grupo tetrazol no alquilado puede actuar como donante y aceptor de protones. El transporte de protones se produce entre enlaces de hidrógeno de unidades heterocíclicas vecinas a través de la difusión de estructuras [73].

La funcionalidad 5-viniltetrazol se puede convertir en conductora de aniones mediante reacciones de cuaternización o conductora de protones mediante dopaje ácido, lo que ofrece una forma de preparar membranas de intercambio protónico (PEM) para celdas de combustible. Las moléculas N-heterocíclicas, como imidazol, bencimidazol, triazol y tetrazol, se han utilizado ampliamente para la producción de membranas anhidras conductoras de protones. Dado que estos grupos azólicos tienen altos puntos de fusión (100-200°C), sustituyen con éxito al agua y proporcionan una alta conductividad protónica [74].

Pu y col. [73] sintetizaron poli(5-viniltetrazol) a partir de 5-(2-cloroetil) tetrazol mediante deshidrocloración, se sintetizó una serie de PVT con diferente peso molecular mediante polimerización por radicales libres y prepararon membranas para estudiar su conductividad protónica. El PVT sin dopar exhibió cierta conductividad de protones a

mayor temperatura y estado anhidro, además, las membranas compuestas de PVT y PVT/H₃PO₄ fueron térmicamente estables hasta 200°C. El PVT dopado con H₃PO₄ exhibió una conductividad de protónica anhidra de 3.05x10⁻³ a 110°C.

Gromadzki y col. [75] sintetizaron copolímeros en bloque de poliestireno-b-poli(estireno-co-acrilonitrilo) y poliestireno-b-poli(estireno-co-acrilonitrilo-co-5-viniltetrazol) con diversos contenidos de unidades de acrilonitrilo mediante polimerización de radicales mediada por nitróxidos (NMRP) y se funcionalizaron utilizando el proceso de química "clic". En el segundo paso, las unidades de acrilonitrilo se modificaron con éxito utilizando cicloadición 1,3-dipolar.

Sinirlioglu y col. [74] sintetizaron mediante copolimerización por radicales libres un copolímero basado 5- (metacrilamido) tetrazol y vinil triazol en diferentes proporciones. Las muestras de copolímero fueron dopadas con H₃PO₄ en varias proporciones para obtener electrolitos capaces de conducir protones. Los análisis de TGA demostraron que los copolímeros son térmicamente estables hasta aproximadamente 220°C, además, mostraron conductividades protónicas máximas de 0.012 S cm⁻¹, 0.014 S cm⁻¹ y 0.016 S cm⁻¹ a 150°C y condiciones anhidras.

Li y col. [76] prepararon membranas mezclando diferentes proporciones de poli(5-viniltetrazol) con poliestireno sulfonado. Confirmaron que las membranas retienen 0-5% de vapor de agua a 80-140°C debido a la hidrofiliidad del poliestireno sulfonado. Las membranas mostraron una conductividad protónica de 10⁻² S cm⁻¹ a 100 ° C y de 4x10⁻² S cm⁻¹ a 120°C sin suministro adicional de humedad. La alta conductividad de protones se atribuyó a la composición única en la que el polímero heterocíclico proporciona el transporte del protón por difusión y el polímero altamente sulfonado retiene el vapor de agua para reducir la energía de activación para la conducción de protones.

Aunque en la actualidad hay varios reportes sobre sistemas donde utilizan poliviniltetrazol para desarrollar PEM's, el sistema poliestireno sulfonado-poliviniltetrazol ha sido poco estudio. Como ya se mencionó anteriormente, en el grupo de trabajo del CIQA ya se ha trabajado con el sistema poliestireno-co-ácido acrílico, este comonomero de ácido acrílico es un sistema isótero del tetrazol ya que presentan propiedades fisicoquímicas similares, sin embargo, la diferencia en estructuras permite tener cambios en otras

propiedades, es por esto por lo que en este trabajo se propuso sintetizar copolímeros sulfonados de estireno y viniltetrazol N-alkilado. El uso del comonomero tetrazol N-alkilado tiene la función de mejorar las propiedades químicas y físicas del polímero facilitando su procesabilidad, cabe destacar que no se encontró ningún reporte donde utilicen este sistema para su aplicación en celdas de combustible.

2.11 SÍNTESIS DE POLÍMEROS

Las polymerizaciones por radicales libres son polymerizaciones en cadena en las cuales las moléculas de polímero crecen mediante la adición de una unidad de monómero a un sitio terminal reactivo denominado centro activo, con cada adición de monómero, el centro activo se transfiere al extremo de cadena recién creado. Los radicales libres son especies altamente reactivas que existen de forma independiente y que poseen un electrón sin aparear, normalmente tienen un tiempo de vida corto. Se dividen en tres etapas: iniciación, propagación y terminación [77]. En la Figura 17 se muestran las etapas anteriormente mencionadas.

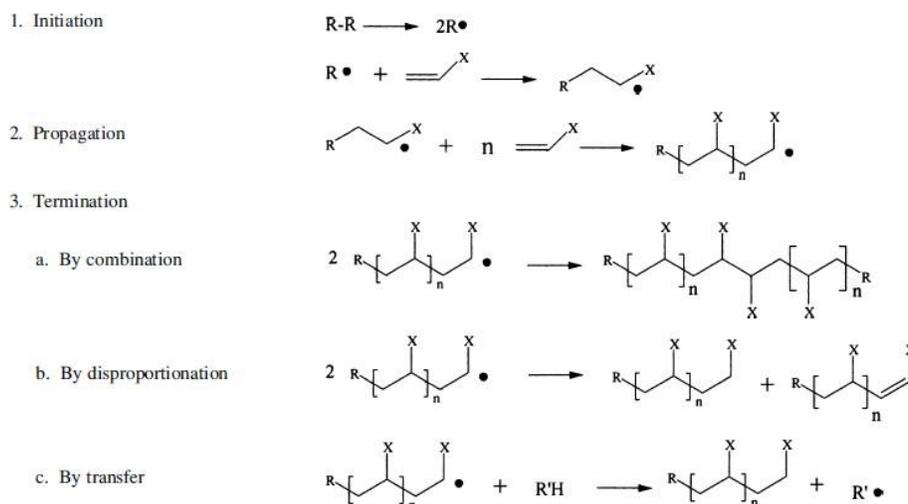


Figura 17. Etapas del mecanismo de polymerización por radicales libres [78].

La polymerización en cadena es iniciada por una especie reactiva R^* producida a partir de algún compuesto denominado iniciador. La especie reactiva, que puede ser un radical libre, catión o anión, se agrega a una molécula de monómero abriendo el enlace π para formar un nuevo radical, el proceso se repite a medida que se unen sucesivamente más

moléculas de monómero hasta que el crecimiento del polímero se termina mediante la destrucción del centro reactivo.

Los copolímeros se obtienen a partir de una reacción de copolimerización, la cual es definida como aquella en la cual dos o más monómeros estructuralmente distintos son incorporados en las cadenas poliméricas resultantes de la reacción. El arreglo o acomodo de esas diferentes unidades monoméricas dentro de las cadenas poliméricas determina el tipo de copolímero, pudiendo presentar cada uno de ellos características o propiedades específicas [64]. Estos copolímeros se pueden clasificar en: *copolímeros al azar* donde los comonómeros presentan una secuencia desordenada a lo largo de las cadenas poliméricas; *copolímeros en bloques* donde las unidades monoméricas del mismo tipo se encuentran presentes en segmentos de cierto tamaño a lo largo de las cadenas; *copolímeros alternados* los cuales presentan una sucesión alternada de los comonómeros; *copolímeros de injerto* donde las cadenas principales del copolímero están constituidas por un sólo tipo de unidad monomérica mientras que el segundo tipo se encuentra en forma de ramificaciones conocidas como injertos y los *copolímeros en gradiente* donde las cadenas poliméricas en un inicio presentan secciones ricas en un primer comonómero y terminan con secciones ricas en un segundo comonómero.

2.12 POLÍMEROS SULFONADOS

La sulfonación se define como una reacción de sustitución utilizada para unir el grupo ácido sulfónico (SO_3H) en la molécula de un compuesto orgánico mediante un enlace químico covalente al carbono [79]. Los primeros estudios sobre sulfonación de polímeros como el PS se publicaron antes de la Segunda Guerra Mundial cuando Turbak sulfonó poliestireno en fase homogénea haciendo reaccionar poliestireno con complejos de trietilfosfato y trióxido de azufre como agentes sulfonantes en dicloroetano. Por otro lado, Makowski y colaboradores también prepararon poliestireno ligeramente sulfonado usando complejos de acetilsulfato como agente sulfonante en una solución de dicloroetano, en esta reacción, se generaron funcionalidades iónicas aleatorias a lo largo de las cadenas de polímero sin degradación significativa o reticulación del producto de reacción [80]. La sulfonación es bien conocida y ampliamente utilizada en la industria química para muchas aplicaciones, como la producción de agentes tensoactivos, detergentes, resinas de

intercambio iónico, etc. Entre los polímeros comerciales que pueden sulfonarse se encuentran el poliestireno (PS), poli éter éter cetona (PEEK), polisulfona (PSU), polifenilsulfona (PPSU) y sulfuro de polifenileno (PPS) [81].

2.12.1 Mecanismo de reacción

El PS es una molécula que contiene un anillo aromático en su estructura por lo que la reacción de sulfonación se lleva a cabo mediante una sustitución electrofílica aromática, que consiste en un electrófilo (E^+) que reacciona con un anillo aromático y sustituye uno de los hidrógenos. Los anillos aromáticos pueden sulfonarse por la reacción con ácido sulfúrico fumante (mezcla de H_2SO_4 y SO_3), el electrófilo reactivo es HSO_3^+ o SO_3^+ neutro, dependiendo de las condiciones de la reacción [82]. Cuando se utiliza esta mezcla, la velocidad de la sulfonación es mucho más rápida y el equilibrio se desplaza por completo al lado de los productos [83].

El proceso de sulfonación comienza con una reacción rápida reversible entre el compuesto aromático y un agente electrófilo originando el complejo π . De este ataque se genera un complejo σ (ion arenio) el cual es inestable por la presencia de la carga sobre el anillo y por la pérdida de aromaticidad, sin embargo, esta inestabilidad se compensa por la deslocalización de la carga positiva por resonancia, cabe mencionar que este es el paso que determina la velocidad de reacción. Al final, esta sustitución electrofílica termina rápidamente por la liberación de X, la presencia de una base conjugada en el sistema de reacción abstrae el protón (H^+) del átomo de carbono que había sido atacado por el nucleófilo y los electrones que compartía el átomo de hidrogeno regresan al anillo donde se recupera la aromaticidad y con esto la estabilidad del anillo [84,89]. En la Figura 18 se muestra el mecanismo de la reacción de sulfonación de un anillo aromático.

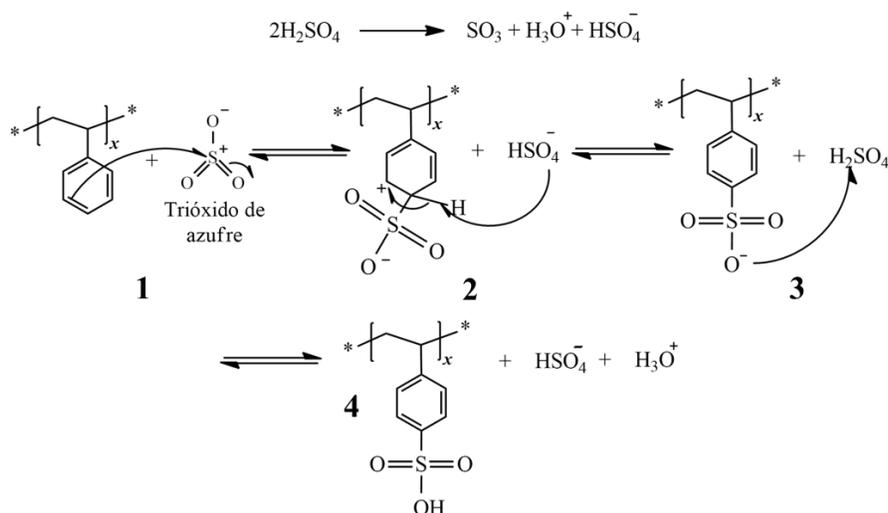


Figura 18. Mecanismo de reacción del proceso de sulfonación aromática.

La reacción de sulfonación puede llevarse a cabo en el monómero antes de la polimerización (pre-sulfonación) o en el polímero resultante (post-sulfonación), esto tiene una influencia directa en el grado de sulfonación y en las propiedades resultantes del polímero sulfonado. En general, la pre-sulfonación está relacionada con la copolimerización de un monómero diferente no sulfonado, en el caso de una post-sulfonación, el grado de sulfonación depende del tipo de reactivo, sustrato, tiempo de reacción y temperatura, esto conduce a una distribución estadística de los grupos de ácido sulfónico [85].

La sulfonación es un método ampliamente utilizado para la modificación de polímeros con la intención de introducir grupos sulfónicos a la cadena, esta modificación contribuye al rechazo de electrones (debido a la carga negativa de este grupo) y al transporte de protones, además, hace que el polímero sea hidrófilo, por lo que también aumenta la solubilidad de los polímeros. La capacidad de intercambio iónico (IEC) es un parámetro que está relacionado con la conductividad protónica, por lo que un grado alto de sulfonación puede mejorar la densidad de los sitios ácidos y facilitar el transporte de protones, sin embargo, un grado de sulfonación demasiado alto puede afectar al polímero negativamente debido a una elevada absorción de agua o incluso la solubilidad completa de las cadenas pudiendo afectar su resistencia mecánica.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Preparar y caracterizar copolímeros sulfonados de estireno-co-viniltetrazol N-alquilados con cadenas alifáticas lineales de 4, 6 y 8 carbonos, posteriormente evaluar su capacidad de formación de membrana y las respectivas propiedades térmicas, mecánicas y de conducción iónica para su aplicación como electrolito sólido en celdas de combustible.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Sintetizar y caracterizar copolímeros de poliestireno-co-acrilonitrilo en dos diferentes composiciones (serie St/AN)
- b. Sintetizar y caracterizar copolímeros de poliestireno-co-viniltetrazol en dos diferentes composiciones (serie St/VTz).
- c. N-alquilar y caracterizar copolímeros de poliestireno-co-viniltetrazol con cadenas alifáticas lineales de 4, 6 y 8 átomos de carbono (serie St/VTz-nC).
- d. Sulfonar y caracterizar los copolímeros sintetizados en un 100% mol de anillos estirénicos (serie St/VTz:S y serie St/VTz-nC:S).
- e. Preparar membranas de los copolímeros sintetizados (serie St/VTz, serie St/VTz-nC, serie St/VTz:S y serie St/VTz-nC:S).
- f. Evaluar las propiedades térmicas, mecánicas y de conductividad iónica de las membranas preparadas.

4. HIPÓTESIS

El desarrollo de copolímeros sulfonados de estireno-co-viniltetrazol N-alquilado generarán materiales flexibles de bajo costo con propiedades mecánicas mejoradas, alta conductividad protónica y estabilidad química y física superiores o similares a las membranas de Nafion, pudiendo ser candidatas prometedoras para su uso como membranas de intercambio protónico (PEM) en celdas de combustible.

5. JUSTIFICACIÓN

Los problemas ambientales que existen en la actualidad y la creciente demanda de energía despiertan la necesidad de buscar alternativas para el desarrollo de nuevas fuentes de generación. Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) son una excelente opción para el reemplazo de las fuentes tradicionales de obtención de energía, como son los combustibles fósiles. Sin embargo, la aplicación masiva de celdas de combustible está contenida por los costos de dos de sus componentes primarios: la membrana de intercambio iónico y el catalizador que promueve las reacciones redox que generan los electrones.

La finalidad de este trabajo consiste en desarrollar copolímeros sulfonados novedosos a base de poliestireno y viniltetrazol N-alquilado. La utilización del comonomero tetrazol N-alquilado tiene la función de mejorar las propiedades químicas y físicas del polímero, permitiendo su procesabilidad de forma más simple. La intención final es obtener membranas alternativas que puedan competir con la membrana Nafion. Además, la utilización de estos copolímeros para el desarrollo de membranas de intercambio protónico nos permitirá evaluar sus propiedades electroquímicas, que a su vez permitirán visualizar su posible aplicación comercial en celdas de combustible u otros procesos electroquímicos industriales.

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1 MATERIALES

Los monómeros de estireno (St, 99%) y acrilonitrilo (AN, 99%), así como el peróxido de benzoilo (BPO), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%), azida de sodio (NaN_3 , >97%), cloruro de amonio (NH_4Cl , 99.5%) 1-bromobutano (C_4H_9Br , 99%), 1-bromohexano ($C_6H_{13}Br$, 99%), 1-bromooctano ($C_8H_{17}Br$, 99%) e hidróxido de sodio ($NaOH$, $\geq 98\%$) fueron adquiridos de Sigma Aldrich. Los monómeros fueron purificados utilizando resinas removedores de inhibidor de 4-ter-butilcatecol e hidroquinonas, también adquiridas de Sigma Aldrich. Los reactivos hidróxido de potasio (KOH , 87.4%) y cloruro de sodio ($NaCl$, 99.6%) fueron adquiridos de Fermont. Los solventes utilizados para las síntesis, caracterización y pruebas de solubilidad fueron: diclorometano (CH_2Cl_2 , 99%, Jalmek), dimetilacetamida (DMA, 99%, Sigma Aldrich), N,N-dimetilformamida (DMF, 99.9%, Fermont), metanol (99.9%, Fermont), acetona (98%, J. T. Baker), cloroformo ($CHCl_3$, 99.8%, J. T. Baker) y tetrahidrofurano (THF, $\geq 99\%$, Jalmek). Para la caracterización de RMN y GPC se utilizó cloroformo deuterado ($CDCl_3$) y tetrahidrofurano (THF, grado HPLC), respectivamente, ambos adquiridos de Sigma Aldrich.

6.2 METODOLOGÍA

En la Figura 19 se muestra el esquema general de la secuencia experimental que se llevó a cabo a lo largo de todo el proyecto.

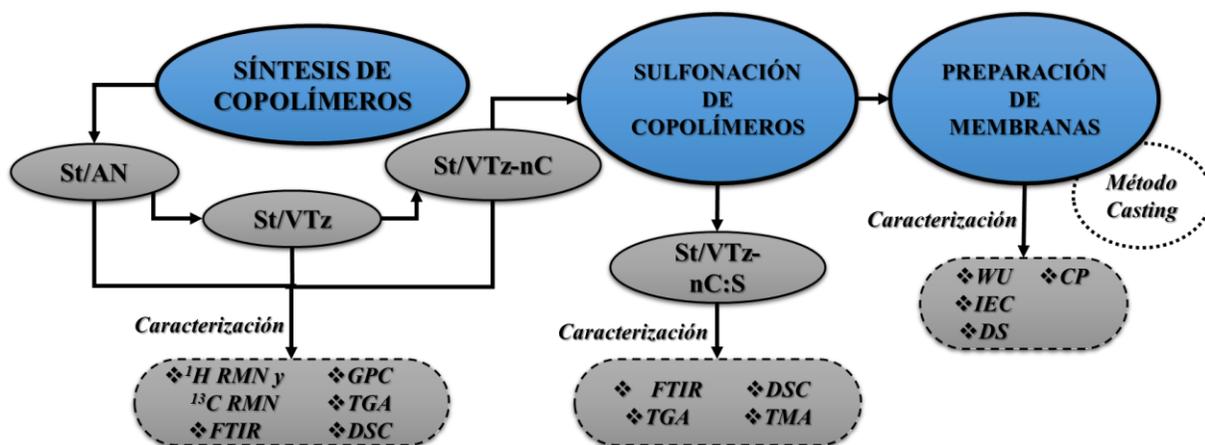


Figura 19. Diagrama de la metodología utilizada para la obtención de las membranas.

6.2.1 Síntesis del copolímero poli(estireno-co-acrilonitrilo) (St/AN)

La síntesis de los copolímeros se llevó a cabo mediante polimerización en masa vía radicales libres utilizando peróxido de benzoilo (BPO) como agente iniciador. Se consideraron dos composiciones molares de comonómeros: 80:20 y 90:10, siendo el estireno el comonómero de mayor proporción. En la Figura 20 se muestra el esquema de la ruta sintética llevada a cabo para la formación del copolímero.

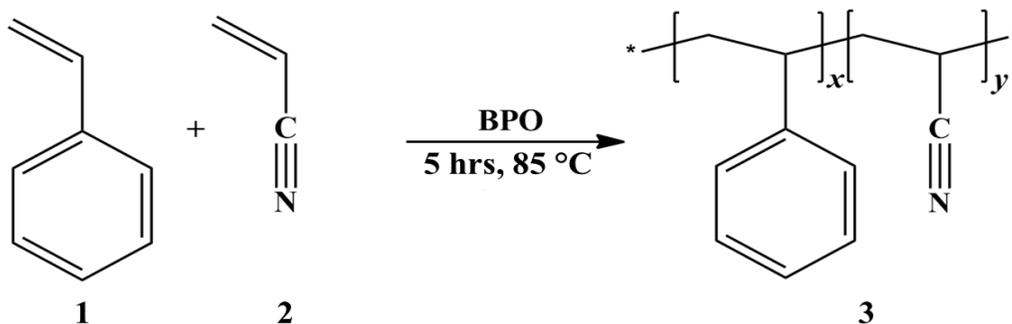


Figura 20. Esquema de reacción para la obtención de los copolímeros St/AN.

Para la síntesis del copolímero St/AN-82 (80:20, como ejemplo), a un matraz de tres bocas de 500 ml equipado con condensador de reflujo, agitación magnética y sistema de calentamiento, se añadieron 230 g de estireno y 29.3 g de acrilonitrilo. La mezcla fue agitada durante 15 minutos a temperatura ambiente y posteriormente se agregó 0.67 g de BPO como iniciador. La mezcla fue calentada hasta una temperatura constante de 85°C durante 5 horas. En la Tabla 5 se muestran las relaciones molares utilizadas en la síntesis, así como los pesos moleculares teóricos esperados para cada copolímero.

Tabla 5. Relaciones molares utilizadas en la síntesis de los copolímeros St/AN.

Monómeros e iniciador	Composición teórica	
	80:20	90:10
Estireno	2.21 moles	2.21 moles
Acrilonitrilo	0.55 moles	0.24 moles
BPO	2.76 mmol	2.45 mmol
Peso molecular teórico esperado	94,095 g/mol	100,011 g/mol

Una vez detenida la reacción, el copolímero sintetizado fue enfriado a temperatura ambiente y disuelto en aproximadamente 600 ml de diclorometano y precipitado con 800 ml de metanol. El material obtenido fue separado por filtración y secado en una estufa a 60 °C y en condiciones de vacío durante 72 horas. Se obtuvieron 217 g de un sólido blanco con un rendimiento de reacción de 83%, el cual fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{Rendimiento} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (7)$$

donde m_i es la masa inicial agregada a la reacción y m_f es la masa final obtenida.

6.2.2 Síntesis del copolímero poli(estireno-co-viniltetrazol) (St/VTz)

Para la síntesis del copolímero St/VTz-82, a un matraz de tres bocas de 1000 ml equipado con condensador de reflujo, sistema de calentamiento y agitación magnética se añadió 209 g del copolímero St/AN-82 (0.4 moles de nitrilo), 800 ml de dimetilacetamida (DMA), 46.8g de azida de sodio (NaN_3) (0.72 moles) y 38.5 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) (0.72 moles). La mezcla se agitó durante 72 horas a temperatura de 120 °C. En la Figura 21 se muestra la ruta sintética seguida para la obtención de los copolímeros St/VTz.

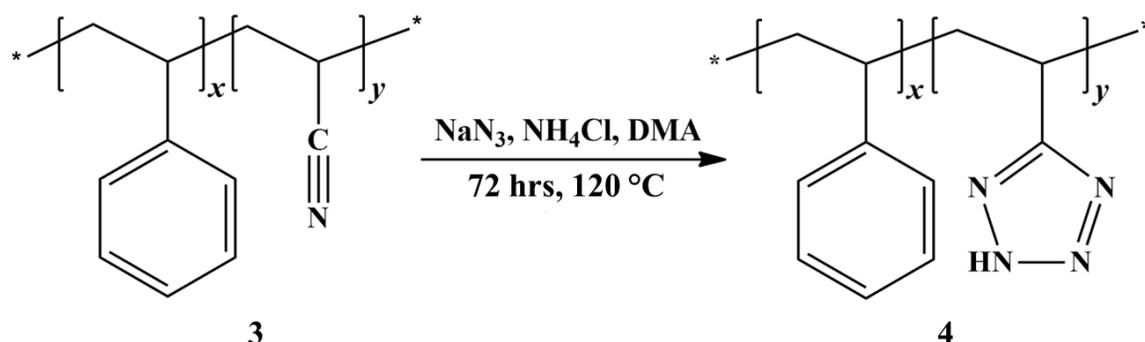


Figura 21. Esquema de reacción para la obtención de los copolímeros St/VTz.

Una vez detenida la reacción, el copolímero fue precipitado con 1000 ml de agua helada y se dejó con agitación magnética durante 48 horas. El material obtenido fue filtrado y lavado 5 veces con agua destilada y posteriormente secado en la estufa a 45 °C en

condiciones de vacío durante 48 hrs. Se obtuvieron 202 g de un sólido amarillo pálido con un rendimiento de reacción de 96%.

6.2.3 Síntesis del copolímero St/VTz N- alquilado (St/VTz-nC)

Para la síntesis del copolímero St/VTz-82:4C, a un matraz de tres bocas de 500 ml equipado con condensador de reflujo, sistema de calentamiento y agitación magnética se añadió 50 g del copolímero St/VTz-82 (0.07 moles), 200 ml de N,N-dimetilformamida, 10.9 g de bromobutano (0.08 moles) y 4,6 g de hidróxido de potasio (KOH) (0.08 moles). La mezcla fue puesta en agitación durante 6 horas manteniendo una temperatura constante de 120 °C. En la Figura 22 se muestra la ruta sintética seguida para la alquilación de los copolímeros St/VTz.

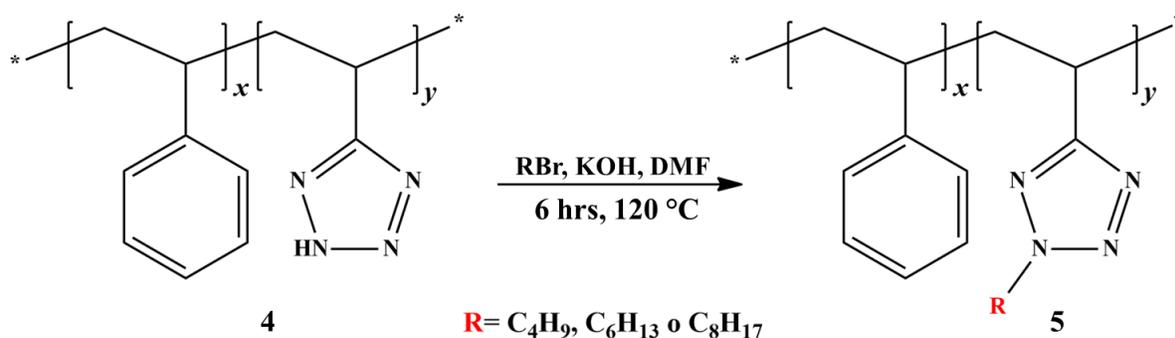


Figura 22. Esquema de reacción para la obtención de los copolímeros alquilados St/VTz-nC.

Una vez detenida la reacción, el copolímero fue precipitado en 700 ml de agua helada y se dejó bajo agitación magnética durante 24 horas. El material obtenido fue filtrado y lavado 5 veces con agua destilada y posteriormente fue secado en la estufa a 45 °C en condiciones de vacío durante 48 hrs. Se obtuvieron 47 g de un sólido amarillo pálido con un rendimiento de reacción del 94%.

6.2.4 Sulfonación de los copolímeros St/AN, St/VTz y St/VTz-nC

La sulfonación de los copolímeros se llevó a cabo mediante una reacción de sustitución electrofílica aromática, utilizando ácido sulfúrico concentrado como agente sulfonante en una relación molar de 1:1, con respecto a la cantidad de anillos aromáticos teóricamente presentes en cada una de las composiciones. Para la síntesis del copolímero St/VTz-

82:4C:S (como ejemplo), a un reactor enchaquetado y equipado con condensador de reflujo, agitador mecánico y baño de recirculación de agua, se añadió 25 g del copolímero St/VTz-82:4C (0.22 moles) y 250 ml de diclorometano. La mezcla fue mantenida con agitación constante a una temperatura de 8 °C para posteriormente agregar 12.6 ml de ácido sulfúrico concentrado gota a gota (0.22 moles). Una vez completada la adición, la mezcla se mantuvo en agitación y enfriamiento durante 10 minutos y posteriormente se aumentó lentamente la temperatura hasta 40 °C y se mantuvo constante por 4 horas. En la Figura 23 se muestra la ruta sintética seguida para la sulfonación de los copolímeros St/VTz-nC.

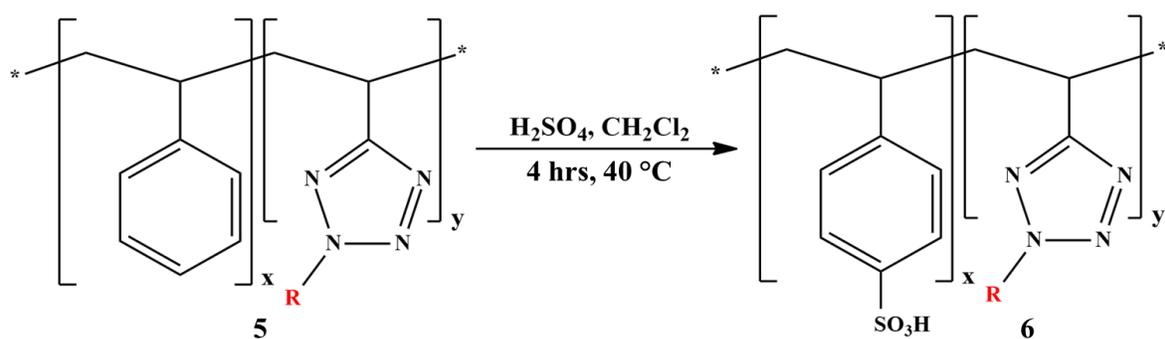


Figura 23. Esquema de reacción para la obtención de los copolímeros sulfonados St/VTz-nC:S.

La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se vertió en 1000 ml de agua helada y se mantuvo bajo agitación por 15 horas. El material obtenido fue filtrado y lavado con agua destilada hasta alcanzar pH 6 y posteriormente fue secado en la estufa a $45\text{ }^\circ\text{C}$ en condiciones de vacío por 48 hrs. Se obtuvieron 23 g de un sólido amarillo pálido con un rendimiento de reacción del 92%.

6.2.5 Preparación de membranas de los copolímeros

Las membranas de los copolímeros, antes y después de sulfonados, fueron preparadas mediante la técnica de casting. En un vaso de precipitado de 50 ml se colocaron 0.5 g del copolímero y se disolvieron en 15 ml de solvente (THF para los sistemas St/AN, St/VTz, St/VTz-nC y St/VTz-82:nC:S; una mezcla de CHCl_3 /DMF para los sistemas St/AN-S y St/VTz-91:C:S). Una vez completamente disueltos, la solución polimérica se vertió sobre moldes de vidrio y se dejó evaporar el solvente durante 24 hrs. Las membranas obtenidas fueron secadas en estufa a $45\text{ }^\circ\text{C}$ en condiciones de vacío.

6.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS

6.3.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La estructura química de todos los copolímeros preparados fue analizada mediante Espectroscopia Infrarroja (FTIR), en modo de transmitancia. Los espectros FTIR se obtuvieron de un equipo FT-IR VERTEX 70v de Bruker empleando 64 scans con resolución de 4 cm^{-1} en la región del espectro de 4000 a 400 cm^{-1} .

6.3.2 Resonancia Magnética Nuclear – ^1H RMN y ^{13}C RMN

La estructura química de los copolímeros preparados y la composición real de los copolímeros St/AN fueron corroboradas mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C se obtuvieron de un equipo Bruker Avance 3 operando a frecuencias de 500 y 125 MHz, respectivamente.

6.3.3 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

La determinación del peso molecular de los copolímeros se realizó en un equipo GPC Waters Alliance 2695 operado a temperatura ambiente, utilizando tetrahidrofurano grado HPLC como disolvente, calibrado con estándares de poliestireno y un detector ultravioleta.

6.3.1 Análisis Termomecánico (TMA)

El módulo complejo de los copolímeros fue determinado mediante Análisis Termomecánico (TMA) utilizando un equipo TA Instruments modelo Q400 con un accesorio de flexión de tres puntos a una temperatura constante de 35°C , se aplicó un intervalo de fuerza de 0.001 hasta 0.01 N en una rampa de $0.001\text{ N}\cdot\text{min}^{-1}$. Las muestras fueron preparadas a partir de las películas de los copolímeros alquilados, sulfonados y no sulfonados. Se cortaron muestras con dimensiones de 1.5 cm de largo y 0.5 cm de ancho, posteriormente se midió el espesor exacto para los cálculos correspondientes. El módulo complejo (E^*) fue calculado mediante la tangente de la línea recta inicial de la curva de fuerza-deflexión, utilizando la siguiente ecuación:

$$E^* = \frac{L^3 F}{4 b m d^3} \quad (8)$$

donde L es la separación de los soportes (5.08 mm), F es la fuerza aplicada (N), b es el ancho de la probeta (mm), d es el espesor de la membrana (mm) y m es la pendiente obtenida mediante la tangente de la curva de fuerza-deflexión.

6.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de los copolímeros preparados fue evaluada mediante Análisis Termogravimétrico (TGA). Los termogramas TGA se obtuvieron en un equipo Linseis STA PT 1000 en el intervalo de 25 a 700°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min y atmósfera de N₂.

6.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros preparados fueron evaluadas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Los termogramas DSC se obtuvieron en un calorímetro TA Instruments modelo Q200 en el intervalo de 0 a 200°C y una rampa de calentamiento de 10°C·min⁻¹ bajo atmósfera de N₂.

6.4 EVALUACIÓN DE LAS MEMBRANAS

6.4.1 Determinación de la retención de agua (WU)

La retención de agua de las membranas fue determinada mediante gravimetría. Las membranas fueron secadas en estufa a 45°C en condiciones de vacío hasta alcanzar un peso constante. Las membranas secas fueron pesadas y posteriormente se sumergieron en agua desionizada por 48 hrs. Transcurrido el tiempo, las membranas fueron pesadas nuevamente para registrar el peso de las membranas húmedas. La retención de agua (WU) fue determinada mediante la siguiente ecuación:

$$WU (\%) = \frac{M_S - M_H}{M_S} \times 100 \quad (9)$$

donde M_S y M_H es el peso de la membrana seca y de la membrana húmeda, respectivamente.

6.4.2 Determinación de la capacidad de intercambio iónico (IEC)

La capacidad de intercambio iónico (IEC) se evaluó mediante titulación indirecta. Las membranas fueron cortadas en dimensiones de 1.5 cm x 1.5 cm y después se sumergieron en una solución de HCl 1M durante 24 hrs, posteriormente se enjuagaron con agua desionizada y se sumergieron nuevamente en una solución de NaCl 1M durante 24 hrs. Transcurrido el tiempo, las membranas fueron retiradas de la solución y enjuagadas con agua desionizada. Los protones desplazados de la membrana se evaluaron utilizando un pHmetro para detectar el punto de equivalencia durante la titulación de la solución de NaCl con una solución 0.005M de NaOH. El IEC fue obtenido mediante la siguiente ecuación:

$$IEC = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{M_S} \quad (10)$$

donde V_{NaOH} (mL) es el volumen consumido durante la titulación, C_{NaOH} es la concentración de la solución de NaOH empleada ($\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$) y M_S es el peso de la membrana seca (g).

6.4.3 Determinación del grado de sulfonación (DS)

El grado de sulfonación (DS) se determinó a partir de la capacidad de intercambio iónico y mediante análisis termogravimétrico. Considerando los valores de IEC obtenidos, el grado de sulfonación fue calculado mediante la siguiente ecuación:

$$DS (\%) = \frac{IEC \times M_w (\text{Monómeros})}{1 - (IEC \times M_w (\text{SO}_3\text{H}))} \quad (11)$$

donde $M_w (\text{Monómeros})$ es la masa molecular de la unidad repetitiva de cada copolímero ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) y $M_w (\text{SO}_3\text{H})$ es el peso molecular del grupo sulfónico ($81 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Por otro lado, el DS también se determinó mediante análisis TGA considerando la pérdida de masa en el intervalo de temperatura correspondiente a la descomposición del grupo sulfónico (150 – 250 °C). El DS fue calculado utilizando la siguiente ecuación:

$$DS (\%) = \frac{M_{cop}}{(\frac{\Delta m}{m-1}) \cdot M_{SO_3H}} \quad (12)$$

donde M_{cop} es la masa molecular del copolímero, m es la masa del copolímero sulfonado, Δm es la pérdida de masa en los termogramas de los copolímeros sulfonados atribuida a la descomposición de los grupos sulfónicos y M_{SO_3H} es la masa molecular del grupo SO_3H .

6.4.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las propiedades electroquímicas de las membranas fueron evaluadas mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). El análisis se llevó a cabo en un potencióstato/galvanostato Biologic SP-300 a temperatura ambiente, una amplitud de 25 mV y 1 - 100 mHz con 6 puntos por década en un rango de potencial de -10 a 10 V. Se utilizaron membranas de 1.5 x 1.5 cm, que fueron sumergidas en agua desionizada por 48 hrs para hidratación y después activadas en una solución de H_2SO_4 1M durante 24 hrs. Se realizó una estructura tipo sándwich utilizando dos electrodos de platino y la membrana hidratada, tal y como se muestra en la Figura 24, posteriormente, se realizó la medición.

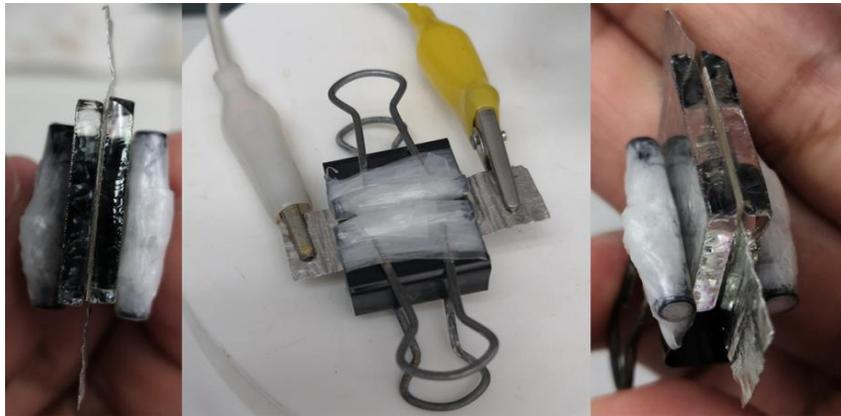


Figura 24. Estructura tipo sándwich de electrodos con membrana utilizada para la evaluación de las propiedades electroquímicas.

La conductividad protónica fue calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{d}{R \times A} \quad (13)$$

donde d es el espesor de la membrana (cm), R es la resistencia de la membrana (Ω) y A es área de la sección transversal de la celda utilizada (cm^2).

7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para su identificación, los copolímeros sintetizados fueron etiquetados de la siguiente manera: **St/AN-82**, **St/AN-91**, **St/VTz-82**, **St/VTz-91**, **St/VTz-82:4C**, **St/VTz-82:6C**, **St/VTz-82:8C**, **St/VTz-91:4C**, **St/VTz-91:6C** y **St/VTz-91:8C**, donde, **St**: estireno, **AN**: acrilonitrilo, **VTz**: viniltetrazol; los números 82 y 91 corresponde a la composición del copolímero, 80:20 o 90:10, respectivamente, mientras que el número acompañado de la letra “C” representa los copolímeros N-alquilados con 4, 6 u 8 átomos de carbonos (**nC**). Cuando se incluye una letra “S” al final de la etiqueta (ej. **St/VTz-82:4C:S**) se está refiriendo a los copolímeros sulfonados.

7.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS COPOLÍMEROS

7.1.1 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier - FTIR

Los copolímeros St/AN se caracterizaron por FTIR con la intención de corroborar la incorporación de ambos comonómeros en el copolímero, mediante la identificación de los grupos funcionales característicos de cada comonómero. En la Figura 25 se muestran los espectros obtenidos para la serie de copolímeros sintetizados, antes de ser alquilados.

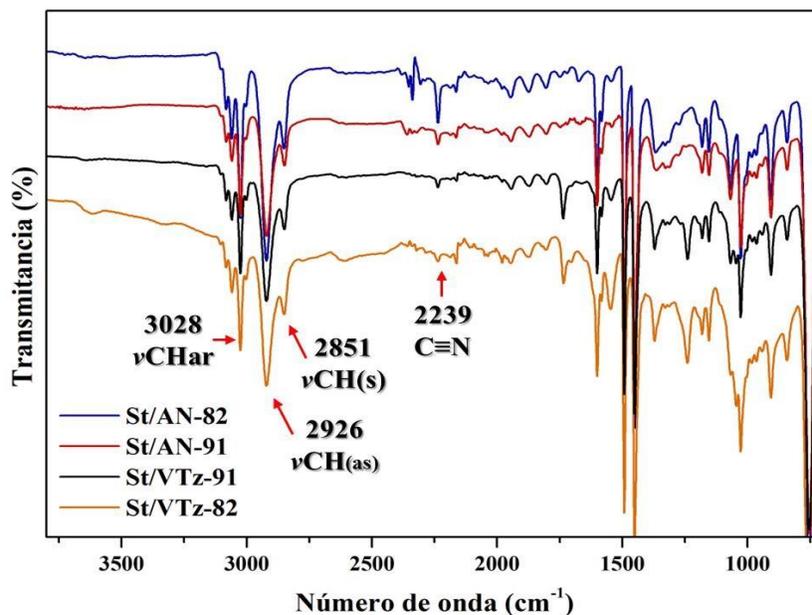


Figura 25. Espectros FTIR de los copolímeros St/AN y St/VTz.

En los espectros obtenidos de los copolímeros St/AN (espectros azul y rojo) es posible identificar la banda característica del estiramiento axial del enlace $C_{sp^2}-H$ del estireno, la cual aparece en la región entre $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ así como las bandas que son vibraciones características del estiramiento del enlace $C=C$ del anillo aromático entre $1600-1450\text{ cm}^{-1}$. Las bandas entre $2950-2850\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las bandas de los estiramientos axial (simétricos y asimétricos) de los enlaces de los grupos $C_{sp^3}-H$ presentes en la cadena alifática del copolímero. Por otro lado, la banda localizada en la región entre $2235-2240\text{ cm}^{-1}$ corresponde al estiramiento del triple enlace de los grupos nitrilos (CN) [86]. Es posible observar una tendencia con relación a la concentración de acrilonitrilo ya que al aumentar la cantidad de este comonomero es notable que hay un incremento en la intensidad de la banda de absorción característica del grupo nitrilo.

En la misma Figura también se observan los espectros obtenidos de los copolímeros St/VTz (espectros en color negro y naranja) donde se corroboró el cambio de grupos funcionales después de la modificación del grupo $-CN$ por tetrazol. En la región entre 3500 a 2500 cm^{-1} se observa un ensanchamiento de las señales debido a las vibraciones del estiramiento del enlace $N-H$, comportamiento típico del grupo ácido. Es posible observar también que la señal ubicada en 2239 cm^{-1} (perteneciente al grupo nitrilo) no desapareció por completo, solamente hay una disminución en la intensidad de la señal, indicando que no hubo una completa conversión de grupo nitrilo a tetrazol.

En la Figura 26, se muestra un acercamiento de la región de $1725 - 1000\text{ cm}^{-1}$ para los mismos espectros, buscando una mejor apreciación de las bandas características del grupo tetrazol. Las señales registradas en 1650 y 1550 cm^{-1} se deben al estiramiento del enlace $C=C$ y $C=N$ mientras que las registradas en 1245 y 1049 cm^{-1} corresponden a los estiramientos de los enlaces $C-N$ y $N-N$, respectivamente [76,87]. Estos resultados espectroscópicos obtenidos confirman la formación de los copolímeros St/VTz.

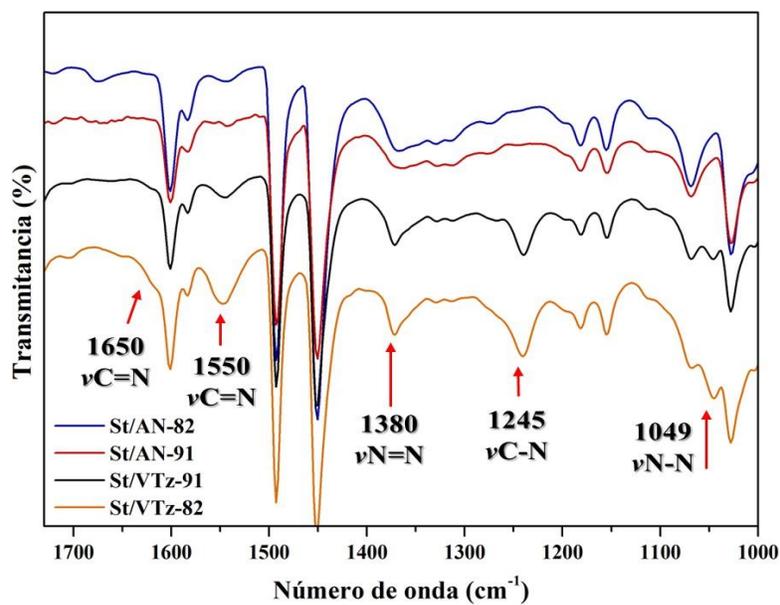


Figura 26. Espectros FTIR de los copolímeros St/AN y St/VTz en la región de 1725-1000 cm^{-1} .

Por otro lado, los copolímeros alquilados también se analizaron mediante FTIR, en la Figura 27 se muestra los espectros obtenidos para esta serie de copolímeros.

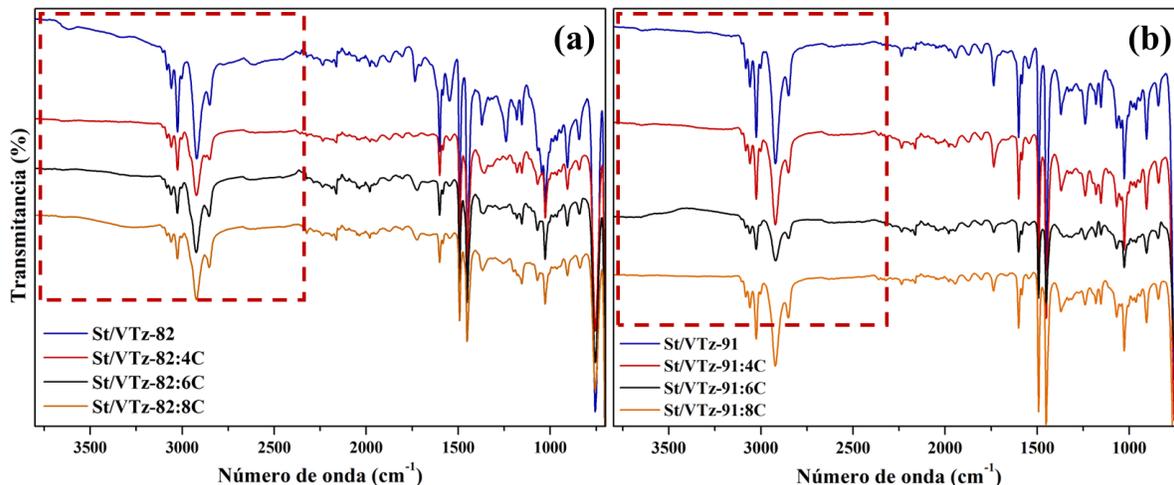


Figura 27. Espectros FTIR de los copolímeros alquilados; a) serie St/VTz-82:nC y b) serie St/VTz-91:nC.

No existen nuevas señales descriptivas de la alquilación, aunque en los espectros es posible observar la reducción de la señal ancha en la región de 3500 – 2500 cm^{-1} , relacionado con el enlace N-H, lo que comprueba la sustitución del H por la cadena alquílica, confirmando la alquilación exitosa de los copolímeros.

7.1.2 Resonancia Magnética Nuclear – ^1H RMN y ^{13}C RMN

La caracterización por espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se realizó con el propósito de corroborar la estructura química de los copolímeros, así como determinar la composición obtenida de los comonómeros del copolímero base St/AN. En la Figura 28 se presentan los espectros de ^1H RMN obtenidos de los copolímeros St/AN. Es posible identificar los desplazamientos característicos pertenecientes a los protones del anillo aromático monosustituido (**a**, **b**, **c** - Har) localizados entre 7.3 – 6.3 ppm. Las señales α y β observadas en el desplazamiento 2.6 – 1.3 ppm, corresponden a los protones de los grupos metino (CH) y metileno (CH₂) de la cadena alifática principal [88-89].

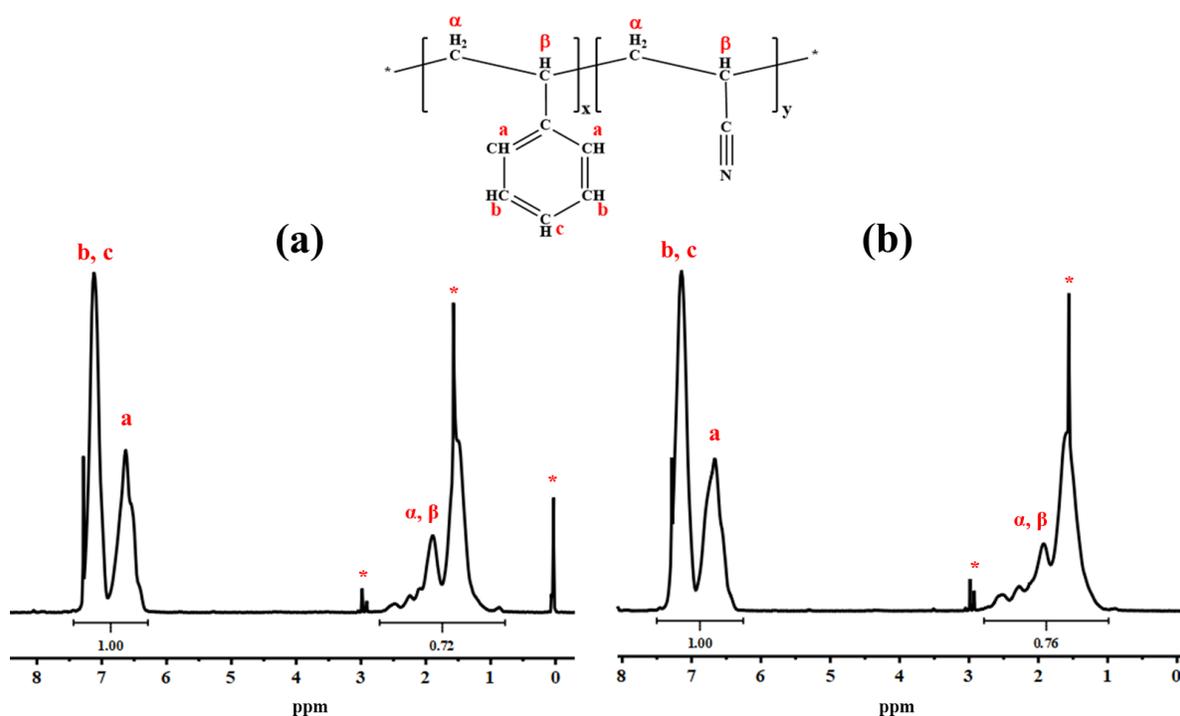


Figura 28. Espectros ^1H RMN de la serie St/AN. (a) copolímero St/AN-91; (b) copolímero St/AN-82.

En la Figura 29 se presentan los espectros de ^{13}C RMN de los copolímeros St/AN, donde se puede observar los desplazamientos característicos del sistema. La señal observada entre 150-140 ppm pertenece al carbono cuaternario de hibridación sp^2 (señal **A**), mientras que el desplazamiento observado entre 129 – 125 ppm pertenecen a los demás tipos de carbonos de hibridación sp^2 presentes en el anillo aromático (señal **B**). También se puede observar el

desplazamiento característico del carbono cuaternario de hibridación sp (señal C^*) del grupo nitrilo en 122-120 ppm [90].

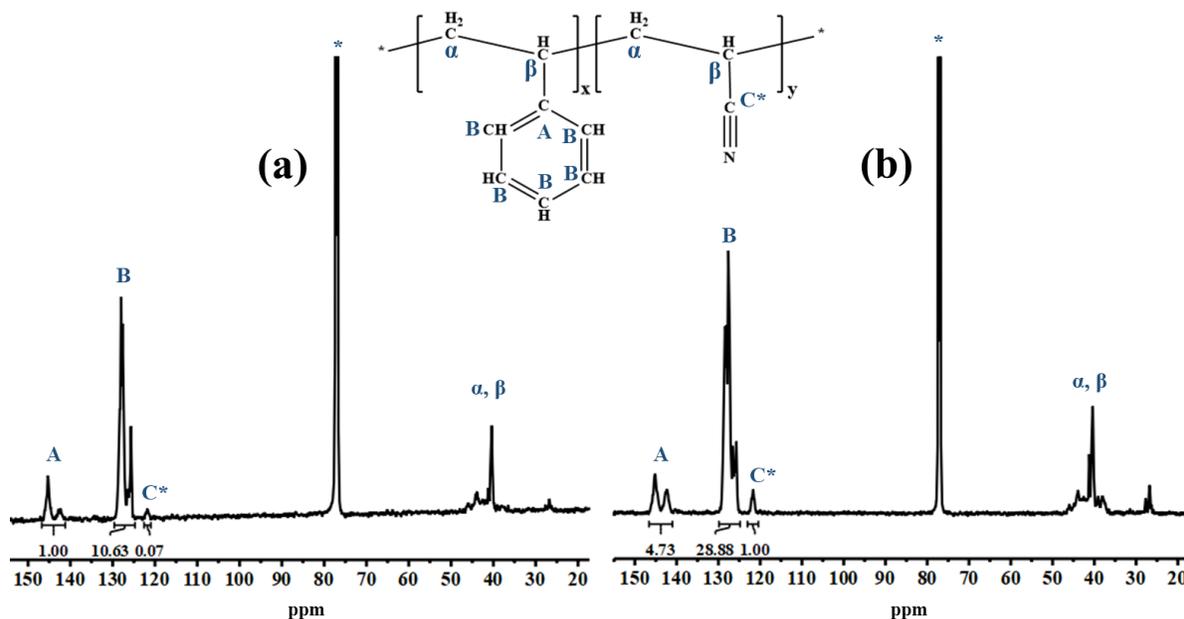


Figura 29. Espectros ^{13}C RMN de la serie St/AN. (a) copolímero St/AN-91; (b) copolímero St/AN-82.

Las composiciones obtenidas para los copolímeros St/AN-82 y St/AN-91 se obtuvieron mediante la integración de las señales de los carbonos de hibridación sp y sp^2 localizadas en los desplazamientos entre 150 – 120 ppm. Las integrales de los carbonos de hibridación sp^2 (como ej. 80:20) fueron sumadas para determinar la proporción de átomos de carbonos aromáticos del estireno (**St**) presentes en el copolímero ($4.73+28.88= 33.61$), posteriormente, se dividió entre 6, considerando la cantidad de carbonos presentes en el anillo aromático ($\text{St}= 33.61/6= 5.601$). Al valor obtenido de la división se le sumó el valor de la integral de la señal del acrilonitrilo C^* para obtener el número total de carbonos (C_T , donde $C_T = 5.601+1= 6.601$), a partir de esto, la contribución de los comonómeros fue determinada mediante la siguiente ecuación:

$$\%St = \frac{St \times 100}{C_T} \quad (14)$$

En la Tabla 6 se muestra las composiciones obtenidas para los copolímeros St/AN.

Tabla 6. Composición obtenida para la serie de copolímeros St/AN.

Copolímero	Composición inicial	Composición obtenida
St/AN-82	80:20	85:15
St/AN-91	90:10	96:4

Como se puede observar en la Tabla 5, las composiciones obtenidas para los copolímeros fueron de 85:15 y 96:4, los cuales son valores cercanos a los pretendidos inicialmente (80:20 y 90:10). Se observa para las dos composiciones que la cantidad de acrilonitrilo en la composición del copolímero es menor que la cantidad utilizada. Estos resultados pueden estar asociados con la menor reactividad del grupo acrilonitrilo y la condición de reacción utilizada

Una vez confirmada la formación de los copolímeros y sus respectivas composiciones químicas, se continuó con la síntesis de los copolímeros St/VTz-82 y St/VTz-91, a partir de los copolímeros St/AN-82 y St/AN-91, respectivamente. En la Figura 30 se muestra los espectros ^1H RMN de los copolímeros St/VTz.

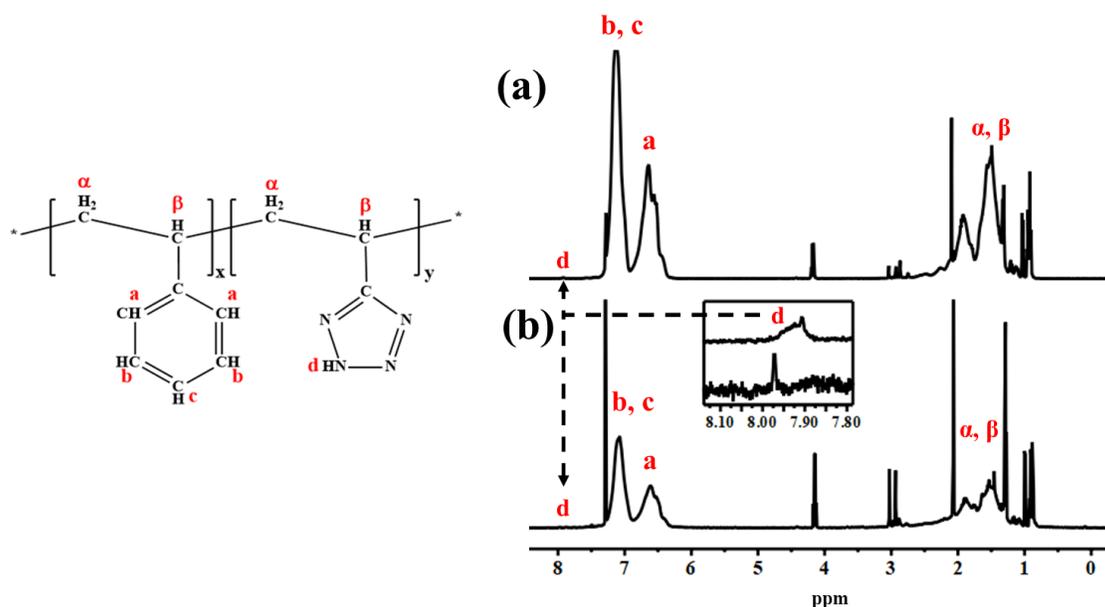


Figura 30. Espectros ^1H RMN de los copolímeros St/VTz. (a) copolímero St/VTz-91; (b) copolímeros St/VTz-82.

En los espectros ^1H RMN es posible identificar los desplazamientos característicos de los protones del anillo aromático del estireno (protones **a**, **b**, **c** - H_{ar}) localizados entre 7.3 – 6.35 ppm y los desplazamientos correspondientes a los grupos metilenos y metinos (CH_2) de la cadena polimérica en 2.7 – 1 ppm (**α** , **β**). También se observa la aparición de una nueva señal en el desplazamiento 7.98 ppm, la cual, Li y col. reportan que puede ser atribuida al grupo N-H, protón unido al N del anillo de tetrazol (**d**) [76]. En la Figura 31 se muestra el espectro ^{13}C RMN en donde se puede observar las señales características de los carbonos del anillo aromático del estireno anteriormente mencionadas (**A**, **B**) y la aparición de una nueva señal muy pequeña en el desplazamiento 159 ppm perteneciente al carbono cuaternario de hibridación sp^2 del grupo tetrazol (**C***) [91].

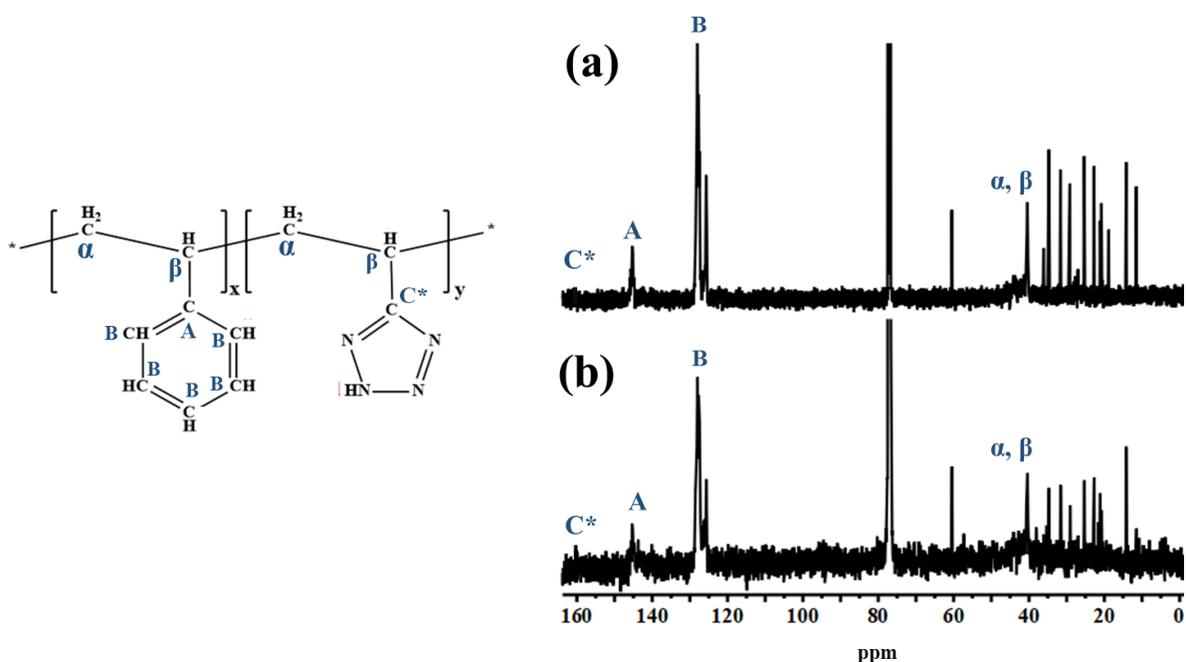


Figura 31. Espectros ^{13}C RMN de los copolímeros St/VTz. (a) copolímero St/VTz-91; (b) copolímeros St/VTz-82.

Cabe destacar que para el copolímero St/VTz-91 la intensidad de la señal del carbono cuaternario perteneciente al grupo tetrazol (**C***), es baja debido a una menor concentración en el polímero, sin embargo, la presencia del comonómero se confirma con los resultados previos de ^1H RMN y FTIR).

En el tercer paso del proceso de síntesis se llevó a cabo la alquilación de los copolímeros. En la Figura 32 se muestran los espectros de ^1H RMN para la serie de

copolímeros St/VTz-nC. En los espectros se puede observar nuevamente los desplazamientos anteriormente mencionados del sistema aromático principal (**a**, **b** y **c**) y de la cadena alquímica (**α** , **β** , **e** y **f**). También se observa la aparición de una nueva señal sobre el desplazamiento 4.55-4.15 ppm, perteneciente a los hidrógenos del metileno unido al nitrógeno (N-CH₂, **d**), que comprueba la efectiva alquilación del tetrazol, así como también la señal en el desplazamiento 1.3 – 0.7 ppm pertenecen a los protones del grupo CH₃ terminales de la cadena alquímica (**g**) [92].

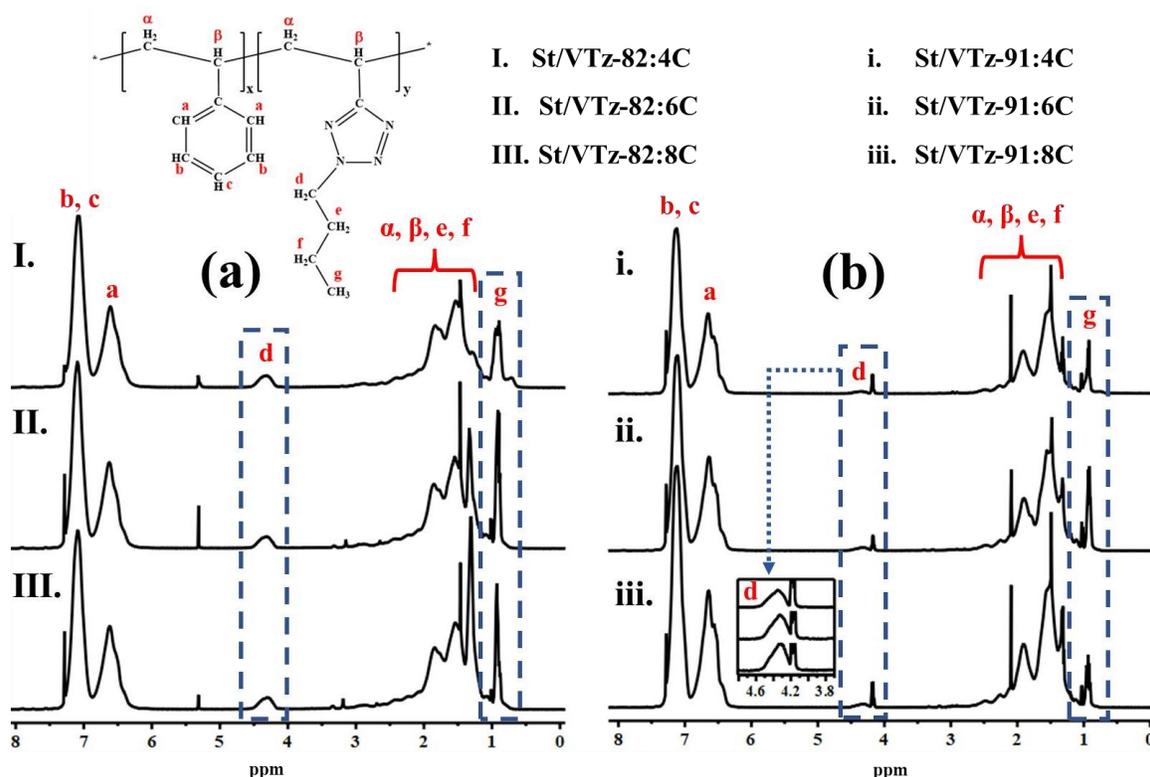


Figura 32. Espectros ¹H RMN de la serie St/VTz-nC. (a) copolímeros St/VTz-82:nC; (b) copolímeros St/VTz-91:nC.

En la Figura 33 se muestra los espectros de ¹³C RMN de las dos series de copolímeros alquilados, en donde se puede observar las señales ya mencionadas, pertenecientes a los carbonos del sistema aromático (**A**, **B**), el carbono del sistema tetrazol (**C***) y de la cadena principal (**α** , **β**). También se puede observar la aparición de una nueva señal en el desplazamiento de 52 ppm perteneciente al carbono de la cadena alquímica unido al nitrógeno del anillo de tetrazol (**CH₂N**, **D**) [93], además de una mayor multiplicidad de señales en la región entre 10 y 50 ppm debido a los diferentes tipos de carbonos en la

cadena alquílica lateral. Es posible observar que para los copolímeros St/VTz-91:nC nuevamente es difícil identificar la señal del carbono cuaternario perteneciente al grupo tetrazol (C^*) así como la señal del grupo $\underline{C}H_2-N$ ubicada en 52 ppm. Sin embargo, la integración entre la parte aromática y la parte alifática cambia con el proceso de alquilación, demostrándose la presencia de grupos tetrazoles en el copolímero.

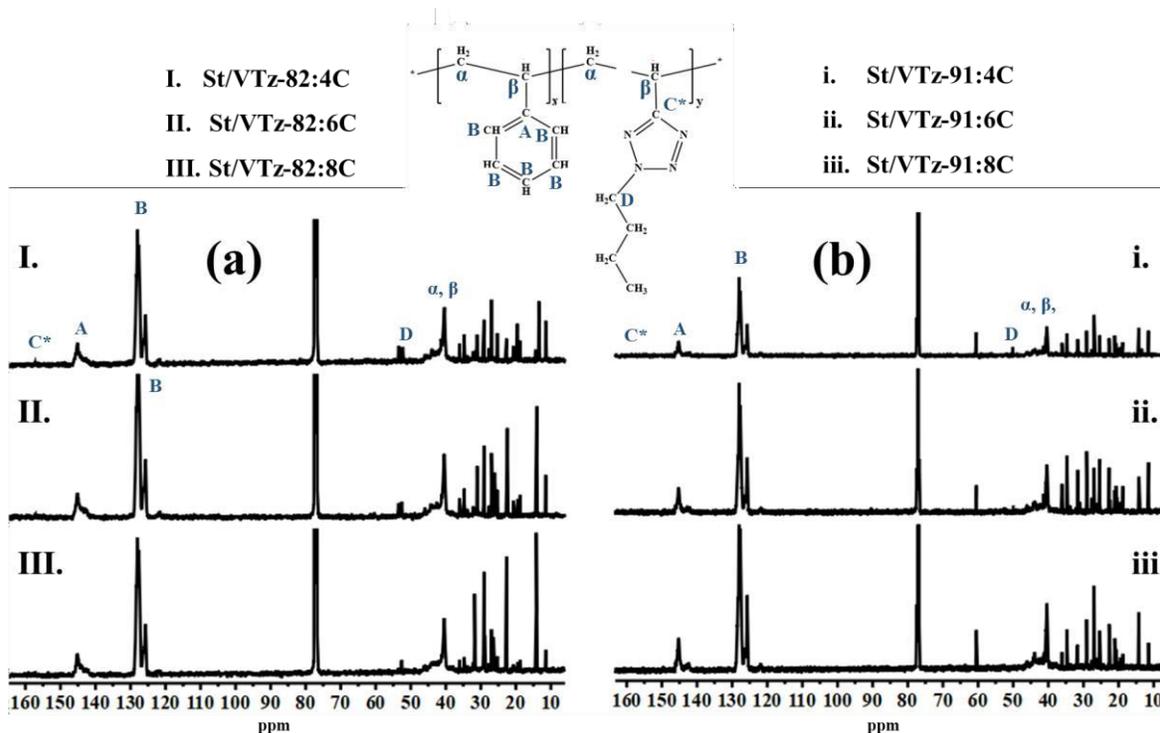


Figura 33. Espectros ^{13}C RMN de la serie St/VTz-nC. (a) copolímeros St/VTz-82:nC; (b) copolímeros St/VTz-91:nC.

Con los resultados obtenidos en 1H RMN y ^{13}C RMN se confirma la formación de los copolímeros St/AN, la modificación del grupo nitrilo a grupo tetrazol y finalmente la alquilación de los copolímeros St/VTz.

7.1.3 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

El análisis de GPC se realizó con el objetivo de conocer los pesos moleculares y la polidispersidad en los copolímeros sintetizados. En la Figura 34 se muestran los cromatogramas obtenidos para todos los copolímeros sintetizados.

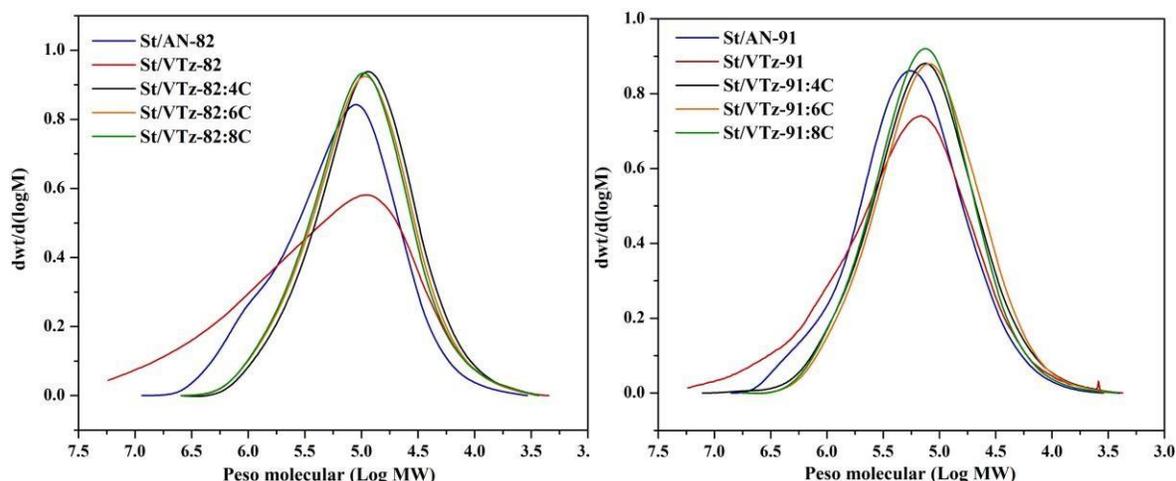


Figura 34. Distribución de pesos moleculares de los copolímeros sintetizados.

Los copolímeros St/AN y St/VTz presentaron una distribución ancha y unimodal; particularmente el sistema St/VTz muestra la distribución más ancha, siendo más notorio para el copolímero St/VTz-82, con un valor de polidispersidad de 12.4. Por otro lado, el sistema St/VTz-nC presenta una distribución un poco más estrecha que la de los sistemas antecesores. En la Tabla 7 se muestra el valor de los pesos moleculares promedio (M_w y M_n) y la dispersidad (\mathcal{D}) obtenida para los copolímeros St/AN.

Tabla 7. Pesos moleculares obtenidos para los copolímeros St/AN.

Copolímero	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	\mathcal{D}
St/AN-82	317,374	84,127	3.7
St/AN-91	347,127	99,095	3.5

Como se puede observar en la Tabla 7, los copolímeros sintetizados de la serie St/AN presentaron valores de M_w superiores a los esperados (Tabla 5 de la sección 6.2.1) asumiendo una eficiencia del 100%. Una probable justificación del aumento de peso molecular obtenido experimentalmente tiene que ver con el iniciador utilizado, considerando que se usó peróxido de benzoilo de un frasco ya abierto y usado previamente por otros estudiantes en el laboratorio y sin una purificación previa. Es posible que la inestabilidad del peróxido en las condiciones de almacenamiento haya logrado degradarlo parcialmente, reduciendo la cantidad efectiva del catalizador, lo que conduce a un aumento

en el peso molecular promedio del polímero. En trabajos previos del grupo de investigación con este copolímero, se obtuvieron valores de M_w de $\sim 300,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [90].

Por otro lado, Chrástová y col. [94], reportan que el aumento del peso molecular se puede deber a que la adición de acrilonitrilo contribuye con el crecimiento de las cadenas; disminuyendo las posibilidades de tener reacciones de terminación, obteniéndose un incremento en el peso molecular.

También se realizó el análisis GPC a los copolímeros St/VTz para conocer el efecto de la modificación del grupo funcional sobre los pesos moleculares. En la Tabla 8 se muestra el valor de los pesos moleculares promedio (M_w y M_n) así como la respectiva polidispersidad.

Tabla 8. Pesos moleculares obtenidos para los copolímeros St/VTz.

Copolímero	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	\bar{D}
St/VTz-82	870,777	70,184	12.4
St/VTz-91	589,199	87,935	6.7

Considerando que solo ocurrió un cambio en el grupo funcional se esperaría que el peso molecular no variara de forma significativa, sin embargo, como se puede observar en la Tabla 8, se obtuvieron valores de peso molecular mucho más altos de lo esperado. Esto se podría atribuir al cambio de solubilidad del sistema St/VTz, pues la presencia de anillos de tetrazol no sustituidos (N-H) hace que aumenten las interacciones dipolo-dipolo, restringiendo la solubilidad en algunos solventes [95]. Esto sugiere que el solvente utilizado (THF) para el análisis GPC no fue el adecuado, permitiendo que la parte soluble sea solo la de mayor masa molar.

También se realizó el análisis GPC de los copolímeros alquilados con el fin de conocer el efecto de la alquilación sobre los pesos moleculares, y observar si mantienen el mismo comportamiento que el sistema St/VTz. En la Tabla 9, se muestra los valores de los pesos moleculares promedio (M_w y M_n) así como la polidispersidad obtenida para la serie de copolímeros St/VTz:nC. A diferencia de los copolímeros St/VTz-82 y St/VTz-91, los copolímeros alquilados regresaron a los valores esperados de M_w , estando en el intervalo de $150,000 - 200,000 \text{ g/mol}$ para los copolímeros derivados de la composición 80:20 y entre $200,000 - 250,000 \text{ g/mol}$ para los derivados de la composición 90:10.

Tabla 9. Pesos moleculares obtenidos para la serie de copolímeros St/VTz-nC

Copolímero	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	D
St/VTz-82:4C	158,855	61,579	2.5
St/VTz-82:6C	174,321	62,128	2.8
St/VTz-82:8C	178,125	60,472	2.9
St/VTz-91:4C	239,709	73,794	3.2
St/VTz-91:6C	217,312	70,458	3.09
St/VTz-91:8C	235,833	82,036	2.8

De acuerdo con Pokatilov y col. [95], durante la reacción de alquilación de los anillos de tetrazol ocurre un debilitamiento notable en las interacciones intramoleculares e intermoleculares en la cadena del polímero, lo que amplía considerablemente el alcance de los solventes orgánicos que disuelven al poliviniltetrazol; de esta manera, los resultados obtenidos refuerzan la teoría de la solubilidad propuesta para la serie St/VTz.

7.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de los polímeros depende marcadamente de su estructura química, es decir, de la energía y el tipo de enlace que mantiene unidos a los átomos que constituyen la estructura molecular. Es conocido que el poliestireno (PS) y el poliacrilonitrilo (PAN) son materiales con una alta estabilidad térmica, en el intervalo de 350 – 400 °C. Martins y col. [96] reportan una temperatura de degradación (T_d) para el PS puro de ~350 °C, mientras que para el homopolímero PAN, Zhang y col. han reportado una T_d de ~289 °C [97]. Las T_d para copolímeros basados en estireno y acrilonitrilo han sido reportadas por Silva y col. [98] y Kanwal y col. [99] quienes encontraron valores de ~364 y 300 °C, respectivamente.

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo con la intención de conocer la estabilidad térmica de los sistemas poliméricos sintetizados. Los termogramas TGA y DTG del sistema St/AN se muestran en la Figura 35 y como se puede observar, la degradación de los dos copolímeros sucede en una sola etapa, atribuida a la descomposición de la cadena polimérica, la cual inicia en ~308 °C para el copolímero St/AN-82, mientras que para el copolímero St/AN-91 la descomposición se da en ~319 °C. Además, se puede observar una

pequeña pérdida de masa por debajo de los 200 °C en el copolímero St/AN-82, atribuido al solvente residual.

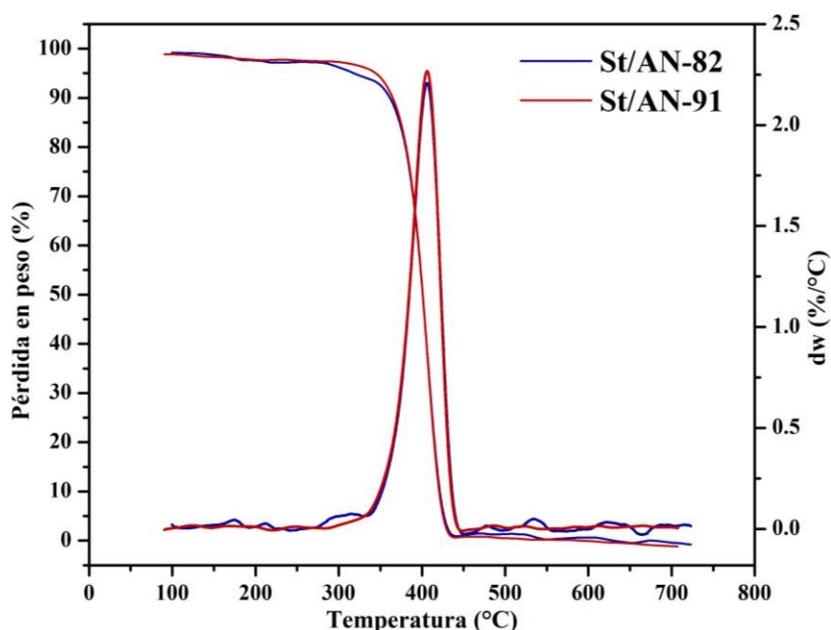


Figura 35. Termogramas TGA y DTG de los copolímeros St/AN.

La pequeña diferencia en las temperaturas de inicio de descomposición de los copolímeros podría deberse a la diferencia que existe entre los pesos moleculares, ya que estos se encuentran constituidos principalmente de unidades estirénicas y su descomposición inicia con la formación de radicales libres en los enlaces que se encuentran al final de las cadenas. Estas especies se propagan hasta afectar la cadena polimérica, por esto, el copolímero de mayor peso molecular sería térmicamente más estable, debido a que se necesita más energía para que los radicales libres afecten el interior de la cadena [56,98].

Por otro lado, se realizó el análisis TGA de los sistemas St/VTz para conocer el efecto del cambio de grupo funcional en la estabilidad térmica. Huang y col. [100] reportaron que el poliviniltetrazol (PVTz) presenta una pérdida de masa extremadamente rápida a una temperatura T_d de ~ 262 °C, incluso indicando una descomposición explosiva debido a la formación de una gran cantidad de gases nitrogenados. Los termogramas TGA y DTG para los sistemas St/VTz se muestran en la Figura 36.

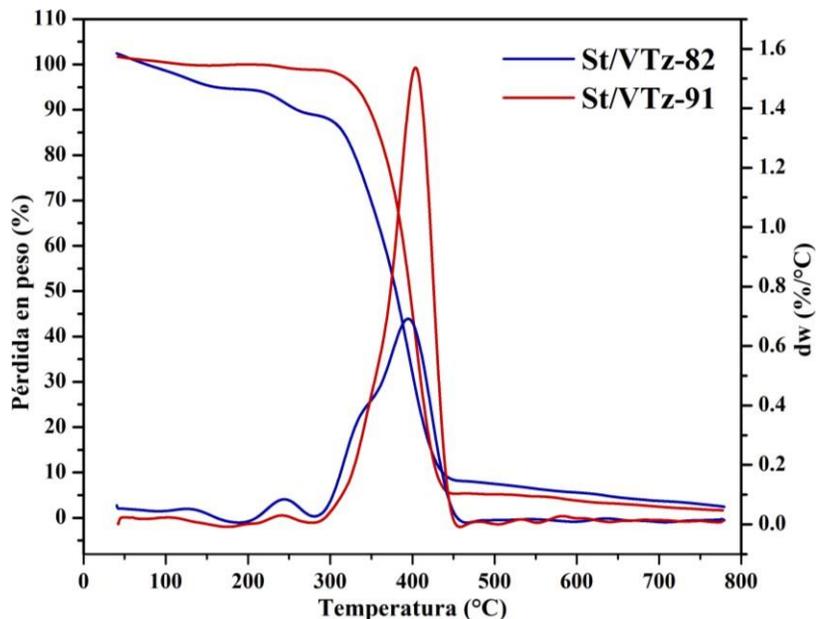


Figura 36. Termogramas TGA y DTG de los copolímeros St/VTz.

Como se observa en los termogramas, el proceso de descomposición se llevó a cabo en tres etapas: la primera pérdida, a temperaturas debajo de 200 °C, se atribuye a la pérdida de solvente; la segunda pérdida de masa inicia a los ~220 °C para las dos composiciones de copolímero, la cual se atribuye a la descomposición del grupo tetrazol. La tercera pérdida inicia cerca de los ~300 °C, atribuida a la degradación de la cadena polimérica. Estos resultados coinciden con datos reportados anteriormente en la literatura, los cuales indican que para copolímeros de viniltetrazol la pérdida de masa se da en dos etapas, la primera entre 200-300 °C y la segunda entre 300-400 °C [76,101].

Continuando con los estudios de degradación térmica, se procedió a realizar el análisis TGA de los copolímeros alquilados con la intención de observar algún cambio en la T_d con la incorporación de las cadenas alquílicas. Los termogramas TGA y DTG se muestran en la Figura 37. Como se puede observar, no se presentó una diferencia significativa en las temperaturas de pérdida de masa del grupo tetrazol, las cuales siguen estando en el rango de 210-225 °C, mientras que la segunda pérdida de masa atribuida a la cadena polimérica ocurre unos grados más arriba a los respectivos copolímeros sin alquilar: temperaturas de ~319, 321 y 318 °C para los copolímeros St/VTz-82:4C, St/VTz-82:6C y St/VTz-82:8C y

~319, 327 y 329 °C para los copolímeros St/VTz-91:4C, St/VTz-91:6C y St/VTz-91:8C, respectivamente.

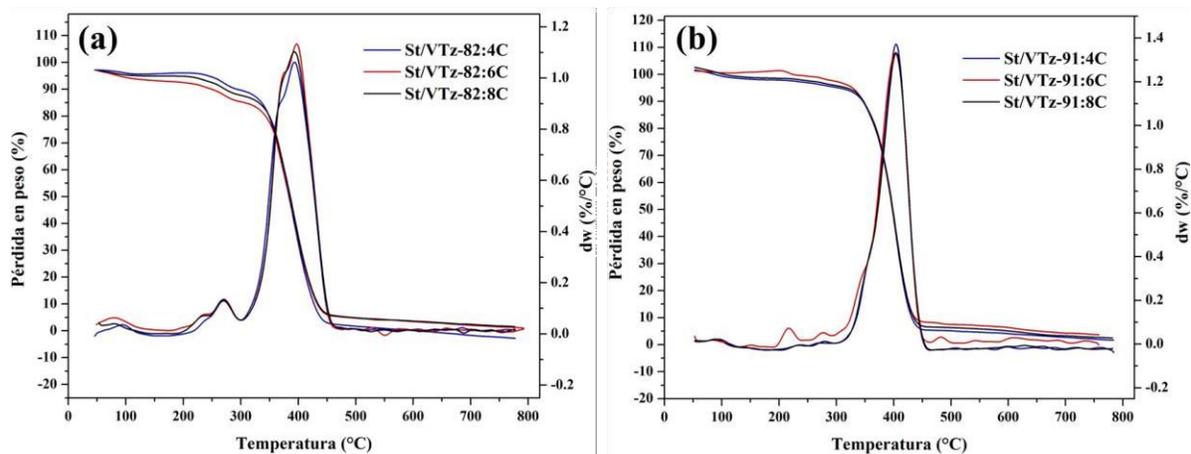


Figura 37. Termogramas TGA y DTG del sistema St/VTz-nC. (a) copolímeros St/VTz-82:nC y (b) copolímeros St/VTz-91:nC.

Según lo reportado por Pokatilov y col. [95], este pequeño incremento podría deberse a que bajo calentamiento, el comportamiento de los polímeros que contienen tetrazol está determinado por la estabilidad térmica del resto de la unidad tetrazol, que en cierta medida depende de la naturaleza de los sustituyentes en el heterociclo. Las T_d encontradas para el sistema St/VTz:nC se acercan a las reportadas por Kizhnyaev y col. [92], quienes reportaron una T_d de 230 °C para un copolímero de poli(2-metil-5-viniltetrazol). Con estos resultados se puede concluir que la modificación del grupo nitrilo a tetrazol, así como el proceso de alquilación no afecta significativamente la estabilidad térmica de los copolímeros, destacando que todos los copolímeros preparados presentaron una estabilidad térmica por encima de los 200 °C, una característica favorable para la aplicación deseada.

7.1.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La temperatura de transición vítrea (T_g) es un parámetro de mucha importancia dentro de la ciencia de los polímeros, debido a que generalmente indica la temperatura de trabajo de los materiales y por ende determina si el material es apto para la aplicación deseada. El análisis DSC se llevó a cabo con la intención de conocer las T_g de los sistemas poliméricos sintetizados. El PS y el PAN presentan valores altos de T_g , gracias a la rigidez que existe en las cadenas. En el caso del PAN, es atribuido a la interacción dipolar entre los grupos

nitrilos, mientras que en el PS se atribuye a la presencia del anillo aromático, que al tener una estructura voluminosa dificulta el movimiento de las cadenas. Se ha reportado que el PS por sí solo tiene una T_g de 100 °C mientras que para PAN se reportan valores de 110 °C [102,103]. En la Figura 38 se muestran los termogramas DSC de los copolímeros St/AN.

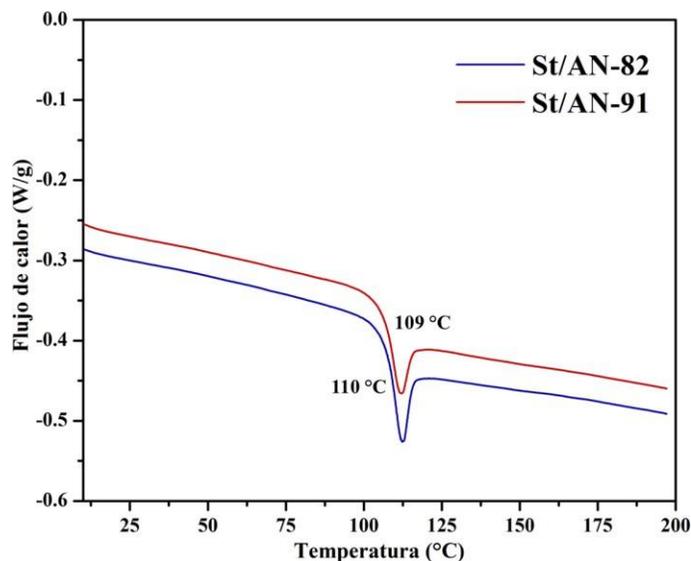


Figura 38. Termogramas DSC de los copolímeros St/AN.

Como se puede observar, las T_g obtenidas para los copolímeros St/AN-82 y St/AN-91 se encuentran en 110 °C y 109 °C, respectivamente, estos valores se acercan bastante a los reportados por Silva y col. [98], quienes reportaron una T_g de ~112 °C para copolímeros de estireno y acrilonitrilo.

Posteriormente, se realizó el análisis DSC al sistema St/VTz, para conocer el efecto que tendría la modificación del grupo nitrilo a tetrazol sobre la T_g , en la Figura 39 se muestran los termogramas DSC de los copolímeros St/VTz. Se ha reportado valores de T_g para el PVTz en el rango de ~100 – 150 °C, dependiendo del peso molecular y el contenido de tetrazol en el polímero [100]. El termograma DSC de los copolímeros St/VTz-82 y St/VTz-91 muestra una T_g en las temperaturas de ~118 y 97 °C, respectivamente. Estos resultados coinciden con lo reportado por Da Silva [104], quien obtuvo valores de T_g en el intervalo de 100 – 150 °C en copolímeros de estireno y viniltetrazol en diferentes composiciones.

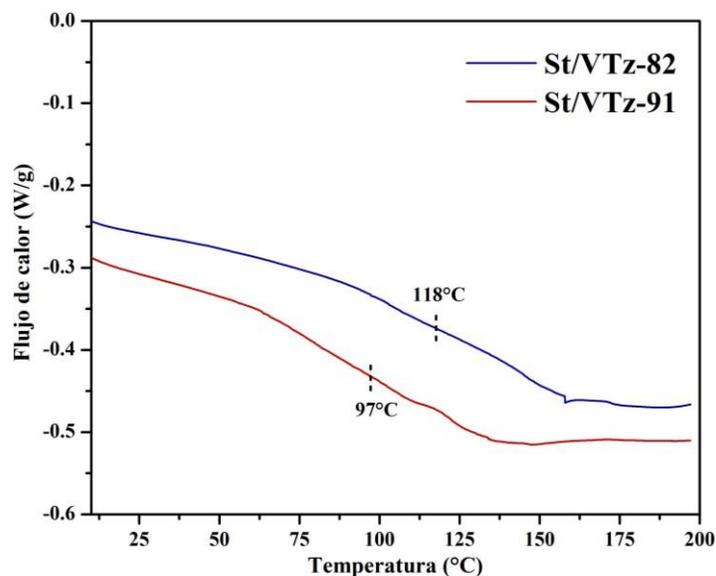


Figura 39. Termogramas DSC de los copolímeros St/VTz.

Es notable que hubo un incremento en el valor de T_g para el copolímero St/VTz-82, con respecto al copolímero St/AN-82 (ver Figura 38), sugiriendo que el valor de la T_g aumenta conforme el contenido de tetrazol en el copolímero es mayor. Por lo tanto, al aumentar la cantidad de grupos tetrazol también aumenta la disponibilidad de grupos N-H para la formación de puentes de hidrógeno inter e intramoleculares, que a su vez restringe la movilidad de las cadenas poliméricas y termina en un aumento en la T_g [104].

En cuanto a los copolímeros alquilados, se llevó a cabo el análisis DSC para conocer el efecto de la alquilación sobre la T_g de los copolímeros. En la Figura 40 se muestra los termogramas DSC del sistema St/VTz-nC. Es posible observar una disminución en el valor de la T_g de los copolímeros, con respecto a los valores obtenidos antes de la alquilación, llegando a valores de 74 – 77 °C y con una ligera tendencia a valores menores para la serie St/VTz-91:nC. Para todos los copolímeros St/VTz-82:nC se obtuvo el mismo valor de T_g de ~77 °C mientras que para los copolímeros St/VTz-91:nC se obtuvieron valores de T_g entre 67 y 74°C, aunque la medición está sujeta a mucho error experimental. Estos valores se acercan a los reportados por Kizhnyaev y col. [92], quienes encontraron valores de 75 – 80 °C y 78 – 82 °C para el poli(etilentetrazol) y poli(metilentetrazol), respectivamente. La disminución de la T_g en los copolímeros alquilados puede deberse a que la introducción de las cadenas alquílicas en la estructura del tetrazol aumenta el volumen libre, facilitando el movimiento de las cadenas poliméricas del copolímero.

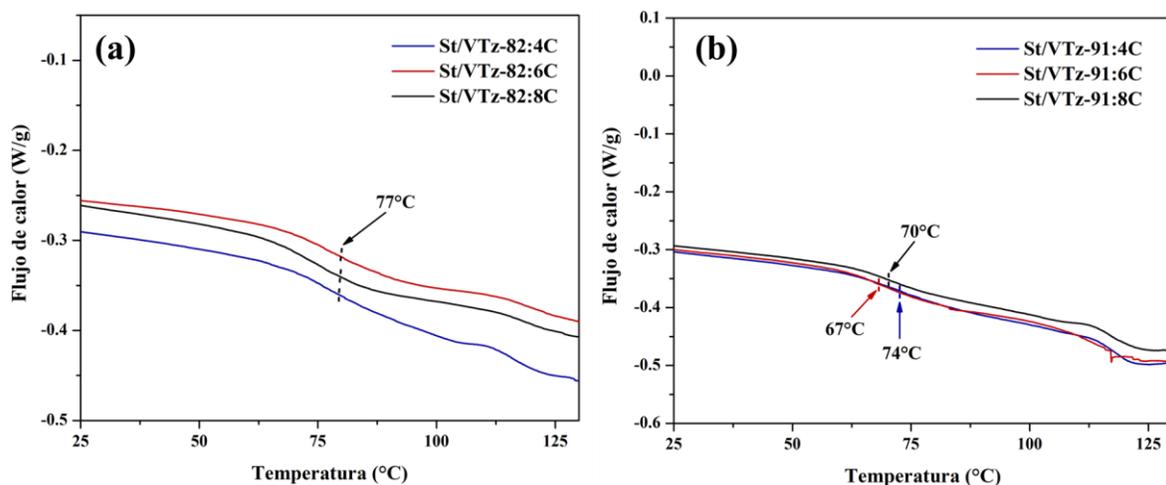


Figura 40. Termogramas DSC del sistema St/VTz-nC. (a) copolímeros St/VTz-82:nC y (b) copolímeros St/VTz-91:nC.

Valores bajos de T_g puede ser una ventaja para los copolímeros, ya que provee propiedades de procesabilidad y flexibilidad a las membranas. Sin embargo, los valores obtenidos son bajos considerando la aplicación que se le desea dar a los copolímeros, ya que las membranas podrían perder su estabilidad dimensional al estar dentro de una celda de combustible en operación. Se espera que la introducción de los grupos sulfónicos en los anillos aromáticos pueda tener un efecto positivo si se obtiene un aumento de la temperatura de transición vítrea de los copolímeros.

7.1.6 Solubilidad de los copolímeros sin sulfonar

Considerando que los copolímeros servirán para preparar películas mediante el método de *casting*, es importante hacer la selección del disolvente adecuado para este proceso; por esta razón, se realizaron pruebas de solubilidad a todos los copolímeros sintetizados considerando temperatura y agitación. Para la evaluación se utilizaron varios disolventes y en la Tabla 10 se reportan los resultados obtenidos. Como se observa en los resultados, los copolímeros base St/AN fueron solubles en la mayor parte de los disolventes evaluados, a excepción del metanol y agua, mientras que los copolímeros St/VTz solamente fueron solubles en cloroformo, tetrahidrofurano y diclorometano; aunque fue necesario la agitación y la temperatura para que estos se disolvieran en su totalidad, además de necesitar mayor tiempo de solubilización. En cuanto a los copolímeros alquilados, todos fueron solubles en los disolventes evaluados, presentando una mejor solubilidad en

tetrahidrofurano y diclorometano. Cabe mencionar que es importante que los materiales sean insolubles en agua y metanol ya que eso limitaría su aplicación en una FC, por lo que los copolímeros son adecuados para esta aplicación.

Tabla 10. Solubilidad de los copolímeros St/AN, St/VTz y St/VTz-nC.

Disolvente	Copolímero									
	St/AN-82	St/AN-91	St/VTz-82	St/VTz-91	St/VTz-82:4C	St/VTz-82:6C	St/VTz-82:8C	St/VTz-91:4C	St/VTz-91:6C	St/VTz-91:8C
Cloroformo	●	●	△	△	○	○	○	○	○	○
Tetrahidrofurano	●	●	○	○	●	●	●	●	●	●
Diclorometano	●	●	○	○	●	●	●	●	●	●
Acetona	△	△	-	-	△	△	△	△	△	△
Metanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Agua	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*●: Soluble; ○: Soluble con agitación; △: Soluble con agitación y temperatura; -: No presenta solubilidad.

Una vez realizadas las pruebas de solubilidad se procedió a elegir los disolventes más adecuados para la preparación de las membranas. Se pusieron a prueba el tetrahidrofurano y el diclorometano, ya que fueron los disolventes en el que los copolímeros presentaron una mejor solubilidad. Finalmente, el disolvente elegido para la preparación de las membranas de todos los copolímeros sin sulfonar fue el tetrahidrofurano, ya que las membranas obtenidas a partir de este disolvente fueron las más uniformes.

7.2 EFECTO DE LA SULFONACIÓN EN LOS COPOLÍMEROS St/AN, St/VTz y St/VTz:nC

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de análisis realizados a los copolímeros sulfonados para conocer el efecto de la sulfonación en la estructura química y propiedades.

7.2.1 Efecto de la sulfonación en la estructura química mediante FTIR

Se analizó la estructura química de los copolímeros sulfonados mediante FTIR para corroborar la incorporación de los grupos sulfónicos en cada copolímero. En la Figura 41 se

muestran los espectros de las series sulfonadas, para comparación también se muestran los espectros de los copolímeros antes de la reacción de sulfonación.

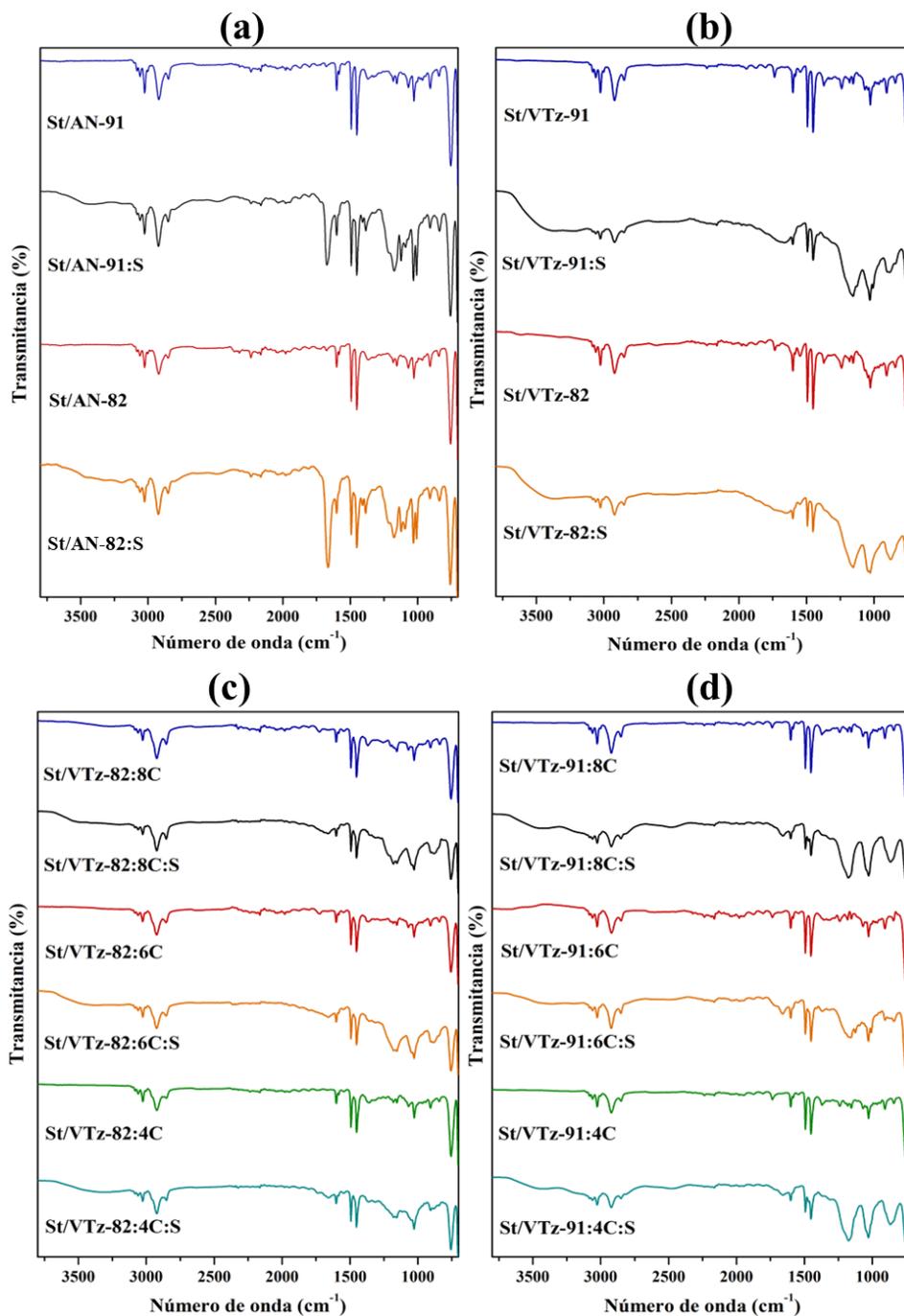


Figura 41. Espectros FTIR de las series sulfonadas: (a) copolímeros St/AN-S, (b) copolímeros St/VTz-S, (c) copolímeros St/VTz-82:nC:S y (d) copolímeros St/VTz-91:nC:S.

Los espectros obtenidos muestran las bandas vibracionales características de los comonómeros, tal como fue descrito previamente, para el estireno en la región entre 3100-3000 cm^{-1} ($=\text{C-H ar}$) y 1600-1450 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) y para el acrilonitrilo en la región de 2235-2240 cm^{-1} correspondiente a los grupos nitrilos; esta última banda parece disminuir su intensidad con el proceso de sulfonación, debido al ensanchamiento que sufren bandas cercanas. Las bandas correspondientes al grupo tetrazol ya no son distinguibles en los espectros, también debido al gran ensanchamiento de las bandas en la región de 1600 – 1000 cm^{-1} . El primer indicio que confirma la incorporación de los grupos sulfónicos (SO_3H) corresponde a una banda ancha en la región de 3500-3100 cm^{-1} , específicamente en 3420 y 3460 cm^{-1} , el cual está atribuido a la absorción de los grupos OH presentes en el ácido sulfónico, que a su vez imparte hidrofiliidad a los copolímeros [98]. En la Figura 42 se muestra los espectros de los copolímeros alquilados y sulfonados en la región de 3800 – 2000 cm^{-1} para una mejor apreciación de los cambios en las bandas mencionadas anteriormente.

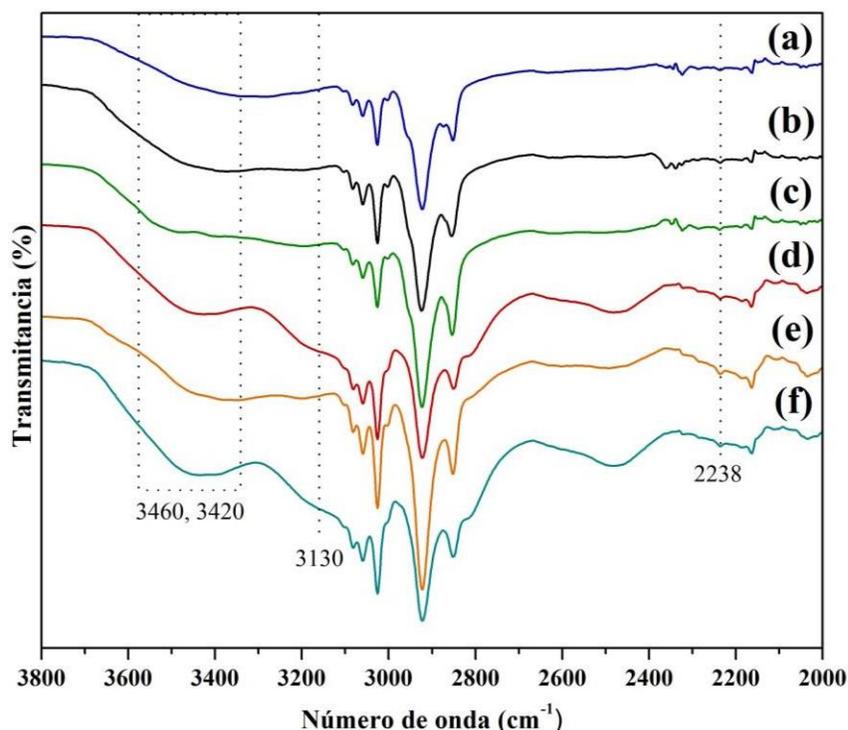


Figura 42. Espectros FTIR de los copolímeros sulfonados en la región 3800 – 2000 cm^{-1} .
(a) St/VTz-82:4C:S, **(b)** St/VTz-82:6C:S, **(c)** St/VTz-82:8C:S, **(d)** St/VTz-91:4C:S, **(e)** St/VTz-91:6C:S y **(f)** St/VTz-91:8C:S.

También es posible observar alrededor de la región $3200 - 3100 \text{ cm}^{-1}$, específicamente en los copolímeros St/VTz-91:4C:S y St/VTz-91:8C:S, un pequeño hombro que sobresale sobre el espectro, el cual Iwamoto y col. [105] atribuyen a la presencia de iones hidronio (H_3O^+) originados a partir de la disociación de los grupos sulfónicos; también reportan que podría aparecer una banda de absorción ubicada en 1727 cm^{-1} atribuida a una contribución de estas mismas especies. Otro indicativo de que se ha logrado la sulfonación de los materiales es el ensanchamiento de las bandas de absorción en la región entre $1300 - 800 \text{ cm}^{-1}$, también atribuido a los grupos sulfónicos. En la Figura 43 se muestra los espectros de los copolímeros alquilados y sulfonados en la región de $1800 - 700 \text{ cm}^{-1}$.

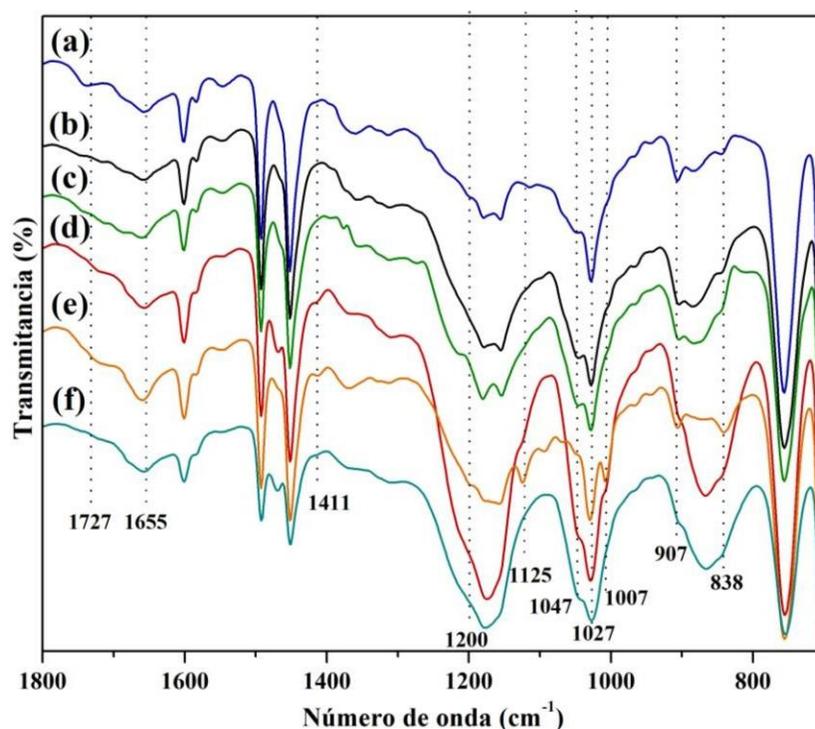


Figura 43. Espectros FTIR de los copolímeros sulfonados en la región $1800 - 700 \text{ cm}^{-1}$. (a) St/VTz-82:4C:S, (b) St/VTz-82:6C:S, (c) St/VTz-82:8C:S, (d) St/VTz-91:4C:S, (e) St/VTz-91:6C:S y (f) St/VTz-91:8C:S.

Arslanova y col. [106] reportaron que la sulfonación del poliestireno conduce a la aparición de bandas de absorción ubicadas en 1035 y 1007 cm^{-1} , la cuales corresponden a las vibraciones simétricas de los grupos S=O de los iones SO_3^- y del enlace C-S del anillo aromático, respectivamente. También indican la aparición de una banda en 907 cm^{-1} , correspondiente a las vibraciones de estiramiento S-O del grupo $-\text{SO}_2\text{OH}$ no disociado. Las bandas de absorción localizadas en 1047 , 1125 y 1200 cm^{-1} , son atribuidas a

vibraciones simétricas y asimétricas de la unión azufre-oxígeno, mientras que las bandas entre $1128 - 1011 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a vibraciones de anillos aromáticos sustituidos con ácido sulfónico [52,96]. También, la banda de absorción ubicada en 838 cm^{-1} puede atribuirse a la vibración de los enlaces C-H de los anillos aromáticos sustituidos en posición “para” con el grupo sulfónico [107].

Por otro lado, Choudhury y col. [108] reportaron que los indicativos de una sulfonación exitosa son a partir de una banda de absorción intensa centrada en 1200 cm^{-1} , la cual se puede atribuir a la vibración del estiramiento asimétrico del enlace O=S=O del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$, además de una banda de absorción localizada en 1007 cm^{-1} atribuida a las vibraciones del anillo aromático sustituido por los grupos sulfónicos. La banda localizada en 1411 cm^{-1} se asigna a la vibración de deformación del $-\text{CH}_2-$, también una banda de intensidad moderada que se observa en 3330 cm^{-1} la cual atribuye a la vibración de flexión del grupo $-\text{OH}$, que en presencia del grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ podría desplazarse hacia bajas frecuencias debido a la formación de enlaces de hidrógeno. Por último, la banda de absorción que se ubica en 1655 cm^{-1} , que asocian con el anillo aromático del poliestireno sulfonado. Con estos resultados espectroscópicos se puede confirmar la sulfonación exitosa de los copolímeros sintetizados.

7.2.2 Efecto de la sulfonación en la estructura química mediante ^1H RMN y ^{13}C RMN

Se analizó la estructura química de los copolímeros sulfonados mediante ^1H RMN y ^{13}C RMN para corroborar presencia de los grupos sulfónicos en cada copolímero. En la Figura 44 se muestran los espectros ^1H RMN de los copolímeros sulfonados, cabe mencionar que solo fue posible analizar la serie de copolímeros St/VTz-82:nC:S debido a que fueron los únicos materiales que fueron completamente solubles en cloroformo deuterado. Para comparación también se muestra el espectro del copolímero St/VTz-82:4C antes de la reacción de sulfonación. Es posible identificar nuevamente los desplazamientos descritos en la sección 7.1.2 para el estireno, localizados entre $7.3 - 6.35 \text{ ppm}$ pertenecientes a los protones presentes en el anillo aromático, así como las señales observadas en el desplazamiento $2.6 - 1.3 \text{ ppm}$ correspondientes a los protones del CH_2 de la cadena polimérica. También es posible observar el desplazamiento perteneciente a los hidrógenos

del grupo N-CH₂ ubicado en 4.55-4.15 ppm, además del desplazamiento en 1.3 – 0.7 ppm pertenecen a los protones del grupo CH₃ de la cadena alquílica. Por otro lado, se puede observar la aparición de una señal en el desplazamiento de 8.2 – 8 ppm, la cual puede ser atribuida según Jang y col. [53] a la existencia de ácido residual después de la reacción de sulfonación o simplemente podría ser la señal del protón unido al anillo de tetrazol y que anteriormente se encontraba ubicada en el desplazamiento 7.98 ppm y que por el proceso de sulfonación fue desplazada a un campo más alto.

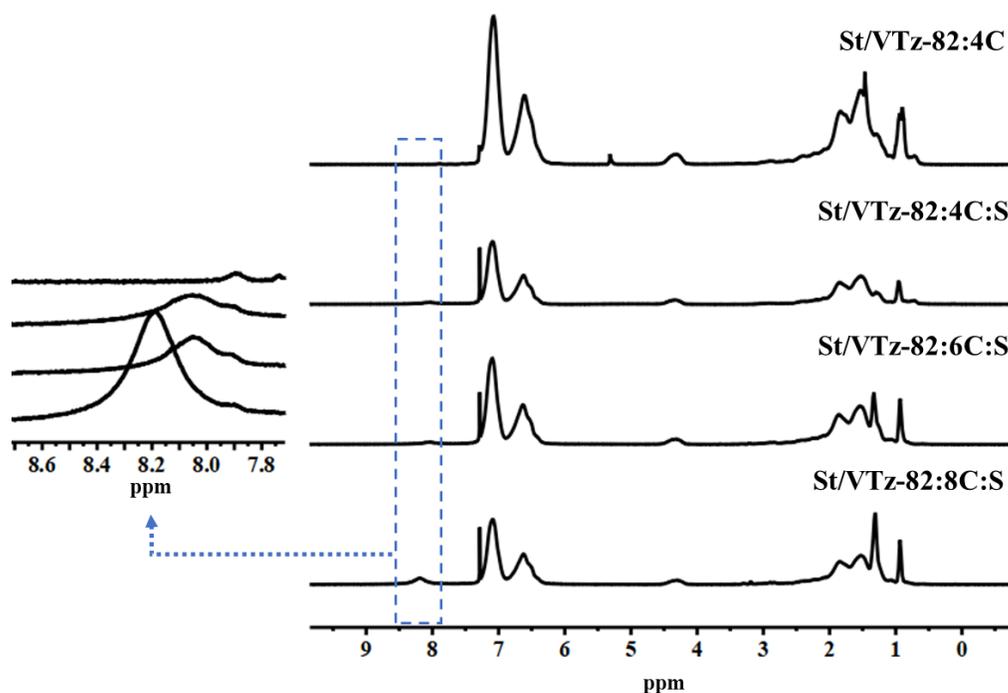


Figura 44. Espectros ¹H RMN de la serie de copolímeros sulfonada St/VTz-82:nC:S.

Cánovas y col. [109] reportan que los desplazamientos característicos del poliestireno sulfonado consta de dos bandas centrales en 1.40 y 1.82 ppm, asignadas a los metilenos y metilos además de otra banda ancha en 6.98 ppm, que corresponde a los protones de los anillos aromáticos, así como la aparición de una señal en 10 ppm correspondiente a los grupos SO₃H, indican que esta señal cambia a un campo más alto a medida que aumenta el grado de sulfonación. Cabe mencionar que la señal en 10 ppm no es fácil de registrar directamente porque este protón es lábil [110].

En la Figura 45 se muestran los espectros ¹³C RMN de los copolímeros sulfonados, de igual manera, solo fue posible analizar la serie de copolímeros St/VTz-82:nC:S y para

comparación también se muestra el espectro del copolímero St/VTz-82:4C antes de la reacción de sulfonación. Nuevamente como se discutió en la sección 7.1.2, es posible observar el desplazamiento perteneciente al carbono cuaternario del poliestireno entre 150-140 ppm, así como el desplazamiento entre 129 – 125 ppm perteneciente a los demás carbonos presentes en el anillo aromático. También se puede observar la aparición de la señal en el desplazamiento de 52 ppm perteneciente al carbono de la cadena alquílica unida al anillo de viniltetrazol. No se observa una diferencia significativa en los espectros de ^{13}C RMN, según Cánovas y col. [109] cuando los desplazamientos químicos de RMN no presentan cambios significativos, indica que la estructura local del polímero no se ve afectada por el proceso de sulfonación.

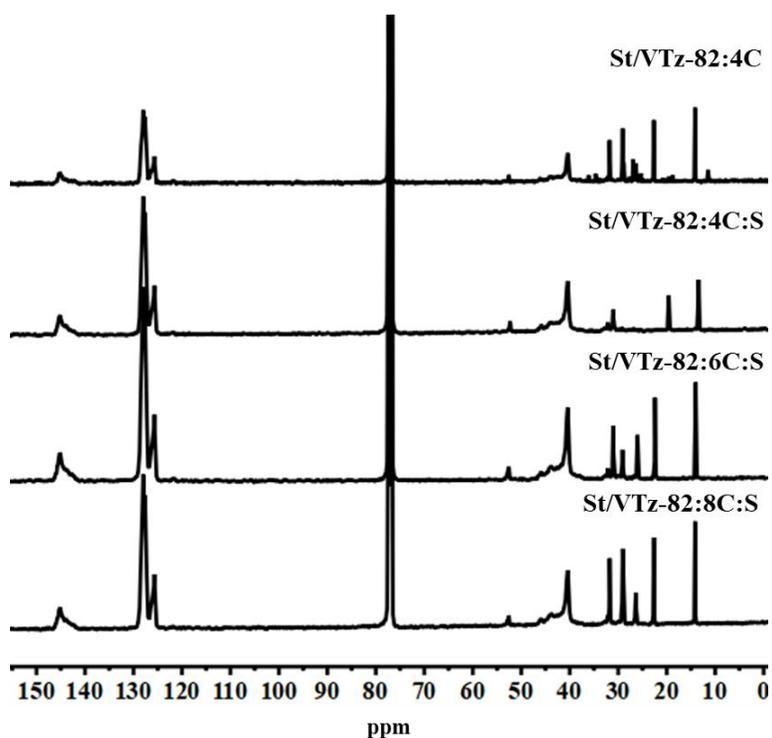


Figura 45. Espectros ^{13}C RMN de la serie de copolímeros sulfonada St/VTz-82:nC:S.

Coughlin y col. [111] encontraron varias señales para el poliestireno sulfonado, las cuales fueron en los desplazamientos de 146 ppm, 142.5 ppm, 130 ppm y 123.5 ppm. Indican que la señal alrededor de 146 ppm corresponde al carbono cuaternario del poliestireno, mientras que la señal ubicada en 142.5 ppm concuerda bien con el desplazamiento químico esperado para un carbono unido a un grupo de ácido sulfónico.

Cabe mencionar que la última señal mencionada no se puede apreciar en los espectros, esto podría deberse a que la señal posiblemente se encuentra superpuesta entre las demás señales que se encuentran en esa región del espectro. Por otro lado, Martins y col. [112] así como Cánovas y col. [109] indican que la presencia de una señal en el desplazamiento de 139 y 138 ppm, respectivamente, podría atribuirse al carbono unido al grupo SO₃H. Nuevamente, no fue posible identificar alguna señal en ese desplazamiento químico.

A pesar de que no fue posible identificar claramente la presencia del grupo sulfónico en los copolímeros mediante análisis RMN, los resultados obtenidos de FTIR discutidos en la sección anterior confirman la presencia del grupo SO₃H en la estructura de los copolímeros.

7.2.3 Efecto de la sulfonación en la estabilidad térmica mediante TGA

Los copolímeros sulfonados fueron evaluados nuevamente mediante análisis termogravimétrico (TGA) para conocer el efecto de la sulfonación sobre la estabilidad térmica. En la Figura 46 se muestran los termogramas TGA obtenidos para la serie de copolímeros sulfonados St/AN-S y St/VTz-S. Como comparativo, también se incluyen los termogramas obtenidos de los copolímeros sin sulfonar. Se ha demostrado que la incorporación de grupos sulfónicos en la cadena polimérica conlleva a una disminución en la estabilidad térmica del polímero en función de la concentración de grupos SO₃H. Martins y col. [96] reportan que la degradación del poliestireno sulfonado se lleva a cabo en una etapa, la cual empieza alrededor de los ~200 °C debido a la descomposición de los grupos SO₃H. De manera general, los termogramas presentados muestran que el proceso de pérdida de masa se da en tres etapas para la serie de copolímeros St/AN-S, mientras que para las series St/VTz-S y St/VTz-nC:S el proceso de pérdida de masa se lleva a cabo en cuatro etapas. También es posible observar que los copolímeros sulfonados son menos estables que los no sulfonados.

En el caso de la serie de copolímeros St/AN-S, la primera pérdida de masa sucede entre ~100 – 150 °C, relacionada con la pérdida de agua adsorbida, debido al carácter hidrofílico de los grupos SO₃H; también se le puede atribuir a la evaporación de disolventes residuales. La segunda pérdida se observa en ~150 – 250 °C y es atribuida a la descomposición de los grupos sulfónicos, o desulfonación. Finalmente, la tercera pérdida

sucede en $\sim 290 - 320$ °C y está relacionada con la degradación total de la cadena polimérica.

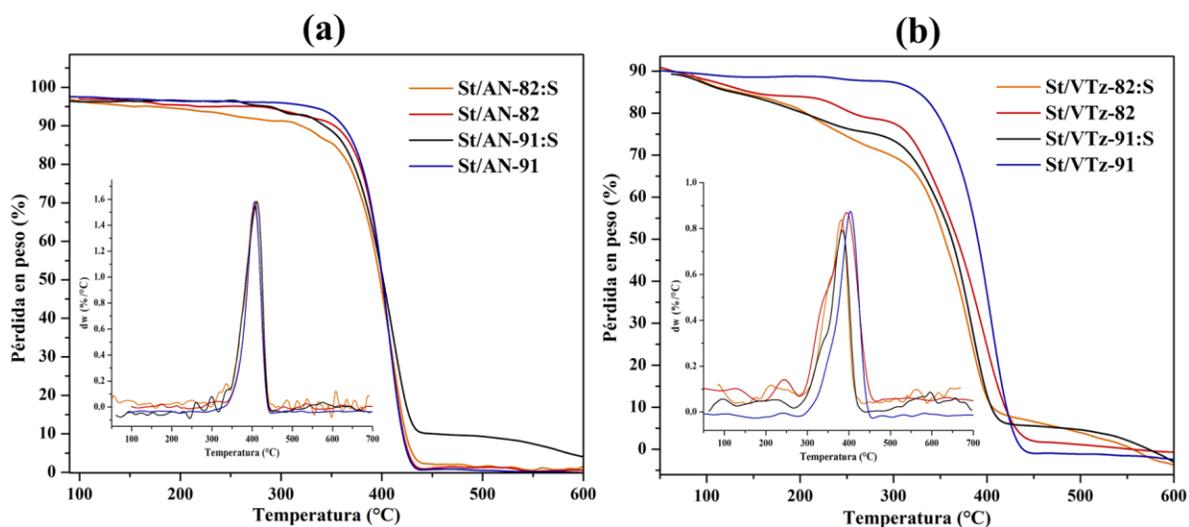


Figura 46. Termogramas TGA y DTA de las series sulfonadas: **(a)** copolímeros St/AN-S, **(b)** copolímeros St/VTz-S.

Sangthumchai y col. [113] reportaron que para un copolímero de acrilonitrilo-co-estireno sulfonado (PAN-co-PSSA) la primera pérdida de masa sucede antes de los 150 °C atribuido a la pérdida de agua absorbida por la naturaleza higroscópica de los grupos sulfónicos, mientras que la segunda pérdida entre 150 – 500 °C la atribuyen principalmente a las evoluciones de amoníaco, cianuro de hidrógeno y oligómeros de la porción no ciclada de PAN y a la pérdida de los grupos sulfónicos debido a la desulfonación, seguida de la pérdida de la cadena polimérica principal. También reportó que para una membrana preparada a partir de una mezcla de PAN-co-PSSA y PAN-co-PVTz, se observó una fuerte pérdida de peso alrededor de los 300 °C, debido a la formación de gran cantidad de gases nitrogenados.

Por otro lado, en la Figura 47 se presentan los termogramas obtenidos para las series de copolímeros St/VTz-nC:S. Como se mencionó anteriormente, el proceso de pérdida de masa para los copolímeros St/VTz-S y St/VTz-nC:S sucedió en cuatro etapas: la primera pérdida entre $\sim 100 - 150$ °C, relacionada con la eliminación de agua y disolventes residuales. La segunda pérdida en $\sim 150 - 250$ °C es atribuida a la descomposición de los grupos sulfónicos. La tercera pérdida, corresponde a la descomposición del grupo tetrazol,

la cual se observó en $\sim 235 - 250$ °C. Finalmente, la cuarta pérdida en $\sim 300 - 450$ °C, está relacionada a la degradación total de la cadena polimérica.

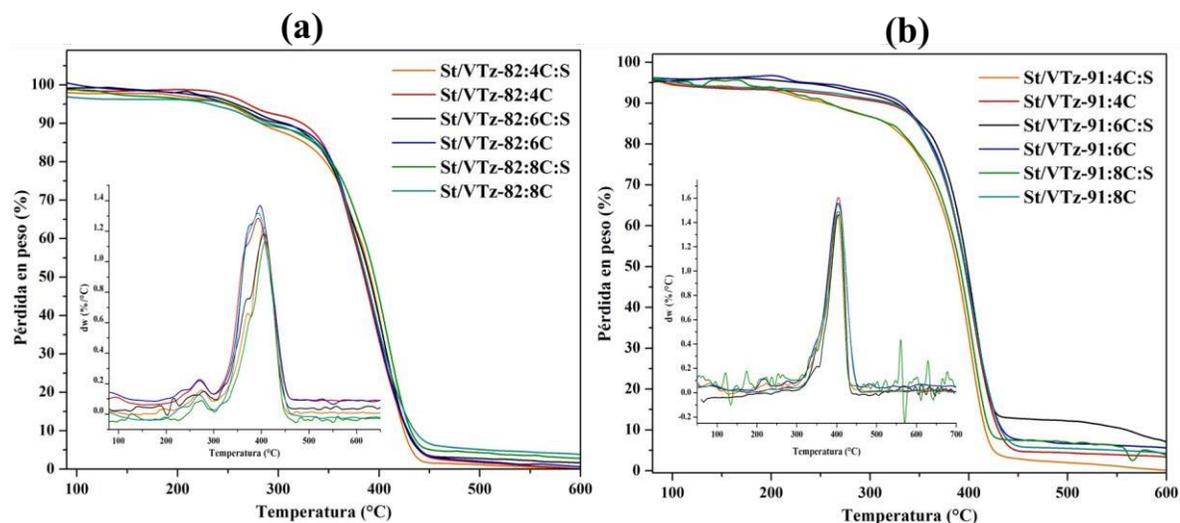


Figura 47. Termogramas TGA y DTA de las series alquiladas: **(a)** copolímeros St/VTz-82:nC:S y **(b)** copolímeros St/VTz-91:nC:S.

En la Tabla 11 se presenta las temperaturas inicial y final de cada etapa de pérdida de masa de los copolímeros antes y después de la sulfonación. La etapa I indica las temperaturas de pérdida de agua y otros solventes residuales; la etapa II corresponde a las temperaturas de pérdida de los grupos sulfónicos; la etapa III indica las temperaturas de pérdida del grupo tetrazol; y, por último, la etapa IV corresponde a las temperaturas de degradación de la cadena polimérica. Se puede observar para todas las series de copolímeros sulfonados que el inicio de pérdida de masa de los grupos SO_3H se encuentra en el rango de $\sim 161 - 180$ °C y termina entre $\sim 229 - 233$ °C a excepción de los copolímeros St/VTz-91:S y St/VTz-82:4C:S. Por otro lado, también se puede observar que existe un pequeño incremento en las temperaturas de inicio de pérdida de masa del grupo tetrazol de los sistemas St/VTz-S y St/VTz-nC:S en comparación con los copolímeros sin sulfonar, siendo más notorio para las series alquiladas y sulfonadas. En cuanto a las temperaturas de degradación correspondiente a la cadena polimérica de los copolímeros sulfonados, los valores son cercanos a los obtenidos antes del proceso de sulfonación. Todos los copolímeros evaluados presentaron el final de la pérdida de masa por encima de los 400 °C.

Tabla 11. Temperatura inicial y final de pérdida de masa de los copolímeros antes y después de la sulfonación.

Copolímero	Temperaturas de pérdida de masa (°C)							
	Etapa I		Etapa II		Etapa III		Etapa IV	
	T _i	T _f	T _i	T _f	T _i	T _f	T _i	T _f
St/AN-82	165	178	-	-	-	-	308	427
St/AN-91	-	-	-	-	-	-	319	425
St/VTz-82	105	178	-	-	224	285	299	426
St/VTz-91	102	169	-	-	223	287	302	428
St/VTz-82:4C	100	159	-	-	224	299	320	429
St/VTz-82:6C	95	161	-	-	218	300	327	427
St/VTz-82:8C	102	154	-	-	217	300	320	429
St/VTz-91:4C	105	179	-	-	216	293	319	428
St/VTz-91:6C	100	166	-	-	207	290	327	427
St/VTz-91:8C	114	168	-	-	217	293	319	428
St/AN-82:S	116	160	180	276	-	-	308	429
St/AN-91:S	110	168	179	273	-	-	324	430
St/VTz-82:S	120	153	160	227	230	298	310	415
St/VTz-91:S	64	140	157	205	211	286	311	407
St/VTz-82:4C:S	95	155	174	217	236	297	322	428
St/VTz-82:6C:S	110	152	175	229	234	301	315	430
St/VTz-82:8C:S	97	159	164	230	245	299	323	434
St/VTz-91:4C:S	94	161	174	239	243	296	318	419
St/VTz-91:6C:S	101	156	171	229	235	293	325	422
St/VTz-91:8C:S	95	149	161	233	242	304	322	420

*T_i = Temperatura inicial de pérdida de masa; T_f = Temperatura final de pérdida de masa.

A pesar de haber obtenido una disminución de la temperatura de degradación, el hecho de que los copolímeros fueran térmicamente estables hasta ~150 °C implica que los materiales podrían tener potencial para ser usados como membranas para una PEMFC.

7.2.4 Efecto de la sulfonación en la temperatura de transición vítrea (T_g) mediante DSC

La temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros sulfonados fue evaluada nuevamente mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) para conocer el efecto de la sulfonación sobre esta propiedad. El proceso de sulfonación en los polímeros puede llegar a presentar dos efectos: disminuir el valor de la T_g debido a la generación de volumen libre o, al contrario, aumentarla por mayor rigidez de la estructura, que depende de cómo estén acomodadas las cadenas poliméricas. En la Figura 48 se muestran los termogramas DSC de todas las series de copolímeros sulfonados.

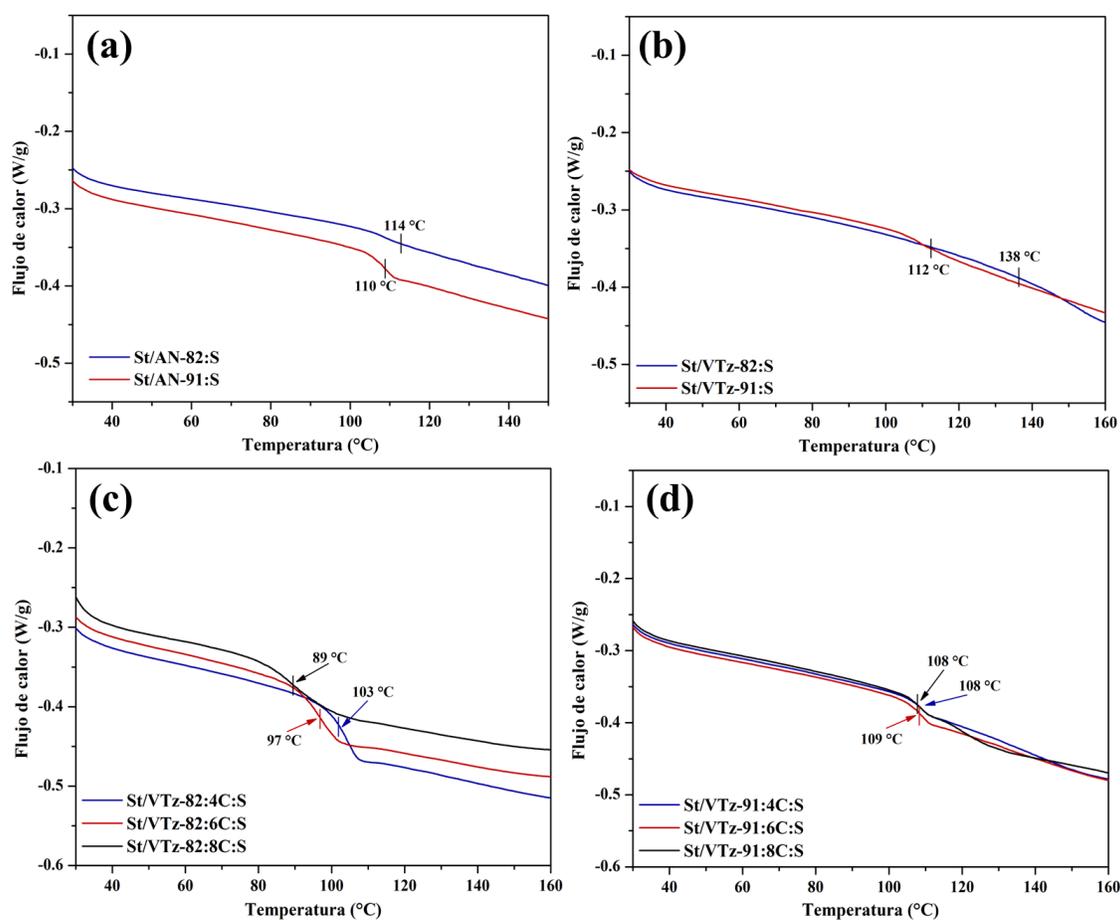


Figura 48. Termogramas DSC de las series sulfonadas: (a) copolímeros St/AN-S, (b) copolímeros St/VTz-S, (c) copolímeros St/VTz-82:nC:S y (d) copolímeros St/VTz-91:nC:S.

En los termogramas se puede observar que los copolímeros sulfonados presentan un desplazamiento de la T_g hacia temperaturas más altas en comparación con los copolímeros

sin sulfonar (Figs. 37, 38 y 39), sugiriendo que las cadenas poliméricas tienen menos movilidad debido a la introducción de los grupos sulfónicos. Martins y col. [96] reportaron que el PS sulfonado presenta un pico endotérmico a 130 °C, el cual se ha desplazado a temperaturas más altas, en comparación con el PS puro que tiene una T_g de ~100 °C, este incremento en el valor de la T_g se lo atribuyen a un aumento de la rigidez estructural del material, en función de la cantidad de grupos sulfónicos.

Anteriormente ya se había reportado este comportamiento para otros sistemas poliméricos, por ejemplo, Zaidi y col. [110] reportaron que la introducción de grupos SO_3H en el SPEEK conlleva a un incremento de la T_g de hasta 65 °C en función del aumento del grado de sulfonación. Indican que este aumento de la T_g resulta de la interacción intermolecular por enlaces de hidrógeno de los grupos SO_3H y que el aumento del volumen molecular también puede contribuir al aumento de la T_g .

En la Tabla 12 se muestra los valores de T_g obtenidos para los copolímeros, antes y después de sulfonados.

Tabla 12. Temperaturas de transición vítrea obtenidas para los copolímeros sulfonados.

Grado de sulfonación teórico (DS)	Copolímero									
	St/AN-82:S	St/AN-91:S	St/VTz-82:S	St/VTz-91:S	St/VTz-82:4C:S	St/VTz-82:6C:S	St/VTz-82:8C:S	St/VTz-91:4C:S	St/VTz-91:6C:S	St/VTz-91:8C:S
	T_g (°C)									
0	110	109	118	97	77	77	77	74	67	70
100%	114	110	138	112	103	97	89	108	109	108

En la Tabla anterior se puede apreciar de mejor manera el incremento de las T_g 's, para la serie de copolímeros St/AN-S el cambio en la T_g , aumenta solamente 1 y 4 °C para los copolímeros St/AN-91:S y St/82:S, respectivamente. Estos resultados se acercan a los reportados por Vieira y col. [90] quienes encontraron un valor de T_g de 116 °C para un copolímero de estireno-acrilonitrilo sulfonado. Por otro lado, la serie St/VTz-S presenta un aumento de T_g de 20 y 15 °C para la misma secuencia de copolímeros. Li y col. [76] reportan un valor de T_g de ~140 °C para un copolímero de estireno-viniltetrazol sulfonado.

Considerando las restricciones de solubilidad, es posible que exista cierto grado de entrecruzamiento en el material y esta sea la razón del aumento de la T_g . Huang y col. [114] sugirieron previamente que un incremento en la temperatura de transición vítrea podría deberse a un posible entrecruzamiento, por la formación de grupos sulfonas entre los anillos aromáticos no sustituidos y el grupo sulfónico, restringiendo la movilidad de las cadenas poliméricas.

En cuanto a las series de copolímeros St/VTz-nC:S es posible observar que los valores más altos de T_g , además de muy similares, corresponden a los copolímeros con un mayor contenido de estireno (90:10); sugiriendo que al tener mayor contenido de estireno existe una mayor concentración de grupos sulfónicos, aumentando la rigidez de la cadena polimérica. Para los copolímeros St/VTz-82:nC:S, por otro lado, se observaron valores de 103, 97 y 89 °C, disminuyendo conforme la cadena alquílica va aumentando de tamaño (4, 6 y 8 carbonos); esto podría deberse a que entre más grande sea la ramificación, mayor será el volumen libre generado.

La mayoría de los copolímeros sulfonados, a excepción de los copolímeros St/VTz-82:6C:S y St/VTz-82:8C:S presentaron valores de T_g por encima de los 100 °C, lo que es una característica favorable para la aplicación como membranas PEM.

7.2.5 Efecto de la alquilación y sulfonación en las propiedades mecánicas mediante Análisis Termomecánico (TMA)

Las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos pueden estar influenciadas por el peso molecular, el grado de entrecruzamiento, ramificaciones, morfología y movimientos segmentarios, además de condiciones externas como temperatura, presión, condiciones ambientales, etc. Se ha demostrado que la naturaleza y la proporción de los grupos colgantes unidos a la cadena principal de un polímero, juegan un papel importante en la determinación de las propiedades mecánicas [115]. El módulo complejo (E^*) describe la rigidez relativa de un material, que se mide a partir de la pendiente de un gráfico de esfuerzo y deformación.

Debido a su estructura química, los homopolímeros de poliestireno y de acrilonitrilo presentan valores muy elevados de E^* , asociado a la rigidez de sus cadenas. Por otro lado,

se ha reportado que una alta conversión del grupo nitrilo a tetrazol lleva a un polímero rígido y quebradizo [116]. Para membranas de acrilonitrilo-co-estireno sulfonado y membranas preparadas con una mezcla de copolímeros de acrilonitrilo-co-estireno sulfonado/acrilonitrilo-co-viniltetrazol Sangthumchai y col. [113] reportan valores de E^* de 5833 y 6073 MPa, respectivamente, a una temperatura de 30 °C. Debido a lo mencionado anteriormente, es de esperarse que las membranas preparadas a partir de copolímeros de estireno y viniltetrazol presenten valores altos de E^* y es por esta razón, que la alquilación de las unidades de tetrazol tiene como propósito principal recuperar las propiedades mecánicas, aumentando la flexibilidad y procesabilidad de los copolímeros.

El módulo complejo de las membranas preparadas a partir de los copolímeros alquilados y sulfonados fue calculado mediante la tangente de la línea recta de la curva fuerza-deflexión, utilizando la ecuación descrita en la sección 6.3.6. En la Tabla 13 se muestran los valores obtenidos para las series de copolímeros antes y después de la alquilación y sulfonación.

Tabla 13. Módulo complejo (E^*) obtenido para las membranas poliméricas antes y después de la sulfonación.

Grado de sulfonación teórico (DS)	Membrana									
	St/AN-82:S	St/AN-91:S	St/VTz-82:S	St/VTz-91:S	St/VTz-82:4C:S	St/VTz-82:6C:S	St/VTz-82:8C:S	St/VTz-91:4C:S	St/VTz-91:6C:S	St/VTz-91:8C:S
	E^* (MPa)									
0	3327	4980	3889	5055	2635	2207	2083	4593	4312	3510
100%	4455	4674	-	-	2755	2828	2158	1213	2307	1036

Como se puede observar en la tabla anterior, los valores obtenidos de E^* son bastante altos, debido a la naturaleza rígida de los comonómeros y a las interacciones dipolo-dipolo en el caso del acrilonitrilo. Cabe mencionar que los valores de la serie de copolímeros St/VTz-S no son presentados, por la imposibilidad de disolverlos y hacer membranas.

Se observa un incremento en los valores de E^* cuando se hace la modificación del grupo funcional del copolímero base St/AN a St/VTz, indicando que la estructura del viniltetrazol

causa más rigidez en el material. Por otro lado, es notorio para las membranas de los copolímeros alquilados, que la adición de la cadena alquílica en la estructura de tetrazol proporciona mayor flexibilidad, ya que es notable una disminución en los valores, con respecto a la serie St/VTz. Es posible observar también una tendencia en los valores de las membranas de las dos series de copolímeros alquilados, ya que el módulo va disminuyendo conforme la cadena alifática se va haciendo más larga. Esta disminución en los valores puede estar asociado a que la flexibilidad de la cadena alifática que incrementa el volumen libre, permitiendo una mejor movilidad de las moléculas [90].

En cuanto a las membranas de los copolímeros sulfonados, se aprecia un comportamiento similar para los sistemas St/AN-82:S y St/VTz-82:nC:S ya que para ambos el valor de E^* aumenta (ej. 2207 y 2828 MPa para las membranas St/VTz-82:6C y St/VTz-82:6C:S, respectivamente), esto podría estar atribuido a que la incorporación de grupos SO_3H puede promover la rigidez de los materiales debido a las interacciones intermoleculares de las cadenas. A pesar de lo mencionado anteriormente, las membranas de los sistemas St/AN-91:S y St/VTz-91:nC:S presentaron un comportamiento contrario a los sistemas de composición 80:20, ya que estas membranas disminuyeron su valor de E^* con el proceso de sulfonación (ej. 4312 y 2307 MPa para las membranas St/VTz-91:6C y St/VTz-91:6C:S, respectivamente). Esto podría deberse a un mayor contenido de grupos sulfónicos, por lo que este efecto de disminución puede estar relacionado a una mayor hidrofiliidad, permitiendo que el agua penetre entre las cadenas poliméricas y genere un efecto plastificante en los materiales [56,113].

A pesar de que los resultados obtenidos indican que hubo una disminución en los valores del E^* con la alquilación y sulfonación de los copolímeros (en el caso de las membranas preparadas a partir de la serie de copolímeros St/VTz-91:nC:S), estos siguen siendo bastante altos en comparación con lo reportado por Melo [56] para la membrana de Nafion 117 (390 MPa) y por nuestro grupo de investigación para el sistema estireno-co-acrilato de butilo (6 MPa) [57].

7.2.6 Efecto de la sulfonación en la solubilidad de los copolímeros

La sulfonación del poliestireno es un proceso ampliamente utilizado para añadir propiedades de conductividad protónica, sin embargo, la introducción de grupos sulfónicos en la cadena polimérica podría derivar en cambios en las propiedades de solubilidad, debido a las fuerzas intermoleculares y a los cambios de polaridad. Se realizaron pruebas de solubilidad y formación de película de los copolímeros sulfonados, los disolventes utilizados fueron los mismos que se usaron para los copolímeros sin sulfonar. En la Tabla 14 se muestran los resultados obtenidos para todas las series de copolímeros sulfonados.

Tabla 14. Solubilidad de los copolímeros sulfonados St/AN-S, St/VTz-S y St/VTz-nC:S.

Disolvente	Copolímero									
	St/AN-82:S	St/AN-91:S	St/VTz-82:S	St/VTz-91:S	St/VTz-82:4C:S	St/VTz-82:6C:S	St/VTz-82:8C:S	St/VTz-91:4C:S	St/VTz-91:6C:S	St/VTz-91:8C:S
Cloroformo	Δ	Δ	-	-	●	●	●	Δ	Δ	Δ
Tetrahidrofurano	○	○	-	-	●	●	●	-	-	-
Diclorometano	○	○	-	-	●	●	●	-	-	-
Acetona	○	○	-	-	○	○	○	-	-	-
Dimetilformamida	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Metanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Agua	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*●: Soluble con agitación; ○: Parcialmente soluble con agitación; Δ: Soluble con agitación y en mezcla con otro disolvente; -: No presenta solubilidad.

Como se observa en la tabla anterior, los copolímeros sulfonados fueron insolubles en agua y metanol, característica deseable para la aplicación. Por otro lado, es evidente un gran cambio en las propiedades de solubilidad en comparación con los copolímeros sin sulfonar, ya que la sulfonación dificultó considerablemente el proceso de disolución. Todos los copolímeros sulfonados fueron solubles en N,N-dimetilformamida (DMF) y agitación, sin embargo, ningún copolímero fue capaz de formar película por lo que este disolvente fue descartado. El sistema St/AN-S fue parcialmente soluble en tetrahidrofurano (THF), diclorometano (CH₂Cl₂), acetona y cloroformo (CHCl₃), por lo que se procedió a probar con mezclas de disolventes, al final, se logró disolver completamente el copolímero con

una mezcla de CHCl_3/DMF . El sistema St/VTz:S fue insoluble en todos los disolventes a excepción del DMF, sin embargo, por lo mencionado anteriormente, no fue posible obtener membranas de este material, ya que al intentar disolver solamente se obtenían geles. El sistema St/VTz-82:nC:S fue soluble en casi todos los disolventes orgánicos probados, a excepción de la acetona, por otro lado, el sistema St/VTz-91:nC:S presentó problemas para disolverse en casi todos los solventes, por lo que también se probó con mezcla de solventes, siendo soluble en la mezcla CHCl_3/DMF . En la Figura 49 se muestran las fotografías tomadas a las membranas preparadas a partir de los copolímeros sulfonados.

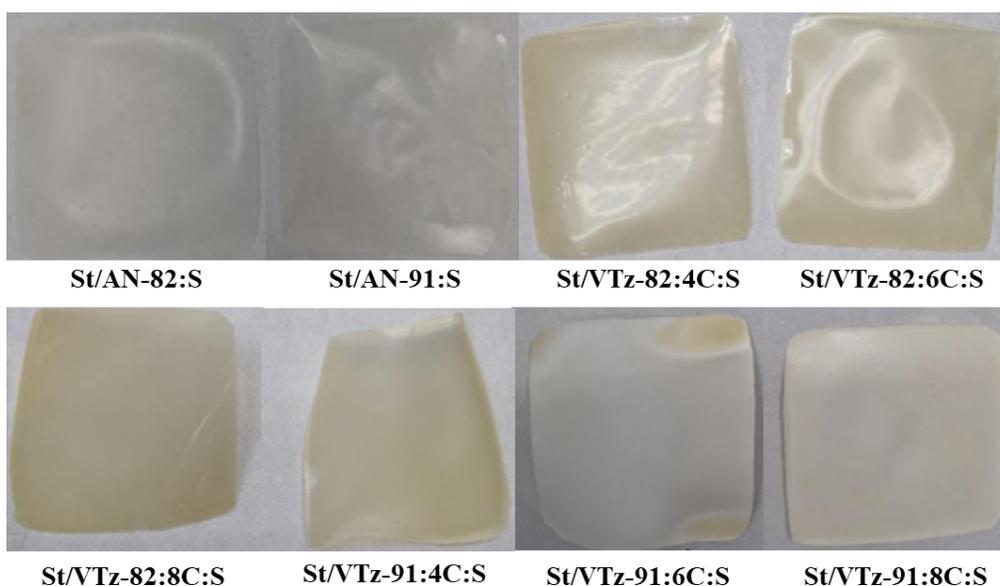


Figura 49. Membranas obtenidas a partir de los copolímeros sulfonados.

Una vez realizadas las pruebas de solubilidad se procedió a elegir los disolventes más adecuados para la preparación de las membranas, los disolventes elegidos para los sistemas St/AN-S y St/VTz-91:nC:S fueron la mezcla CHCl_3/DMF , mientras que para el sistema St/VTz-82:nC:S se eligió el THF como mejor solvente para la formación de películas. El sistema St/VTz-S quedó descartado ya que no fue posible formar película.

7.3 EVALUACIÓN DE LAS MEMBRANAS POLIMÉRICAS

En esta sección se reportan los resultados obtenidos en las pruebas realizadas a las membranas de los copolímeros sulfonados.

7.3.1 Capacidad de retención de agua (WU)

La retención de agua es uno de los factores importantes que afecta la conductividad protónica, propiedades mecánicas, estabilidad y durabilidad de las PEM. Las reacciones de sulfonación conllevan a adquirir propiedades hidrofílicas, como consecuencia de la introducción de los grupos sulfónicos en la estructura polimérica. Debido a la afinidad, el incremento de estos grupos lleva a una mayor retención de agua en las membranas y, por lo tanto, a una mayor conductividad protónica. Es bien sabido que las membranas de ácido perfluorosulfónico muestran una alta conductividad de protones en condiciones de alta humedad, debido a que el agua funciona como vehículo de protones; sin embargo, la absorción excesiva de agua puede resultar en el deterioro de la estabilidad mecánica [76].

Se evaluó la capacidad de retención de agua de las membranas preparadas a partir de los copolímeros sulfonados durante 48 hrs en agua desionizada, los valores obtenidos de estas pruebas se reportan en la Tabla 15.

Tabla 15. Retención de agua de las membranas sulfonadas a 48 hrs de hidratación.

Membrana	Retención de agua (WU, %)
Nafion 117*	23.2
St/VTz-82	3.29
St/VTz-91	1.7
St/AN-82:S	4.96
St/AN-91:S	5.25
St/VTz-82:4C:S	4.55
St/VTz-82:6C:S	3.18
St/VTz-82:8C:S	4.31
St/VTz.91:4C:S	6.19
St/VTz-91:6C:S	5.78
St/VTz-91:8C:S	14.28

*Nafion 117: Membrana comercial, no fue preparada en el laboratorio.

El valor de WU es mayor para el copolímero con mayor contenido de estireno en los copolímeros St/AN sulfonados, ya que los grupos sulfónicos se injertan a este comonomero y los grupos SO₃H en la cadena polimérica son los que interaccionan con las moléculas de agua. En cuanto a las membranas preparadas a partir de los sistemas St/VTz, antes de ser sulfonadas, se observa que fueron las membranas con los valores más bajos de WU y la

composición con mayor cantidad de VTz (80/20) fue la que absorbió más agua. Esta baja absorción de agua se debe a que estos copolímeros no tienen grupos sulfónicos que les proporcione las propiedades hidrofílicas, sin embargo, el grupo tetrazol puede llegar a interactuar con moléculas de agua, es por esto por lo que el copolímero St/VTz-82 al contener más grupos tetrazol fue capaz de retener más agua que el copolímero St/VTz-91.

El aumento del WU con la concentración del estireno es más notorio para la serie de copolímeros St/VTz-91:nC:S, donde los copolímeros 90/10 fueron capaces de retener más agua en su estructura. Particularmente, la membrana preparada a partir del copolímero St/VTz-91:8C:S, fue la que obtuvo el valor más alto de WU (14.28%), esto podría sugerir que el aumento en el volumen libre facilita la interacción de las moléculas de agua provocando un aumento en los valores de WU [90].

Los valores de WU obtenidos para todas las membranas preparadas a partir de los copolímeros sulfonados fueron menores comparados con la membrana de Nafion 117, de la cual se han reportado valores de WU de 23% [56]. Cabe mencionar también que, como consecuencia de la baja absorción de agua, las membranas evaluadas no presentaron cambios dimensionales con la hidratación por lo que se espera que las membranas mantengan su estabilidad física.

7.3.2 Capacidad de Intercambio Iónico (IEC)

Como se ha mencionado anteriormente, la capacidad de intercambio iónico (IEC) es un parámetro importante ya que está relacionado con la conductividad protónica del material polimérico; un alto grado de sulfonación significaría una mejora en la densidad de los sitios ácidos, facilitando de esta manera el transporte de protones mediante la generación de canales de conducción. Para el poliestireno sulfonado se han reportado valores de IEC de 1.29 y 1.55 mmol g⁻¹, para 2 y 4 horas de reacción, sugiriendo que existe un incremento en los valores al aumentar el tiempo de la reacción de sulfonación [117]. Sin embargo, Jalal y col. [118] reportan que el valor máximo de IEC para el PS sulfonado se da a las 2 hrs de reacción (2.56 mmol g⁻¹) ya que al incrementar el tiempo el IEC decae. Este comportamiento lo atribuyen a la posibilidad de que una gran cantidad de grupos SO₃H genera una barrera de difusión, la cual entorpece la movilidad de los iones hidrógeno. En el

grupo de investigación se ha reportado un valor de IEC de 1.18 mmol g⁻¹ para membranas preparadas a partir de un copolímero de estireno-co-acrilato de butilo con un grado de sulfonación teórico de 150% mol [57].

Se llevó a cabo la evaluación del IEC mediante titulación indirecta, los valores de IEC de las membranas sulfonadas fueron calculados mediante la ecuación descrita en la sección 6.4.2 y en la Tabla 16 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 16. Valores de IEC obtenidos para las membranas sulfonadas.

Membrana	IEC (mmol g⁻¹)
Nafion 117*	0.95
St/VTz-82	2.97
St/VTz-91	2.68
St/AN-82:S	1.57
St/AN-91:S	1.97
St/VTz-82:4C:S	3.38
St/VTz-82:6C:S	-
St/VTz-82:8C:S	3.37
St/VTz.91:4C:S	3.58
St/VTz-91:6C:S	3.59
St/VTz.91:8C:S	3.57

*Nafion 117: Membrana comercial, no fue preparada en el laboratorio.

Se observa un comportamiento similar al descrito anteriormente para WU, al incrementar el contenido de estireno en los copolímeros sulfonados, los valores de IEC aumentan, aunque este aumento no es significativo (de 1.57 a 1.97 mmol g⁻¹). Se puede apreciar que las membranas de los copolímeros St/VTz exhibieron valores altos de IEC a pesar de que no cuentan con grupos sulfónicos que promuevan sitios ácidos para el transporte de protones. Estos valores podrían deberse a que la estructura de tetrazol proporciona sitios donantes y aceptores de protones que pueden contribuir con el transporte iónico, el cual se produce entre enlaces de hidrógeno de las unidades heterocíclicas vecinas a través de la difusión de estructuras [73]. Los valores de IEC obtenidos para estas membranas fueron considerablemente más altos a los reportados por Da Silva y col., [104] quienes reportaron valores de IEC en el rango de 0.01 – 0.1 mmol g⁻¹ para membranas preparadas a partir de copolímeros de estireno y viniltetrazol en diferentes composiciones.

En cuanto a las membranas de las series St/VTz-nC:S, los valores obtenidos de IEC fueron muy cercanos entre sí, estando alrededor de 3.3 y 3.5 mmol g⁻¹ para las membranas St/VTz-82:nC:S y St/VTz-91:nC:S, respectivamente. Este comportamiento puede deberse a la presencia de una cantidad similar de grupos sulfónicos en la estructura de los copolímeros y muestra que la alquilación del tetrazol incrementa el IEC de las membranas sulfonadas. Cabe mencionar que el resultado de la membrana St/VTz-82:6C:S no es presentado debido a errores experimentales que terminaron en valores muy fuera del intervalo esperado.

Los valores de IEC obtenidos para todas las membranas evaluadas fueron considerablemente más altos que el valor reportado en la literatura para la membrana de Nafion 117 (0.95 mmol g⁻¹) [113], por lo que se puede esperar un buen desempeño en conductividad protónica.

7.3.3 Grado de sulfonación (DS)

El grado de sulfonación (DS) del poliestireno o cualquier otro polímero, representa la cantidad de grupos sulfónicos que han logrado injertarse en la estructura del polímero. Como ya se ha mencionado anteriormente, un grado de sulfonación demasiado alto podría afectar negativamente a las propiedades mecánicas y de solubilidad del polímero, debido a la elevada absorción de agua, por lo que es necesario un equilibrio en el grado de sulfonación, dependiendo la aplicación. El DS depende ampliamente de varios factores, como la concentración del agente sulfonante, la concentración del polímero y la temperatura y tiempo de la reacción de sulfonación, por lo que el DS puede controlarse ajustando estos parámetros. En este trabajo solamente se consideró un tiempo, una temperatura de reacción y una sola concentración teórica de agente sulfonante (100% mol).

El DS puede ser calculado mediante titulación o análisis TGA, en este trabajo fue determinado por ambos métodos, para fines de comparación. Cuando se utiliza el método de titulación, el DS es calculado a partir de los valores de capacidad de intercambio iónico (IEC); mientras que mediante el análisis TGA, el DS es calculado considerando el porcentaje de pérdida en peso registrada entre el intervalo de temperaturas de 150 a 250 °C de los termogramas TGA y que corresponde a la degradación de los grupos sulfónicos. Se

debe mencionar que en el proceso de degradación puede haber presencia de agua, disolventes residuales o impurezas que podrían influir en el porcentaje de pérdida de masa. Los valores de DS fueron calculados mediante la Ecuación 11 y 12 descritas en la sección 6.4.3 y los resultados obtenidos son reportados en la Tabla 17.

Tabla 17. Grados de sulfonación obtenidos mediante IEC y TGA.

Membrana	DS_{IEC} (%)	DS_{TGA} (%)
St/AN-82:S	18.77	5.99
St/AN-91:S	20.52	7.09
St/VTz-82:S	-	27.47
St/VTz-91:S	-	19.29
St/VTz-82:4C:S	31.82	12.48
St/VTz-82:6C:S	-	17.86
St/VTz-82:8C:S	35.17	13.52
St/VTz.91:4C:S	37.29	23.29
St/VTz-91:6C:S	37.37	23.03
St/VTz.91:8C:S	38.77	26.17

Los valores de DS calculados a partir del IEC presentaron valores relativamente altos, los cuales eran esperados considerando los valores obtenidos en los análisis de IEC. Nuevamente se observa un comportamiento similar al descrito anteriormente, los valores de DS aumentan al incrementar el contenido de estireno en los copolímeros, debido a mayor incorporación de grupos sulfónicos. También se puede apreciar una diferencia significativa entre las membranas sulfonadas de St/AN y las de St/VTz-nC:S (18 – 20% y 31 – 38 %, respectivamente), sugiriendo que el acrilonitrilo reduce la entrada de los grupos sulfónicos en la estructura polimérica [90]. Los grados de sulfonación de las membranas St/VTz-S no son presentadas debido a que los copolímeros no fueron capaces de formar membrana, imposibilitando la medición del IEC; igual para la membrana St/VTz-82:6C:S por falta de precisión en el resultado.

Los valores de DS obtenidos mediante TGA son siempre menores a los discutidos y según Vieira [90], esta diferencia entre metodologías podría estar asociada a que algunos grupos sulfónicos pueden estar enlazados a la cadena polimérica, promoviendo que la

descomposición ocurra a temperaturas más altas al intervalo térmico considerado para la determinación. Además, también se debe considerar que la degradación térmica de los grupos sulfónicos (~150 – 250 °C) se presenta casi en el mismo intervalo de temperatura que el grupo tetrazol (~200 - 250 °C), por lo que es muy probable que exista un margen de error considerable. A pesar de lo mencionado anteriormente, se observa una tendencia similar a los valores obtenidos mediante IEC, aumentando al incrementar el contenido de estireno en los copolímeros, a excepción de las membranas St/VTz-S.

Algunos autores como Ngadiwiyana y col. [117] han reportado un grado de sulfonación para el poliestireno sulfonado de 28.52% a 4 hrs de reacción, mientras que Jalal y col. [118] reportan un DS de 37% a 3 hrs de reacción, también mencionan que cuando el tiempo de la reacción de sulfonación alcanza las 4 hrs ocurre un decremento en el DS atribuido a la reacción de desulfonación, por el exceso del tiempo de sulfonación.

7.3.4 Conductividad Protónica (CP)

La conductividad protónica (σ) es una de las propiedades más importantes de las PEM, ya que puede afectar directamente el rendimiento de la celda de combustible. La σ representa la habilidad que tienen las membranas de transportar protones a través de su estructura, cuanto más alta sea la conductividad mejor será su comportamiento como electrolito. Según lo reportado en la literatura, el poliestireno por sí solo presenta valores muy bajos de conductividad protónica ($0.0423 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$), debido a que no es capaz de transportar los protones correctamente. Sin embargo, después del proceso de sulfonación la conductividad puede aumentar en función al tiempo de reacción, por lo que el poliestireno sulfonado a 4 hrs de reacción ha presentado una conductividad de $15.924 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ [117].

Las membranas preparadas a partir de los copolímeros sulfonados fueron evaluadas mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con la finalidad de evaluar el efecto de la sulfonación sobre las propiedades de conductividad iónica. Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente y en condiciones de humedad. En la Figura 50 se muestra los diagramas de Nyquist de los copolímeros sulfonados. Los diagramas de Nyquist de los sistemas evaluados muestran una ligera curvatura para formar el semicírculo, esto representa la capacitancia de la doble capa en la interfase de los

electrodos con el electrolito [119]. Además, sugiere una menor resistencia al transporte iónico, lo que se traduce en mayor conducción de protones [90].

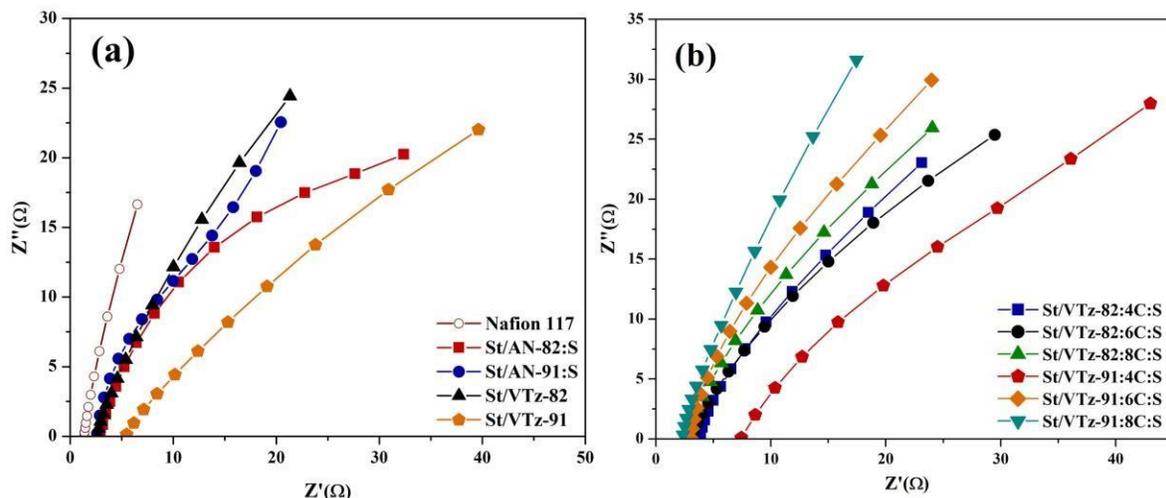


Figura 50. Diagramas de Nyquist de las series sulfonadas. **(a)** Nafion 117, copolímeros St/AN-S y St/VTz; **(b)** copolímeros St/VTz-nC:S.

Como se puede observar en la Figura 50, todas las membranas evaluadas presentaron valores bajos de resistencia, por debajo de los 10Ω , particularmente las membranas St/AN-S, con valores de 1.71 y 2.28Ω para St/AN-91:S y St/AN-82:S, respectivamente. Por otro lado, las membranas St/VTz también obtuvieron valores bajos de resistencia, aún sin contar con grupos sulfónicos; lo anterior atribuido a que el grupo tetrazol también puede contribuir con el transporte de protones, así que la membrana con mayor contenido de tetrazol fue la que presentó una resistencia menor (2.7Ω). En cuanto a las membranas St/VTz-nC:S, los valores obtenidos estuvieron en el rango de $2.4 - 3.7$ y $2.7 - 7.1 \Omega$ para St/VTz-82:nC:S y St/VTz-91:nC:S, respectivamente. Valores bajos de resistencia significa que existe gran cantidad de grupos SO_3H en la estructura de la membrana que promueven la conductividad protónica. Valores de resistencia altos sugiere que existe un proceso de difusión menor o más lento [104].

La conductividad protónica fue calculada mediante la ecuación descrita en la sección 6.4.4. En la Tabla 18 se reportan los datos obtenidos de conductividad protónica, además de los valores de espesor y resistencia de cada una de las membranas caracterizadas. Como era de esperarse, las membranas con el mayor contenido de estireno fueron las que presentaron valores de conductividad más altos, este comportamiento es similar al descrito en las secciones anteriores para WU, IEC y DS y es atribuido a que hay más unidades estirénicas

con grupos sulfónicos en su estructura, por lo que hay una mayor concentración de grupos ácidos con los cuales intercambiar los protones.

Tabla 18. Espesor y conductividad protónica de las membranas sulfonadas.

Membrana	Espesor (μm)	Resistencia (Ω)	σ (S cm^{-1})
Nafion 117*	210	1.73	7.6×10^{-3}
St/VTz-82	154	2.7	3.66×10^{-3}
St/VTz-91	154	5.68	2.75×10^{-3}
St/AN-82:S	175	2.28	4.95×10^{-3}
St/AN-91:S	215	1.71	8.02×10^{-3}
St/VTz-82:4C:S	132	3.71	2.21×10^{-3}
St/VTz-82:6C:S	115	3.59	2.53×10^{-3}
St/VTz-82:8C:S	118	2.47	5.24×10^{-3}
St/VTz-91:4C:S	372	7.12	3.67×10^{-3}
St/VTz-91:6C:S	247	3.65	4.57×10^{-3}
St/VTz-91:8C:S	274	2.72	6.86×10^{-3}

*Nafion 117 – Membrana comercial, no fue preparada en el laboratorio.

Las membranas St/AN-S presentaron valores de σ de 4.95×10^{-3} y $8.02 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ para St/AN-82:S y St/AN-91:S, respectivamente, siendo esta última la membrana con el valor más alto de conductividad. Para membranas preparadas a partir de copolímeros de estireno sulfonado y acrilonitrilo se ha reportado valores de hasta $6.75 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ después de 48 hrs de hidratación [98].

Como se mencionó anteriormente, las membranas St/VTz presentaron valores bajos de resistencia por lo que era de esperarse que tuvieran buenos valores de conductividad a pesar de la ausencia de los grupos sulfónicos. Según Da Silva y col. [104] este comportamiento puede ser explicado mediante los mecanismos de transferencia de iones en membranas: el mecanismo Grotthuss y el mecanismo vehicular. El primer mecanismo toma en cuenta que los protones se mueven a través de la membrana usando los grupos ácidos presentes en la estructura química o por efecto dopante, mientras que el segundo se produce mediante el acarreo de iones protónicos debido a las moléculas de agua (migración de H_3O^+). Por lo tanto, el hidrógeno presente en el anillo de tetrazol puede actuar como sitio ácido para el salto de protones, por lo que para estas membranas aplica el mecanismo Grotthuss.

Sinirlioglu y col. [120] reportaron un comportamiento similar en una membrana basada en un copolímero de ácido 4-vinilbencenoborónico y 5-(metacrilamido) tetrazol dopado con ácido fosfórico, proponiendo que la conductividad de protones en este sistema se lleva a cabo sobre los grupos -POH, formando un enlace con el ácido borónico y los grupos tetrazoles, de esta manera los protones viajan a lo largo de enlaces de hidrógeno de un grupo funcional a otro. Por otro lado, también se ha reportado que el salto de protón de un sitio N-H a un nitrógeno libre puede contribuir a la conductividad protónica [121].

En cuanto al sistema St/VTz-82:nC:S, específicamente para las membranas St/VTz-82:4C:S y St/VTz-82:6C:S, se puede observar una disminución en los valores de conductividad (2.21×10^{-3} y 2.53×10^{-3} Scm^{-1} , respectivamente) en comparación con los sistemas St/AN-S y St/VTz. Este comportamiento podría estar atribuido a que la incorporación de cadenas alifáticas de diferentes tamaños podría entorpecer el transporte de protones, evitando que estos puedan saltar libremente. Por otro lado, el sistema St/VTz-91:nC:S contrario a las membranas mencionadas, presentan un aumento en la conductividad debido a un mayor nivel de anillos estirénicos, lo que se traduce en una mayor presencia de grupos sulfónicos. También es posible observar cierta tendencia en los valores de conductividad protónica de ambos sistemas, ya que los resultados sugieren que conforme va aumentando el tamaño de la cadena alquílica, los valores de conductividad también sufren un pequeño incremento. Esto podría estar relacionado con el tamaño de las cadenas alquílicas, ya que a pesar de que su presencia parece entorpecer el transporte de protones, una cadena más larga generaría mayor volumen libre en la estructura, facilitando el movimiento de los protones.

A continuación, se presenta el orden para aumento de los valores de conductividad:

St/AN-91:S > Nafion 117 > St/VTz-91:8C:S > St/VTz-82:8C:S > St/AN-82:S > St/VTz-91:6C:S > St/VTz-91:4C:S > St/VTz-82 > St/VTz-91 > St/VTz-82:6C:S > St/VTz-82:4C:S

Los valores obtenidos de conductividad protónica de los sistemas sulfonados fueron muy cercanos al encontrado para el Nafion 117 (7.6×10^{-3} Scm^{-1}), sin observarse cambios dimensionales significativos durante la evaluación de las membranas.

8. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo exitosamente la síntesis de copolímeros St/AN, St/VTz, St/VTz-nC y St/VTz-nC:S corroborándolo por FTIR mediante la identificación de las bandas de absorción características de los grupos funcionales, mientras que por espectroscopía ^1H RMN y ^{13}C RMN se corroboró las estructuras moleculares, además de ajustar composiciones de St/AN de 85:15 y 96:4. Los pesos moleculares fueron analizados mediante GPC, obteniendo valores por encima de los 100,000 g/mol para todos los copolímeros antes de la sulfonación.

Por otro lado, los análisis térmicos (TGA y DSC) indicaron que los copolímeros son térmicamente estables por encima de 200 °C, sin embargo, después de la sulfonación, la estabilidad térmica disminuye hasta 150 °C. Se obtuvieron valores de T_g de ~110 °C para la serie St/AN, pero mayores para el sistema St/VTz, específicamente en el copolímero St/VTz-82, valores que disminuyen con el proceso de alquilación y que posteriormente incrementan nuevamente con la sulfonación, donde a excepción de los copolímeros St/VTz-82:6C:S y St/VTz-82:8C:S, los valores de T_g estuvieron por encima de los 100 °C.

Las propiedades mecánicas obtenidas mediante TMA mostraron que la modificación del grupo nitrilo a tetrazol conlleva a un incremento en los valores de E^* . El módulo después de la alquilación fue disminuyendo al hacer crecer la cadena alifática. En cuanto a los copolímeros sulfonados, aquellos derivados de la composición 80:20 presentaron un incremento de E^* , mientras que los 90:10 tuvieron un efecto contrario, disminuyendo los valores de E^* .

Los copolímeros antes de la sulfonación fueron solubles en THF, CH_2Cl_2 y CHCl_3 , sin embargo, el proceso de sulfonación afectó las propiedades de solubilidad de los copolímeros reduciendo la opción de disolventes. Los disolventes más adecuados para la preparación de las membranas son una mezcla de CHCl_3/DMF para los sistemas St/AN-X:S y St/VTz-91:nC:S y THF para el sistema St/VTz-82:nC:S. El sistema St/VTz sulfonado no fue capaz de formar película.

Se obtuvieron valores de WU de 4.96–5.25% para el sistema St/AN-S, 1.7–3.29% para el St/VTz, 4.55–4.31% para el St/VTz-82:nC:S y de 5.78–14.28% para el St/VTz-91:nC:S,

todos menores a los reportados para el Nafion 117 (23%). Las membranas sulfonadas presentaron valores de IEC que van de 1.57–3.59 mmolg⁻¹ para los diferentes sistemas poliméricos, estos valores fueron superiores a los reportados para la membrana de Nafion 117 (0.95 mmolg⁻¹). Los valores de conductividad protónica de los copolímeros sulfonados fueron cercanos al encontrado para la membrana de Nafion 117 (7.6x10⁻³ Scm⁻¹), alcanzando valores de 6.86x10⁻³ y 8.02x10⁻³ Scm⁻¹.

Finalmente, los copolímeros sulfonados basados en estireno-co-acrilonitrilo, estireno-co-viniltetrazol y estireno-co-viniltetrazol N-alquilado son materiales prometedores para su aplicación en celdas de combustible, con valores cercanos de conductividad protónica y valores superiores de IEC a la membrana Nafion 117.

9. REFERENCIAS

- [1] J. Wu *et al.*, “A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies,” *J. Power Sources*, vol. 184, no. 1, pp. 104–119, 2008.
- [2] U. Cano, “Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica,” *Boletín IIE*, pp. 208–215, 1999.
- [3] K. Kordesch and G. Simader, “Fuel Cell and their Applications,” 1st ed., New York: Wiley-VCH, 1996.
- [4] N. Rajalakshmi, R. Balaji, and S. Ramakrishnan, “14 - Recent developments in hydrogen fuel cells: Strengths and weaknesses,” in *Sustainable Fuel Technologies Handbook*, S. Dutta and C. Mustansar Hussain, Eds. Academic Press, pp. 431–456, 2021.
- [5] A. Öztürk, R. G. Akay, S. Erkan, and A. B. Yurtcan, “Chapter 1 - Introduction to fuel cells,” in *Direct Liquid Fuel Cells*, R. G. Akay and A. B. Yurtcan, Eds. Academic Press, pp. 1–47, 2021.
- [6] R. M. Ormerod, “Solid oxide fuel cells,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 32, no. 1, pp. 17–28, 2003.
- [7] L. Giorgi and F. Leccese, “Fuel Cells: Technologies and Applications,” *Open Fuel Cells J.*, 2013.
- [8] V. S. Bagotsky, “The Working Principles of a Fuel Cell,” in *Fuel Cells, Problems and Solutions*, 2nd ed., New Jersey: Wiley, p. 13, 2012.
- [9] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed. England: Wiley, 2003.
- [10] S. Mekhilef, R. Saidur, and A. Safari, “Comparative study of different fuel cell technologies,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 1, pp. 981–989, 2012.
- [11] M. Winter and R. J. Brodd, “What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4245–4269, 2004.
- [12] J. Han, J. F. Charpentier, and T. Tang, “State of the Art of Fuel Cells for Ship Applications,” *Ind. Electron.*, pp. 1456–1461, 2012.
- [13] D. Akinyele, E. Olabode, and A. Amole, “Review of Fuel Cell Technologies and Applications for Sustainable Microgrid Systems,” *Inventions*, vol. 5, no. 3, 2020.
- [14] F. Barbir, “Chapter Four - Main Cell Components, Material Properties, and Processes,” in *PEM Fuel Cells (Second Edition)*, Second Edition., F. Barbir, Ed.

Boston: Academic Press, pp. 73–117, 2013.

- [15] J. Tibaquirá Giraldo and S. Rozo Q., “Celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico.” *Sci. Tech.*, vol. 5, no. 37, pp. 279–283, 2007.
- [16] S. Porstmann, T. Wannemacher, and W.-G. Drossel, “A comprehensive comparison of state-of-the-art manufacturing methods for fuel cell bipolar plates including anticipated future industry trends,” *J. Manuf. Process.*, vol. 60, pp. 366–383, 2020.
- [17] Y. Song *et al.*, “Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 54, pp. 29832–29847, 2020.
- [18] K. Il Jeong, J. Oh, S. A. Song, D. Lee, D. G. Lee, and S. S. Kim, “A review of composite bipolar plates in proton exchange membrane fuel cells: Electrical properties and gas permeability,” *Compos. Struct.*, vol. 262, p. 113617, 2021.
- [19] A. Baroutaji, J. G. Carton, M. Sajjia, and A. G. Olabi, *Materials in PEM Fuel Cells*, no. November 2017. Elsevier Ltd., 2016.
- [20] F.-Y. Zhang, S. G. Advani, and A. K. Prasad, “Chapter 8 - Advanced High Resolution Characterization Techniques for Degradation Studies in Fuel Cells,” in *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, M. M. Mench, E. C. Kumbur, and T. N. Veziroglu, Eds. Boston: Academic Press, pp. 365–421, 2012.
- [21] C. O. Colpan, Y. Nalbant, and M. Ercelik, “4.28 Fundamentals of Fuel Cell Technologies,” in *Comprehensive Energy Systems*, I. Dincer, Ed. Oxford: Elsevier, pp. 1107–1130, 2018.
- [22] R. P. Ramasamy, “FUEL CELLS – PROTON-EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS | Membrane–Electrode Assemblies,” in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, Ed. Amsterdam: Elsevier, pp. 787–805, 2009.
- [23] S. Sharma, *Advances in Membranes for Low Temperature Fuel Cells*. Smithers Rapra, 2018.
- [24] K. S. Dhathathreyan and N. Rajalakshmi, *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology*. New Dheli: Springer, 2007.
- [25] M. Ulbricht, “Advanced functional polymer membranes,” *Polymer (Guildf)*., vol. 47, no. 7, pp. 2217–2262, 2006.
- [26] L. K. Wang, J. P. Chen, Y. Hung, and N. K. Shamma, *Membrane and Desalination Technologies*. Human Press, 2011.
- [27] C. Das and K. A. Gebru, *Polymeric Membrane Synthesis, Modification and Applications: Electro-Spun and Phase Inverted Membranes*, vol. 53, no. 9. CRC

Press, 2019.

- [28] R. W. Baker, *Membrane technologies and applications*, 2nd ed. Wiley, 2004.
- [29] R. Singh, *Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation*, 2nd ed. Elsevier, 2015.
- [30] J. Macanás de Benito, “Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas,” p. 246, 2006.
- [31] J. Garcia Ivars, “Obtención y caracterización de membranas poliméricas de ultrafiltración de bajo ensuciamiento y estudio de condiciones de fabricación,” Universitat Politècnica de València, 2015.
- [32] T. Peters, “Membrane technology for water treatment,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 33, no. 8, pp. 1233–1240, 2015.
- [33] F. Galiano, “Casting Solution,” in *Encyclopedia of Membranes*, E. Drioli and L. Giorno, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, p. 1, 2015.
- [34] K. Kolmetz, “Membrane Technology Selection, Sizing and Troubleshooting,” in *Kolmetz Handbook of Process Equipment Design*, 2014.
- [35] D. S. Peterson, “Ion Exchange Membranes,” in *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, D. Li, Ed. Boston, MA: Springer US, pp. 1–5, 2013.
- [36] Y. Wang and T. Xu, “Ion Exchange Membranes,” in *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*. Wiley, 2013.
- [37] J. Ran *et al.*, “Ion Exchange Membranes: New Developments and Applications,” *J. Memb. Sci.*, vol. 522, 2016.
- [38] M. Y. Kariduraganavar, R. K. Nagarale, A. A. Kittur, and S. S. Kulkarni, “Ion-exchange membranes: preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications,” *Desalination*, vol. 197, no. 1–3, pp. 225–246, 2006.
- [39] K. Scott, “10 - Microbial fuel cells: transformation of wastes into clean energy,” in *Membranes for Clean and Renewable Power Applications*, A. Gugliuzza and A. Basile, Eds. Woodhead Publishing, pp. 266–300, 2014.
- [40] Y. S. Ye, J. Rick, and B. J. Hwang, “Water soluble polymers as proton exchange membranes for fuel cells,” *Polymers (Basel)*, vol. 4, no. 2, pp. 913–963, 2012.
- [41] D. J. Jones and J. Rozière, “FUEL CELLS – PROTON-EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS | Membranes: Ambient Temperature,” in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, Ed. Amsterdam: Elsevier, pp. 667–679, 2009.

- [42] S. Bano, Y. S. Negi, and K. Ramya, "Studies on new highly phosphonated poly (ether ether ketone) based promising proton conducting membranes for high temperature fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 54, pp. 28968–28983, 2019.
- [43] A. M. Martos, M. Biasizzo, F. Trotta, C. del Río, A. Várez, and B. Levenfeld, "Synthesis and characterization of sulfonated PEEK-WC-PES copolymers for fuel cell proton exchange membrane application," *Eur. Polym. J.*, vol. 93, pp. 390–402, 2017.
- [44] K. Deepa, M. Kesava, R. Sureshkumar, K. Dinakaran, and G. Arthanareeswaran, "Synthesis and electrochemical properties of blend membranes of polysulfone and poly (acrylic acid-co-2-(2-(piperazin-1-yl) ethylamino)-2-hydroxyethyl methacrylate) for proton exchange membrane fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 47, pp. 21760–21768, 2018.
- [45] C. Simari, E. Lufrano, A. Brunetti, G. Barbieri, and I. Nicotera, "Highly-performing and low-cost nanostructured membranes based on Polysulfone and layered doubled hydroxide for high-temperature proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 471, p. 228440, 2020.
- [46] A. K. Mandal, D. Bera, and S. Banerjee, "Sulfonated polyimides containing triphenylphosphine oxide for proton exchange membranes," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 181, pp. 265–276, 2016.
- [47] B. Zhang, J. Ni, X. Xiang, L. Wang, and Y. Chen, "Synthesis and properties of reprocessable sulfonated polyimides cross-linked via acid stimulation for use as proton exchange membranes," *J. Power Sources*, vol. 337, pp. 110–117, 2017.
- [48] M. A. Imran, T. Li, X. Wu, X. Yan, A.-S. Khan, and G. He, "Sulfonated polybenzimidazole/amine functionalized titanium dioxide (sPBI/AFT) composite electrolyte membranes for high temperature proton exchange membrane fuel cells usage," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 9, pp. 2425–2437, 2020.
- [49] L. Wang *et al.*, "Synthesis and preparation of branched block polybenzimidazole membranes with high proton conductivity and single-cell performance for use in high temperature proton exchange membrane fuel cells," *J. Memb. Sci.*, vol. 602, p. 117981, 2020.
- [50] C. A. Harper and E. M. Petrie, *Plastics Materials and Processes*. Wiley, 2003.
- [51] D. V Golubenko, E. V Gerasimova, and A. B. Yaroslavtsev, "Proton conductivity and performance in fuel cells of grafted membranes based on polymethylpentene with radiation-grafted crosslinked sulfonated polystyrene," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 32, pp. 16999–17006, 2021.

- [52] A. N. Pulungan, B. Wirjosentono, Eddiyanto, Kurniawan, J. L. Sihombing, and S. Hendrana, "Polymer electrolyte membrane fuel cell from sulfonated polystyrene and maleated natural rubber blend," *Rasayan J. Chem.*, vol. 13, no. 2, pp. 1112–1123, 2020.
- [53] S.-Y. Jang and S.-H. Han, "Characterization of sulfonated polystyrene-block-poly(ethyl-ran-propylene)-block-polystyrene copolymer for proton exchange membranes (PEMs)," *J. Memb. Sci.*, vol. 444, pp. 1–8, 2013.
- [54] C.-Y. Hsu, M.-H. Kuo, and P.-L. Kuo, "Preparation, characterization, and properties of poly(styrene-b-sulfonated isoprene)s membranes for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs)," *J. Memb. Sci.*, vol. 484, pp. 146–153, 2015.
- [55] R. Benavides, L. W. Oenning, M. M. S. Paula, and L. Da Silva, "Properties of polystyrene/acrylic acid membranes after sulphonation reactions," *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 17, no. 2, pp. 85–90, 2014.
- [56] L. Melo López, "Desarrollo de Membranas poliméricas sulfonadas 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, 2016.
- [57] L. Francisco-Vieira, R. Benavides, E. Cuara-Diaz, and D. Morales-Acosta, "Styrene-co-butyl acrylate copolymers with potential application as membranes in PEM fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 24, pp. 12492–12499, 2019.
- [58] T. Sata, *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*. Tokuyama, Japan: The Royal Society of Chemistry, 2004.
- [59] S. M. MacKinnon *et al.*, "FUEL CELLS – PROTON-EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS | Membranes: Design and Characterization," in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, Ed. Amsterdam: Elsevier, pp. 741–754, 2009.
- [60] H. Strathmann, *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*. Elsevier, 2004.
- [61] R. A. Hernández Carrillo, "Desarrollo de Membranas de Intercambio Protónico de ABPBI-LI con Aplicación en Celdas de Combustible," Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012.
- [62] J.-H. Fang, "Chapter 7 - Polyimide Proton Exchange Membranes," in *Advanced Polyimide Materials*, S.-Y. Yang, Ed. Elsevier, pp. 323–383, 2018.
- [63] J. C. Ortiz Rodríguez, "Evaluación Electroquímica De Membranas De Poliestireno/Ácido Acrílico Sulfonadas Y Nanocatalizadores Metálicos Para Uso En Celdas De Combustible," Centro de Investigación en Química Aplicada, 2016.
- [64] K. A. Davis, K. Matyjaszewski, and H. Höcker, "Statistical, gradient, block, and

graft copolymers by controlled/living radical polymerizations,” *Adv. Polym. Sci.*, vol. 159, pp. III-XII+1, 2002.

- [65] I. Niño Pantoja, “Síntesis de bis-heterociclos indolizina-tetrazol RMC vía Ugi-azida/pos-condensación,” Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2019.
- [66] A. Lopes Ismael, “Structure and reactivity of novel tetrazole- saccharinates useful as multidentate nitrogen ligands,” Universidade Do Algarve, 2017.
- [67] L. M. Frija Teodoro, A. Ismael, and M. L. Santos Cristiano, “Photochemical transformations of tetrazole derivatives: Applications in organic synthesis,” *Molecules*, vol. 15, no. 5, pp. 3757–3774, 2010.
- [68] J. Roh, K. Vávrová, and A. Hrabálek, “Synthesis and functionalization of 5-substituted tetrazoles,” *European J. Org. Chem.*, no. 31, pp. 6101–6118, 2012.
- [69] V. Fiorini, “Design, Synthesis and Photophysical Characterization of Luminescent Metal Tetrazolate Complexes,” Università di Bologna, 2017.
- [70] G. I. Koldobskii and V. A. Ostrovskii, “Tetrazoles,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 63, no. 10, pp. 797–814, 1994.
- [71] U. Sheridan, “Synthesis and Coordination Studies of Novel Heteroaryl Tetrazoles,” National University of Ireland, 2014.
- [72] R. R. Gupta, M. Kumar, and V. Gupta, *Heterocyclic Chemistry: Volume II: Five-Membered Heterocycles*. 2013.
- [73] H. Pu, J. Wu, D. Wan, and Z. Chang, “Synthesis and anhydrous proton conductivity of poly(5-vinyltetrazole) prepared by free radical polymerization,” *J. Membr. Sci. - J Membr. SCI*, vol. 322, pp. 392–399, 2008.
- [74] D. Sinirlioglu, A. E. Muftuoglu, and A. Bozkurt, “5-(Methacrylamido)tetrazole and vinyl triazole based copolymers as novel anhydrous proton conducting membranes,” *J. Polym. Res.*, vol. 20, no. 9, 2013.
- [75] D. Gromadzki, J. Lokaj, P. Černoč, O. Diat, F. Nallet, and P. Štěpánek, “Morphology of polystyrene-block-poly(styrene-co-acrylonitrile) and polystyrene-block-poly(styrene-co-acrylonitrile-co-5-vinyltetrazole) diblock copolymers prepared by nitroxide-mediated radical polymerization and ‘click’ chemistry,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 1, pp. 189–199, 2008.
- [76] J. Li, J. Wang, X. Chen, Z. Lv, T. Chen, and T. Wang, “A highly conductive proton exchange membrane for high temperature fuel cells based on poly(5-vinyl tetrazole) and sulfonated polystyrene,” *Solid State Ionics*, vol. 255, pp. 128–134, 2014.

- [77] R. J. Young and P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*, 2nd Ed. Chapman & Hall, 1991.
- [78] A. Ravve, *Principles of Polymer Chemistry*. Springer, 2012.
- [79] F. Kučera and J. Jančář, “Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: A review,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 5, pp. 783–792, 1998.
- [80] H. S. Makowski, R. D. Lundberg, and G. H. Singhal, “US. Patent 3,870,841,” 1975.
- [81] C. Iojoiu, M. Maréchal, F. Chabert, and J.-Y. Sanchez, “Mastering Sulfonation of Aromatic Polysulfones: Crucial for Membranes for Fuel Cell Application,” *Fuel Cells*, vol. 5, no. 3, pp. 344–354, 2005.
- [82] J. McMurry, *Química orgánica*, 8th ed. Cengage Learning, 2012.
- [83] F. A. Carey, *Química Orgánica*, 6th ed. McGraw Hill, 2006.
- [84] C. I. Piñón Balderrama, “Funcionalización Mediante Grupos Sulfónicos de Copolímeros en Bloque y Radiales de Poli(estireno-butadieno-estireno) SBS,” Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2013.
- [85] M. Meyer and J. Schrickel, “Sulfonated polymers: Simple chemistry for high-tech materials & applications,” *Spec. Chem. Mag.*, 2013.
- [86] K. Jetsrisuparb, H. Ben Youcef, A. Wokaun, and L. Gubler, “Radiation grafted membranes for fuel cells containing styrene sulfonic acid and nitrile comonomers,” *J. Memb. Sci.*, vol. 450, pp. 28–37, 2014.
- [87] H. Pu, S. Ye, and D. Wan, “Anhydrous proton conductivity of acid doped vinyltriazole-based polymers,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 19, pp. 5879–5883, 2007.
- [88] M. M. Alam, H. Peng, K. S. Jack, D. J. T. Hill, and A. K. Whittaker, “Reactivity Ratios and Sequence Distribution Characterization by Quantitative ¹³C NMR for RAFT Synthesis of Styrene-Acrylonitrile Copolymers,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 55, no. 5, pp. 919–927, 2017.
- [89] M. Lazzari, O. Chiantore, R. Mendichi, and M. Arturo López-Quintela, “Synthesis of polyacrylonitrile-block-polystyrene copolymers by atom transfer radical polymerization,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 206, no. 14, pp. 1382–1388, 2005.
- [90] L. Francisco Vieira, “Síntesis y Caracterización de Copolímeros de Estireno-Acrilato de Butilo y Estireno-Acrilonitrilo como Membranas para su Uso en Celdas de Combustible,” Centro de Investigación en Química Aplicada, 2017.
- [91] P. N. Goponik, O. A. Ivashkevich, and V. P. Karavai, “Synthesis of poly(5-vinyl tetrazole) by polymer-analogous conversion of polyacrylonitrile,” *Angew. Chemie*

Int. Ed., vol. 219, no. 3823, pp. 77–88, 1994.

- [92] V. N. Kizhnyaev, F. A. Pokatilov, and L. I. Vereshchagin, “Branched tetrazole-containing polymers,” *Polym. Sci. - Ser. A*, vol. 49, no. 1, pp. 28–34, 2007.
- [93] R. M. Silverstein, F. X. Webster, and D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Seven edit. John Wiley & Sons, 2005.
- [94] V. Chrástová, D. Mikulášová, P. Citovický, and J. Schenk Mayer, “Synthesis and some solution properties of block copolymer styrene acrylonitrile,” *Chem. Pap.*, vol. 42, no. 2, pp. 235–242, 1988.
- [95] F. A. Pokatilov, V. N. Kizhnyaev, E. V. Akamova, and O. A. Edel’shtein, “Effect of Alkylation of Tetrazole Rings on the Properties of Carbochain and Heterochain Tetrazole-Containing Polymers,” *Polym. Sci. - Ser. B*, vol. 62, no. 3, pp. 190–195, 2020.
- [96] C. R. Martins, G. Ruggeri, and M.-A. De Paoli, “Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 14, pp. 797–802, 2003.
- [97] H. Zhang, L. Quan, A. Gao, Y. Tong, F. Shi, and L. Xu, “Thermal Analysis and Crystal Structure of Poly(Acrylonitrile-Co-Itaconic Acid) Copolymers Synthesized in Water,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 1, 2020.
- [98] A. L. A. Silva, I. Takase, R. P. Pereira, and A. M. Rocco, “Poly(styrene-co-acrylonitrile) based proton conductive membranes,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 5, pp. 1462–1474, 2008.
- [99] F. Kanwal, A. Batool, M. Yaseen, and M. Imran, “Synthesis and characterization of copolymer of styrene and acrylonitrile by emulsion and microemulsion polymerization using different emulsifiers,” *Asian J. Chem.*, vol. 25, no. 8, pp. 4419–4422, 2013.
- [100] M. R. Huang, X. G. Li, S. X. Li, and W. Zhang, “Resultful synthesis of polyvinyltetrazole from polyacrylonitrile,” *React. Funct. Polym.*, vol. 59, no. 1, pp. 53–61, 2004.
- [101] S. V. Levchik, A. I. Balabanovich, O. A. Ivashkevich, P. N. Gaponik, and L. Costa, “Thermal decomposition of tetrazole-containing polymers. V. Poly-1-vinyl-5-aminotetrazole,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 47, no. 3, pp. 333–338, 1995.
- [102] T. Hatakeyama and F. X. Quinn, *Thermal Analysis Fundamentals And Applications to Polymer Science*. Ingleterra, 1999.
- [103] Y. Furushima, M. Nakada, H. Takahashi, and K. Ishikiriyama, “Study of melting and crystallization behavior of polyacrylonitrile using ultrafast differential scanning

- calorimetry,” *Polymer (Guildf)*, vol. 55, no. 13, pp. 3075–3081, 2014.
- [104] L. da Silva *et al.*, “Synthesis and characterization of styrene-vinyl tetrazole copolymers for their application as a solid electrolyte,” *React. Funct. Polym.*, vol. 167, no. May, 2021.
- [105] R. Iwamoto, K. Oguro, M. Sato, and Y. Iseki, “Water in Perfluorinated Sulfonic Acid Nafion Membranes,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 28, pp. 6973–6979, 2002.
- [106] A. A. Arslanova, E. A. Sanginov, and Y. A. Dobrovol’skii, “New Composite Proton-Conducting Membranes Based on Nafion and Cross-Linked Sulfonated Polystyrene,” *Russ. J. Electrochem.*, vol. 54, no. 3, pp. 318–323, 2018.
- [107] S. Martwiset, K. Chaisaward, S. Treepet, and P. Tayraukham, “Proton conducting membranes based on poly(acrylonitrile-co-styrene sulfonic acid) and imidazole,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 10, pp. 6918–6925, 2017.
- [108] R. R. Choudhury, J. M. Gohil, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “Synthesis and characterization of novel functional poly(vinyl alcohol-co-styrene sulfonic acid) copolymers,” *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 24, no. 4, pp. 334–345, 2019.
- [109] M. J. Cánovas, I. Sobrados, J. Sanz, J. L. Acosta, and A. Linares, “Proton mobility in hydrated sulfonated polystyrene. NMR and impedance studies,” *J. Memb. Sci.*, vol. 280, no. 1–2, pp. 461–469, 2006.
- [110] S. M. Zaidi, “Polymer Sulfonation A Versatile Route to Prepare Proton-Conducting Membrane Material for Advanced Technologies,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 28, no. 2B, pp. 183–194, 2003.
- [111] J. E. Coughlin, A. Reisch, M. Z. Markarian, and J. B. Schlenoff, “Sulfonation of polystyrene: Toward the ‘ideal’ polyelectrolyte,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 51, no. 11, pp. 2416–2424, 2013.
- [112] C. R. Martins, F. Hallwass, Y. M. B. De Almeida, and M. A. De Paoli, “Solid-State ¹³C NMR Analysis of Sulfonated Polystyrene,” *Ann. Magn. Reson*, vol. 6, no. 1/2, pp. 46–55, 2007.
- [113] T. Sangthumchai, S. Youngme, and S. Martwiset, “Polyacrylonitrile-based proton conducting membranes containing sulfonic acid and tetrazole moieties,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 41, pp. 13–15, 2017.
- [114] S. Huang, C. Kan, Y. Li, D. Liu, and S. Takeda, “Copolymers Prepared by Emulsion Copolymerization of Styrene and Sodium Styrene Sulfonate,” *Huagong/Petrochemical Technol.*, vol. 34, no. 7, pp. 632–636, 2005.
- [115] I. Oral, H. Guzel, and G. Ahmetli, “Measuring the Young’s modulus of polystyrene-based composites by tensile test and pulse-echo method,” *Polym. Bull.*, vol. 67, no.

9, pp. 1893–1906, 2011.

- [116] T. Cheng, “Review of novel energetic polymers and binders–high energy propellant ingredients for the new space race,” *Des. Monomers Polym.*, vol. 22, no. 1, pp. 54–65, 2019.
- [117] Ngadiwiyana *et al.*, “Sulfonated polystyrene and its characterization as a material of electrolyte polymer,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1025, no. 1, 2018.
- [118] N. M. Jalal, A. R. Jabur, M. S. Hamza, and S. Allami, “The effect of sulfonation reaction time on polystyrene electrospun membranes as polymer electrolyte,” *Int. Conf. Numer. Anal. Appl. Math. Icnam 2019*, vol. 2293, no. December, p. 020049, 2020.
- [119] L. G. Delgado Interrial, “Desarrollo de Electrolitos Poliestirénicos Flexibles Para Celdas de Combustible a Partir de un Terpolímero de Estireno-co-Acrilonitrilo-co-Acrilato de Butilo al Azar Sulfonado,” Centro de Investigación en Química Aplicada, 2021.
- [120] D. Sinirlioglu, A. E. Muftuoglu, and A. Bozkurt, “Investigation of proton conductivity of inorganic-organic hybrid membranes based on boronic acid and tetrazole,” *J. Polym. Res.*, vol. 21, no. 8, 2014.
- [121] D. Sinirlioglu, A. E. Muftuoglu, and A. Bozkurt, “Preparation of thin films from new azolic copolymers and investigation of their membrane properties,” *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 51, no. 5, pp. 420–434, 2014.