



GOBIERNO DE  
MÉXICO



CONAHCYT  
CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES  
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS



CENTRO DE INVESTIGACIÓN  
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 6 de mayo de 2024

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 JUAN CARLOS SÁNCHEZ HIZA titulado Desarrollo y Evaluación de Membranas Iónicas de Poliéstireno-Acrilato de Butilo para la Industria Cloro-Alcalina el cual fue presentado el día 2 de mayo de 2024, 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

Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez  
Presidente

Dra. Griselda Castruita de León  
Secretario

Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga  
Vocal

ASESORES

Dr. Roberto Benavides Cantú

Dra. Diana Morales Acosta



## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: JUAN CARLOS SÁNCHEZ HIZA

FIRMA 

TITULO: Desarrollo y Evaluación de Membranas Iónicas de Poliestireno-Acrilato de Butilo para la Industria Cloro-Alcalina

ASESORES: Dr. Roberto Benavides Cantú

FIRMA 

Dra. Diana Morales Acosta

FIRMA 

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

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

Saltillo, Coahuila, a 2 de Mayo de 2024



  
\_\_\_\_\_  
Dra. Julieta Torres González  
Directora General del CIQA

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**



**DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE MEMBRANAS IÓNICAS  
DE POLIESTIRENO-ACRILATO DE BUTILO PARA LA  
INDUSTRIA CLORO-ALCALINA**

**TESIS DE MAESTRIA**

**PRESENTADO POR:**

**EQA. JUAN CARLOS SANCHEZ HIZA**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRIA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS**

**ASESORES:**

**DR. ROBERTO BENAVIDES CANTÚ**

**DRA. DIANA MORALES ACOSTA**

**SALTILLO, COAHUILA**

**Mayo, 2024**

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

***TESIS***

**Desarrollo y Evaluación de Membranas Iónicas de Poliestireno-Acrilato  
de Butilo para la Industria Cloro-Alcalina**

**Presentada por:**

**JUAN CARLOS SÁNCHEZ HIZA**

*Para obtener el grado de:*

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

*Asesorado por:*

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

**SINODALES**



---

**Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez**  
**Presidente**



---

**Dra. Griselda Castruita de León**  
**Secretario**



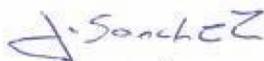
---

**Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga**  
**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 2 de mayo de 2024



JUAN CARLOS SÁNCHEZ HIZA

Nombre y Firma

## *DEDICATORIA*

A mi amada familia,

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mis hijos y a mi esposa por ser mi fuente constante de fuerza y motivación a lo largo de todos estos años de arduo trabajo. Especialmente a mis hijos, quienes, a pesar de su corta edad, siempre han irradiado amor y alegría, siendo una fuente inagotable de inspiración para mí.

A ti, mi querida esposa, te agradezco desde lo más profundo de mi corazón por brindarme un apoyo inquebrantable en cada etapa de mi vida. Has sido mi confidente y mi mayor aliada. Tu apoyo incondicional ha sido mi luz en los momentos más desafiantes.

A mis adorados hijos, Carlos y Aaron, quienes representan el regalo más hermoso de mi vida. Su presencia ha sido mi mayor motivación para alcanzar este logro. Cada paso en este viaje de investigación ha sido impulsado por el deseo de crear un futuro mejor para ustedes y para nuestra familia.

Agradezco infinitamente todo el amor, apoyo, esfuerzo y confianza que han depositado en mí a lo largo de todas las etapas de mi vida. Este logro no solo es mío, sino también de ustedes, quienes han sido mi razón para perseverar y alcanzar nuevas alturas.

Con gratitud y amor

## *AGRADECIMIENTOS*

Agradezco de corazón a todas las personas e instituciones que han sido parte fundamental de este camino hacia la culminación de mi proyecto de investigación:

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (Conahcyt), mi profundo agradecimiento por el apoyo financiero otorgado a través del proyecto **6493**. Este respaldo ha sido esencial para la realización y conclusión exitosa de mi trabajo.

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), agradezco sinceramente la oportunidad brindada para llevar a cabo mi Maestría. La experiencia en este destacado centro de investigación ha sido invaluable para mi desarrollo académico y profesional.

A mis respetados asesores, el Dr. Roberto Benavides Cantú y la Dra. Diana Morales Acosta, los agradezco enormemente por la confianza, empatía y amistad que me han brindado a lo largo de estos años. Su guía y apoyo han sido fundamentales en cada etapa de este trabajo.

Expreso mi reconocimiento al Dr. Luciano da Silva, al Dr. Jesus Lara, al Dr. Elton y a M.C. Gabriela Interrial por su contribución esencial a este proyecto de investigación. Su colaboración ha enriquecido significativamente mi experiencia.

Agradezco a mis distinguidos sinodales, la Dra. Griselda Castruita de León, el Dr. Guillermo Martínez Colunga y el Dr. Alejandro Sierra Gómez, por sus evaluaciones críticas y valiosos aportes que han contribuido al mejoramiento de este trabajo.

A mis queridos amigos, en especial a Diana y Javier, agradezco su amistad inquebrantable, el intercambio de ideas y el apoyo constante en diversas etapas de mi vida. También, agradezco a mis compañeros de laboratorio por compartir los buenos y malos momentos durante los días de trabajo.

Al personal técnico del laboratorio de química ubicado en la Planta Piloto I, les estoy agradecido por su apoyo y disposición constante de materiales y recursos. Agradezco especialmente al Dr. José Román Torres y a la Lic. Maricela García Zamora por su soporte en la realización de los análisis de RMN <sup>1</sup>H.

Mi reconocimiento a la M.C. María Teresa Rodríguez por su apoyo en la realización del análisis de GPC. A la L.I.Q. M.C. Myrna Salinas Hernández, mi agradecimiento por su contribución en los análisis de DSC y DMA. Agradezco a M.C. Anabel Ochoa Córdoba por su valiosa ayuda en

el análisis de las membranas mediante el TMA. También, a Jesús Ángel Cepeda Garza por la realización del análisis de SEM.

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

Cada uno de ustedes ha dejado una huella imborrable en este viaje, y su contribución ha sido fundamental en el éxito de este proyecto. Gracias por ser parte de este logro significativo en mi vida académica y profesional.

## *RESUMEN*

Las membranas de intercambio catiónico (CEM) son el componente más importante en el proceso de electrólisis de salmuera para obtención de cloro-álcali. Su función principal radica en el transporte de especies  $\text{Na}^+$  del compartimiento anódico hacia el compartimiento catódico, permitiendo la obtención de productos como cloro e hidrógeno en estado gaseoso e hidróxido de sodio. En este trabajo de investigación se presentan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de un copolímero al azar de estireno-acrilato de butilo (St-co-BuA) obtenidos por polimerización en masa mediante radicales libres, con una relación molar de 80:20. La composición real del material fue obtenida mediante RMN  $^1\text{H}$  y se utilizó FTIR para identificar los grupos funcionales del copolímero. El copolímero fue funcionalizado para insertar sitios iónicos mediante sulfonación directa al 100% mol, utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fumante como agente sulfonante y  $40^\circ\text{C}$  durante 5h. Se prepararon membranas de espesor controlado con la metodología Dr. Blade utilizando cuatro disolventes (THF, MEK, Tolueno/Acetona (1:1) y Tolueno/THF (1:1)). Se emplearon técnicas espectroscópicas (FTIR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ), térmicas (DSC y TGA) y GPC para obtener las propiedades del copolímero sulfonado, además de las propiedades mecánicas (TMA y DMA) y morfológicas (SEM). Las propiedades de transporte iónico fueron obtenidas a partir de la capacidad de intercambio iónico (IEC), retención de agua (WU) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). El grado de sulfonación (DS) se obtuvo a través de RMN  $^1\text{H}$ , TGA y relación de los resultados obtenidos en IEC. El comportamiento térmico del copolímero sulfonado reveló una temperatura de transición vítrea superior a la de su contraparte sin sulfonar. El valor de IEC fue similar o mayor a los resultados reportados para la membrana comercial Nafion 117, para la mayoría de las CEM fabricadas con disolventes de constante dieléctrica elevada. El DS obtenido por IEC fue de 50 %, pero de 38% por TGA y 35% por RMN  $^1\text{H}$ , mientras que la mayor WU fue para la membrana fabricada con MEK. Además, la IEC de las membranas fue similar o superior a la del Nafion 117, excepto la fabricada con la mezcla de disolventes apolares Tolueno/THF (1:1). El TMA mostró el efecto huloso del comonomero de acrilato de butilo y el DMA la afinidad de los agregados iónicos por las moléculas de agua. De acuerdo con SEM, la mayoría de las membranas presentaron gran cantidad de poros a lo largo de la sección transversal. Las membranas obtenidas presentaron características sobresalientes en conductividad de especies catiónicas ( $\text{Na}^+$ ); sin embargo, las propiedades mecánicas a temperatura elevada y condiciones de deshidratación durante el secado de las membranas impactan considerablemente. Por lo tanto, la fabricación de membranas de intercambio catiónico de sSt-co-BuA es factible y económico, pero al momento poco controlable y reproducible.

# ÍNDICE

## Contenido

<u>RESUMEN</u>	9
<u>ÍNDICE</u>	10
<u>ÍNDICE DE FIGURAS</u>	12
<u>INTRODUCCIÓN</u>	16
<u>HIPÓTESIS</u>	18
<u>OBJETIVOS GENERAL</u>	19
<u>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</u>	20
<u>JUSTIFICACIÓN</u>	20
<u>CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA</u>	21
<u>ANTECEDENTES GENERALES</u>	22
1.1. <u>Importancia del proceso cloro-álcali</u>	22
1.2. <u>Estado actual de la tecnología de membrana: membrana comercial de Nafion®</u>	23
1.3. <u>Membranas de nueva generación basadas en polímeros aromáticos.</u>	25
1.4. <u>Proceso de cloro-álcali mediante celda de membrana</u>	26
2. <u>Síntesis, funcionalización y fabricación de membranas de intercambio iónico</u>	29
2.1. <u>Determinación de parámetros experimentales para la síntesis del copolímero St-co-BuA</u>	30
2.1.1. <u>Iniciador y temperatura de reacción.</u>	30
2.1.2. <u>Tiempo de reacción de la copolimerización</u>	31
2.1.3. <u>Relación de alimentación molar y reactividad de los comonómeros.</u>	32
2.1.4. <u>Estructura del copolímero St-co-BuA</u>	33
2.2. <u>Parámetros de funcionalización del copolímero sSt-co-BuA</u>	35
2.2.1. <u>Reacción de sulfonación</u>	35
2.2.2. <u>Agente de sulfonación</u>	36
2.2.3. <u>Concentración agente de sulfonación-copolímero</u>	39
2.2.4. <u>Temperatura de reacción</u>	40
2.2.5. <u>Tiempo de sulfonación</u>	40
2.2.6. <u>Medio de reacción</u>	41
2.3. <u>Metodologías de preparación de membranas.</u>	42
2.3.1. <u>Solubilidad polímero/ionómero-disolvente</u>	43
3. <u>Fundamentos sobre difusión de especies iónicas en IEM</u>	45
3.1. <u>Distribución de las cargas iónicas en las membranas de intercambio iónico.</u>	46
3.2. <u>Mecanismos de transporte de las membranas de intercambio iónico (IEM)</u>	49
	10

3.3.	<u>Difusión de especies iónicas en electrolisis cloro-álcali</u>	52
3.4.	<u>Nafion™</u>	53
3.5.	<u>Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)</u>	54
	<u>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</u>	58
4.1.	<u>Reactivos y disolventes</u>	58
4.2.	<u>Purificación de reactivos</u>	58
4.3.	<u>Síntesis de copolímero estireno-co-acrilato de butilo</u>	58
4.4.	<u>Sulfonación de los copolímeros de St-co-BuA</u>	61
4.5.	<u>Prueba de solubilidad y Preparación de las membranas</u>	64
4.5.1.	<u>St-co-BuA y sSt-co-BuA</u>	64
5.	<u>Caracterización fisicoquímica</u>	64
5.1.	<u>Espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR)</u>	64
5.2.	<u>Resonancia magnética nuclear de protón-RMN<sup>1</sup>H</u>	65
5.3.	<u>Resonancia magnética nuclear de carbono-RMN<sup>13</sup>C</u>	65
5.4.	<u>Cromatografía de permeación en gel (GPC)</u>	65
5.5.	<u>Análisis termogravimétrico (TGA)</u>	65
5.6.	<u>Calorimetría diferencia de barrido (DSC)</u>	65
5.7.	<u>Análisis termomecánico (TMA)</u>	65
5.8.	<u>Análisis dinámico mecánico (DMA)</u>	66
5.9.	<u>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</u>	66
6.	<u>Caracterización de propiedades electroquímicas de membranas de intercambio iónico</u>	66
6.1.	<u>Retención de agua (WU)</u>	66
6.2.	<u>Determinación de la capacidad de intercambio iónico (IEC)</u>	66
6.3.	<u>Grado de sulfonación (DS)</u>	67
6.3.1.	<u>DS determinado por IEC</u>	68
6.3.2.	<u>DS determinado por TGA</u>	68
6.3.3.	<u>DS determinado por RMN <sup>1</sup>H</u>	69
6.4.	<u>Determinación de conductividad en el plano</u>	69
6.5.	<u>Estabilidad Química.</u>	70
	<u>RESULTADOS Y DISCUSIONES</u>	72
7.1.	<u>Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).</u>	72
7.2.	<u>Resonancia magnética nuclear (RMN <sup>1</sup>H)</u>	77
7.3.	<u>Resonancia magnética nuclear de carbono <sup>13</sup>C</u>	85
7.4.	<u>Cromatografía de permeación en gel (GPC)</u>	87

<u>7.5.</u>	<u>Análisis Termogravimétrico (TGA)</u>	91
<u>7.6.</u>	<u>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</u>	95
<u>7.7.</u>	<u>Prueba de solubilidad (St-co-BuA y sSt-co-BuA)</u>	98
<u>7.8.</u>	<u>Preparación de membranas (St-co-BuA) y membranas iónicas (sSt-co-BuA)</u>	100
<u>7.9.</u>	<u>Análisis termo mecánico (TMA)</u>	103
<u>7.10.</u>	<u>Análisis mecánico dinámico (DMA)</u>	105
<u>7.11.</u>	<u>Microscopía electrónica de barrido (SEM).</u>	109
<u>RESULTADOS Y DISCUSIONES DE LA CARACTERIZACIÓN IÓNICA Y ELECTROQUÍMICA</u>		114
<u>8.1.</u>	<u>Retención de agua</u>	114
<u>8.2.</u>	<u>Capacidad de intercambio iónico</u>	116
<u>8.3.</u>	<u>Grado de sulfonación a partir de la capacidad de intercambio iónico.</u>	117
<u>8.4.</u>	<u>Conductividad iónica</u>	119
<u>8.5.</u>	<u>Estabilidad Química</u>	122
<u>CONCLUSIÓN</u>		128

## ÍNDICE DE FIGURAS

<a href="#">Figura 1. Estructura molecular de un polímero de ácido sulfónico perfluorado (Nafion®)</a>	23
<a href="#">Figura 2. Estructura de una membrana de Nafion® en condiciones de hidratación<sup>18</sup></a>	24
<a href="#">Figura 3. Estructura de poli (éter éter cetona) sulfonada</a>	25
<a href="#">Figura 4. Copolímero de poliestireno-co-acrilato de butilo (St-co-BuA)</a>	26
<a href="#">Figura 5. Proceso de cloro-álcali con membrana de intercambio iónico<sup>7,16-18</sup></a>	27
<a href="#">Figura 6. Diagrama experimental evaluado para el trabajo de investigación</a>	30
<a href="#">Figura 7. Poliestireno sindiotactico (sPS)</a>	34
<a href="#">Figura 8. Efecto inductivo ocasionado por la alta densidad electrónica de la cadena vertebral del copolímero y efecto de resonancia consecuente.</a>	38
<a href="#">Figura 9. Mecanismo de sulfonación por trióxido de azufre</a>	39
<a href="#">Figura 10. Mecanismo de sulfonación por trióxido de azufre protonado</a>	39
<a href="#">Figura 11. A) Diagrama idealizado del desplazamiento lineal de las especies iónicas debido a los dominios hidrofílicos; B) Diagrama semejante al enmarañamiento de las cadenas poliméricas.</a>	44
<a href="#">Figura 12. Representación idealizada de una membrana polimérica de intercambio catiónico (CEM); la matriz polimérica se refiere a las líneas continuas; + son contraiones en la matriz polimérica; - iones fijos en la matriz polimérica; Δ son co-iones inmersos</a>	46
<a href="#">Figura 13. Esquema de la estructura de la doble capa eléctrica de una membrana a) funcionalizada y b) no funcionalizada<sup>61</sup></a>	47
<a href="#">Figura 14. Modelo de Helmholtz distribución alineada</a>	48
<a href="#">Figura 15. Modelo Gouy-Chapman volumen finito</a>	48
<a href="#">Figura 16. Esquema de la distribución de las moléculas de agua en un proceso electrolítico; a) Alrededor del catión; b) Alrededor del anión<sup>67</sup></a>	49
<a href="#">Figura 17. Mecanismo de Grotthus o salto de protón</a>	50
<a href="#">Figura 18. Mecanismo vehicular, transporte por difusión del disolvente (<math>H_2O^+</math>, <math>H_3O_2^+</math>, <math>H_5O_4^+</math>, etc)</a>	51
<a href="#">Figura 19. Regiones estructurales de NAFION™: A; cadenas de fluorocarbono B; región interfacial; C, grupos iónicos<sup>80</sup></a>	53
<a href="#">Figura 20. Celda electroquímica tipo sándwich</a>	55
<a href="#">Figura 21. Celda electroquímica; configuración ideal para electrolitos líquidos.</a>	55
<a href="#">Figura 22. Espectro de impedancia <math>Z''</math> vs <math>Z'</math> para un IEM; a) Espectro de una celda electroquímica tipo sandwich; b) Celda electroquímica separada por dos soluciones de electrolito<sup>85</sup></a>	56

<a href="#">Figura 23. Esquema de síntesis St-BuA (80:20)</a>	58
<a href="#">Figura 24. Montaje del sistema de reacción de copolimerización</a>	59
<a href="#">Figura 25. Mecanismo idealizado de copolimerización St-co-BuA con grupo terminal benzoiloxi y fenilo.</a>	60
<a href="#">Figura 26. Tonalidad de solución durante lavados</a>	61
<a href="#">Figura 27. Copolímero St-co-BuA (relación esperada 80:20)</a>	61
<a href="#">Figura 28. Esquema general reacción de sulfonación de St-co-BuA</a>	62
<a href="#">Figura 29. Reactor enchaquetado acoplado a un sistema de recirculación de aceite, condensador de reflujo, agitación mecánica y atm N<sub>2</sub></a>	63
<a href="#">Figura 30. Esquema de preparación de membranas</a>	64
<a href="#">Figura 31. Metodología de intercambio iónico</a>	67
<a href="#">Figura 32. Configuración de celda electroquímica.</a>	69
<a href="#">Figura 33. Mezclador HumiStat con amplio rango de mezcla dinámico y humidificación.</a>	70
<a href="#">Figura 34. Espectro de poliestireno vs espectro de copolímero estireno-co-acrilato de butilo.</a>	72
<a href="#">Figura 35. Espectro de FTIR del copolímero estireno-co-acrilato de butilo (83:17)</a>	73
<a href="#">Figura 36. Espectro St (----), St-co-BuA (-----) y sSt-BuA (-----)</a>	75
<a href="#">Figura 37. FTIR de copolímero sulfonado región 1750-500 cm<sup>-1</sup></a>	76
<a href="#">Figura 38. Región normalizada de 800-600 cm<sup>-1</sup> (vibraciones de flexión fuera del plano de protones aromáticos).</a>	77
<a href="#">Figura 39. Espectro de copolímero St-co-BuA (83:17)</a>	78
<a href="#">Figura 40. Relación real de especies de estireno y acrilato de butilo en el copolímero St-co-BuA.</a>	79
<a href="#">Figura 41. Espectro RMN <sup>1</sup>H del copolímero sSt-co-BuA.</a>	80
<a href="#">Figura 42. Espectro RMN <sup>1</sup>H del copolímero sSt-co-BuA región 8.0-6.0 ppm.</a>	81
<a href="#">Figura 43. Efecto inductivo ocasionado por la inserción de un grupo SO<sub>3</sub>H</a>	81
<a href="#">Figura 44. RMN <sup>1</sup>H de poli (sulfonato de estireno) 100% sulfonado (NAP4SS2) y poli (sulfonato de estireno) 89-95 % sulfonado (C-NaPSS1,2,3,4 y 5)<sup>99</sup>.</a>	82
<a href="#">Figura 45. Espectro de RMN <sup>1</sup>H de poli(sulfonato de estireno) de sodio con diferentes grados de sulfonación<sup>48</sup></a>	82
<a href="#">Figura 46. Espectro RMN <sup>1</sup>H St-co-BuA y sSt-co-BuA</a>	83
<a href="#">Figura 47. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de PMAA en la parte superior y PMAA-CO-AA en la parte inferior<sup>105</sup>.</a>	85
<a href="#">Figura 48. Espectro RMN <sup>13</sup>C del ionomero sSt-co-BuA.</a>	86
<a href="#">Figura 49. Espectro de carbono 13 sSt-co-BuA DMSO-d</a>	86
<a href="#">Figura 50. Espectro de <sup>13</sup>C del copolímero estireno-ácido acrílico<sup>106</sup></a>	87
<a href="#">Figura 51. Curva de GPC St-co-BuA (83:17)</a>	88
<a href="#">Figura 52. Cromatograma sSt-co-BuA y St-co-BuA</a>	90
<a href="#">Figura 53. Termograma TGA del copolímero estireno-co-acrilato de butilo</a>	92

<a href="#"><u>Figura 54. Termograma TGA del sSt-co-BuA.</u></a>	93
<a href="#"><u>Figura 55. Termograma DSC del copolímero St/BuA</u></a>	96
<a href="#"><u>Figura 56. Termograma DSC del ionómero sSt-co-BuA</u></a>	97
<a href="#"><u>Figura 57. Marcas superficiales en membranas fabricadas con el disolvente de Acoet y THF.</u></a>	101
<a href="#"><u>Figura 58. Membranas fabricadas con tolueno sin imperfecciones en la superficie.</u></a>	102
<a href="#"><u>Figura 59. Membrana sSt-co-BuA preparada con THF</u></a>	103
<a href="#"><u>Figura 60. Ejemplo de un diagrama fuerza-deformación, para calcular su módulo complejo.</u></a>	105
<a href="#"><u>Figura 61. Termograma DMA del copolímero St-co-BuA</u></a>	106
<a href="#"><u>Figura 62. DMA del copolímero sSt-co-BuA</u></a>	107
<a href="#"><u>Figura 63. Micrografía de las membranas del copolímero St-co-BuA 83/17 preparadas con tolueno.</u></a>	109
<a href="#"><u>Figura 64. Preparación de membranas por vaciado en placa asistido por una cuchilla.</u></a>	110
<a href="#"><u>Figura 65. Membrana preparada a partir de una mezcla de disolvente Tolueno/THF (1:1)</u></a>	110
<a href="#"><u>Figura 66. Membrana preparada a partir de una mezcla de disolventes de Tolueno/Acetona (1:1)</u></a>	111
<a href="#"><u>Figura 67. Membrana preparada a partir del disolvente THF</u></a>	112
<a href="#"><u>Figura 68. Membrana preparada a partir del disolvente MEK</u></a>	113
<a href="#"><u>Figura 69. Retención de agua sSt-co-BuA</u></a>	116
<a href="#"><u>Figura 70. Diagrama de Nyquist de las membranas de sSt-co-BuA (Corregir Curva de Nafion)</u></a>	120
<a href="#"><u>Figura 71. Diagrama de Nyquist de las membranas de sSt-co-BuA</u></a>	122
<a href="#"><u>Figura 72. Espectro FTIR de ionómero sSt-co-BuA-MEK y sSt-co-BuA-MEK en condiciones de NaOH 5%</u></a>	124
<a href="#"><u>Figura 73. Espectro de sSt-co-BuA-NaOH 15 %</u></a>	125
<a href="#"><u>Figura 74. Espectro FTIR de las membranas sometidas a una concentración de sosa caustica de 25% y 35 %.</u></a>	126

## ÍNDICE DE TABLAS

<u>Tabla 1. Reacciones en el ánodo y cátodo en el proceso de cloro-álcali por celda de membrana</u>	29
<u>Tabla 2. Tiempo de vida media de diferentes especies de iniciador<sup>20</sup></u>	31
<u>Tabla 3. Reactividades de los comonomeros de estireno y acrilato de butilo<sup>34</sup></u>	33
<u>Tabla 4. Estructura de copolímeros y el uso de su conector<sup>35</sup></u>	33
<u>Tabla 5. Propiedades electroquímicas y mecánicas de membranas de PPSU fabricadas a partir de diferentes ácidos de trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>)<sup>40</sup></u>	36
<u>Tabla 6. Regiones de número de onda y respectivas estructuras</u>	73
<u>Tabla 7. Valores de área de protones en el copolímero antes y después de sulfonado</u>	83
<u>Tabla 8. Valores de las integrales características de cada señal del material sulfonado.</u>	84
<u>Tabla 9. Peso molecular de St-co-BuA y sSt-co-BuA</u>	88
<u>Tabla 10. Interacción polímero y ionómero con disolvente para la fabricación de membranas</u>	98
<u>Tabla 11. Módulo complejo (E*) de membranas de St-co-BuA preparadas a partir de Tolueno.</u>	103
<u>Tabla 12. Módulo complejo de membranas sulfonadas y preparadas con diferentes solventes</u>	104
<u>Tabla 13. Retención de agua de membranas sSt-co-BuA preparadas con diferentes disolventes<sup>42</sup></u>	114
<u>Tabla 14. Espesores y valores IEC para membranas ionoméricas</u>	116
<u>Tabla 15. Grado de sulfonación (DS) determinado por IEC aplicado a un numero de membranas fabricadas con diferentes disolventes con constantes dieléctricas distintas</u>	119
<u>Tabla 16. Resultados obtenidos por la caracterización por impedancia electroquímica de las CEM</u>	120
<u>Tabla 17. Conductividad de especies iónicas</u>	122

## INTRODUCCIÓN

El cloro es una materia prima sumamente importante, utilizada en la producción de plásticos (como cloruro de polivinilo, PVC), fibras sintéticas, tintes, pesticidas, desinfectantes, agentes blanqueadores, cloruros inorgánicos, etc. Más de 70 millones de toneladas de cloro se fabrican mediante electrólisis de salmuera, donde se requiere mucha energía eléctrica. El medio ambiente y el bienestar de diferentes especies, incluyendo la humana, se ve afectada gravemente por los contaminantes emitidos en este proceso industrial, aún poco actualizado en nuestro país <sup>1-4</sup>. La obtención de sosa cáustica mediante el proceso cloro-álcali, representa el 99.5 % de toda la producción en el mundo y es utilizada en gran medida en la industria química y farmacéutica <sup>4</sup>. Sin embargo, el cloro es el principal objetivo, ya que es el producto de mayor valor económico. Comúnmente por cada tonelada de cloro producido se obtienen 1.1 toneladas de sosa cáustica, además, por cada tonelada de cloro gaseoso producido se generan 0.03 toneladas de hidrógeno. Este hidrógeno se reutiliza en la misma industria cloro-álcali o como reactivo en la industria alimentaria <sup>5,6</sup>.

El proceso cloro-álcali se lleva a cabo por medio de un método electrolítico, en el cual se obtiene cloro (gaseoso), hidrógeno (gaseoso) y sosa caustica o hidróxido de sodio (NaOH). La celda electrolítica utilizada es un reactor donde las reacciones ocurren por la diferencia entre la imposición de un voltaje externo y el potencial del circuito abierto de la celda. El proceso electroquímico se compone de: la reacción de reducción y reacción de oxidación. Los componentes generales son: cátodo y un ánodo, revestidos con catalizadores, el electrolito que permite el transporte rápido de masa de los reactivos y productos, y el separador electrolítico que divide las reacciones anódica y catódica<sup>7,8</sup>. Este proceso se ha utilizado desde el siglo XIX en la industria de los Estados Unidos, Europa occidental y Japón. Una de las diferencias entre estas tecnologías de electrolisis, es el método de separación utilizado para los productos del ánodo y del cátodo.

Existen tres procesos electrolíticos esenciales para producir cloro y sosa cáustica. El primer proceso es el de celda de diafragma, el segundo proceso es de celda de mercurio y el tercer proceso es de celda de membrana<sup>9</sup>. En una celda de diafragma se utiliza diafragma de amianto (mejor conocido como asbesto) depositado en una malla de acero para separar el Cl<sub>2</sub> (gas) y el H<sub>2</sub>

(gas) formados en las cámaras anódicas y catódicas; mientras tanto, el NaOH se forma simultáneamente en el electrolito catódico. En una celda de mercurio, el metal líquido como cátodo, reacciona con el Na<sup>+</sup> para formar una amalgama de sodio ( $\text{Na}^+ + \text{Hg} + e^- \rightarrow \text{NaHg}$ ) con la formación de Cl<sub>2</sub> en el ánodo. En un instante, el NaHg se convierte en otra celda para liberar Na<sup>+</sup> ( $\text{NaHg} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Hg} + e^-$ ) con la formación de NaOH en el electrolito. Sin embargo, ambas tecnologías utilizan sustancias altamente tóxicas, lo que ocasiona una grave contaminación ambiental y riesgos a la salud <sup>10</sup>.

Las celdas de membrana es la tecnología más reciente y ocupa una posición dominante con el 81% de la capacidad cloro-alkalina mundial, es el proceso más socorrido en los últimos años. Posee una gran ventaja en comparación con las otras tecnologías de celda, ya que no contiene sustancias tóxicas para llevar a cabo el proceso. Utiliza un separador (membrana) para la reacción anódica de evolución del cloro ( $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2e^-$ ,  $E^\circ = 1.36 \text{ V vs SHE}$ ) y la reacción catódica de evolución del hidrógeno ( $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ ,  $E^\circ = -0.83 \text{ V vs SHE}$ ), permitiendo el paso de los iones de sodio (Na<sup>+</sup>) durante el proceso de electrólisis y logrando la formación de NaOH en el electrolito catódico <sup>2,11,12</sup>.

En este proceso, la membrana es el componente más importante en la electrólisis, ya que permite el intercambio iónico entre diferentes especies. En la industria cloro-álcali las membranas más utilizadas son en base a electrolito polimérico de ácido sulfónico perfluorado, denominadas por su nombre comercial Nafion®. Las membranas de Nafion® presentan alta estabilidad química, térmica y conductividad iónica. Sin embargo, su elevado costo, así como sus deficientes estabilidad mecánica, y conductividad iónica a elevadas temperaturas, ha derivado en la búsqueda de alternativas de membranas con las mismas propiedades.

Una opción prometedora en el campo de las membranas electrolíticas son las derivadas de copolímeros de estireno, las cuales, por su excelente estabilidad química resultan de interés en investigación como membranas de intercambio protónico (PEM) en celdas de combustible. Estas membranas son de bajo costo y poseen alta conductividad iónica (al sulfonar los anillos aromáticos del poliestireno), además, mediante la polimerización con otros monómeros, por ejemplo, el acrilato de butilo le permite equilibrar sus propiedades mecánicas, al incrementar su elasticidad y disminuir su fragilidad. La ciencia y la industria requieren una mejora del proceso cloro-álcali, con las dificultades que esto conlleva, es por esto que se buscan alternativas a las membranas de Nafion® para abatir las deficiencias que presentan <sup>13-15</sup>.

## *HIPÓTESIS*

El futuro en la innovación de membranas para el proceso cloro-álcali, está sujeto en gran medida a mejoras en el desempeño y eficiencia energética, además de reducción de costos de fabricación. En este sentido, es fundamental acrecentar con nuevas opciones de membranas de electrolito polimérico que sustenten un rendimiento adecuado, en términos de conductividad iónica, con alta estabilidad química y mecánica en las condiciones del proceso cloro-álcali. Considerando que el copolímero sulfonado St-BuA ha mostrado propiedades mecánicas y electroquímicas convenientes para procesos electrolíticos, se espera que el mismo material mantenga su estabilidad química y mecánica cuando sea utilizado en un proceso cloro-álcali.

## *OBJETIVOS GENERAL*

Preparación de membranas de Poliestireno-co-acrilato de butilo sulfonado (sSt-co-BuA) y evaluación del desempeño y la estabilidad química como membranas para el proceso cloro-álcali.

## *OBJETIVOS ESPECÍFICOS*

- Sintetizar St-co-BuA mediante copolimerización en masa con una relación molar de 80:20.
- Sulfonar el copolímero
- Caracterizar los materiales obtenidos por técnicas fisicoquímicas.
- Seleccionar el disolvente óptimo que nos permita comprender la interacción entre el ionómero y el disolvente, con el fin de fabricar membranas que exhiban mejores propiedades de conductividad iónica.
- Obtener películas a partir de los materiales sulfonados mediante la técnica doctor-Blade.
- Evaluar el impacto de la hidratación y deshidratación en la estabilidad mecánica de los materiales sulfonados.
- Evaluar la capacidad de intercambio iónico y conductividad iónica mediante técnicas electroquímicas.
- Evaluar la estabilidad química de las membranas bajo condiciones de cloro-álcali.

## *JUSTIFICACIÓN*

Si bien la síntesis y sulfonación de St-co-BuA ha sido reportada en numerosos artículos, el desafío actual es el desarrollo de membranas que sean seguras, eficientes y de bajo costo, que permitan satisfacer las necesidades de la producción de cloro e hidróxido de sodio. Estas membranas deberán ofrecer rendimiento de voltaje homogéneo, eficiencia de corriente, durabilidad mecánica y alta resistencia a impurezas a lo largo del tiempo de vida útil de la membrana. En México, el desarrollo de membranas es escaso, particularmente las basadas en polímeros de bajo costo, lo que genera la oportunidad de obtener nuevo conocimiento básico con perspectivas de aplicación tecnológica para procesos electrolíticos.

## *CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA*

Los copolímeros de estireno han mostrado gran potencial para la obtención de membranas de intercambio protónico cuando son sulfonados a un nivel adecuado. La presente propuesta aportará al progreso de materiales de bajo costo con propiedades de intercambio iónico, con capacidad de formación de película y potencial aplicación en sistemas electrolíticos de membrana, particularmente, en el proceso cloro-álcali.

## ANTECEDENTES GENERALES

### 1.1. Importancia del proceso cloro-álcali

El proceso cloro-álcali es fundamental en toda la industria química moderna, debido a que el cloro gaseoso ( $\text{Cl}_2$ ) y el hidróxido de sodio o sosa caustica ( $\text{NaOH}$ ), se encuentran entre los diez productos químicos que más se utilizan en el mundo y sustentan aproximadamente el 55% de la producción de productos químicos y farmacéuticos. El  $\text{Cl}_2$  se usa para producir PVC u otros compuestos químicos de uso generalizado. La  $\text{NaOH}$  se utiliza extensamente en la industria química, particularmente para la producción de jabón, tratamiento de agua, producción de aluminio y refinación de petróleo. Sin embargo, el proceso de obtención se encuentra entre los procesos químicos que más energía consumen, es por esto que una alternativa tecnológica en los procesos de electrolisis son las celdas de membrana las cuales abaten en cierta medida el consumo de energía eléctrica <sup>2-6</sup>

### 1.2. Estado actual de la tecnología de membrana: membrana comercial de Nafion®

El estado actual de los procesos de electrolisis es gobernado por la tecnología de celda de membrana, la cual satisface las demandas para una proliferación rápida, y generalizada de las celdas electrolíticas, significa una mayor expansión en términos de capacidad de producción, utilizando la electrólisis de salmuera. La aplicación de membranas homogéneas selectivas de iones en un proceso de electrólisis de salmuera fue propuesta por primera vez en la década de 1950. En los años 70, DuPont de Nemours desarrolló una membrana de intercambio catiónico homogénea y químicamente estable basada en politetrafluoroetileno con cadenas laterales sulfonadas. Este tipo de material está elaborado con tetrafluoroetileno como base y monómero perfluorado que contiene grupos  $\text{SO}_3\text{H}$ . Se introdujeron al mercado con el nombre de Nafion®. En la Figura 1 Se muestra la estructura molecular del Nafion®.

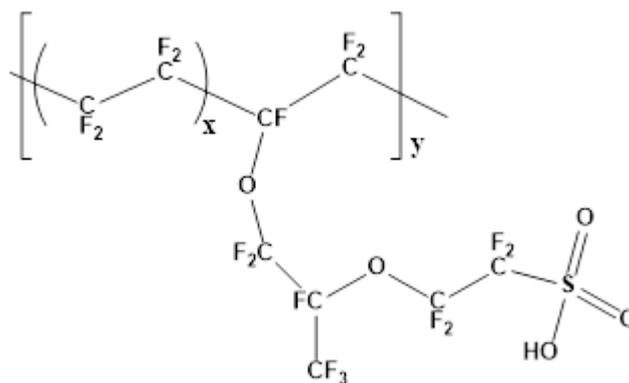


Figura 1. Estructura molecular de un polímero de ácido sulfónico perfluorado (Nafion®)

Sin embargo, la electrolisis industrial de una solución de cloruro de sodio y agua, para la producción de cloro-álcali con membranas perfluoradas, se llevó a cabo por primera vez en 1975 por la empresa japonesa Asahi Chemicals. El proceso fue todo un éxito en Japón y para el año de 1986 todos los procesos que involucraban celdas de mercurio para la obtención de cloro fueron sustituidos por celdas de membranas. Hoy en día en la mayoría de los países industrializados han adoptado este proceso <sup>10,16-18</sup>

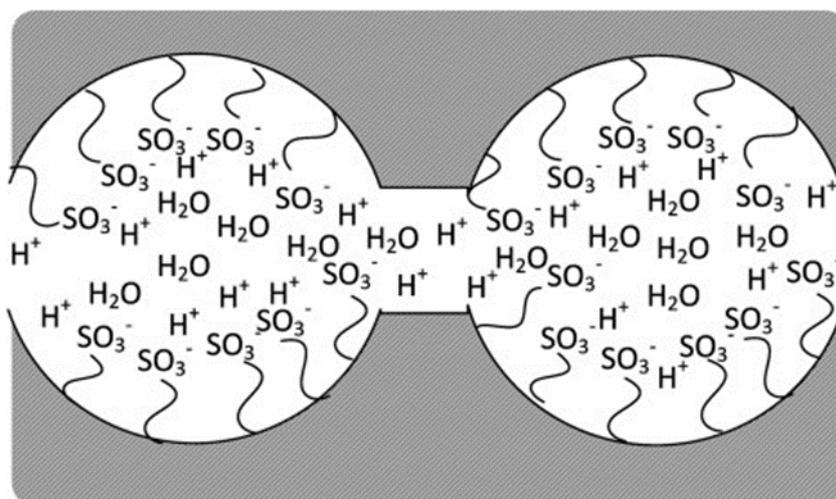


Figura 2. Estructura de una membrana de Nafion® en condiciones de hidratación<sup>18</sup>.

En la figura 2 podemos observar un esquema de la estructura de las membranas de Nafion® que contienen grupos sulfónicos pendientes, en condiciones de hidratación. Las unidades de electrolisis de cloro-álcali utilizan membranas bicapa perfluoradas con grupos carboxílicos y/o sulfónicos. Esto permite la reducción de la resistividad de la membrana, en el caso de membrana tipo sulfónica, y una disminución de flujo de iones hidroxilo al ánodo en el caso de la membrana tipo carboxílica. <sup>7,16-18</sup>

Particularmente, las membranas de Nafion® poseen ventajas como alta resistencia química y térmica, baja resistencia eléctrica, alta permeabilidad selectiva de iones y funcionan en un

entorno electrolítico altamente corrosivo. Estas características se deben a los fuertes enlaces C-F y la alta movilidad de los iones debido a la disposición de grupos sulfónicos. Este copolímero es un precursor de las membranas con grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  de alta conductividad de cationes, y son ampliamente utilizadas en aplicaciones electroquímicas; por ejemplo, como membranas de intercambio de protones (PEM) en celdas de combustible.

El uso de estas membranas en la industria cloro-álcali involucra un proceso libre de contaminación en comparación con los procesos de diafragma y mercurio, además, con el paso de los años se ha mejorado y optimizado el diseño de las celdas de membranas, para disminuir el consumo de energía y aumentar la vida útil.

El principal inconveniente de las membranas de Nafion®, es la disminución de su conductividad con el aumento de la temperatura, la baja estabilidad mecánica, el elevado costo y la disminución de la humedad relativa a elevadas temperaturas. Actualmente se están desarrollando membranas de electrolito polimérico de nueva generación para distintos procesos electrolíticos, que puedan fungir el mismo desempeño que las membranas de Nafion®, con baja resistencia óhmica, buenas propiedades mecánicas y químicas, lo que conlleva un consumo de energía reducido y menores emisiones.<sup>5,14,19-21</sup>

### 1.3. Membranas de nueva generación basadas en polímeros aromáticos.

Una alternativa a los polímeros de ácidos sulfónico perfluorado (PFSA) son los polímeros basados en hidrocarburos aromáticos funcionalizados con grupo ácidos, por ejemplo, una serie de polímeros aromáticos sulfonados como los poli (fenilenos), poli (eter eter cetona), poli (éter fenil sulfona), poli (éter arileno) poliimidaz, polibenzimidazol, poliestireno, etc (figura 3). En estos polímeros, la aromaticidad logra que las cadenas macromoleculares se apilen de forma ordenada, creando fuertes interacciones  $\pi$ - $\pi$  intramoleculares que propician propiedades de formación de películas, así como alta estabilidad térmica y química. En general, la capacidad de intercambio iónico (IEC) está estrechamente relacionada con la conductividad de cationes de las membranas que, en este caso, se denominan membranas de intercambio catiónico (CEM) debido a que las funcionalidades ácidas, es decir la inserción los grupos de ácido sulfónico en el anillo aromático, contribuye únicamente a la conducción de especies cargadas positivamente. Sin embargo, a partir de un determinado grado de sulfonación, las CEM tienden a absorber demasiada agua, incluso a ser solubles, lo que afecta negativamente a su resistencia mecánica, por su alta humedad<sup>22</sup>.

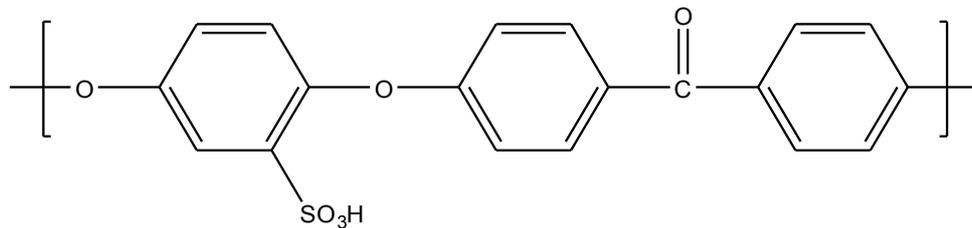


Figura 3. Estructura de poli (éter éter cetona) sulfonada

Se han investigado diferentes copolímeros base estireno con estructuras aromáticas con la finalidad de evaluar su capacidad de intercambiar iónico como poli electrolitos, como el poliestireno-co-ácido acrílico, poliéter éter cetona, poliestireno-co-acrilato de butilo, poliestireno-co-acrilonitrilo y el terpolímero poliestireno-co-butil-acrilato-co-acrilonitrilo, para aplicaciones como membranas para celdas de combustible Figura 3 <sup>13</sup>. En la mayoría de los casos, las propiedades mecánicas fueron favorables, comparando con las membranas de PS por si solas. Particularmente, el copolímero de estireno-co-acrilato de butilo sulfonado ha mostrado valores de capacidad de intercambio iónico cercanos a las membranas poliméricas perfluorosulfonadas (Nafion®), buena conductividad protónica y adecuada estabilidad mecánica. El acrilato de butilo es la elección viable para equilibrar las propiedades como, dureza, flexibilidad, resistencia y tenacidad. En particular la combinación de las propiedades por parte del estireno y el acrilato de butilo (Figura 4) le propician a la membrana un valor estable de modulo elástico o complejo y una mayor flexibilidad debido al grupo colgante del acrilato de butilo.. <sup>13,23-25 26 27</sup>

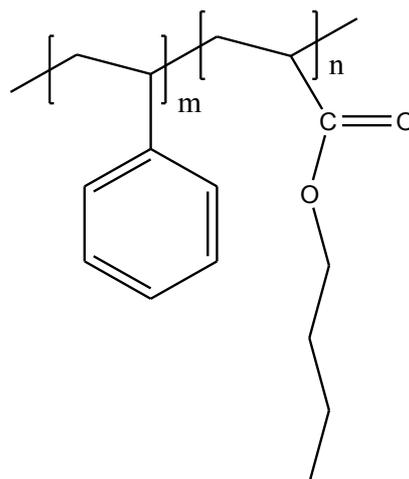


Figura 4. Copolímero de poliestireno-co-acrilato de butilo (St-co-BuA)

#### 1.4. Proceso de cloro-álcali mediante celda de membrana

Como lo describimos anteriormente, la membrana es el componente principal en el proceso de cloro-álcali. En la Industria cloro-alcalina, hay tres fabricantes principales de membranas de

intercambio iónico: DuPont (EE.UU.), Asahi Glass (Japón) y Asahi Kasei (Japón). Las diferencias, están relacionadas con las modificaciones hechas sobre el polímero y los grupos funcionales, el tipo de refuerzos usados y otros aspectos químicos y mecánicos. Las membranas disponibles comercialmente para la industria cloro-alkalina se puede dividir de acuerdo con sus características en dos clases: alto rendimiento y resistencia mecánica. Dependiendo del tipo electrolizador (celda) una característica puede predominar sobre otra. Hoy en día, los electrolizadores que utilizan membranas operan a densidades de corriente más altas y la eficiencia es alrededor del 97 %. La membrana de PSFA es ampliamente utilizada en la industria coloro-alkalina y una alternativa científica propuesta son las membranas en base a poliestireno-acrilato de butilo sulfonadas (sSt-co-BuA) <sup>28</sup>.

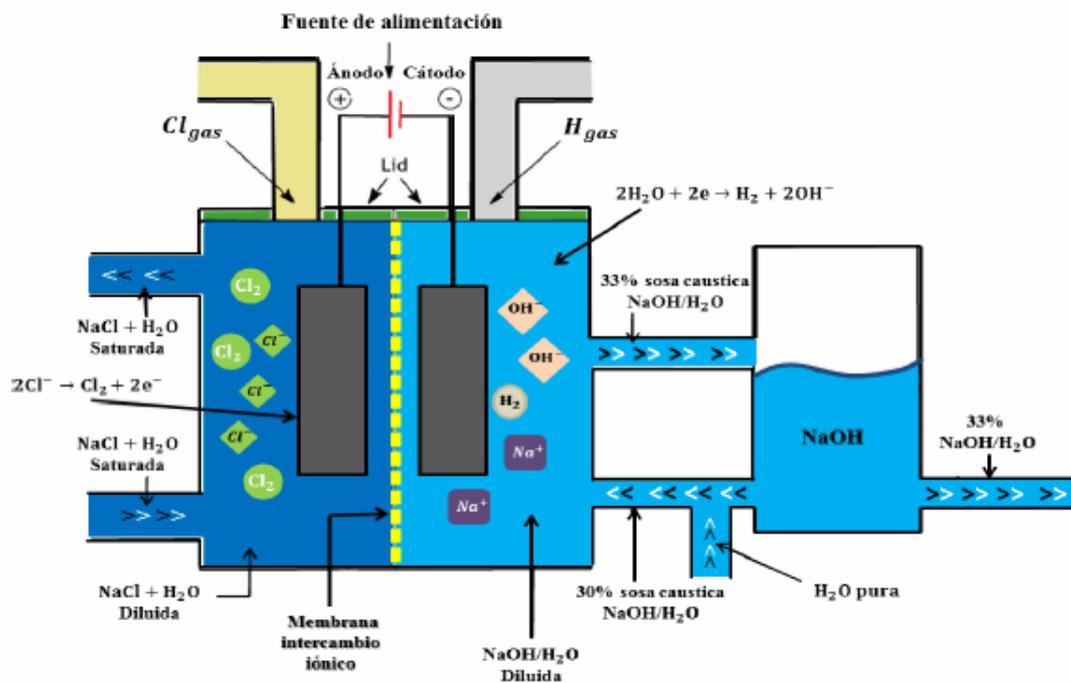


Figura 5. Proceso de cloro-álcali con membrana de intercambio iónico <sup>7,16-18</sup>.

En la figura 5 se muestra el proceso cloro álcali por electrólisis de membrana. Estas celdas de electrólisis funcionan a presión atmosférica y a una temperatura de 80-95 °C. La distancia entre el cátodo y la membrana normalmente se establece en 1mm aproximadamente. En un electrolizador de este tipo, el compartimiento del ánodo se alimenta con una solución de salmuera saturada (26% en peso de NaCl), previamente tratada, mientras que en el compartimiento de cátodo se alimenta con agua desmineralizada. Las reacciones que ocurren en las celdas de membrana están reportadas en la tabla 1. En el ánodo, los iones de cloruro se convierten en cloro gaseoso, mientras que, en el cátodo ocurre la reducción del agua, formando hidrógeno gaseoso y iones hidroxilo. Los iones de sodio (Na<sup>+</sup>) se transportan a través de la

membrana selectiva de cationes, desde el ánodo hasta el compartimento del cátodo, aquí reaccionan con iones hidroxilo para producir hidróxido de sodio (Figura 5)<sup>7</sup>

La concentración de hidróxido de sodio máxima alcanzable es de 35 % en peso, la cual está limitada por el flujo de agua entre los compartimientos del ánodo y el cátodo, que depende del nivel de solvatación o hidratación del ion  $\text{Na}^+$ . En el caso de la electrólisis de salmuera cada ion  $\text{Na}^+$  que atraviesa la membrana, transporta 4 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . La pérdida de carga correspondiente a este proceso es aproximadamente 5 % y la pureza del hidrógeno y el cloro suele superar el 99%. Además, la eficiencia energética del proceso es de aproximadamente 30 % superior a la electrólisis con celdas de diafragma. Sin embargo, las membranas de Nafion® presentan elevado costo (aproximadamente 800 dls/m<sup>2</sup>), baja conductividad iónica a altas temperaturas y deficiente estabilidad mecánica. Otro aspecto importante es la limitación de la eficiencia de carga del proceso, lo cual es debido a la separación finita de la membrana, conduce a la retro difusión de iones hidroxilo desde el cátodo al compartimento del ánodo. Además de la membrana, los electrodos y el diseño de la celda, también se realizan esfuerzos intensivos para mejorar el rendimiento del proceso y ahorrar costos de inversión. Actualmente las celdas de membrana de cloro-álcali que se encuentran en operación, están equipadas con ánodos de titanio recubiertos con una capa de  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  y cátodos a base de níquel con una superficie modificada por una capa catalítica a base de compuestos de Ni de alta superficie dopados con metales de platino.<sup>10,16-18</sup>

Para lograr un buen desempeño en el proceso, las membranas deben cumplir con algunos requisitos, tales como:

- Alta conductividad iónica ( $\text{Na}^+$ ) y permitir el paso del agua,
- Estabilidad química: químicamente estable, no deteriorarse con iones  $\text{Cl}_2$  o  $\text{ClO}^-$  y al interactuar con el producto obtenido ( $\text{NaOH}$ ), incluso a altas temperaturas (80-120 °C).
- Estabilidad dimensional: tolerancia dimensional, como el tamaño y espesor o grosor, debe de mantenerse estable en condiciones de oxidación fuerte a las temperaturas de electrólisis (80-120 °C),
- Selectividad: la eficiencia de corriente debe ser al menos de 90% incluso en condiciones de electrólisis de alta concentración de sosa caustica, y
- Baja resistencia eléctrica: en electrólisis de alta densidad de corriente la caída de voltaje a través de la membrana debe ser inferior a 1V.

Las condiciones de operación que influyen en el rendimiento de la membrana, como la densidad

de corriente y el contenido de agua, deben optimizarse mejorar el rendimiento de las celdas cloro-álcali. Cuanto más uniformes sean las distribuciones de temperatura y concentración de salmuera en el área cercana a la membrana, mayor será la vida útil. Es decir, a alta densidad de corriente puede aumentar la capacidad de producción y reducir costos. Sin embargo, esta condición acelera la velocidad de generación de  $\text{Cl}_2$  y causa su acumulación, lo que resulta en un aumento de la temperatura. Dado el aumento de la temperatura local de los electrolizadores, los canales internos de la membrana pueden dañarse, propiciando el fenómeno de “perforación de membranas”. Además, se genera un gradiente de pH en la superficie lateral del ánodo de la membrana, mientras que la concentración de sal en el tanque disminuye. Esta condición hará que la membrana se hinche, de lamine y se destruya permanentemente. Una alta densidad de corriente de operación también aumentará la temperatura en la superficie de la membrana iónica y el interior de la celda electrolítica. <sup>29</sup>.

*Tabla 1. Reacciones en el ánodo y cátodo en el proceso de cloro-álcali por celda de membrana*

Reacciones durante el proceso	
Compartimento de celda	
ÁNODO	
CÁTODO	

## 2. Síntesis, funcionalización y fabricación de membranas de intercambio iónico

Durante este trabajo de investigación, la metodología experimental se llevó a cabo en tres etapas: síntesis del copolímero St-co-BuA, funcionalización del copolímero y fabricación de una membrana de intercambio iónico como es mostrado en la Figura 6. Estos procesos permitieron comprender el material y entender los aspectos que podrían ser mejorados en el futuro. Los parámetros experimentales se establecieron a partir del sustento científico proporcionado por artículos de investigación y literatura, además de la metodología descrita por el grupo de trabajo.

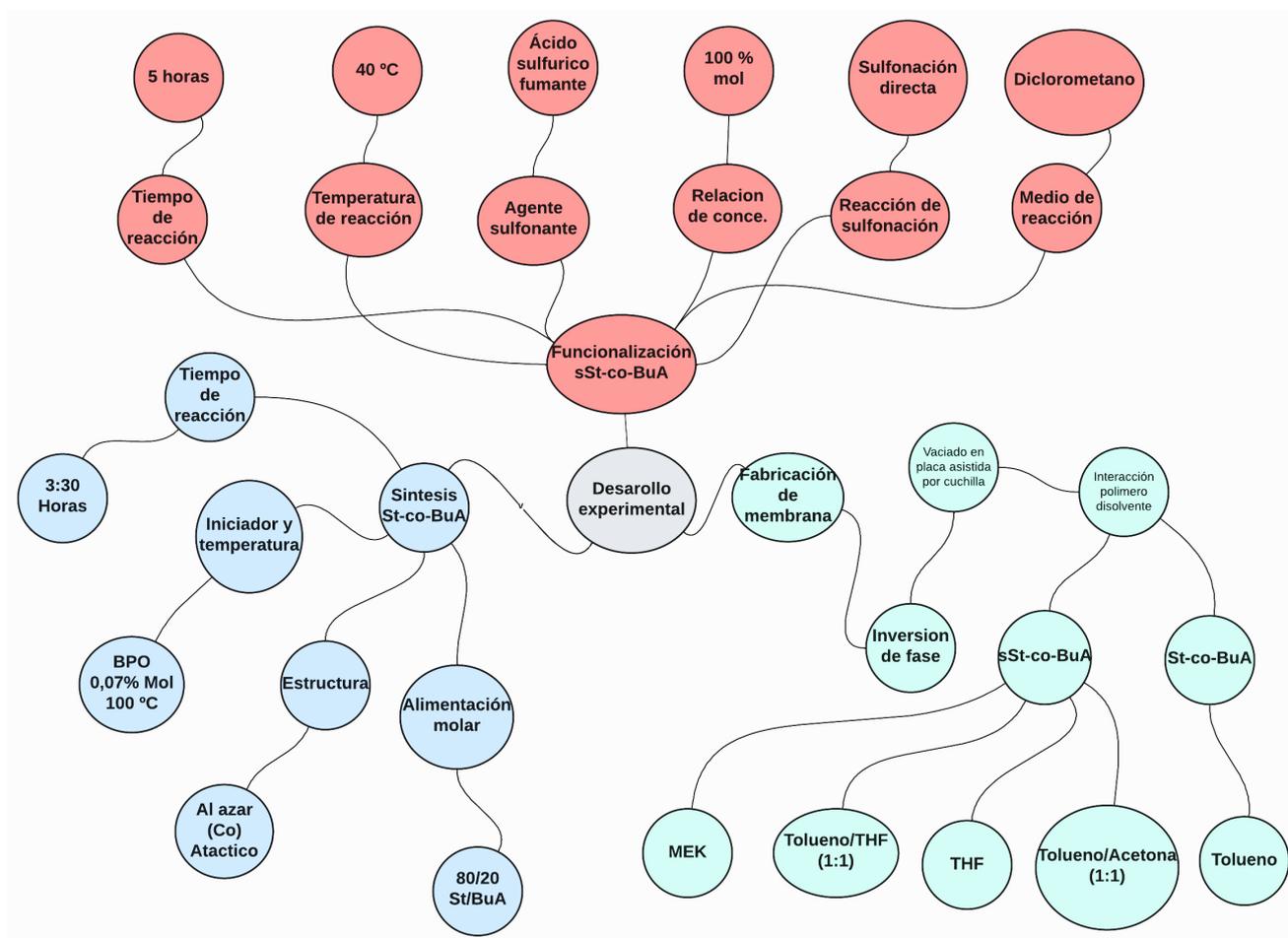


Figura 6. Diagrama experimental evaluado para el trabajo de investigación

## 2.1. Determinación de parámetros experimentales para la síntesis del copolímero St-co-BuA

En los últimos años, se ha estudiado el gran potencial en el uso del copolímero (St-co-BuA) como base para la fabricación de membranas de intercambio iónico. Este copolímero posee excelente capacidad para formar películas, buena estabilidad mecánica y su modificación química es relativamente sencilla, gracias a la presencia de anillos aromáticos con alta densidad electrónica, que permiten la incorporación de grupos sulfona ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) y la capacidad de intercambiar especies iónicas. En el grupo de trabajo se ha realizado la síntesis de St-co-BuA, donde se han evaluado diversos parámetros, tales como la relación entre monómeros, el iniciador, la temperatura, el tiempo de reacción y la estructura del copolímero. Con base a los resultados obtenidos previamente, se establecieron las mejores condiciones para el desarrollo de este proyecto, las cuales están detalladas también en la figura 6.

### 2.1.1. Iniciador y temperatura de reacción.

La poli adición o polimerización en cadena se lleva a cabo por especies reactivas ( $\text{R}^*$ ) producidas a partir de un compuesto (I), conocido como iniciador. Estas especies  $\text{R}^*$  por lo

general son radicales libres, cationes o aniones, los cuales se anclan a una molécula de monómero vinílico como el estireno o el acrilato de butilo, rompiendo el enlace Pi para la formación de nuevo radical, catión o anión. El iniciador es fundamental en la mayoría de las reacciones de polimerización, debido a que genera la especie reactiva para lograr la propagación de la cadena. Este iniciador puede ser activado a determinada temperatura, dependiendo de la especie; por ejemplo, el peróxido de benzoilo (BPO) a los 70 °C o el Azobisisobutironitrilo a los 50 °C (AIBN)<sup>30</sup>. En la Tabla 2 se presenta el tiempo de vida media de distintos iniciadores a diferentes temperaturas. El tiempo de vida media se define como el tiempo necesario para que la concentración del reactivo disminuya a la mitad de su valor original.

*Tabla 2. Tiempo de vida media de diferentes especies de iniciador<sup>30</sup>*

Iniciador	Tiempo de vida media			
	50 °C	70 °C	85 °C	100 °C
Peróxido de benzoilo (BPO)	-	7.3 h	1.4 h	20 min
Peróxido de acetilo	158 h	8.1 h	1.1 h	-
Azobisisobutironitrilo (AIBN)	74 h	4.8 h	-	7.2 min

El iniciador seleccionado para la síntesis del copolímero estireno-co-acrilato de butilo fue el siguiente: peróxido de benzoilo (BPO) en una relación 0,07 % mol respecto a la suma de los moles de cada componente de la copolimerización. Se utilizó BPO debido a sus características de polimerización como se muestra en la tabla y rango de temperatura considerablemente bajo, además el tiempo de vida media del BPO es considerablemente corto a temperaturas de 100 °C. La relación molar 0.07 % ha mostrado los mejores resultados en la síntesis St-co-BuA reportados en el grupo de trabajo con conversiones de 35 % al 95 % en función del tiempo de reacción. Además los pesos moleculares obtenidos han facilitado la formación de películas<sup>24</sup>.

### 2.1.2. Tiempo de reacción de la copolimerización

La polimerización por radicales libres de especies derivadas de ácidos acrílicos suele ser lenta, esto se debe a que la reactividad no es lo suficientemente elevada para realizar la polimerización en tiempos cortos. Contrariamente, la polimerización de estireno es generalmente rápida debido a su alta reactividad. Por lo cual se debe estimar un tiempo ideal para lograr la copolimerización de estireno y co-monomeros como el acrilato de butilo <sup>31,32</sup>. L Melo y col. determinaron el tiempo

de reacción para la copolimerización de St y ácido acrílico (AA) con un agente entrecruzante en relación 0.15 % mol e iniciador de BPO relación 0.175 % mol, obteniendo resultados asintóticos después de los 2 h de reacción, logrando conversiones entre 30-40 %<sup>33</sup>. El tiempo de reacción para la copolimerización estireno-acrilato de butilo fue estudiado por Francisco-Viera y col, en el cual, se obtuvo una conversión cercana al 90 % con tiempos de reacción de 3 h y concentración de iniciador de 0.07 % mol (BPO)<sup>24</sup>. En el presente trabajo de investigación se busca obtener conversiones elevadas, por lo cual, el tiempo de reacción se estableció a partir de 3 h<sup>24</sup>.

### 2.1.3. Relación de alimentación molar y reactividad de los comonómeros.

La relación de cada comonómero es de gran relevancia en las propiedades finales del material. Un copolímero St-co-BuA con mayor relación de St (aproximadamente mayor 90%) le proporcionaría al material una alta rigidez y una fragilidad considerable al momento de transformarlo a película. Un copolímero St-co-BuA con una mayor relación de BuA respecto a St proporcionaría una flexibilidad a las cadenas excesiva incluso llegando a ser huloso a temperatura ambiente, condición inapropiada para la aplicación que deseamos. La relación de St/BuA (80:20) en función de los resultados reportados en el grupo de trabajo demuestran que el copolímero posee las propiedades necesarias para ser modificado químicamente, además de mejorar las propiedades mecánicas del material, reduciendo la fragilidad ocasionada por el estireno e incrementando la flexibilidad por el acrilato de butilo<sup>24</sup>. Por esta razón se busca asemejar estas condiciones para la síntesis de un copolímero y su posterior modificación con grupos sulfónicos en relación de los anillos aromáticos del estireno.

Este hecho va de la mano con la relación directa de la reactividad de cada componente y la estequiometría molecular de cada reacción, la cual influye en las propiedades obtenidas.

En la literatura<sup>34</sup> se ha reportado la relación de reactividad para los comonómeros St/BuA usando diferentes métodos de determinación. Los que han obtenido los mejores resultados son los de Extended Kelen-Tudos (EKT), Mao-Huglin (MH) y Tidwell-Mortimer (TM), es importante mencionar que estas técnicas obtienen la relación de reactividad utilizando una polimerización por radicales en solución, tolueno como disolvente y peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador, a 80 °C y a bajas conversiones a excepción de EKT que obtiene relaciones de reactividad a altas conversiones. En todos los casos, las relaciones de reactividad son similares (casi independientes del método de cálculo) debido a la precisión de la medición. Se observaron un ligero aumento en las relaciones de reactividad de la copolimerización de estireno-acrilato de butilo en tolueno, lo que indica que el solvente no altera la reducción en la difusión en el

crecimiento de la cadena. Por último, la muestra tiende a adoptar una reacción de Markov que solo dependen de su estado actual de primer orden al aumentar la temperatura.

En la tabla 3 se presenta las reactividades de los diferentes comonómeros. El estireno presenta una mayor reactividad (0.88), en comparación con el acrilato de butilo (0.20), esto indica que un comonómero reaccionara más rápido que otro. <sup>34</sup>

*Tabla 3. Reactividades de los comonómeros de estireno y acrilato de butilo<sup>34</sup>*

<b>Baja conversión</b>	<b>r<sub>St</sub></b>	<b>r<sub>BuA</sub></b>
Finemann-Ross*	0.884	0.208
Inverted Finemann-Ross*	0.865	0.202
Mayo-Lewis *	0.883	0.208
Tidwell-Mortimer*	0.882	0.206
Extended Kelen-Tudos*	0.886	0.196
Mao-Huglin*	0.887	0.216
Extended Kelen-Tudos**	1.058	0.239

\*Baja conversión, \*\*Alta conversión

Es importante mencionar que la composición puede ser distinta al valor teórico esperado (80:20), debido a diferentes condiciones, parámetros y reactividades (comonómeros). Esta relación la denominamos composición real, es decir la relación exacta de la composición final del material.

#### 2.1.4. Estructura del copolímero St-co-BuA

La ciencia y la tecnología de la química de polímeros han mostrado la importancia de la secuencia en una molécula, la cual es un parámetro fundamental, debido a la mejora de propiedades que esto conlleva y a la aplicación final. Las macromoléculas de copolímeros sintéticos que tienen secuencias de comonómeros bien controladas han recibido mayor atención en las últimas décadas. La estructura de copolímeros se puede describir utilizando el conector apropiado. En la tabla 4 se muestran la estructuras y conectores de los copolímeros característicos<sup>35,36</sup>.

*Tabla 4. Estructura de copolímeros y el uso de su conector<sup>35</sup>*

Copolímero	Conector	Ejemplo
Inespecífico	co	Poli (estireno-co-acrilato de butilo)
Estadístico	stat	Poli (isopreno-stat-(metacrilato de metilo))
Al azar	ran	Poli (metacrilato de metilo)-ran-(acrilato de butilo)

Alternado	alt	Poli (estireno-alt-(anhidrido maleico))
Periódico	per	Poli (estireno-per-isopreno-per-(4-piridinavinilo))
Bloque	block	Poli (buta-1,3-dieno)-block-poli(eteno-co-propeno)
Injerto	graft	Poliestireno-graft-poli(oxido de etileno)

La polimerización radicalica controlada (CRP), la polimerización mediada por nitróxido (NMP), la polimerización por radicales de transferencia atómica (ATRP) y la polimerización por radicales de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) han sido utilizadas para preparar copolímeros que tiene microestructuras de cadena específicas<sup>36</sup>.

Es de resaltar que gran parte de las propiedades físicas de los copolímeros dependen de la estereoregularidad de los grupos colgantes. La orientación de los grupos colgantes respecto a la cadena principal se describe como la tacticidad. Por ejemplo, el poliestireno sindiotactico posee unidades de estireno dispuestas en una configuración estereoquímica regular, de modo que la conformación de los anillos aromáticos se alterna a lo largo de la cadena polimérica Figura 7.

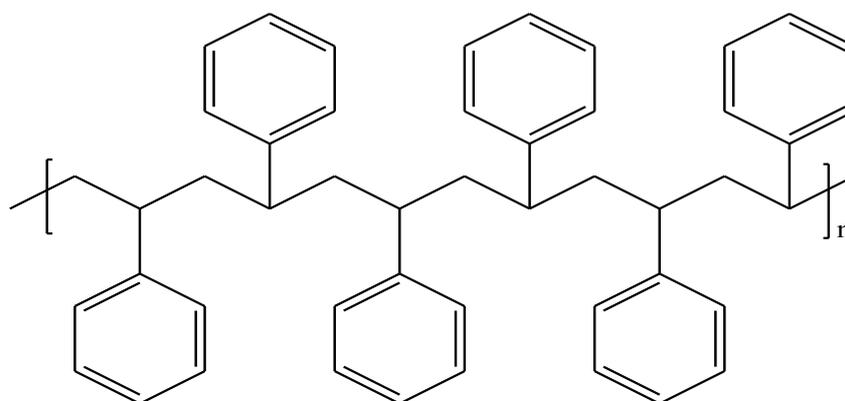


Figura 7. Poliestireno sindiotactico (sPS)

Esta estereoregularidad permite que los segmentos de la cadena polimérica adopten conformaciones ordenadas, siendo capaces de formar dominios cristalinos dentro de una matriz polimérica. El descubrimiento de los catalizadores Ziegler Natta para controlar la estereoselectividad durante la polimerización de olefinas es uno de los descubrimientos más galardonados en los últimos años<sup>37</sup>. Por lo cual, controlar la secuencia de los comonómeros y además la estereoregularidad de los grupos colgantes podría proporcionar propiedades favorables al material.

Sin embargo, llevar a cabo una polimerización para definir una secuencia o realizar una modificación de la orientación de los grupos colgantes es un proceso altamente costoso y que

conlleva una gran cantidad de tiempo. Por lo cual, se consideró la síntesis del copolímero en una secuencia inespecífica (Co), la cual coloca al componente menor en posiciones indeterminadas a lo largo de la cadena polimérica, además no se utilizaron catalizadores para controlar la estereoselectividad de los grupos colgantes, predominando las regiones amorfas en el material. Esto es debido a que la polimerización en cadena vía radicales libres en masa, es una de las técnicas más sencillas que no aporta una secuencia a la cadena polimérica y mucho menos una orientación de los grupos colgantes, siendo una de las más reportadas a lo largo de las últimas décadas a nivel industrial y laboratorio; su simplicidad y resultados positivos, alientan a llevar a cabo polimerizaciones por este medio, obteniendo resultados concretos, ahorro de inversión y de tiempo.

Sin embargo, definir una estructura es un tema de gran interés para la fabricación de un ionómero capaz de soportar ambientes químicos altamente estresantes, con propiedades químicas y mecánicas idóneas, capacidades de conducción de especies iónicas y por último una larga vida útil del material sin decaer en las propiedades antes mencionadas, por lo cual, se debe considerar realizar investigaciones pertinentes sobre el material (St-co-BuA) relacionadas a su estructura.

## 2.2. Parámetros de funcionalización del copolímero sSt-co-BuA

En el presente trabajo de investigación se describen los parámetros de funcionalización del copolímero sulfonado sSt-co-BuA. Se seleccionaron a través de una revisión bibliográfica exhaustiva, incluyendo artículos científicos y los informes del grupo de trabajo. Estos parámetros tienen como objetivo definir el comportamiento electroquímico de nuestra membrana de intercambio iónico (IEM).

Los parámetros de funcionalización que se consideraron son los siguientes: 1) Reacción de sulfonación; 2) Agente de sulfonación; 3) Relación de concentración copolímero-agente sulfonante; 4) Temperatura de reacción; 5) Tiempo de funcionalización y 6) Medio de reacción. Cabe destacar que la selección adecuada de estos parámetros es esencial para determinar las propiedades electroquímicas de las membranas de intercambio iónico.

Las propiedades de intercambio iónico de las membranas (sSt-co-BuA) se pueden resumir en tres aspectos clave: el grado de sulfonación (DS), la capacidad de intercambio iónico (IEC) y la conductividad de especies iónicas. En conjunto, estas propiedades permiten caracterizar de manera completa el comportamiento electroquímico de las membranas de intercambio iónico.

### 2.2.1. Reacción de sulfonación

La sulfonación de las cadenas poliméricas se puede clasificar en pre y post sulfonación y obtener a través de una variedad de reacciones, por ejemplo: i) sulfonación directa, ii) litación-sulfonación-oxidación, iii) inserción de moléculas sulfonadas en una cadena polimérica, y iv) polimerización de monómeros sulfonados. Estos diferentes procesos afectan directamente el grado de sulfonación (DS) y las propiedades del polímero sulfonado. La presulfonación otorga un buen control sobre el nivel de sulfonación y el orden monomérico. Las reacciones posteriores poseen un control reducido de DS, sin embargo, los métodos posteriores requieren menos tiempo y son procedimientos menos complicados y menos costosos <sup>38</sup>. Debido a esto, en este trabajo se eligió una post sulfonación directa, del copolímero sintetizado.

### 2.2.2. Agente de sulfonación

Las propiedades de intercambio iónico de una membrana polimérica surgen con la funcionalización de su estructura y en especial de los grupos sulfónicos que le confieren excelente capacidad de intercambio iónico. Estos grupos confieren a la membrana propiedades de hidrofiliidad, y por eso en los últimos años se han investigado las membranas funcionalizadas con grupos sulfona, para aplicaciones en baterías, sensores, pantallas y IEM <sup>39</sup>.

En general, hay tres clases de agentes de sulfonación que se distinguen por el tipo de reacción en la que participan. En la prima clase, la más importante para esta investigación, son los reactivos electrofílicos. Estos reactivos son los derivados de trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ), como complejos de  $\text{SO}_3$ , ácido sulfúrico fumante y otros derivados de halógenos del ácido sulfúrico como el ácido clorosulfónico ( $\text{ClSO}_3\text{H}$ ) y el ácido fluorosulfónico ( $\text{FSO}_3\text{H}$ ). La reactividad del agente depende principalmente de los grupos salientes o de la capacidad de formar iones de sulfonio. Además, la nucleofilia del sustrato es otro parámetro importante. Es por esto que los reactivos, se utilizan principalmente con polímeros aromáticos, que poseen altas densidad electrónica <sup>38</sup>. En la tabla 5 se describen las propiedades como membranas y mecánicas obtenidas de las membranas poliméricas de poli fenilsulfonas (PPSU) fabricadas a partir de diferentes agentes sulfonantes derivados de trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) <sup>40</sup>.

*Tabla 5. Propiedades electroquímicas y mecánicas de membranas de PPSU fabricadas a partir de diferentes ácidos de trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ )<sup>40</sup>.*

Agente Sulfonante	DS/IEC	Propiedades mecánicas	Conducción protónica	Características
$\text{H}_2\text{SO}_4$ concentrado	Bajo	Buenas	Muy baja	Baja cantidad de sitios iónicos para conducción de protones
Ácido sulfúrico	Medio	Buenas	Baja	La conductividad de protones es

fumante				menor en comparación con ácido perfluorosulfónicos (Nafion)
Ácido clorosulfónico	Alto	Débiles	Muy alta	Incapaz de formar membranas
Sulfato de acetilo				El polímero sulfonado (PPSU) se disuelve en agua, lo que requiere tratamientos adicionales como reticulación, modificación química, etc.

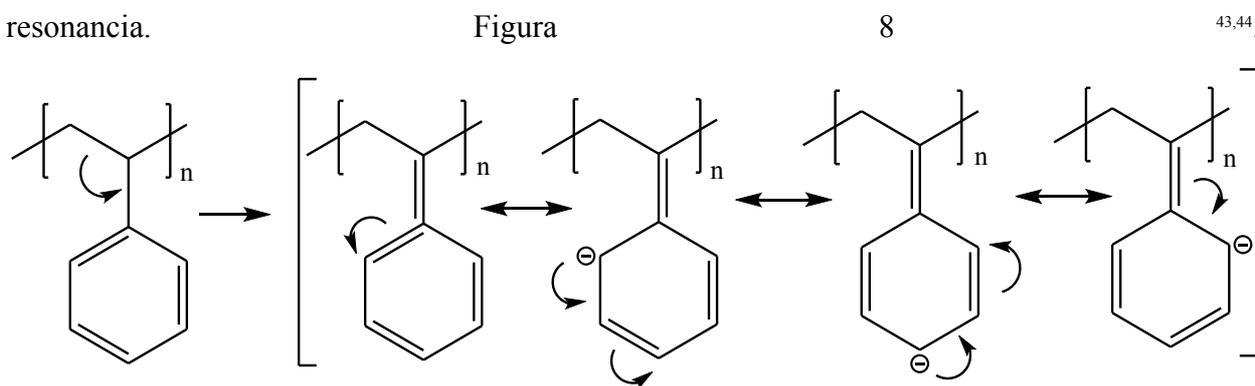
Es importante destacar que el comportamiento del agente sulfonante es distinto para cada material, la cadena polimérica de un monómero aromático puede comportarse de diferente manera que la de un copolímero que posee un mayor número de grupos funcionales, por lo cual, las propiedades de conducción iónica serán diferentes y las interpretaciones serán distintas para cada caso.

Para lograr un rendimiento adecuado para una membrana de intercambio catiónico (CEM), dos pasos principales son la sulfonación de los anillos aromáticos y, la reticulación de la membrana. Diversas investigaciones se han centrado en polímeros aromáticos sulfonados debido a su excelente estabilidad química y mecánica, entre los más comunes tenemos el poliéter éter cetona sulfonado (SPEEK), poliéter sulfona (SPES), polifenil sulfona (SPPSU) y poli (2,6-dimetil-1-oxido de 4 fenileno). Estas membranas están constituidas con polímeros relativamente baratos pero robustos<sup>38</sup>. En la sulfonación se introducen grupos de ácido sulfónico en las cadenas poliméricas aromáticas hidrofóbicas. Cabe mencionar que el proceso de sulfonación no siempre es sencillo, un aumento en el número promedio de grupos sulfonas por unidad repetitiva, da como resultado la disminución en las propiedades mecánicas del polímero, lo que normalmente conduce a materiales gelatinosos cuando está húmedo y materiales quebradizos cuando está seco. En estos casos se ha reportado el uso de agentes o efectos reticulantes para mejorar la estabilidad mecánica y química, así como la permeabilidad a los gases.<sup>22,41</sup>

Es importante mencionar que el agente sulfonante idóneo para esta investigación es el ácido sulfúrico fumante debido a las propiedades electroquímicas obtenidas en las membranas fabricadas por este medio y sustentadas por Francisco-Viera y col<sup>13</sup>. El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fumante le confiere a las membranas la capacidad de transportar especies protónicas por medio de dos mecanismos, grothus y vehicular, obteniendo resultados favorables para los copolímeros sulfonados<sup>42</sup>.

Cabe mencionar que el mecanismo de sulfonación de cadenas poliméricas por medio de ácido sulfúrico está bastante reportado en la literatura, se lleva a cabo por 2 mecanismos de sustitución aromática electrófila:

i) En el primero, involucra la formación de un electrófilo fuerte como el trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) generado a partir del ácido sulfúrico concentrado (o ácido sulfúrico fumante). El  $\text{SO}_3$  no presenta carga positiva, pero de igual forma se considera un electrófilo fuerte. Esto es debido a que el átomo de azufre es enlazado con tres átomos de oxígeno electronegativos y se encuentra en constante movimiento (estiramiento). El anillo aromático presenta un efecto inductivo debido a que la cadena vertebral del polímero dona densidad electrónica a través de un enlace sigma de la molécula que lo une con el anillo aromático generando por consecuencia un efecto de resonancia.



*Figura 8. Efecto inductivo ocasionado por la alta densidad electrónica de la cadena vertebral del copolímero y efecto de resonancia consecuente.*

Es importante aclarar que las orientaciones de injerto se dan en las posiciones orto-para debido a la cadena vertebral donadora por lo cual la posición meta queda inhabilitada. Ambas posiciones, orto y para, son equivalentes sin embargo la posición más impedida es la que se encuentra cerca a la cadena alifática lo que dificulta la sustitución electrofílica, aunque esto no impide que puedan existir grupos iónicos injertados en esta posición, se necesita realizar una caracterización por HSQC para correlacionar el desplazamiento químico de los protones con el desplazamiento químico de los carbonos directamente unidos a través de acoplamiento. En otras palabras, se podría relacionar el número de protones por unidad enlazados al carbono del anillo aromático en posición orto. De esta manera también podríamos relacionar el número de especies iónicas injertadas pero esto es trabajo para otro proyecto de investigación<sup>45</sup>.

El anillo aromático del poliestireno se considera un sustrato capaz de atacar al trióxido de azufre produciendo un poliestireno sulfónico. En otras palabras, el anillo aromático forma un enlace con el azufre mientras que el enlace Pi, generado entre el azufre y el oxígeno, se rompe. Ambos

electrones se mueven hacia el oxígeno más electronegativo para formar un par de electrones que no son usados y puedan generar un enlace con un protón Figura 9 <sup>42,44,46</sup>.

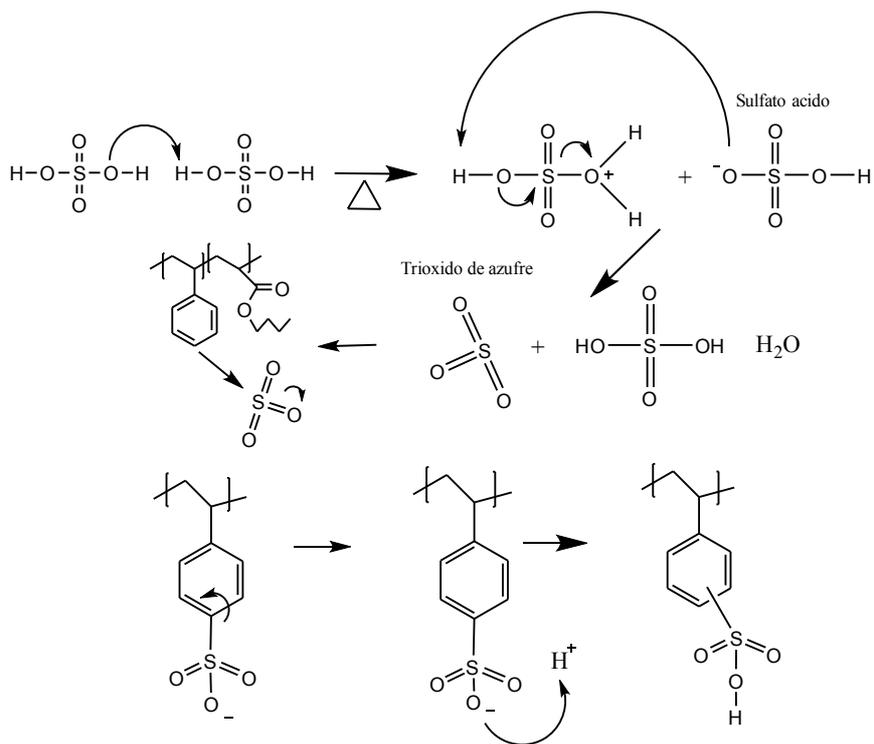


Figura 9. Mecanismo de sulfonación por trióxido de azufre

ii) El segundo mecanismo es muy parecido al primero; en esta sustitución electrofílica trióxido de azufre protonado es generado de la disociación de ácido sulfúrico fumante, el benceno como sustrato aromático procede a atacar trióxido de azufre protonado Figura 10 <sup>42,44,46</sup>.

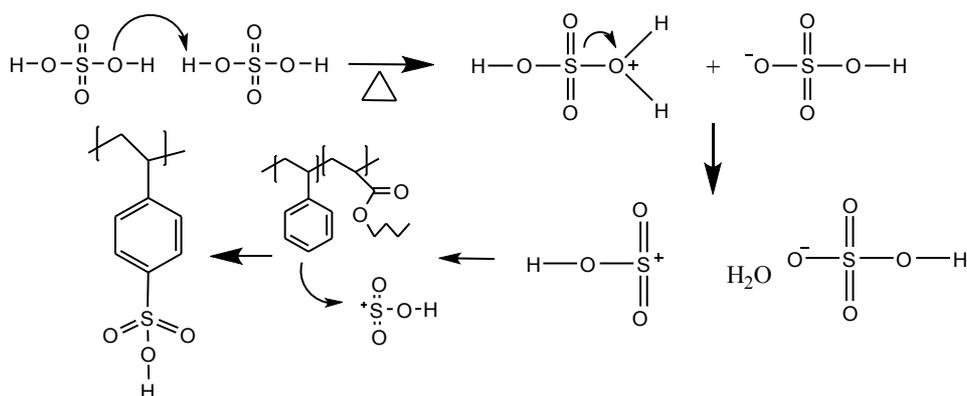


Figura 10. Mecanismo de sulfonación por trióxido de azufre protonado

Una diferencia entre ambos mecanismos radica en que, en el primero, el grupo iónico se inserta en el anillo aromático en su estado desprotonado, mientras que, en el segundo, el grupo iónico ya está protonado al integrarse al grupo aromático.

### 2.2.3. Concentración agente de sulfonación-copolímero

En los últimos años se ha reportado <sup>47</sup> que un contenido creciente de SO<sub>3</sub>H puede influir en la eficiencia del proceso de modificación, es decir, % de agente sulfonante que representa la concentración. Además, puede estar directamente relacionado con los cambios en la rigidez de la cadena polimérica, tema que se discutirá en capítulos posteriores respecto al aumento de la temperatura de transición vítrea. Para medir los efectos del agente de sulfonación se pueden utilizar técnicas de caracterización como GPC y RMN, debido a que son técnicas precisas, rápidas, fáciles de usar y no destructivas. <sup>48</sup> Además, el efecto del agente sulfonante está directamente relacionado con el grado de sulfonación. El porcentaje de sulfonación como ya se ha mencionado afecta la hidrofobicidad de la cadena polimérica, también las propiedades mecánicas y de intercambio iónico <sup>49</sup>. Francisco-viera y col. determinaron el comportamiento fisicoquímico resultante de la sulfonación de St-co-BuA con tres diferentes concentraciones de agente sulfonante, 50, 100 y 150%, en relación al % en peso real de anillos aromáticos, obteniendo los mejores resultados para la relación del 100%<sup>42</sup>. Considerando estos resultados en esta investigación, se consideró la concentración de agente sulfonante de 100% en relación con los anillos aromáticos reales. Esta elección se basa en los informes previamente documentados por nuestro grupo de investigación, los cuales justifican esta concentración proporciona las propiedades electroquímicas más destacadas en las membranas preparadas con esta relación.

Si bien las concentraciones más altas pueden dar como resultado velocidades de reacción y DS más altos, pueden provocar reacciones secundarias indeseables debido al alto poder oxidante del agente de sulfonación. Por otro lado, una concentración baja puede resultar insuficiente para alcanzar las propiedades electroquímicas deseadas<sup>38</sup>.

### 2.2.4. Temperatura de reacción

Los métodos de sulfonación de polímeros se derivan de los utilizados para moléculas pequeñas, por lo tanto, las condiciones de reacción para ambos procesos llegan a ser similares. Generalmente, las condiciones óptimas de reacción dependen del tipo de polímero y del grado de sulfonación. Las temperaturas de reacción pueden variar entre -20 °C y 300 °C, típicamente temperaturas más altas generarán rendimientos y grados de sulfonación más altos. Sin embargo, la degradación a través de la formación de sulfonas en el polímero, también aumentan con el incremento de la temperatura, es por esto que la temperatura máxima de reacción es de 300 °C <sup>38,33,42,50</sup>. Considerando la posible degradación de material polimérico y los resultados reportados en el grupo de trabajo, se determinó una temperatura ideal para la sulfonación de 40 °C

### 2.2.5. Tiempo de sulfonación

Lee y col<sup>51</sup> realizaron la síntesis de policetona sulfonada variando el tiempo de sulfonación en 40, 60 y 80 minutos. Para la reacción a 40 °C con la misma concentración de agente sulfonante, obtuvieron valores de capacidad de intercambio iónico (IEC), retención de agua (WU) y grado de sulfonación (DS) muy semejantes, a excepción de la reacción a 80 minutos que presentó una pequeña disminución de los valores antes descritos. Agudelo y col<sup>42</sup> obtuvieron una serie de polímeros sulfonados de poli (éter éter cetona) PEEK y poli (éter sulfona) (PEES) utilizando acetilsulfato como agente de sulfonación suave. La sulfonación se llevó a cabo entre 40 °C y 60 °C variando el tiempo de reacción de 3, 6, 9 y 12 horas. Los resultados obtenidos del copolímero sulfonado a 40 °C y a los 4 tiempos antes mencionado son muy similares en el grado de sulfonación (DS), con una diferencia de 0.008 entre el valor más pequeño y el más grande<sup>52</sup>. El tiempo de reacción elegido para la sulfonación del copolímero, fue de 5 h, debido a que presenta los mejores resultados para un agente sulfonante fuerte, respecto a las mediciones electroquímicas reportadas en el grupo de trabajo.

### 2.2.6. Medio de reacción

En el proceso de sulfonación, la especie activa es el electrófilo ( $\text{SO}_3^-$ ) y la reactividad de esta especie estará estrechamente relacionada con el disolvente del copolímero St-co-BuA, ya que el grado de solvatación al interactuar con el electrófilo con la matriz polimérica será distinto; en otras palabras, conforme se injerten más sitios iónicos en el copolímero el medio de reacción mejora o empeora en función de la afinidad con el ionómero. En el proceso de solvatación, las moléculas del solvente se unen a las especies activas y a la matriz del polímero con diferentes tipos de fuerzas, como la atracción electrostática, los momentos dipolares y la interacción hidrofílica-hidrofóbica. Los dominios iónicos presentarán mejor solvatación en disolventes con constantes dieléctricas considerablemente altas, por ejemplo, agua, mientras que los dominios hidrofóbicos presentarán mejor solvatación en disolventes apolares, como tolueno. El medio de sulfonación es clave para que el material posea las características idóneas de conductividad iónica<sup>53</sup>.

Entre los disolventes más reportados para copolímeros de estireno se destacan el tolueno, cloroformo y diclorometano. Este último tiene una constante dieléctrica más alta que el tolueno o el cloroformo, aunque no llega a ser tan elevada como el de la acetona o la butanona (MEK). La elección del solvente está directamente relacionada con el grado máximo de sulfonación que se puede obtener. Es crucial resaltar que el medio de reacción debe ser adecuado para alcanzar un grado de sulfonación máximo, hasta el punto en que el ionómero ya no sea soluble. Por otro

lado, cuando se emplea un disolvente apolar como el tolueno, este solvata eficientemente la cadena polimérica St-co-BuA. No obstante, a medida que se incorporan más grupos iónicos a la cadena, esta tiende a enmarañarse, dificultando la inclusión de más grupos  $\text{SO}_3^-$ . Este fenómeno se debe a que la cadena pierde afinidad con el medio de reacción; conforme los grupos iónicos se incorporan a la matriz, la cadena pierde afinidad por los solventes apolares, lo que impide alcanzar un grado de sulfonación elevado

En caso contrario, un disolvente polar dificulta la solvatación de la matriz polimérica (St-co-BuA), pero asegura un mayor número de especies  $\text{SO}_3^-$  que pueden injertarse en la matriz polimérica en función del tiempo; sin embargo, esto puede ser perjudicial si no se selecciona el disolvente polar adecuado ya que puede no solvatar la cadena alifática y permanecer enmarañada. Por esta razón se optó por el diclorometano, ya que disuelve la cadena hidrofóbica (St-co-BuA) con facilidad, y mantiene por mayor tiempo una libertad de la cadena para que un mayor número de grupos iónicos sean injertados en comparación de cloroformo y tolueno.

En investigaciones futuras, resultaría idóneo explorar este fenómeno, ya que podría conducir a la optimización del proceso, permitiendo un mayor control sobre el grado de sulfonación. Además, este enfoque podría contribuir a prevenir reacciones secundarias indeseadas en el material polimérico. Sería particularmente beneficioso proponer y evaluar distintos medios de reacción para determinar si hay una mejora en el grado de sulfonación.

### 2.3. Metodologías de preparación de membranas.

La selección de una técnica para la fabricación de membranas poliméricas depende de la elección de la resina y de la estructura deseada. Las técnicas más utilizadas para la preparación de membranas incluyen inversión de fase, polimerización interfacial, estiramiento, grabado de huellas y electrohilado. Particularmente, la inversión de fase es una metodología sencilla que puede implementarse fácilmente a nivel laboratorio y a escala industrial para la fabricación de membranas<sup>7,54</sup>.

La inversión de fase se puede describir como un proceso de separación mediante el cual la solución del polímero inicialmente homogénea se transforma, de forma controlada, de un estado líquido a un estado sólido. Este cambio de estado se puede lograr por diferentes metodologías: a) precipitación por inmersión o separación por no disolventes; b) separación de fase inducida térmicamente (Liofilización); c) separación de fase inducida por evaporación (vaciado en placa); d) separación de fase inducida por vapor. Particularmente la separación de fase inducida por evaporación se basa en una mezcla polímero-disolvente aplicando temperatura para evaporar el

solvente, lo que conduce a la precipitación o desmezcla/precipitación y la formación de la membrana <sup>7,54</sup>.

Esta técnica se considera sencilla y apta para fabricar membranas con diferentes aplicaciones. La metodología consiste en preparar una solución de polímero con un disolvente lo suficientemente viscosa (o alguna mezcla de disolventes binaria/ternaria), después la mezcla se aplica sobre una superficie plana, en esta etapa se puede asistir con diferentes técnicas para aplicar el barrido de la mezcla como Doctor-Blade, la cual utiliza una cuchilla que puede modificar la altura respecto a la superficie para tener una separación entre la membrana y la cuchilla, de esta manera determinar diferentes rangos de espesor. Cuando la mezcla está esparcida en la superficie plana, se espera que el disolvente se evapore de la solución, para después formar la película del polímero que se encuentra sobre la superficie. La morfología de las películas formadas por esta técnica pueden ser controlada mediante el uso de disolventes con diferentes puntos de ebullición<sup>7,54</sup>. Nguyen y col <sup>55</sup> desarrollaron membranas micro porosas de PVDF, PVC, PS y PVAc utilizando diferentes disolventes orgánicos y estudiaron el efecto del disolvente en la morfología de la superficie de las membranas.

### 2.3.1. Solubilidad polímero/ionómero-disolvente

Como se mencionó anteriormente la técnica de inversión de fase involucra la disolución del material polimérico, por lo cual entender las interacciones de polímero con el disolvente es fundamental para el trabajo de investigación. Hildebran definía que el comportamiento de una fase está determinado por dos factores: 1) un término de entropía combinatoria que es ideal, dependiendo solo de la fracción de volumen de cada componente en la fase; 2) un término de entalpía que depende de la diferencia entre interacciones similares y diferentes<sup>56</sup>.

$$(Ec 1)$$

Donde  $\Delta G$  es la energía libre de Gibbs y; debe tener un valor negativo para que exista la interacción de solubilidad (polímero-disolvente);  $\Delta H$  es la entalpía del sistema;  $T$  es la temperatura en grados Kelvin y  $\Delta S$  es la entropía. El término de entalpía que depende de la diferencia de interacciones similares y diferentes siempre debe de ser positivo o cero si se hace la suposición adicional de que las interacciones diferentes son solo la media geométrica de las dos interacciones similares. Por lo tanto, si los dos componentes tienen energías de interacción similares, el término de entalpía es cero y los componentes tendrán la máxima compatibilidad (miscibilidad). En otras palabras, cada resina y disolvente podrán caracterizarse por un simple número, el parámetro de solubilidad, que debería definir la solubilidad de la resina para

diferentes disolventes. Este parámetro de solubilidad es técnicamente sencillo de obtener para los disolventes, pero para cada polímero y copolímeros, es todo un trabajo de investigación, lo que es conveniente determinar de manera empírica <sup>56</sup>. En este trabajo, se seleccionó una cantidad de diferentes disolventes para realizar pruebas de disolución, en función del componente con mayor relación masa para el copolímero St-co-BuA. En el caso de copolímero sulfonado la interacción es diferente y se describe a continuación.

La estructura química del copolímero sulfonado (sSt-co-BuA) se constituye de una cadena central hidrofóbica, conformada por carbonos alifáticos del grupo estireno y grupo acrilato. Las cadenas laterales de grupo estireno se conforman por anillos aromáticos sulfonados de carácter hidrofílico. Estas macromoléculas se denominan anfifílicas y promueven la separación de fases a nanoescala entre los dominios hidrofóbicos e hidrofílicos en el copolímero sSt-co-BuA. Por lo cual, las especies  $\text{Na}^+$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , en la electrolisis cloro-álcali, pueden transferirse a través de estos dominios hidrofílicos de fase separada como se esquematiza en la Figura 11. <sup>57</sup>.

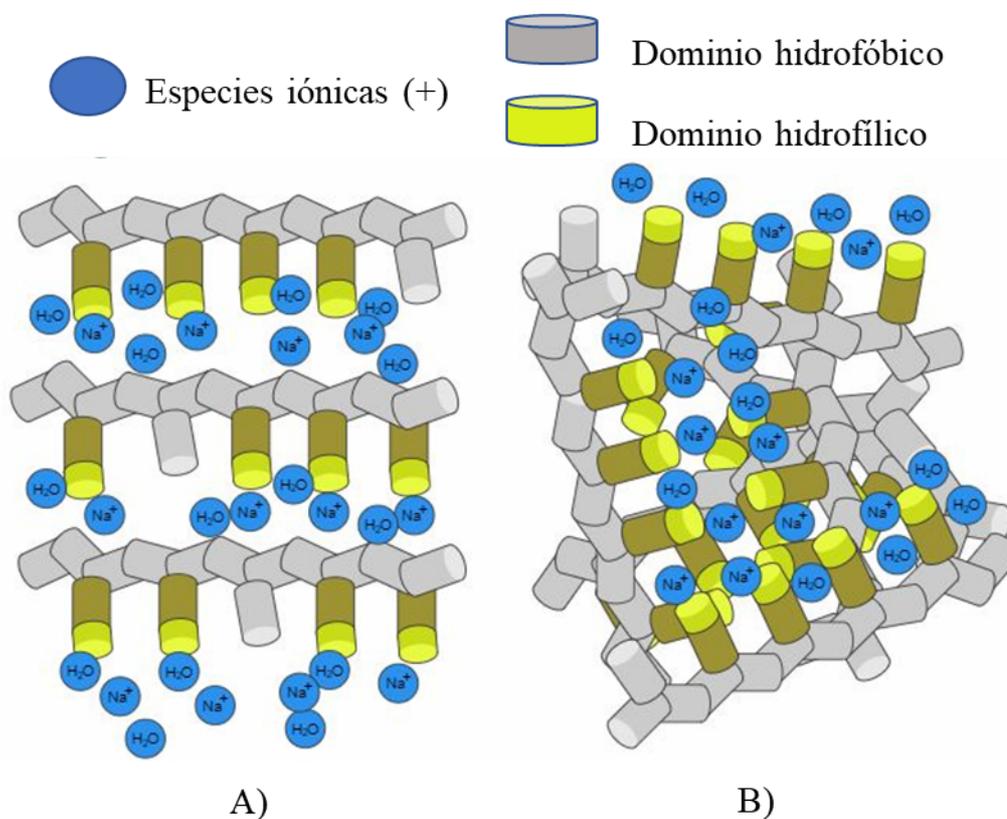


Figura 11. A) Diagrama idealizado del desplazamiento lineal de las especies iónicas debido a los dominios hidrofílicos; B) Diagrama semejante al enmarañamiento de las cadenas poliméricas.

Las cadenas de un polímero se extienden con libertad si existe una buena interacción con el disolvente, sin embargo, para el caso de los ionómeros o polímeros con cargas eléctricas desbalanceadas, seleccionar un disolvente que le permita la libertad a ambos dominios es más

complicado. Para elegir un disolvente adecuado se debe comprender el comportamiento de interacción entre los ionómeros y disolventes. Debido a que existen diferentes conformaciones que el ionómero puede adoptar en función de su afinidad con el disolvente. Estas diferentes conformaciones de dispersión (tamaño de los agregados, grado de hidrofiliicidad/ hidrofobicidad, etc), influyen directamente en la capacidad de intercambio iónico de las membranas y por lo tanto en su conducción iónica <sup>57-59</sup>. Por esta razón se realizaron pruebas con un número de disolventes o mezclas de ellos, con constantes dieléctricas diferentes para el caso de sSt-co-BuA.

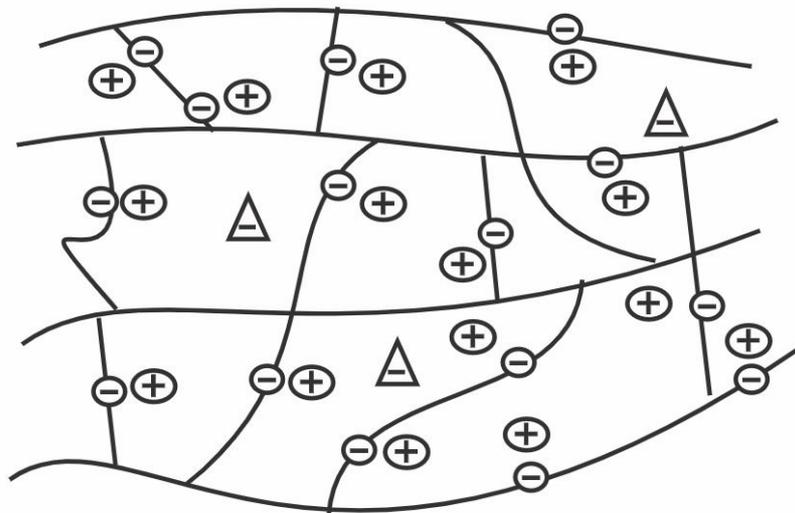
### 3. Fundamentos sobre difusión de especies iónicas en IEM

A continuación, se describen los fundamentos más importantes para determinar el comportamiento electroquímico de las membranas de intercambio iónico (IEM). La permselectividad o permeabilidad selectiva se define como la capacidad de una membrana de permitir el paso de ciertas especies iónicas. Esta es una de las propiedades más importantes de una IEM para el proceso cloro-álcali <sup>60</sup>.

Los procesos de membrana electro impulsados emplean IEMs bajo un campo eléctrico para realizar distintos procesos tales como : i) la separación de masas para concentración o dilución de iones en fase acuosa; ii) la síntesis química con una reacción electroquímica, como la electrolisis NaCl para obtener cloro gaseoso, la producción de hidróxido de sodio al momento de que  $\text{Na}^+$  atraviesen la membrana con dirección al cátodo, y finalmente la producción de hidrógeno a través de la electrólisis del agua; iii) la conversión y almacenamiento de energía que implica la transformación de productos químicos en energía eléctrica y viceversa. El proceso de obtención de cloro-álcali se encuentra en la clasificación ii) mientras que los procesos electrolíticos que utilizan celdas de combustible y obtención de batería ion-litio, se encuentran en la clasificación número iii. <sup>61</sup>

Todos los procesos de separación en una IEM se basan en el mismo principio fundamental: el acoplamiento del transporte de cargas eléctricas donde una corriente eléctrica con un transporte de masa (cationes o aniones), atraviesa una membrana permselectiva, debido a una aplicación externa o interna de un gradiente de potencial generado<sup>62</sup>. El trabajo eléctrico (el transporte de portadores de carga entre dos puntos) en las membranas, es determinado por el producto de la carga eléctrica transportada y la diferencia de potenciales eléctricos entre lo que ha pasado entre punto de potencia 1 al punto de potencia 2. Dado que la resistividad de la membrana se puede aproximar a la resistividad óhmica, el trabajo eléctrico disipado en la membrana es igual a la pérdida de potencial óhmico en la membrana multiplicada por la carga actual<sup>63</sup>.

En una membrana de intercambio catiónico (CEM), las cargas negativas fijas están en equilibrio eléctrico con las cargas positivas móviles (contraiones) en los intersticios del polímero Figura 12. En este caso los aniones móviles, que no están fijos en la cadena polimérica, se denominan co-iones. Los co-iones están más o menos excluidos de la matriz polimérica debido a que su carga eléctrica, es idéntica a la de los iones fijos en la cadena polimérica <sup>62</sup>. De esta manera, la selectividad de una IEM resulta de la exclusión de co-iones de la matriz polimérica. Las propiedades de IEM están determinadas por diferentes parámetros como el espesor o densidad de la red polimérica, el carácter hidrofóbico/ hidrofílico de la matriz del ionómero, la naturaleza y la proporción de grupos de intercambio iónico fijos en la cadena polimérica, y por último, el grado de reticulación de las cadenas poliméricas. En otras palabras las propiedades más deseadas de las IEM son: (i) alta estabilidad química y térmica, ii) alta estabilidad mecánica y dimensional, iii) alta permselectividad, iv) baja resistencia eléctrica, v) bajo costo <sup>64</sup>.



*Figura 12. Representación idealizada de una membrana polimérica de intercambio catiónico (CEM); la matriz polimérica se refiere a las líneas continuas; + son contraiones en la matriz polimérica; - iones fijos en la matriz polimérica; Δ son co-iones inmersos*

Por último, es importante mencionar que la carga fija en el material de la membrana proviene de dos orígenes; 1) componente introducido en la cadena polimérica e incorporado durante sus síntesis o funcionalización, 2) resultado de la adsorción específica de iones en la superficie de la fase sólida. <sup>65</sup>

### 3.1. Distribución de las cargas iónicas en las membranas de intercambio iónico.

Describir lo básico para un comportamiento de especies iónicas en una membrana involucra la descripción del efecto de la doble capa eléctrica, el cual, se considera una forma de la fase interfacial entre dos medios eléctricamente conductores que influye directamente en el fundamento de un proceso. En tal caso en un lado de la interfase existe un exceso de carga positiva, que es compensado por un exceso idéntico de carga negativa localizado en el lado opuesto de la interfase Figura 13<sup>61</sup>.

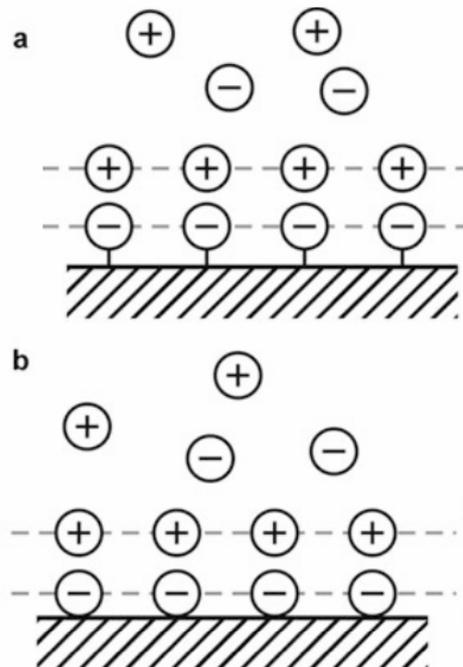


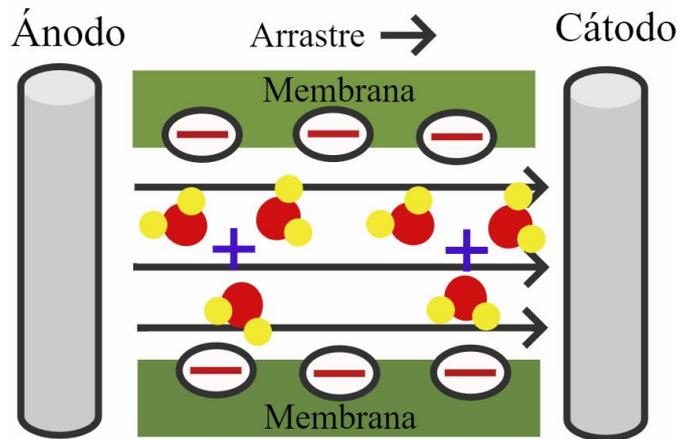
Figura 13. Esquema de la estructura de la doble capa eléctrica de una membrana a) funcionalizada y b) no funcionalizada <sup>61</sup>

Las membranas poliméricas no son materiales conductores eléctricos, por lo tanto, la doble capa solo se forma en un lado de la fase interfacial. En el caso de IEMs en medios electrolíticos, los grupos portadores de carga unidos covalentemente al esqueleto se orientan hacia el volumen vacío del interior de la membrana, formando así una película cargada eléctricamente que cubre la fase interfacial del lado de la solución. La carga de esta película es compensada por los iones móviles presentes en la solución y ubicados cerca de la película (Figura 13). <sup>61</sup>.

Las membranas de intercambio iónico con cargas fijas en su estructura al interactuar con una solución electrolítica generan un campo eléctrico dirigido a una solución adyacente lo que ocasiona la atracción de iones con carga opuesta, debido a las fuerzas columb. Esto conduce a la formación de una capa en la superficie de la membrana en la que la concentración de iones con carga opuesta (contraiones) sea mayor que la solución (electrolito). En la estructura de la

membrana las cargas fijas rodean a los contra-iones de la misma manera que en una solución electrolítica. El efecto de la doble capa interfacial se puede describir mediante varios modelos <sup>66</sup>.

El Modelo de Helmholtz postula que todos los contra-iones necesarios para neutralizar la carga superficial de una IEM están alineados en una sola capa en paralelo a cierta distancia de la membrana. Esta distancia está determinada por el radio del contra-ion hidratado como se muestra en la figura 14. <sup>66</sup>.



*Figura 14. Modelo de Helmholtz distribución alineada*

El modelo de Helmholtz contiene una serie de simplificaciones bastante evidentes. Por ejemplo, supone que los iones fijos forman una hoja homogénea y que los contra-iones forman una hoja paralela complementaria que no se ve afectada por el movimiento térmico de la solución. En el modelo de Gouy-Chapman, supone que los contra-iones en la solución ocuparán un volumen finito en una mezcla de cationes y aniones. El número total de contra-iones en este volumen es idéntico a las cargas fijas de la superficie de la membrana. Sin embargo, su distribución es tal que el área cercana a la superficie de la membrana contiene el mayor exceso de contra-iones, se muestra en la figura 15 <sup>67</sup>.

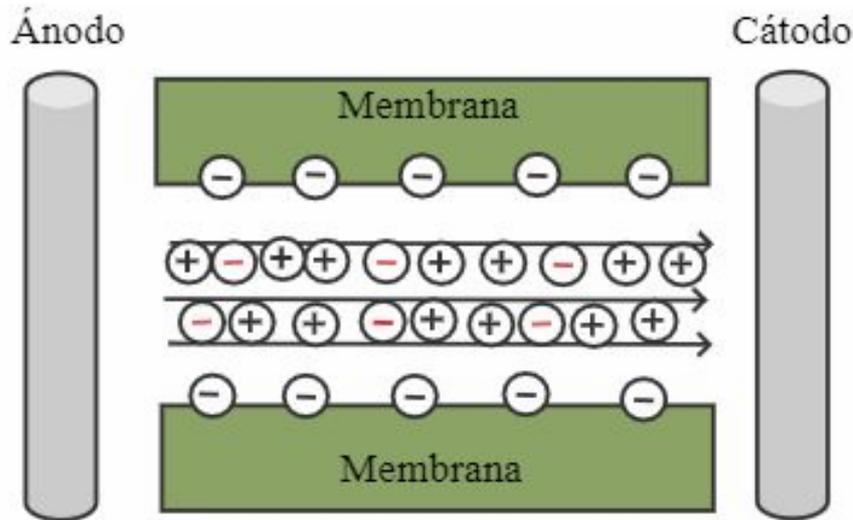


Figura 15. Modelo Gouy-Chapman volumen finito

La capa límite en la superficie de las membranas que llevan cargas fijas tiene un efecto significativo en el potencial de flujo y en el transporte de agua debido a la distribución de las moléculas (figura 16 <sup>67</sup>).

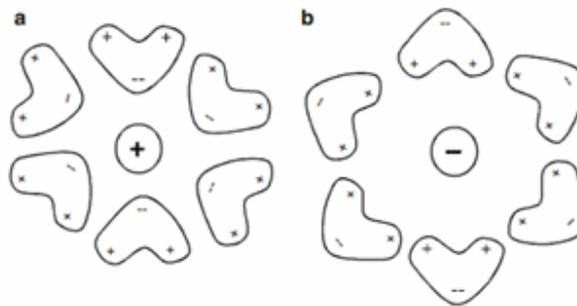


Figura 16. Esquema de la distribución de las moléculas de agua en un proceso electrolítico; a) Alrededor del catión; b) Alrededor del anión <sup>67</sup>

La manera en que se colocan las moléculas alrededor del catión asemeja colocación distribución del contra-ión, que en un futuro servirá como transporte (a), mientras que la distribución de las cargas positivas de las moléculas de agua alrededor del anión representa la estructura del grupo iónico injertado al estar hidratado (b) <sup>67</sup>.

### 3.2. Mecanismos de transporte de las membranas de intercambio iónico (IEM)

En 1804 Theodor von Grotthus propuso un mecanismo de transporte por salto de transferencia de protones en cadenas de agua. En este mecanismo un protón salta de una molécula a una molécula vecina más cercana mediante el intercambio de un enlace de hidrogeno con un enlace covalente. El movimiento neto de un protón a lo largo de una cadena de agua de fila única da como resultado la transferencia de una unidad de carga, por lo que deja la cadena de agua en estado polarizado. Para aceptar otro protón, la cadena de agua necesita reordenarse mediante el

transporte de un defecto de orientación Bjerrum D que involucra la rotación de las moléculas de agua en la cadena Figura 17 <sup>68,69</sup>. Es decir la reorientación de especies individuales da como resultado la formación de una trayectoria ininterrumpida para la migración de especies iónicas; los cationes saltan de una molécula de agua, anclada al sitio iónico ( $H_3O^+SO_3^-$ ), al siguiente sitio mediante la formación y ruptura continua de enlaces formados <sup>70-73</sup>.

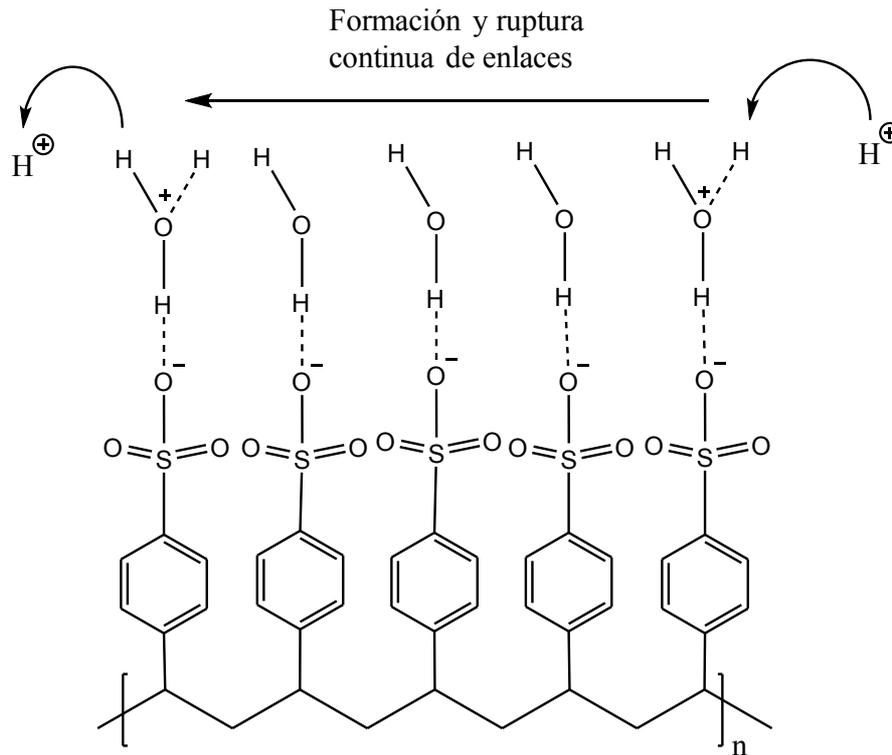


Figura 17. Mecanismo de Grotthus o salto de protón

Por lo cual el mecanismo de Grotthus se denomina de dos pasos, primero procede una transferencia de protones a una red desordenada de enlaces hidrogeno ( $H_2OH_3O^+$ ) seguido por la reorientación de la matriz molecular polarizada ( $SO_3^- H_3O^+$ ) <sup>74</sup>.

El segundo mecanismo conocido como vehicular, explica la migración de especies catiónicas por un efecto de traslación de grupos más grandes, en el cual, la especie iónica (por ejemplo  $H^+$ ) se difunde junto a un vehículo (p. ej.  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ ,  $H_9O_4^+$ ) donde la contradifusión de vehículos no protonados (p. ej.,  $H_2O$ ) y la disociación de los grupo sulfónico, permiten el transporte neto de especies catiónicas (Figura 18<sup>70-73</sup>).

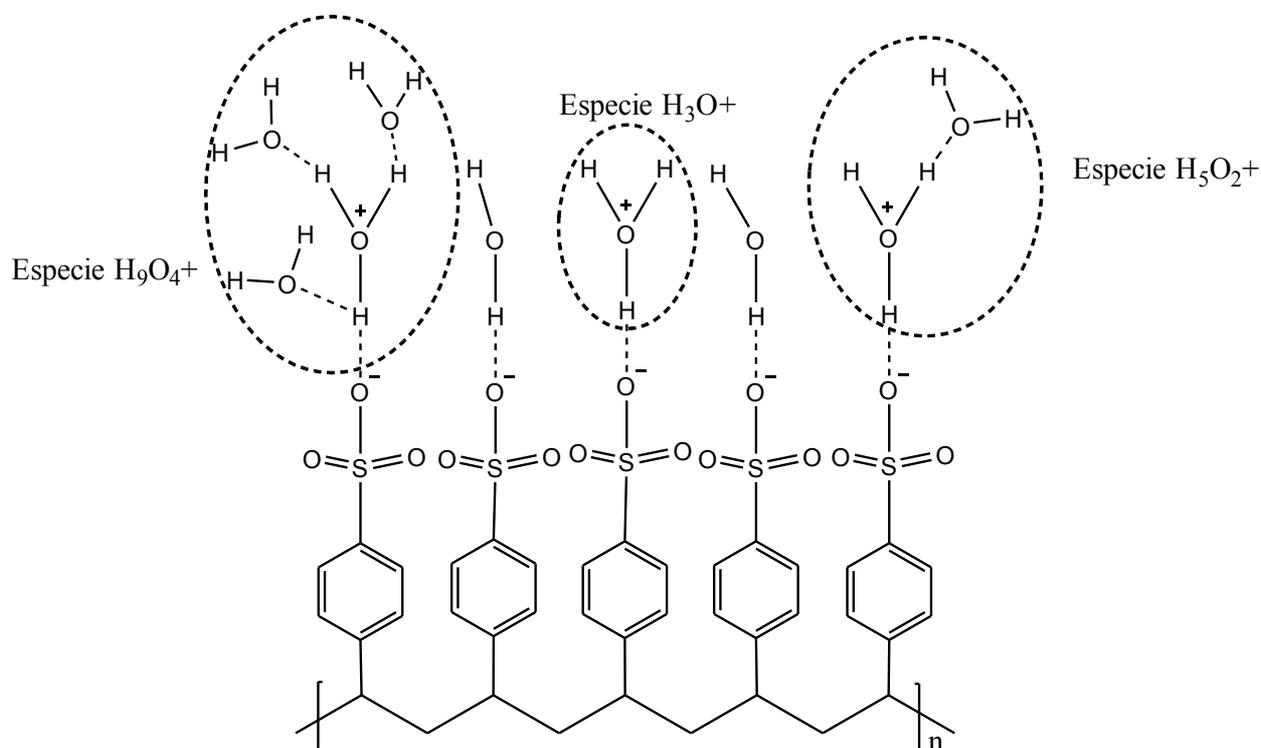


Figura 18. Mecanismo vehicular, transporte por difusión del disolvente ( $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ ,  $H_9O_4^+$ , etc)

El  $H_3O^+$  actúa como donante de protones debido a los tres enlaces de hidrógeno (bastante fuertes) con moléculas de agua vecinas, formando así la esfera de hidratación primaria ( $H_9O_4^+$ ), o bien puede existir, a mitad del proceso, la formación por medio de dos enlaces de hidrogeno con moléculas de agua formando ( $H_5O_2^+$ ). Los tres enlaces de  $H_3O^+$  se encuentran contraídos en comparación con las moléculas de agua, a excepción del enlace de hidrógeno unido al ion hidronio ( $H_3O^+$ ), lo que les confiere en complejos fluctuantes. Estas especies coexisten en el medio y cabe señalar que no sucede una separación de cargas, es decir, se mantiene la electroneutralidad incluso a escala local. Por lo tanto la difusión molecular surge de la simple difusión de complejos cargados (Por ejemplo  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ ,  $H_9O_4^+$ ) todas al mismo tiempo <sup>75</sup>. K.D. Kreuer determinó la hidratación primaria para una membrana de intercambio iónico, en especial las que poseían grupos funcionales de  $SO_3H$ , en el cual, el material polimérico actuaba como una esponja inerte a su estructura nanoporosa reteniendo cantidades de agua, sin embargo, esta agua poseía poca afinidad por los dominios hidrofóbicos e hidrofílicos a excepción de las primeras tres moléculas de agua ancladas al grupo ácido sulfónico( $H_9O_4$ ) <sup>76</sup>.

En resumen, las membranas dependientes del mecanismo vehicular mejoran la difusión de especies iónicas en base al nivel de hidratación de la membrana y a las condiciones termodinámicas (temperatura) de la celda electrolítica. En cambio, las membranas dependientes del mecanismo Grotthuss pueden ocasionar una difusión de especies iónicas incluso a niveles

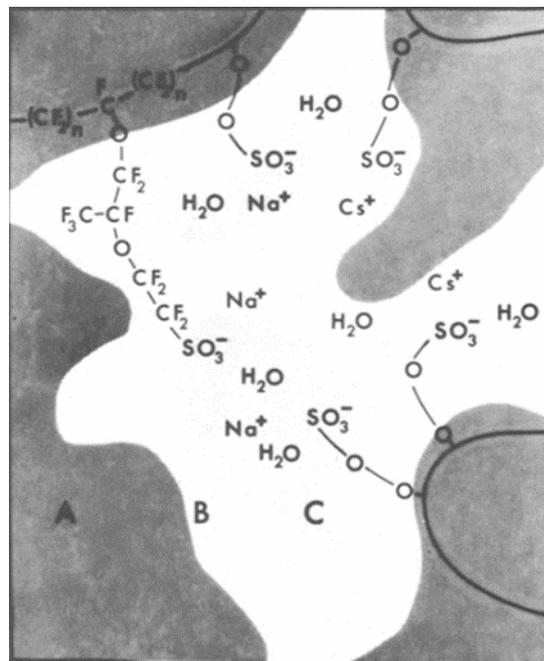
bajos de hidratación. Las membranas que presenten ambos mecanismos poseerán propiedades electroquímicas eficientes en diferentes condiciones. En conclusión, ambos mecanismos dependen de la hidratación del grupo iónico ( $\text{H}_3\text{O}^+ \text{SO}_3^-$ ), sin embargo, el mecanismo de Grotthus puede incluso trabajar con niveles de hidratación mínima. <sup>70-73</sup>.

### 3.3. Difusión de especies iónicas en electrolisis cloro-álcali

Los primeros estudios para comprender la permselectividad en la electrolisis cloro-álcali fue intentando ralentizar el transporte de especies  $\text{OH}^-$ , que pasaban a través de las membranas de intercambio catiónico hacia el ánodo, en otras palabras, existía una difusión de co-iones en el medio de reacción o celda electroquímica que ocasionaba un problema severo para la electrolisis cloro-álcali. Este comportamiento inusual se relaciona con el incremento de la concentración y la absorción del electrolito en el ionómero, generando aniones móviles para competir con los contra-iones ( $\text{Na}^+$ ) de la membrana <sup>60</sup>. El ion hidroxilo es capaz de difundirse y migrar mediante un mecanismo de tunelización de protones en medios acuosos y dentro de la fase polielectrolítica. Este mecanismo de efecto túnel para el transporte de  $\text{OH}^-$  depende esencialmente de la hidratación de la membrana, la actividad del agua y del estado de estas moléculas. La solución para este problema fue la fabricación de una CEM tipo ácido perfluorosulfónico que poseía una capa superficial de ácido perfluorocarboxilico, la cual, tenía una menor capacidad de retención de agua, ocasionando la ralentización del transporte de especies hidroxilo hacia el ánodo. De esta manera las especies  $\text{Na}^+$  tiene un mayor transporte a través de las CEM debido a que la deshidratación de la membrana favoreció el salto de especies iónicas (Grotthus) impidiendo el paso de co-iones a través del efecto túnel ocasionado por la hidratación de la membrana <sup>60,77</sup>. En el caso de la electrolisis cloro-álcali cabe mencionar que el agua es un excelente conductor de especies químicas, sin embargo, las membranas dependientes del mecanismo arrastre poseen una mejor eficiencia en la conducción de exceso de protones. La movilidad de protones en el agua es aproximadamente cinco veces mayor que la movilidad de un catión alcalino, en este caso  $\text{Na}^+$ , las razones obvias a las cuales se atribuye este razonamiento es el peso molecular y el tamaño de  $\text{Na}^+$ , por lo cual, en una membrana dependiente del mecanismo de arrastre o vehicular, en condiciones de un proceso cloro álcali, pueda existir una mayor posibilidad de una retrodifusión de especies aniónicas (En este caso  $-\text{OH}$ ) debido a la competencia del co-ion ( $-\text{OH}$ ) respecto al contra-ion ( $\text{Na}^+$ ) debido a los aspectos que esta especie implican <sup>78</sup>.

### 3.4. Nafion™

Como mencionamos en la introducción, las membranas en base a ácidos perfluorosulfónicos denominadas comercialmente Nafion™, y además de los materiales de terminación de carboxilato similares al Nafion™, son las más utilizadas como separadores en tecnologías de celdas electrolíticas industriales, en particular por su excelente estabilidad química y su excelente capacidad de transporte iónico como en el proceso cloro-álcali, donde los gases de cloro e hidrogeno, y las soluciones concentradas de salmuera y sosa cáustica entran en contacto con el polímero a elevadas temperaturas<sup>7980</sup>. Nafion™ se caracteriza por presentar tres regiones: la región A consiste en la fase de fluorocarbono, la región C son los grupos iónicos y por último la región B es una región interfacial entre A y C (Figura 19). La región A contendría material principal de fluorocarbono, es decir constituye la columna vertebral del polímero, parte de la cual está en forma microcristalina, según lo detectado por Rodmac y col.<sup>80,81</sup>. La región C incorporaría sitios de intercambio del sulfonato, la mayoría del agua absorbida y también los contraiones.



*Figura 19. Regiones estructurales de NAFION™: A; cadenas de fluorocarbono B; región interfacial; C, grupos iónicos<sup>80</sup>.*

La región B se puede entender como el volumen vacío fraccional relativamente grande, el cual, contiene material de la cadena lateral (cadena colgante), una cantidad menor de agua absorbida, algunos sulfonatos que no se han incorporado al polímero y una fracción de los contraiones. Las proporciones relativas de los contraiones en las regiones B y C dependerían del tamaño, la densidad de carga y la energía de hidratación de la especie catiónica. Por ejemplo, los iones de baja densidad de carga o de gran tamaño, como  $Ru^{+2}$  y  $Cs^+$ , preferían la región B, mientras que

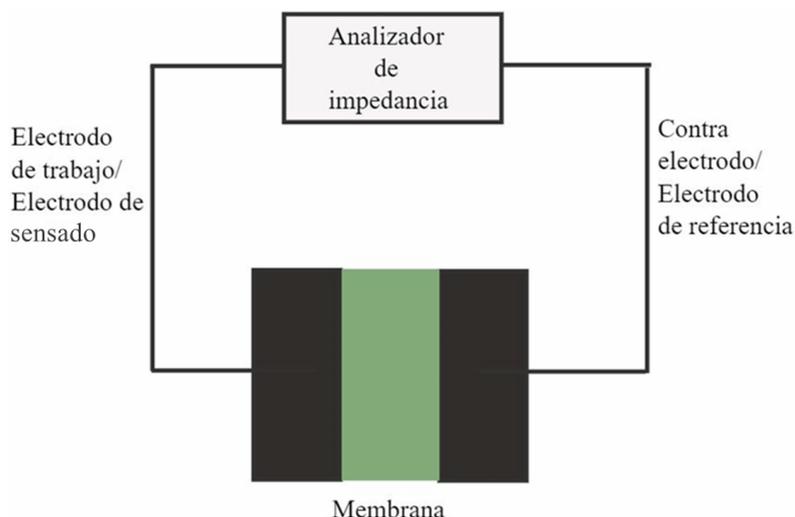
los iones de mayor densidad de carga y energía de hidratación se localizarían en los grupos iónicos más acuosos, región C. Tanto los cationes y el agua tendrán coeficientes de difusión microscópicos relativamente grandes tanto en la región interfacial y los grupos iónicos<sup>80</sup>.

Esta estructura fue reportada hace algunos años para el ionómero de Nafion. En el caso de sSt-co-BuA se esperaría una estructura similar de las regiones iónicas, hidrofóbicas, y la región interfacial. Por lo tanto, el análisis y evaluación de los ionómeros como de las membranas fabricadas a partir de ellos resulta extremadamente complejo, tal como se ha discutido en temas anteriores. Además, las propiedades electroquímicas de las membranas fabricadas con un número de disolventes o mezclas de estos son de interés, con el fin de comprender su comportamiento para la aplicación propuesta en este proyecto. Es crucial destacar que, hasta la fecha, los mecanismos informados se centran en la difusión de especies protónicas a través de las membranas.

### 3.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

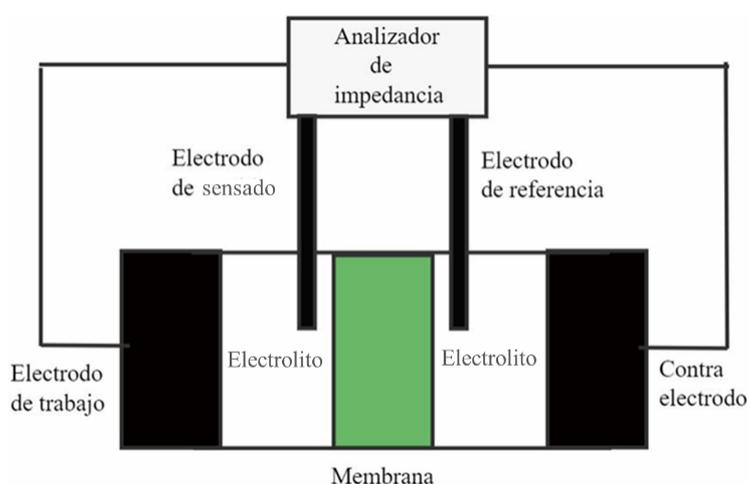
La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), es una técnica muy utilizada para caracterizar el comportamiento eléctrico de los sistemas en procesos eléctricos acoplados que ocurren a diferentes velocidades <sup>82</sup>. La técnica EIS puede medir cuantitativamente la resistencia eléctrica en las regiones interfaciales y en la matriz del material, de electrolitos sólidos y líquidos, incluidas las membranas. Se puede clasificar como una técnica de caracterización no destructiva “in situ” de membranas, así como para investigar fenómenos de polarización de concentración y ensuciamiento<sup>83</sup>. En EIS se aplica un estímulo eléctrico sinusoidal (voltaje o corriente), en un rango de frecuencia, a un par de electrodos. La respuesta del sistema se observa mediante los electrodos.

La configuración del sistema puede estar dado por dos electrodos adicionales que recopilen la respuesta obteniendo una configuración de cuatro sondas (cuatro electrodos). Otra de las configuraciones posibles es usar tres electrodos, se utiliza para caracterizar fenómenos que ocurren en un electrodo en especial Figura 20. En la configuración de dos sondas se coloca la membrana entre dos electrodos, conductores sólido, generando presión y se denomina tipo sándwich, es muy utilizada para membranas de intercambio iónico para celdas de combustible Figura 20 <sup>84</sup>.



*Figura 20. Celda electroquímica tipo sándwich*

Por el contrario, si la membrana está en contacto con un electrolito líquido, la configuración de cuatro sondas es la más conveniente y la más utilizada. Esta segunda configuración tiene la ventaja de eliminar la contribución del estímulo de inyección del electrodo/resistencia de transferencia de carga del electrolito, de los espectros de impedancia, enfocando el sondeo en la membrana y sus interfaces. El estímulo eléctrico sinusoidal se inyecta a través de dos electrodos planos (electrodo de trabajo y contraelectrodo), y la respuesta del sistema a la perturbación de la onda sinusoidal se mide mediante dos electrodos de referencia (indicados como sentido y referencia) utilizando un analizador de impedancia (generalmente un potenciostato/galvanostato combinado con un analizador de respuesta de frecuencia) que mide el voltaje, la corriente y el cambio de fase <sup>85</sup>.



*Figura 21. Celda electroquímica; configuración ideal para electrolitos líquidos.*

En analogía con la ley de Ohm, la impedancia se define como:

Donde  $Z$  es la impedancia,  $V$  es la caída de voltaje o tensión,  $I$  es la corriente, y depende de la velocidad circular o frecuencia circular  $\omega$  (rad/seg)<sup>85</sup>.

La parte real de la impedancia es la resistencia ( $Z'$ ); la parte imaginaria se llama reactancia ( $Z''$ ). Al contrario de la medición en corriente continua (DC), utilizando una corriente alterna (AC) en un rango de frecuencia, es posible distinguir fenómenos que ocurren a diferentes velocidades, como polarización de concentración bipolar de una membrana de intercambio iónico (IEM) en contacto con una solución electrolítica la cual induce la formación de una doble capa eléctrica (EDL) y una capa límite difusión (DBL). La forma típica de los espectros de impedancia ( $Z''$  frente a  $Z'$ ) en el caso de un IEM presionado en dos electrodos sólidos exhiben un arco distinto. En el caso de un IEM que separa dos soluciones electrolíticas líquidas, aparecen semicírculos adicionales en los espectros figura 22<sup>85</sup>.

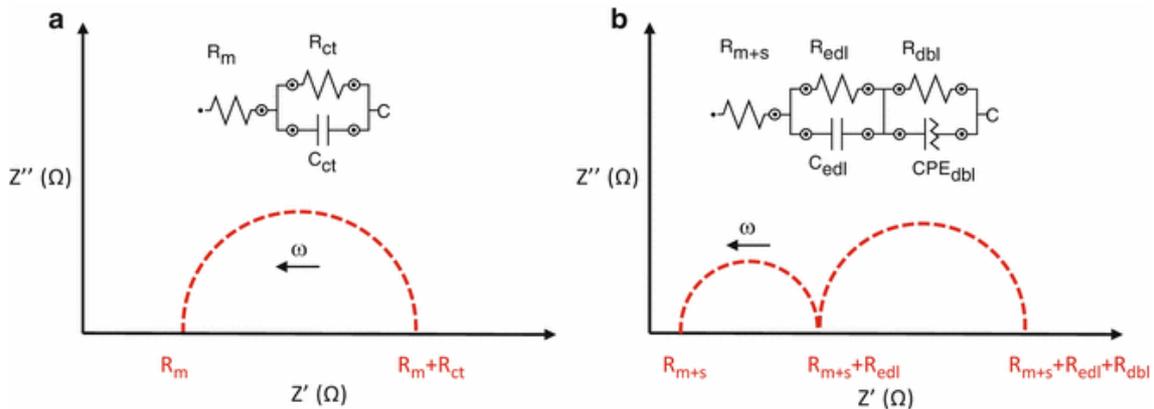


Figura 22. Espectro de impedancia  $Z''$  vs  $Z'$  para un IEM; a) Espectro de una celda electroquímica tipo sandwich; b) Celda electroquímica separada por dos soluciones de electrolito<sup>85</sup>.

En la figura 22 a) el primer valor de  $Z'$  representa la resistencia total de la membrana ( $R_m$ ) y el segundo valor ( $R_m+R_{ct}$ ) sería la suma de esa resistencia más el valor de la resistencia del capacitor que representa la separación de cargas producida por la separación de cargas de la estructura del polímero que contiene los grupos iónicos

La resistencia eléctrica de una membrana en una solución salina ha sido informada en trabajos convencionales donde se obtuvo que la resistencia específica era constante para las membranas de intercambio iónico en un sistema de salmuera y presentando pequeñas variaciones

(disminución) a altas concentraciones de una solución de cloruro de sodio altamente concentrada<sup>86</sup>

## *METODOLOGÍA EXPERIMENTAL*

### 4.1. Reactivos y disolventes

Los monómeros de estireno (St), acrilato de butilo (BuA) y peróxido de benzoilo (BPO), fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, así como el ácido sulfúrico (96-99 %), cloruro de sodio (NaCl) e hidróxido de sodio (NaOH) (97%). Diclorometano (DCM), ácido clorhídrico (HCl 37%), tetrahidrofurano (THF), cloroformo, metil etil cetona (MEK), acetona y tolueno fueron comprados de la empresa J.T. Baker.

#### 4.2. Purificación de reactivos

La purificación de los monómeros se llevó a cabo utilizando resinas (Sigma-Aldrich) removedoras de los inhibidores presentes en los monómeros: removedor del inhibidor Quinona para acrilato de butilo y de Butil catecol para el estireno. Para 175 ml de acrilato de butilo se agregaron 2.5 g de removedor de quinonas y 3.5 g de removedor de butil catecol para 1000 ml de estireno. Las resinas permanecieron en contacto con los monómeros durante 1h bajo agitación constante. Para el acrilato de butilo, la resina se separó por filtración y llevado a refrigeración a condiciones de vacío, mientras que el monómero de estireno se coloca en refrigeración en el mismo recipiente donde fue añadido el inhibidor.

#### 4.3. Síntesis de copolímero estireno-co-acrilato de butilo

La copolimerización se realizó mediante la técnica de polimerización en masa, utilizando la metodología de polimerización de cadena vía radicales libres, de los monómeros de estireno (St) y acrilato de butilo (BuA); un esquema se muestra en la Figura 23.

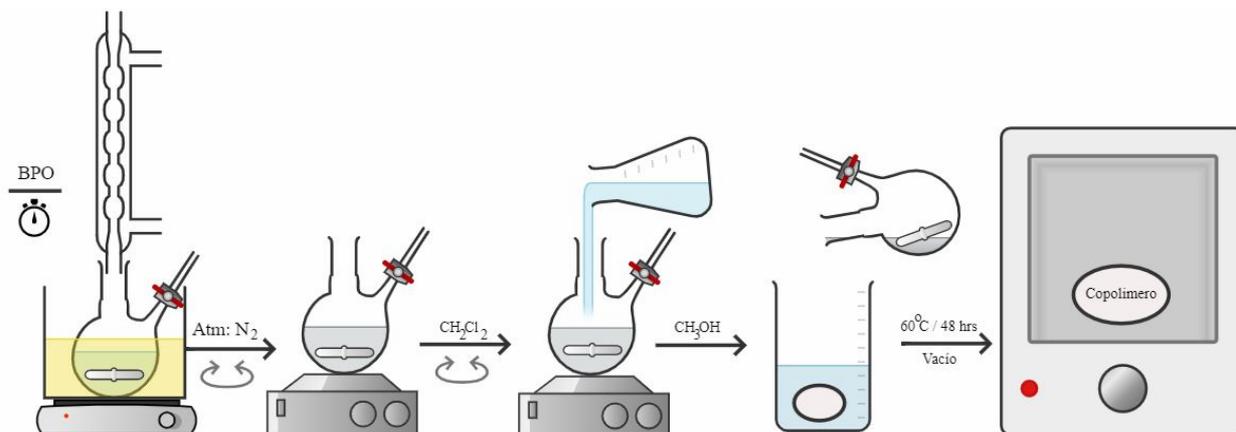


Figura 23. Esquema de síntesis St-BuA (80:20)

Los copolímeros obtenidos fueron preparados utilizando una relación de alimentación molar de St:BuA de 80:20. La reacción se llevó a cabo en un matraz bola de dos bocas, acoplado a un condensador de reflujo tipo allihn, baño de aceite, agitación magnética (Magneto forma de balón recubierto de Teflon) y atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) (Figura 24).



*Figura 24. Montaje del sistema de reacción de copolimerización*

Se utilizó una cantidad de 120 gramos (equivalente a 1.15 moles) de estireno y 30 gramos (equivalente a 0.23 moles de acrilato de butilo). La relación de iniciador utilizada fue de 0.07%mol, es decir, 0.0966 moles de peróxido de benzoilo (BPO) con respecto a la suma de moles de los comonómeros (1.38 moles). Los reactivos se introdujeron en el matraz en el siguiente orden: primero acrilato de butilo, seguido del iniciador y por último el estireno. Se utiliza esta secuencia debido a la alta reactividad del estireno. Los componentes fueron sometidos a agitación constante, temperatura constante (100 °C), 3 horas y 30 minutos de tiempo de reacción y atmosfera inerte. Durante la reacción, se observó que la agitación magnética fue disminuyendo a medida que transcurría el tiempo. Este fenómeno se atribuyó al aumento de la viscosidad del copolímero resultante. La figura 25 presenta el esquema de reacción para la copolimerización de St-co-BuA con posibles terminaciones, en especial aquellas que provienen del iniciador.

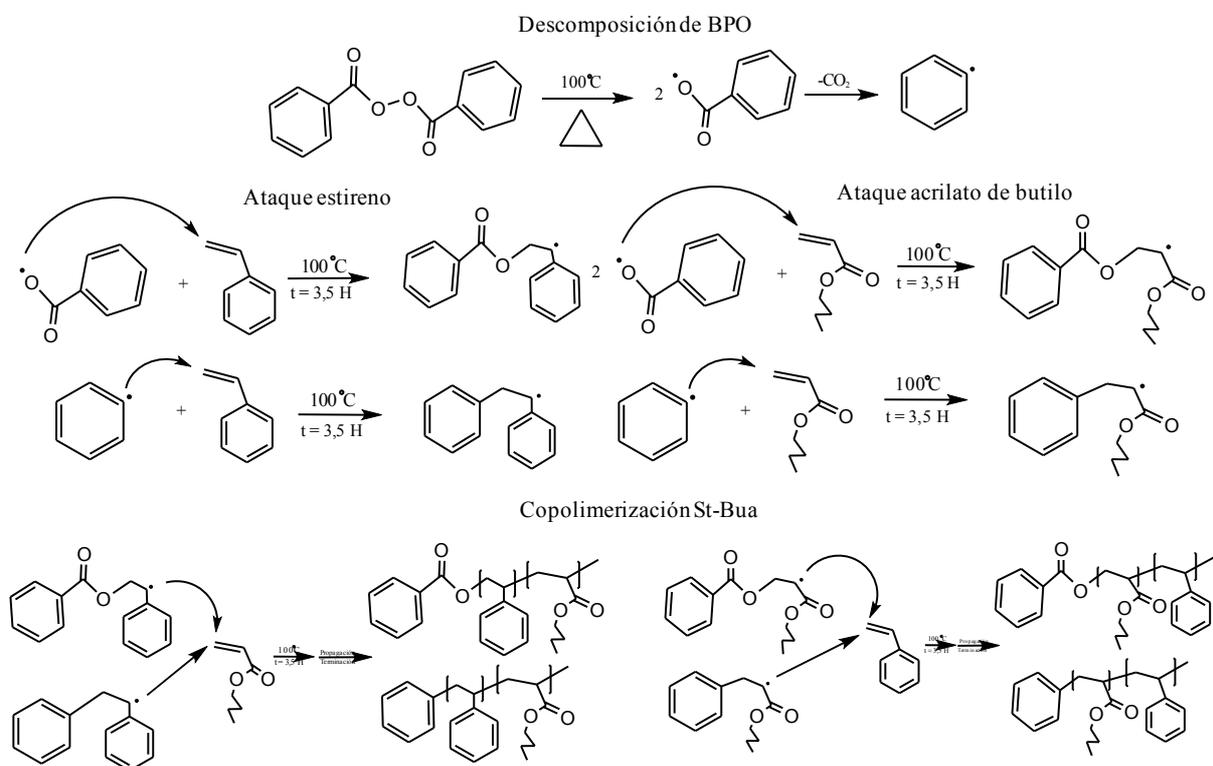
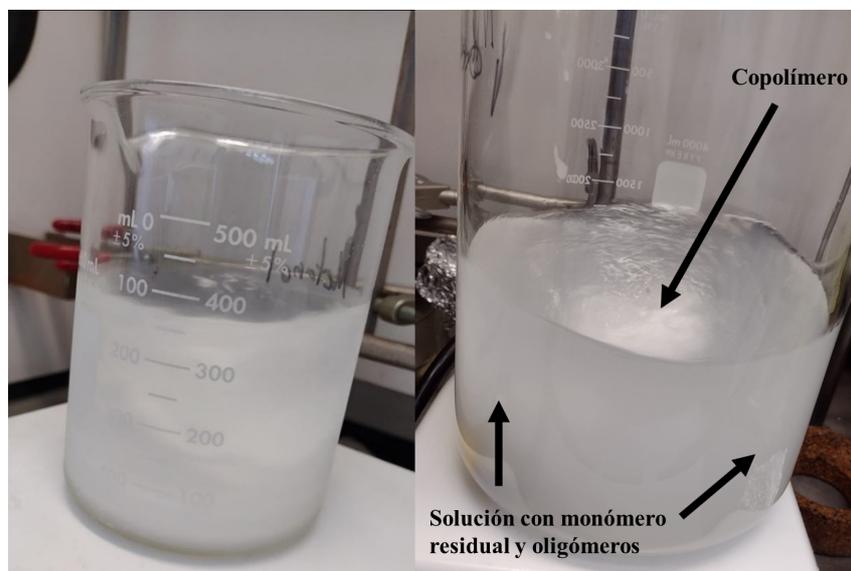


Figura 25. Mecanismo idealizado de copolimerización St-co-BuA con grupo terminal benzoiloxi y fenilo.

Transcurrido el tiempo de reacción se procedió a disminuir la temperatura del sistema a 25 °C y se disolvió el copolímero St-co-BuA en diclorometano, a una relación volumen 1:2, utilizando la cantidad esperada del copolímero (132 ml St + 33.7 ml BuA = 165.7 ml St-BuA). El disolvente se agregó gradualmente hasta que la agitación magnética pudiera funcionar adecuadamente de nuevo. La agitación se mantuvo por 18 horas, sellando para evitar la volatilización del disolvente y facilitar la manipulación del copolímero. Posteriormente, se precipitó el copolímero vertiendo la solución en un vaso de precipitado con metanol, utilizando una relación volumen 1:2. Se realizaron 3 lavados con metanol para remover los monómeros residuales de ambos componentes y posibles oligómeros formados durante la síntesis, filtrando el copolímero y disminuyendo la relación volumen a 1:1 en cada lavado. En total se utilizaron aproximadamente 2 litros de metanol para los ciclos de lavado. La tonalidad inicial del metanol fue transparente, al momento de agregar el copolímero y realizar cada uno de los lavados, especialmente los primeros lavados, la solución tenía un aspecto lechoso. La tonalidad retorna a cristalina conforme se realiza cada lavado y se extraen todas las especies residuales (Figura 26).



*Figura 26. Tonalidad de solución durante lavados*

Es importante resaltar que, durante cada lavado, con la ayuda de una espátula, se agitó vigorosamente el copolímero para lograr remover todas las sustancias residuales. Finalmente, el copolímero fue filtrado y secado a 60 °C en condiciones de vacío por 72 horas (Figura 27).



*Figura 27. Copolímero St-co-BuA (relación esperada 80:20)*

#### 4.4. Sulfonación de los copolímeros de St-co-BuA

Se utilizó una sulfonación directa para la funcionalización del copolímero St-co-BuA en diclorometano. El agente sulfonante elegido fue el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) fumante, empleando una relación del 100 % mol, en función de la presencia real de anillos aromáticos del estireno (composición obtenida por RMN  $^1\text{H}$ ), y un tiempo de reacción de 5 horas. Los parámetros de reacción fueron elegidos considerando resultados previos del grupo de trabajo. La reacción se llevó a cabo en un reactor enchaquetado, acoplado a un condensador de reflujo, un baño de

recirculación de aceite a 40 °C, agitación mecánica (250 rpm) y un medio de reacción de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (figura 28).<sup>38</sup>

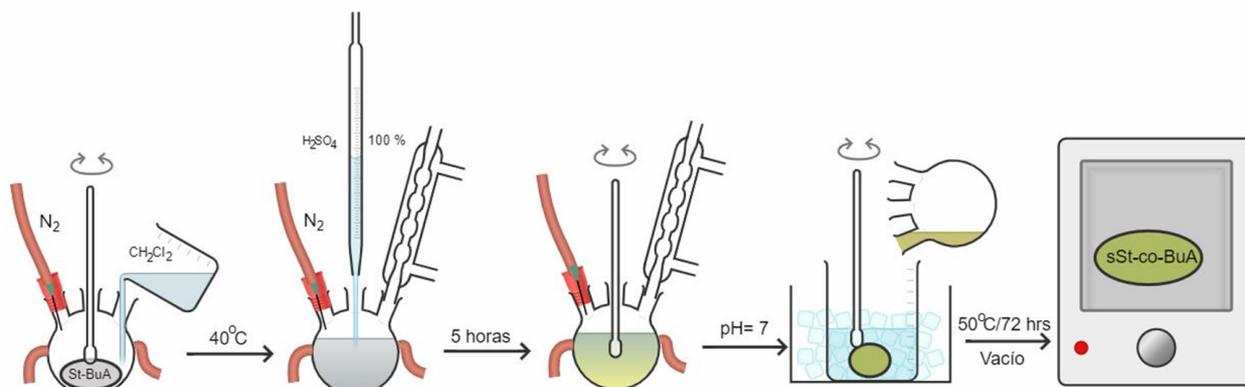


Figura 28. Esquema general reacción de sulfonación de St-co-BuA

La composición real de los anillos aromáticos en nuestra cadena polimérica fue de 83 %, obtenido mediante RMN <sup>1</sup>H y que se describirá a detalle más adelante. Para el cálculo estequiométrico del agente sulfonante, se utiliza la masa de 16.23 g de St-co-BuA, de la cual obtenemos el 83 % en peso correspondiente al St, que es igual a 13.47 g St-co-BuA, para los moles únicamente en relación al componente de estireno, que posee los anillos aromáticos.

La relación mol St y mol agente sulfonante es de 100%, es decir, los moles del agente sulfonante serán los mismos que el componente del anillo aromático (0.1295 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Con los moles de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> podemos obtener la masa de nuestro ácido

Si dividimos la masa entre la densidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 100% obtenemos el volumen:

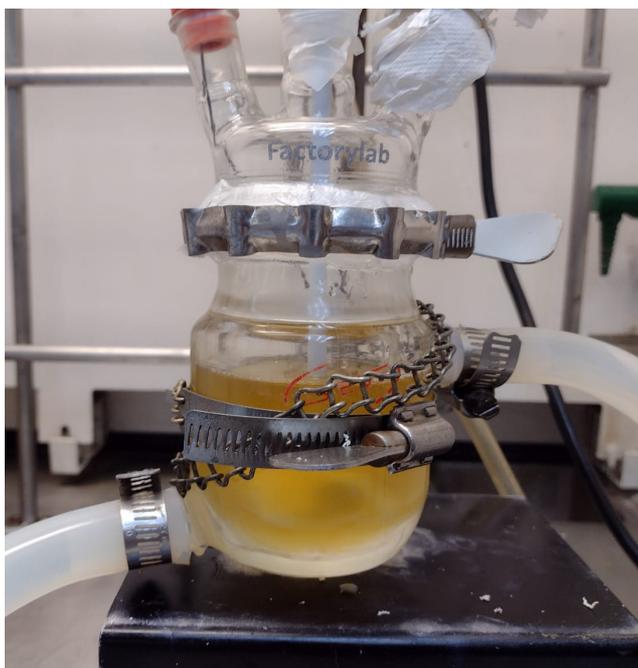
Los datos obtenidos hasta el momento son para un grado de sulfonación teórico del 100 %, sin embargo, el grado de pureza de nuestro H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en laboratorio es de 98%, necesitamos el 100 % por lo cual utilizamos la formula general de disolución

Donde C<sub>1</sub> es la concentración teórica de 100 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, V<sub>1</sub> es volumen teórico calculado para esa concentración, es decir 6.93 ml, C<sub>2</sub> es la concentración real que tenemos en el laboratorio, 98%,

y finalmente  $V_2$  es el volumen que deseamos en función de la concentración teórica y la real, es decir, la cantidad necesaria para que nuestro  $H_2SO_4$  de 98% sea igual 100%.

Despejando  $V_2$

Durante el proceso experimental, se disolvieron 16.23 gramos de St-co-BuA en una relación 1:16 (gr/ml) de  $CH_2Cl_2$  a temperatura ambiente, atmosfera de nitrógeno y acoplado a un condensador de reflujo (figura 29). Después de la completa disolución del copolímero, se agregó lentamente el agente sulfonante, 7.08 ml de  $H_2SO_4$ . Se incrementó la temperatura del reactor a 40 °C, utilizando un baño de recirculación de aceite para mantener una temperatura constante. El tiempo de reacción fue de 5 horas. Para detener la reacción, se vertió la solución sulfonada en un vaso de precipitado con agua destilada y hielo. El material se lavó varias veces con agua destilada hasta pH neutro, para eliminar las especies ácidas restantes, agitando vigorosamente, para asegurar la completa eliminación del ácido residual. Por último, el material se mantuvo en estufa de vacío a 50 °C por 72 horas, hasta eliminar toda la humedad presente.



*Figura 29. Reactor encaquetado acoplado a un sistema de recirculación de aceite, condensador de reflujo, agitación mecánica y atm  $N_2$*

#### 4.5. Prueba de solubilidad y Preparación de las membranas

##### 4.5.1. St-co-BuA y sSt-co-BuA

La relación elegida para lograr la prueba de disolución del copolímero fue la siguiente: 20 mg de ionómero por 1 ml de disolvente, bajo diferentes condiciones (temperatura, agitación), que se muestran en la tabla 10. Las membranas fueron preparadas utilizando un aplicador automático de películas, marca Elcometer modelo 4340 preparando una solución, utilizando 100 mg de copolímero por 1 ml de disolvente, en un vaso de precipitado y agitación magnética. Los disolventes utilizados aparecen subrayados en la tabla 7 y la temperatura utilizada en la mayoría de estas soluciones fue a 25 °C. Después de total solubilidad, la solución se vertió sobre una placa de vidrio recubierta con una capa antiadherente, que se integró en el equipo, en el cual una cuchilla realiza la distribución de la solución a lo largo de la placa a una velocidad fija (10 mm s<sup>-1</sup>) (Figura 30). Para el ionómero se utiliza la misma relación y metodología, sin embargo, se utilizaron varios disolventes o mezcla de ellos con constante dieléctricas diferentes.

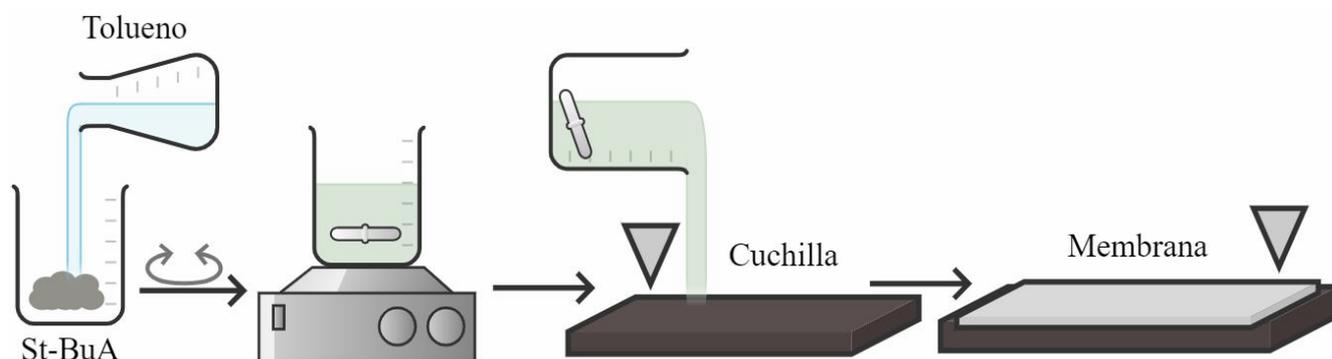


Figura 30. Esquema de preparación de membranas

Una vez distribuida la solución con la cuchilla, se cubre la membrana con un vidrio de reloj para retardar la evaporación del disolvente, además de protegerla brevemente de cualquier alteración externa (Corrientes de aire, polvo, etc). Una vez que el disolvente se ha evaporado por completo, se procede con cuidado a separar la membrana de la placa antiadherente utilizando unas pinzas. Posteriormente, se cortan las membranas en dimensiones similares y se colocan en una estufa a 60 °C durante 24 horas. Al finalizar este periodo, se determinan sus dimensiones.

## 5. Caracterización fisicoquímica

### 5.1. Espectroscopía infrarroja con transformada de fourier (FTIR)

El análisis de FTIR del copolímero St-co-BuA y sSt-co-BuA se realizó en un espectrofotómetro Vertex 70v-Bruker, utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con cristal de diamante, bajo las siguientes condiciones: 64 scans con resolución de 4 cm<sup>-1</sup> en la región del espectro de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

### 5.2. Resonancia magnética nuclear de protón-RMN<sup>1</sup>H

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  del copolímero St-co-BuA y sSt-co-BuA se obtuvieron en un equipo Bruker, operando a frecuencia de 400 MHz. Las condiciones del análisis fueron: temperatura de prueba a 25 °C, pico central de  $\text{CDCl}_3$  asignado a  $\approx 7.26$  ppm ( $^1\text{H}$ ) con respecto a TMS.

### 5.3. Resonancia magnética nuclear de carbono-RMN $^{13}\text{C}$

Los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  del copolímero sulfonado sSt-co-BuA se obtuvieron en un equipo Bruker, operando a frecuencia de 400 MHz. Las condiciones del análisis fueron: temperatura de prueba a 25 °C, pico central de DMSO-d como referencia a TMS y una masa aproximada de 60 mg de muestra.

### 5.4. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

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

### 5.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos del copolímero St-co-BuA y sSt-co-BuA se obtuvieron en un equipo TA Instruments modelo Q500 en intervalo térmico de 25 a 700 °C y una rampa de calentamiento de  $10\text{ °C min}^{-1}$  en atmosfera de nitrógeno. El ionómero sufrió un tratamiento de secado intensivo previo al análisis; también se realizó un primer calentamiento a 120°C para eliminar toda posible humedad remanente en el material.

### 5.6. Calorimetría diferencia de barrido (DSC)

Los análisis de DSC del copolímero St-co-BuA y sSt-co-BuA se realizaron en un calorímetro TA Instruments modelo Q200 con un intervalo térmico de 0 a 250 °C y una rampa de calentamiento de  $10\text{ °C min}^{-1}$  en atmosfera de  $\text{N}_2$ . El intervalo de análisis se seleccionó considerando las temperaturas de transición vítrea de ambos homopolímeros.

### 5.7. Análisis termomecánico (TMA)

El módulo complejo ( $E^*$ ) en flexión de las membranas del copolímero St-co-BuA y sSt-co-BuA fueron obtenidas en un equipo de TA Instruments modelo Q400, con un accesorio de flexión de tres puntos, a temperatura constante de 35 °C, variando la fuerza de deformación. Se programó un intervalo de fuerza de 0.001 hasta 0.010 N, con un minuto de equilibrio y una rampa de fuerza de  $0.001\text{ N min}^{-1}$ . El módulo complejo ( $E^*$ ) se calculó mediante la tangente de la línea recta de la curva de carga-deflexión y utilizando la siguiente ecuación:

Donde  $E^*$  es el módulo complejo en flexión (MPa),  $L$  es la distancia entre los dos puntos en la base del accesorio (mm),  $b$  es el ancho de la muestra (mm),  $d$  es el espesor de la membrana (mm) y  $m$  es la pendiente de la curva de deflexión ( $N \cdot mm^{-1}$ ).

#### 5.8. Análisis dinámico mecánico (DMA)

El análisis dinámico mecánico de las membranas preparadas a partir del copolímero St-co-BuA e ionómero sSt-co-BuA se determinó en un analizador dinámico mecánico modelo Q800 de TA Instruments, utilizando el modo de tensión, una rampa de calentamiento de  $2^\circ C \text{ min}^{-1}$  y 1 Hz de frecuencia.

#### 5.9. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las membranas de St-co-BuA y sSt-co-BuA fue estudiada por microscopía electrónica de barrido SEM Jeol modelo JSM-740IF, SM-510 Topcon, Fei Phenom. Las muestras fueron recubiertas con una aleación de Au-Pd en una cámara de sputtering (Denton Vacuum Desk II) durante 30 s. Estas fueron observadas a magnificaciones de 500X, 1000X y 1500X.

### 6. Caracterización de propiedades electroquímicas de membranas de intercambio iónico

#### 6.1. Retención de agua (WU)

La retención de agua de las membranas del sSt-co-BuA se determinó mediante un método gravimétrico, utilizando el peso de cada membrana hidratada y seca. Se utilizaron membranas con dimensiones de 1.5 x 1.5 cm (área= 2.25 cm<sup>2</sup>). Las membranas se mantuvieron en estufa de vacío a 40 °C por 24 Horas, después se llevaron hasta peso contante y en seguida se sumergieron en agua desionizada por 48 horas. La WU fue determinada mediante la siguiente ecuación:

Donde  $M_h$  y  $M_s$  son el peso de las membranas húmeda y seca, respectivamente.

#### 6.2. Determinación de la capacidad de intercambio iónico (IEC)

La capacidad de intercambio iónico (IEC) se considera un número de contraiones intercambiables enlazados a los grupos funcionales de la cadena polimérica, que proporcionan una aproximación indirecta de la conducción iónica<sup>87</sup>. IEC nos da información sobre los grupos funcionales ionizables ( $SO_3^-$ ) presentes en la matriz polimérica, los cuales son responsables de la naturaleza de intercambio de la membrana y por lo tanto de la conducción de especies iónicas a

través de ella <sup>88</sup>. Es por esto por lo que el IEC, además de proporcionar información del intercambio iónico, nos da un método para determinar el grado de sulfonación.

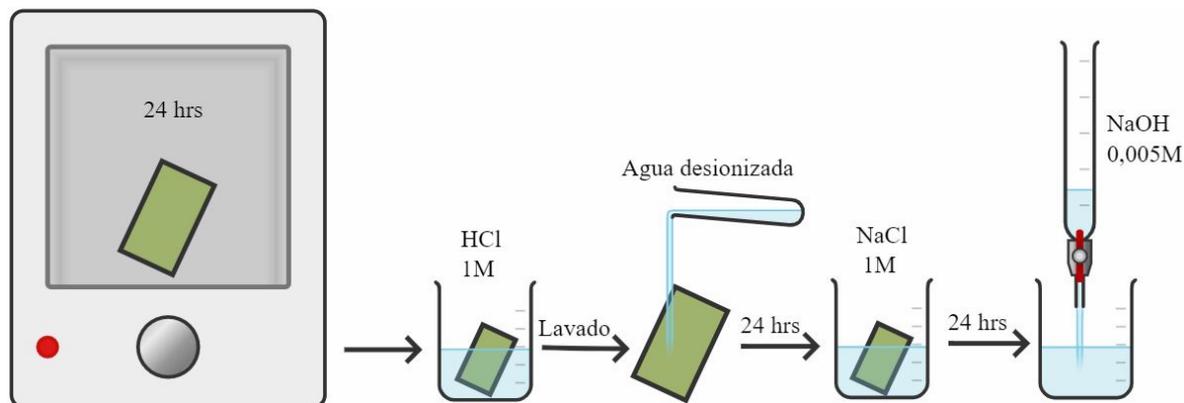


Figura 31. Metodología de intercambio iónico

La capacidad de intercambio iónico se llevó a cabo mediante titulación indirecta, utilizando un titulador potenciométrico automático Metrohm Titrino modelo 848. Previo a la medición se obtuvo un peso constante de las membranas (bajo estufa a 40 °C durante 24 horas) o se pueden utilizar las membranas utilizadas para determinar el porcentaje de retención de agua, usando su valor de peso constante. Las membranas se sumergieron en HCl 1 M durante 24 horas, posteriormente se enjuagaron con agua desionizada y se sumergieron en una solución de NaCl 1 M durante 24 horas, para finalmente enjuagarlas nuevamente con agua desionizada. El número de protones desplazados en las membranas se determinó a partir del punto de equivalencia obtenido durante la titulación de la solución de NaCl con NaOH en solución (0.005 M). La IEC se calculó mediante la siguiente ecuación:

Donde  $V_{\text{NaOH}}$  es el volumen de la solución de NaOH empleado (ml),  $N_{\text{NaOH}}$  es la concentración de NaOH ( $\text{mmol}\cdot\text{ml}^{-1}$  - $\text{meq}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) y  $M_s$  es el peso de la membrana seca. IEC suele expresarse en mili-moles por gramo de membrana seca, debido a que las cargas fijas ( $\text{SO}_3^-$ ) son monovalentes. La capacidad de intercambio iónico de las membranas oscila entre 1 y 3  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  <sup>89</sup>.

### 6.3. Grado de sulfonación (DS)

La sulfonación se puede llevar antes o después de la polimerización o copolimerización, cabe mencionar que la pre-sulfonación ofrece un mejor control, al lograr variar la proporción de monómeros modificados en el polímero o copolímero final. Se ha reportado en varios trabajos de investigación que el grado de sulfonación puede ser determinado a partir del tiempo de reacción

y la temperatura del medio <sup>88</sup>. Para estudio práctico del presente trabajo de investigación, se determinó el DS por tres medios: IEC, TGA y RMN <sup>1</sup>H, los cuales se describirán más adelante.

#### 6.3.1. DS determinado por IEC

La determinación de grado de sulfonación por medio de la capacidad de intercambio iónico (IEC) empleando los valores de IEC se llevó a cabo con la ayuda de la siguiente fórmula:

Donde:  $M(\text{StBuA})$  representa el peso molecular de la unidad repetitiva de nuestro copolímero. Que en este caso fue la sumatoria de St más BuA. Mientras que  $M(\text{SO}_3\text{H})$  representa peso molecular de la unidad injertada en nuestra matriz polimérica.

#### 6.3.2. DS determinado por TGA

La determinación del grado de sulfonación por medio de la técnica de TGA fue la siguiente: Se utilizó la información del termograma del sSt-co-BuA, se requirió conocer la relación en % mol entre el agente sulfonante y los anillos aromáticos, la relación teórica de la unidad repetitiva calculada en función de la relación en peso determinada por RMN <sup>1</sup>H y que es equivalente a 5 unidades de St por 1 unidad de BuA, el peso teórico de St en la unidad repetitiva real, el peso teórico de BuA real y por último para la unidad repetitiva de  $\text{SO}_3\text{H}$  se debe considerar el 100% de inserción en los anillos aromáticos disponibles, es decir 5 unidades de  $\text{SO}_3\text{H}$ ; de esta manera, se obtiene el peso molecular teórico real de la unidad repetitiva. Se utiliza una relación para obtener el % máximo teórico de grupos sulfónicos injertados.

Donde:  $M\text{SO}_3\text{H}$  es el peso molecular teórico de la inserción del 100% de unidades  $\text{SO}_3\text{H}$  en nuestro copolímero. Mientras que  $M\text{sStBuA}$  es el peso molecular teórico real de nuestro ionómero considerando lo antes descrito, y por último el  $D\text{St}$  es máximo porcentaje posible de inserciones en nuestra matriz polimérica.

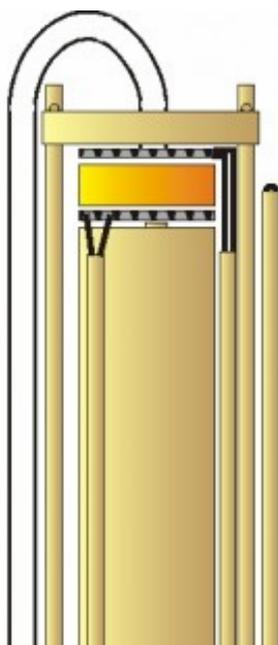
Considerando el valor de  $D\text{St}$  nos quedaría calcular el % de pérdida obtenido respecto a la caída en peso correspondientes del grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  en nuestro termograma para obtener el grado de sulfonación, por lo cual:

### 6.3.3. DS determinado por RMN $^1\text{H}$

La determinación de grado de sulfonación por medio de resonancia magnética nuclear de protones (RMN  $^1\text{H}$ ) se llevó a cabo de la siguiente forma: Se determina el área bajo la curva de la señal de los protones en posición meta (vecinos del grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  injertado) normalizando la primera integral, prosiguiendo con los protones en posición *META* y *PARA* de los anillos aromáticos que no se encuentran sulfonados. Por último, por medio de interpretación y correlación de señales se puede determinar el grado de sulfonación (DS) del material obtenido

### 6.4. Determinación de conductividad en el plano

Las propiedades electroquímicas de conductividad de las membranas sSt-co-BuA fueron caracterizadas mediante EIS. Previo al análisis las membranas se sumergieron en  $\text{NaCl}$  1M para realizar el intercambio de H por  $\text{Na}^+$ , posteriormente se utilizó una celda ProboStat™ la configuración se basa en un soporte de alúmina de 50 cm de largo, la muestra se pone en contacto con 4 electrodos de platino, los cuales se encuentran en una superficie cubica fabricada de PEEK, Un conjunto de alúmina, accionado por un resorte, mantiene la muestra y los electrodos en su lugar Figura 32. Por último, esta configuración se encuentra recubierta por un tubo exterior cerrado de sílice, para mantener el control de humedad.



*Figura 32. Configuración de celda electroquímica.*

La configuración nos permite mediciones en atmósferas controladas. Para ello se utilizó un mezclador de gas marca HumiStat Figura 33. Este mezclador de tamaño reducido posee un amplio rango de mezcla dinámica y humidificación de gas. Por lo cual para mantener una

hidratación de la membrana en niveles controlados se utilizó gas nitrógeno humidificado con la cantidad de agua necesaria para mantener la membrana hidratada en un determinado por ciento. Por último, es importante que para mantener el flujo de gas adecuado se consideró la presión atmosférica de la ciudad donde se llevó a cabo el experimento, Saltillo Coahuila, la cual posee una presión atmosférica de 1013 Bar.



*Figura 33. Mezclador HumiStat con amplio rango de mezcla dinámico y humidificación.*

El análisis se llevó a cabo en un potenciostato/galvanostato Biologic SP-300 a temperatura ambiente y 80 °C utilizando el mezclador HuminStat para simular una deshidratación de membrana con 60 % de humedad relativa. Los espectros de impedancia se obtuvieron aplicando una perturbación sinusoidal con una amplitud de 50 mV en un rango de frecuencia 1 MHz - 1 Hz, obteniendo 6 puntos por década. La conductividad iónica fue calculada a partir de la ecuación:

Donde  $L$  es la distancia entre los electrodos y es un valor fijo (cm),  $A$  es el ancho de la membrana (cm),  $R$  la resistencia de la membrana ( $\Omega$ ), y  $d$  es el espesor de la membrana (cm). La  $R$  se determinó a partir del diagrama de Nyquist de la intersección con el eje real a altas frecuencias. El ensayo se realizó por triplicado con 10 ciclos por membrana.

#### 6.5. Estabilidad Química.

La idea de evaluar la estabilidad química de las membranas sSt-co-BuA consiste en simular las mismas condiciones de un proceso cloro-álcali en el cual estas membranas se sometan a concentraciones y temperaturas típicas de dicho procedimiento. Para llevar a cabo este estudio, se emplearon cuatro membranas de intercambio iónico en cada proceso. En el primer proceso, se

emplearon soluciones con distintas concentraciones de hidróxido de sodio: 5%, 15%, 25%, y 35%, siendo este último valor la concentración máxima de sosa cáustica alcanzable en el proceso Cloro-Álcali. Cada membrana se expuso a la solución de hidróxido de sodio, asegurando una cobertura completa al verterla en un vaso de precipitado, durante un periodo de 30 días a una temperatura constante de 25 °C.

Al finalizar el periodo, se realizó un análisis por FTIR utilizando un espectrofotómetro Vertex 70v-Bruker con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) que incorporaba cristal de diamante. Las condiciones del análisis incluyeron 64 scans con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  en la región del espectro de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

En el segundo proceso, se replicaron las mismas concentraciones de hidróxido de sodio, pero se incrementó la temperatura a 80 °C, considerada óptima para la electrólisis de salmuera. Se llevó a cabo el mismo análisis por FTIR para comparar resultados.

## *RESULTADOS Y DISCUSIONES*

### 7.1. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

El análisis FTIR ayuda a identificar la presencia de grupos funcionales de los comonómeros en la cadena polimérica (anillos aromáticos del estireno y grupos éster del acrilato de butilo). En la figura 34 se presenta el espectro obtenido para el copolímero de estireno-co-acrilato de butilo y el espectro de poliestireno (mayor proporción) como referencia del análisis.

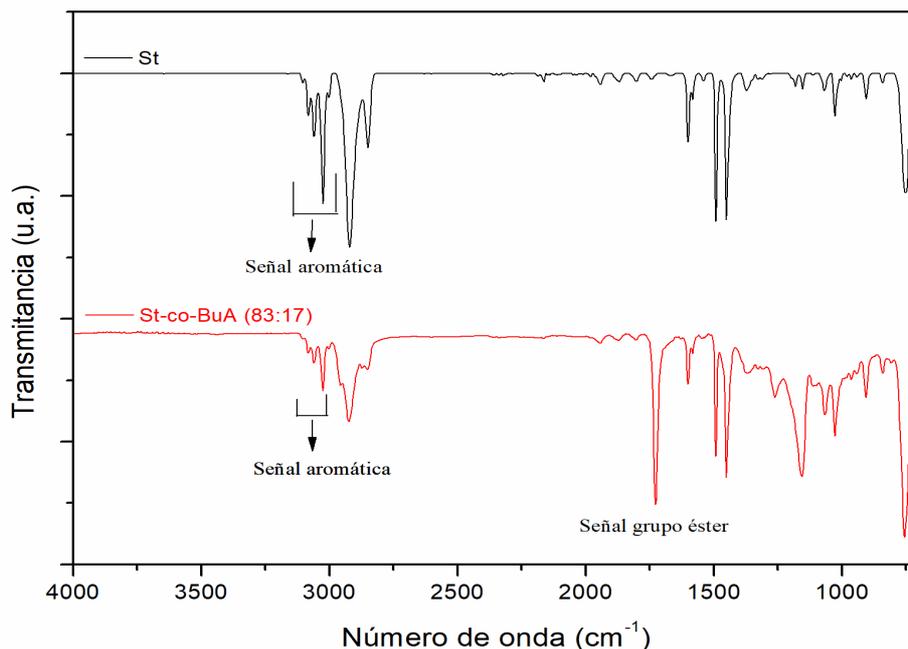


Figura 34. Espectro de poliestireno vs espectro de copolímero estireno-co-acrilato de butilo.

Se logra apreciar que el copolímero St-co-BuA presenta bandas intensas entre 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente del estiramiento  $\text{C-H}_{\text{Arm}}$  de los anillos aromáticos del estireno y en 1750-1650  $\text{cm}^{-1}$ , una banda de estiramiento de  $\text{C=O}_{\text{Est}}$  que corresponde al grupo éster del acrilato de butilo. Además, el espectro presenta señales características de la deformación asimétrica y simétrica de grupos alifáticos de la columna vertebral y grupos colgantes del copolímero en la región 3000-2750  $\text{cm}^{-1}$  <sup>42,90</sup>, como se muestra en la Figura 35. Existen señales por debajo de 1650  $\text{cm}^{-1}$  que son también importantes, como la señal referente al estiramiento del enlace  $\text{C=C}_{\text{ar}}$  en 1600  $\text{cm}^{-1}$ ; la señal entre 1490-1430  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la deformación del  $\text{C-H}_{\text{CH}_3}$ , de los grupos metilo colgantes; la señal correspondiente a las vibraciones de estiramiento  $\text{C-O-C}$  en 1149  $\text{cm}^{-1}$ ; y por ultimo las bandas 750-699  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la deformación fuera del plano del enlace  $\text{YC-H}_{\text{Arm}}$  de los anillos aromáticos del estireno (ver Tabla 6) <sup>91-93</sup>.

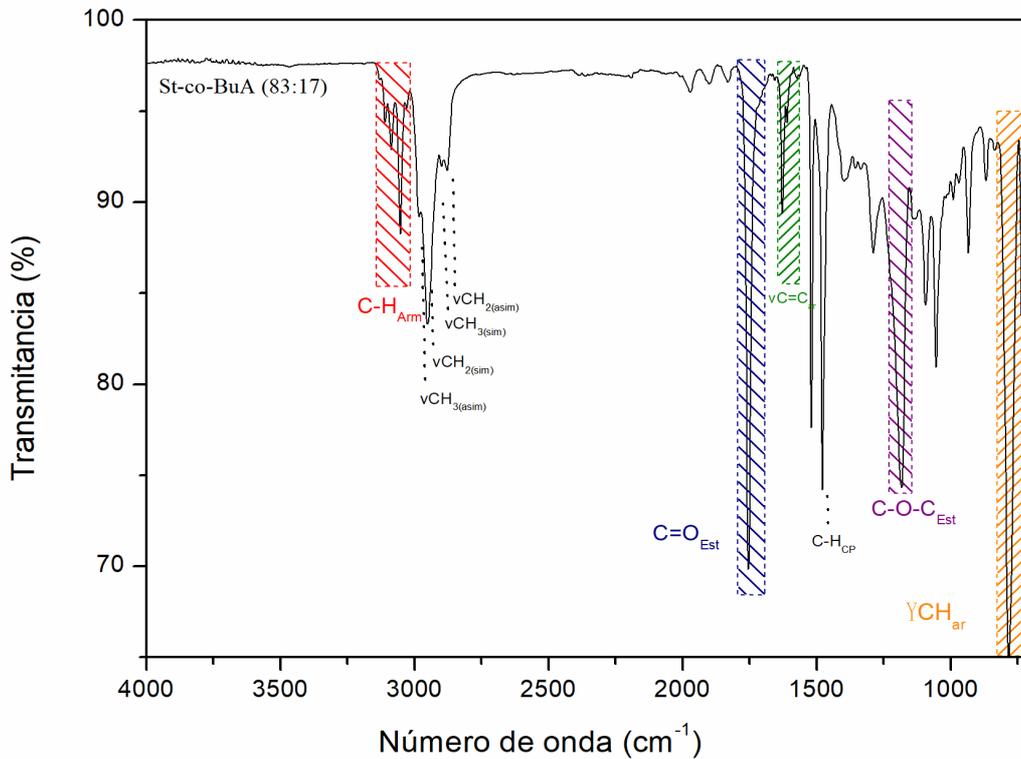


Figura 35. Espectro de FTIR del copolímero estireno-co-acrilato de butilo (83:17)

Serna y col <sup>78</sup> reportaron que la intensidad de la banda del grupo éster daba una idea de la relación de componentes del copolímero. Es evidente las diferencias entre el espectro de estireno y el espectro obtenido para St-co-BuA, por la presencia de los grupos funcionales del segundo componente en el espectro del copolímero, obteniendo una sólida prueba de la copolimerización de ambos comonómeros (Tabla 12).

Tabla 6. Regiones de número de onda y respectivas estructuras

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Estructura	Referenci
3100-3000 cm <sup>-1</sup>	<b>C-H<sub>Arm</sub></b>		42,90
1750-1650 cm <sup>-1</sup>	<b>C=O<sub>Est</sub></b>		42,90
3000-2750 cm <sup>-1</sup>	<b>asim-sim C-H<sub>2</sub>; C-H<sub>3</sub></b>		91-93
			91-93

1600 cm <sup>-1</sup>	<b>C=C<sub>ar</sub></b>	91-93
		91-93
1490-1430 cm <sup>-1</sup>	<b>C-H<sub>cp</sub></b>	
1149 cm <sup>-1</sup>	<b>C-O-C</b>	
756-700 cm <sup>-1</sup>	<b>γC-H<sub>Arm</sub></b>	

Para el copolímero funcionalizado, el análisis de FTIR se realizó para confirmar la sulfonación efectiva del copolímero, mediante la inserción de grupos sulfonas SO<sub>3</sub>H que presenta bandas de absorción características (Figura 36).

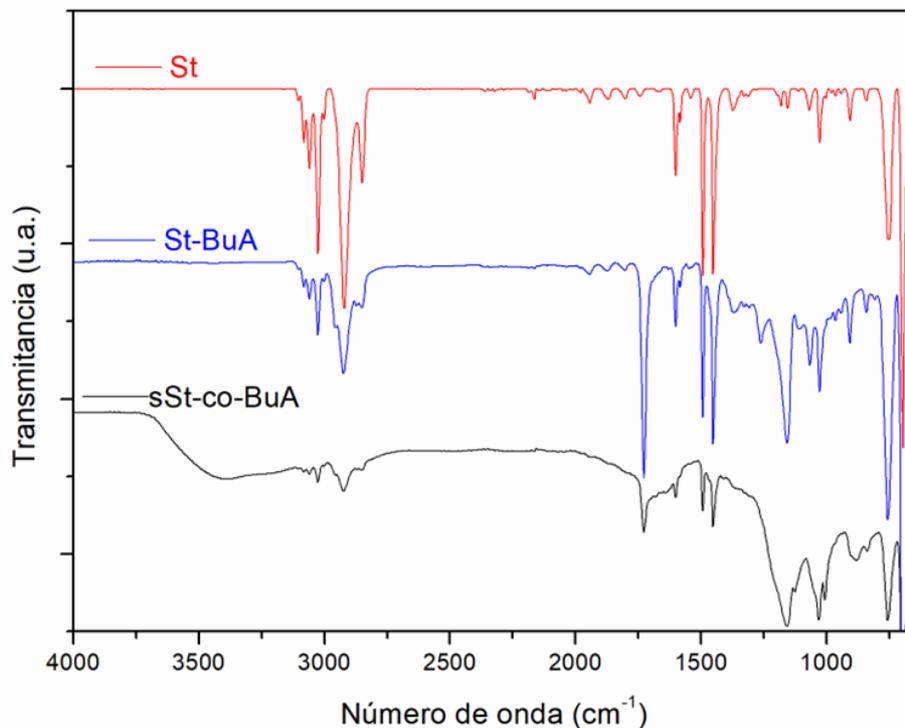


Figura 36. Espectro St (—), St-co-BuA (---) y sSt-BuA (----)

En el espectro del sSt-co-BuA se repiten las mismas señales del copolímero St-co-BuA: la banda de estiramiento  $C-H_{Arm}$  de los anillos aromáticos del estireno en la región  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ , el estiramiento de  $C=O_{Est}$  por el grupo éster del componente acrilato de butilo en  $1735\text{ cm}^{-1}$ , así como las señales características de la deformación asimétrica y simétrica de los grupos metilo y metilenos de la columna vertebral y los grupos colgantes del copolímero en la región  $3000-2750\text{ cm}^{-1}$ <sup>142,90</sup>. También se observa una banda ancha en la región  $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ , característica de las señales de los grupos hidroxilo (OH) del componente  $\text{SO}_3\text{H}$ . Trabajos de investigación previos han demostrado que esta región se relaciona directamente con el tiempo de reacción de sulfonación; donde se aprecia que a mayor tiempo mayor ensanchamiento de la banda<sup>42</sup>.

La figura 37 muestra ampliaciones del mismo espectro del copolímero sulfonado a valores bajos de número de onda, donde se definen claramente la señal del estiramiento del enlace  $C=C_{ar}$  en  $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$ <sup>91</sup> y las señales de estiramiento comunes de los anillos aromáticos que ocurren en  $\approx 1492$  y  $\approx 1450\text{ cm}^{-1}$ <sup>94</sup>. También, la señal en  $\approx 1155\text{ cm}^{-1}$ , descrita anteriormente, corresponde al estiramiento C-O-C del grupo acrilato y las tres señales pertenecientes al grupo  $\text{SO}_3$  por debajo de los  $1500\text{ cm}^{-1}$ , en  $\approx 1211$  (poco ensanchado),  $\approx 1120$  y  $\approx 1028\text{ cm}^{-1}$ , pertenecen a las vibración O=S=O asimétricas, O=S=O simétricas y S-O de los grupos  $\text{SO}_3\text{H}$ <sup>95-97</sup>.

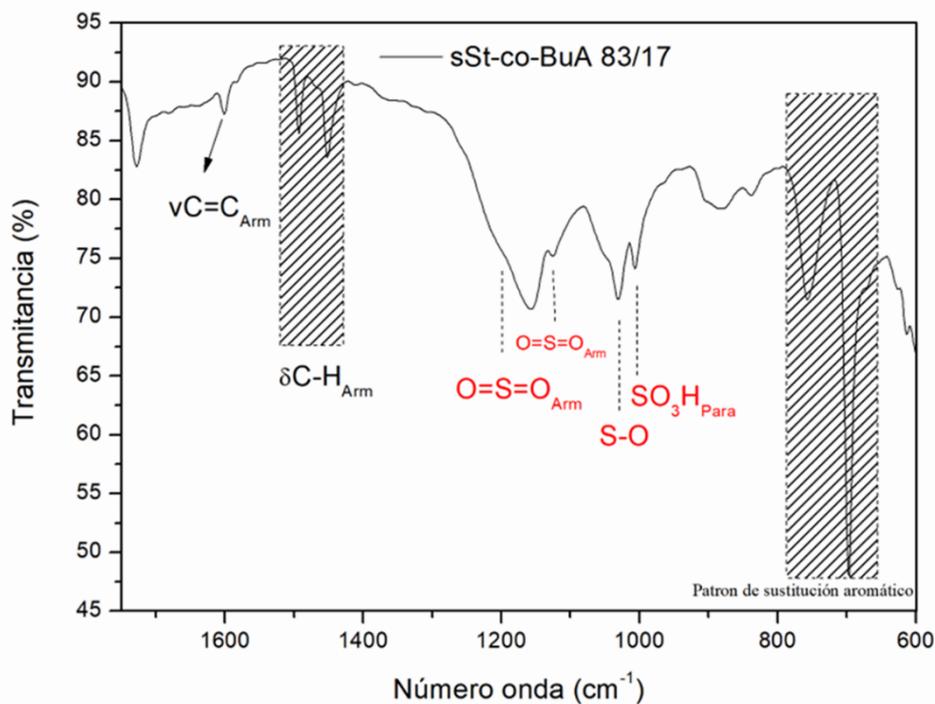


Figura 37. FTIR de copolímero sulfonado región 1750-500  $\text{cm}^{-1}$

Francisco-Viera y col<sup>42</sup> reportaron que la señal  $\approx 1120 \text{ cm}^{-1}$  y una nueva señal en  $\approx 1002 \text{ cm}^{-1}$  están asociadas a las vibraciones fuera del plano del anillo aromático *para* sustituido con el grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Por último, en la literatura<sup>49</sup> se reporta que las bandas  $\approx 755$  y  $\approx 695 \text{ cm}^{-1}$ , antes descritas para St-co-BuA, representan un patrón de sustitución aromática, que en este caso está dado por la inserción de los grupos  $\text{SO}_3\text{H}$ .

Jin ChuanYang y col<sup>98,99</sup> evaluaron la sulfonación incompleta de un poliestireno sulfonado comercial, con la ayuda de las bandas en  $759 \text{ cm}^{-1}$   $699 \text{ cm}^{-1}$ , que son características de las vibración de flexión fuera del plano de los 5 protones del anillo aromático mono sustituido. Demostraron que estas dos señales, en especial la de  $699 \text{ cm}^{-1}$ , donde una baja intensidad está estrechamente relacionada con alto grado de sulfonación. La figura 38 muestra una comparación normalizada de espectros en la región de  $1000\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$  del copolímero antes y después de la sulfonación.

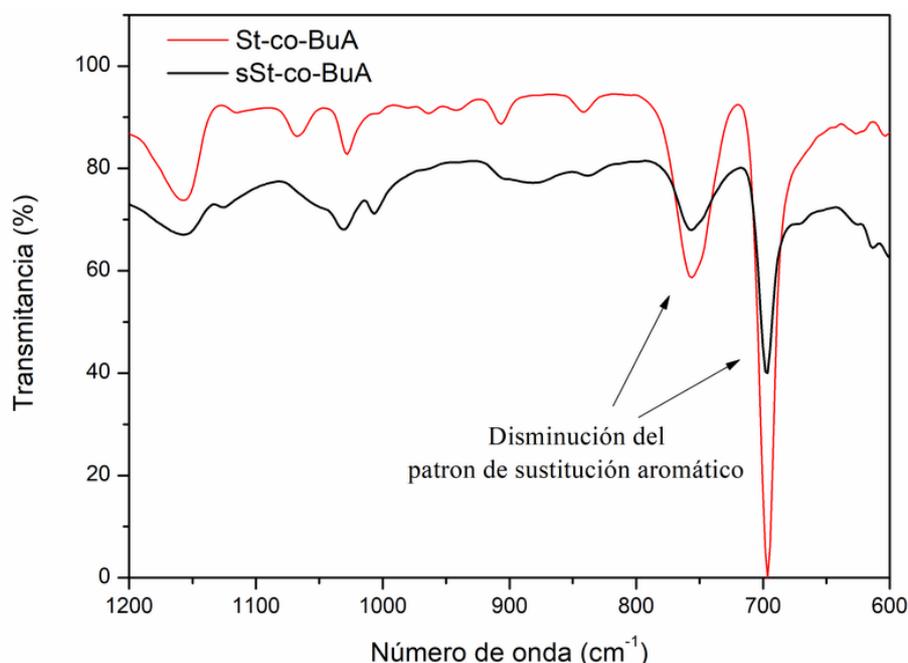


Figura 38. Región normalizada de 800-600  $\text{cm}^{-1}$  (vibraciones de flexión fuera del plano de protones aromáticos).

Es evidente que las señales en 750 y 699  $\text{cm}^{-1}$  disminuyen para el copolímero sulfonado, como una evidencia de la modificación química que sufrió el material, particularmente en los anillos aromáticos del grupo estireno.

## 7.2. Resonancia magnética nuclear (RMN $^1\text{H}$ )

La resonancia magnética nuclear (RMN  $^1\text{H}$ ) se llevó a cabo para obtener la composición real de comonómeros en el copolímero, además de reafirmar la síntesis de St-co-BuA y su funcionalización e identificar cualquier reacción secundaria no prevista.

Es importante conocer la composición real del copolímero St-co-BuA, por su impacto en las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas del material final <sup>100</sup>. Con RMN  $^1\text{H}$  se puede cuantificar los anillos aromáticos presentes en el copolímero St-co-BuA, lo cual permite programar la posterior incorporación de grupos sulfónicos ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) mediante técnicas de sulfonación. Debe considerarse, que aun cuando se alimenta una relación molar de 80:20 (St/BuA) y debido a factores como la reactividad de cada monómero, el iniciador, el tiempo de vida media del iniciador y la temperatura de reacción, se puede afectar la relación final del producto. Además podemos mencionar que el incremento de la viscosidad del medio de reacción, y la variación en la partición de los monómeros en el medio de reacción afectan directamente la composición final del copolímero <sup>30,101</sup>.

El espectro de St-co-BuA (Figura 39) se obtuvo a frecuencias de 400 MHz, temperatura ambiente y utilizando  $\text{CDCl}_3$ , observando un desplazamiento característico y altamente reportado entre 7.13-6.65 ppm, asignados a los 5 protones del anillo aromático ( $=\text{C-H}$ ). Las señales correspondientes al grupo funcional éster del acrilato de butilo, se encuentran entre 4-3.4 ppm ( $-\text{O-CH}_2$ ); 2.11- 1.88- ( $\text{CH}_2$ ); 1.70-1.20- ( $\text{CH}_2$ ) y 0.96-0.85 ( $\text{CH}_3$ )<sup>102,103</sup>. Podemos mencionar que las señales del copolímero tienden a ensancharse, dificultando la interpretación de resultados.

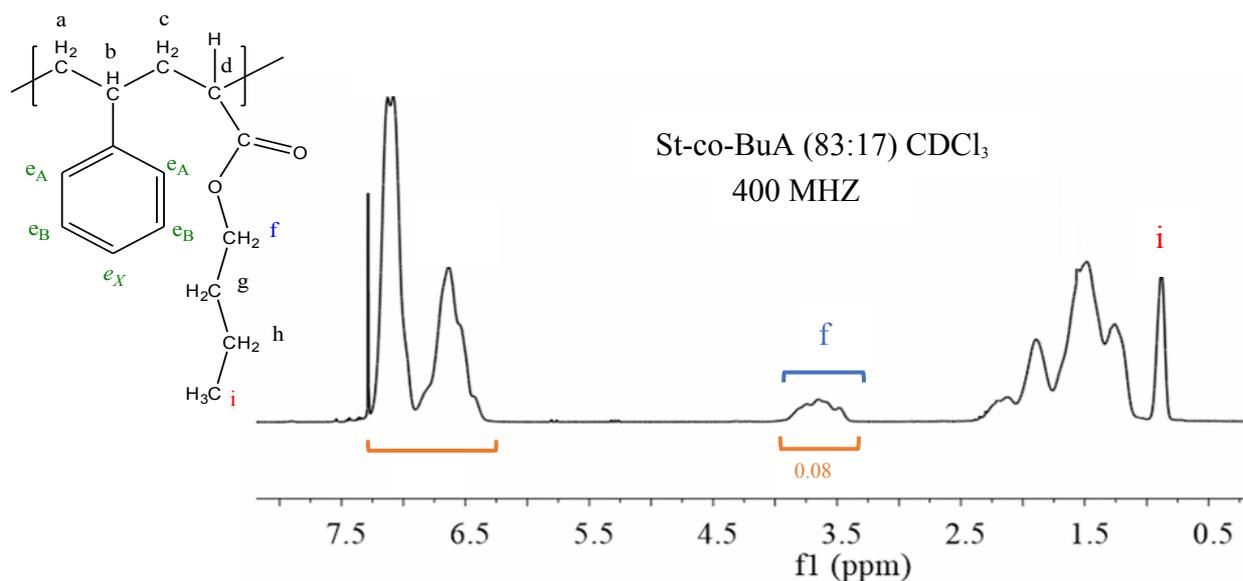


Figura 39. Espectro de copolímero St-co-BuA (83:17)

La composición real de St-co-BuA se determinó considerando las señales de las unidades monoméricas (St y BuA). La señal de los protones aromáticos 7.13-6.65 ppm y la señal de los protones ( $\text{CH}_2$ ) enlazados al carbono del grupo éster (4-3.4 ppm), se integran para representar los protones presentes en ambos grupos. Mediante el software del equipo se delimitó la zona integrada para cada grupo funcional. La integral normalizada está en función de las señales de los anillos aromáticos y se le adjudica un valor de 1.0, de esta manera podemos integrar la señal del grupo éster (0.08). Para obtener la relación de áreas de los grupos funcionales se calcula de la siguiente manera:

$$\text{(Ec 1)}$$

$$\text{(Ec 2)}$$

Se tomó en cuenta que en una unidad de acrilato de butilo existe dos protones enlazados a la señal del grupo éster ( $\text{CH}_2$ ) por lo cual el valor del área se divide entre 2, mientras que el estireno presenta 5 protones en la señal del anillo aromático, por lo que el área normalizada se divide entre 5, tal como se muestra a continuación:

(Ec 3)

(Ec 4)

Se sumaron las dos áreas bajo la curva de ambas señales características:

(Ec 5)

Para obtener la relación porcentual molar real de cada monómero se realiza una sencilla conversión, como se muestra a continuación:

% (Ec 6)

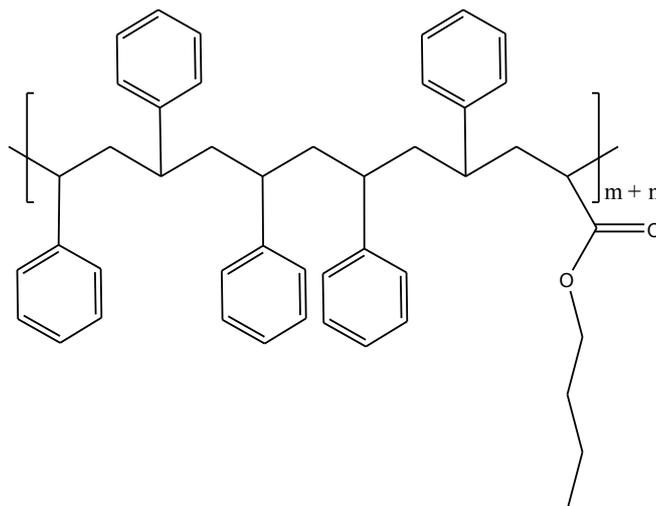
(Ec 7)

La composición real respecto a la composición teórica St:BuA (80:20) se muestra en la tabla 7.

*Tabla 7: Composición teórica respecto a la composición real.*

Composición teórica	Composición real
80/20	83/17

En otras palabras, podemos mencionar que la relación real de St-co-BuA es de 5:1 (83/17); por 5 anillos aromáticos tenemos un grupo acrilato disponible, como se muestra en la figura 40.



*Figura 40. Relación real de especies de estireno y acrilato de butilo en el copolímero St-co-BuA.*

Es importante aclarar que a partir de este punto esta composición representa la unidad repetitiva real de nuestra cadena polimérica St-co-BuA. Por mencionar algunos autores<sup>103</sup> obtienen la composición real del copolímero St-co-BuA utilizando la señal de 0.93-0.85 (CH<sub>3</sub>), en lugar de la señal de 4-3.4 (-O-CH<sub>2</sub>), pero para nuestro caso, la composición química calculada es cercana a los valores reales presentados por Viera Francisco y Col utilizando la señal -O-CH<sub>2</sub><sup>24</sup>.

Asimismo, se realizó un análisis de espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el ionómero (sSt-co-BuA) en condiciones idénticas, utilizando cloroformo deuterado como disolvente. Sin embargo, para lograr la disolución del material, se implementaron otros métodos, como agitación vigorosa y calentamiento, debido a la baja afinidad del material hacia este disolvente. En la Figura 41, se pueden observar las señales características del copolímero sSt-co-BuA sulfonado, las cuales son muy similares al espectro del copolímero sin sulfonar, pero con notables diferencias.

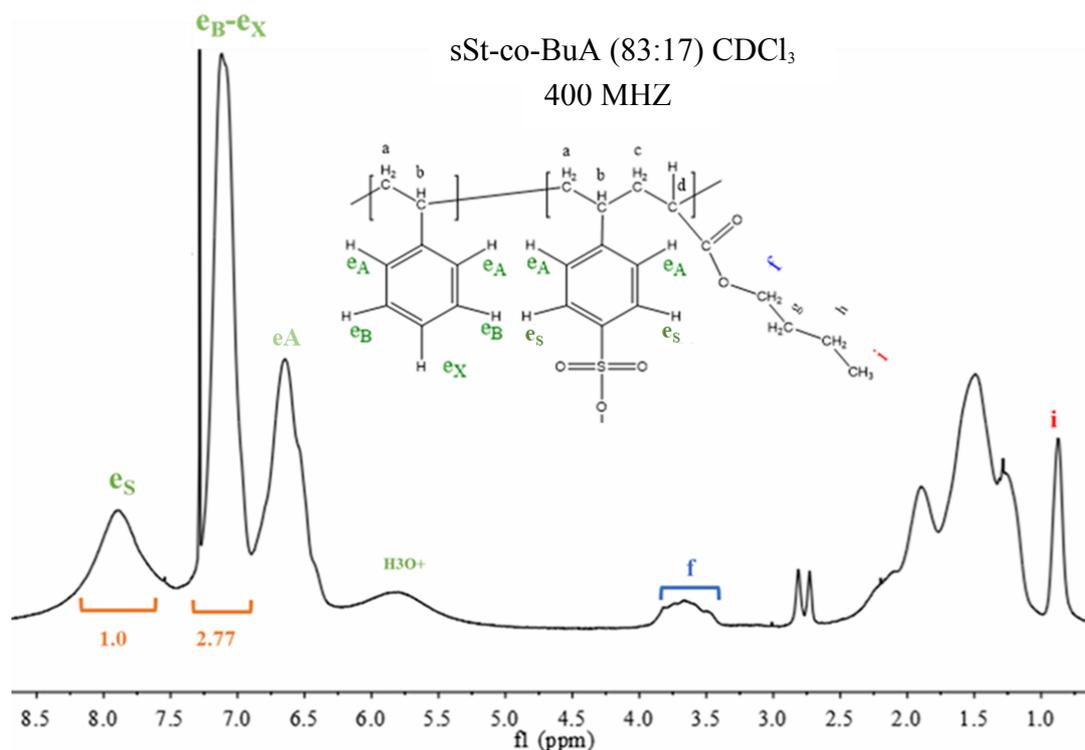


Figura 41. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del copolímero sSt-co-BuA.

En el espectro podemos notar la aparición de una nueva señal en 5.95 ppm que corresponde a los iones oxonio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) formados cuando, por la naturaleza higroscópica del material sulfonado, se extraen protones del grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Además debemos mencionar los dos picos anchos en la región 3.0-2.5 ppm, que posiblemente pueden ser parte de una reacción secundaria imprevista de la cadena polimérica, que se describirá posteriormente <sup>42,47,98</sup>.

Finalmente, se identificó una señal notoria que no está presente en el espectro del copolímero (St-co-BuA). Esta señal, ubicada entre 7.8-7.5 ppm, corresponde al protón meta-aromático, que es vecino al grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ . (Figura 42) <sup>42,47,98</sup>.

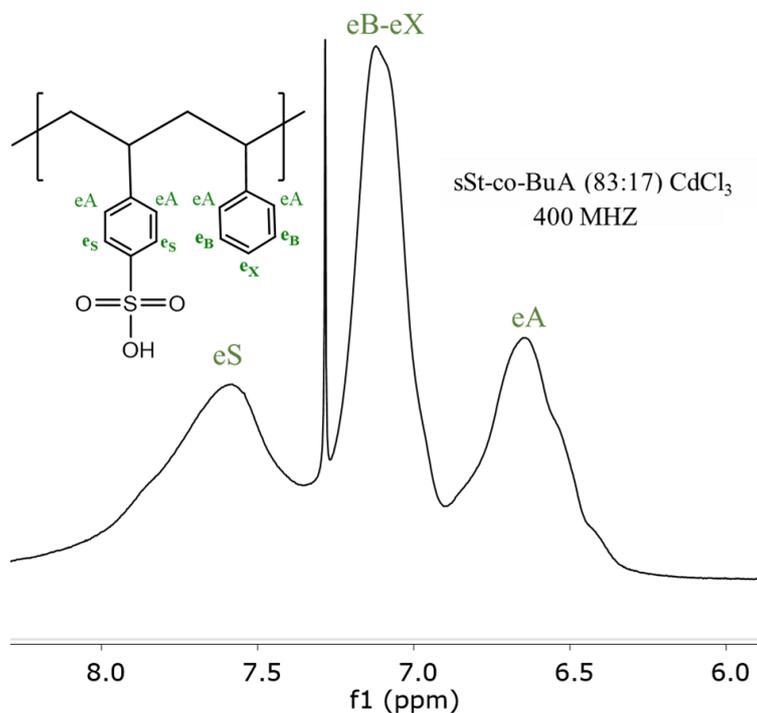


Figura 42. Espectro RMN  $^1\text{H}$  del copolímero *sSt-co-BuA* región 8.0-6.0 ppm.

Para hablar más a fondo de la señal en 7.8-7.5 debemos de entender que el ambiente químico de los anillos aromáticos sulfonados se altera al injertar grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  (Figura 43).

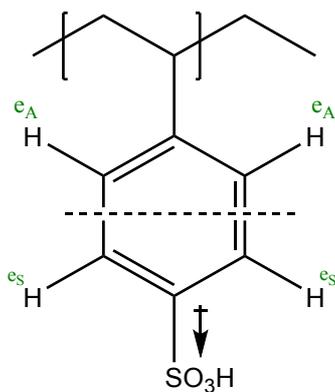


Figura 43. Efecto inductivo ocasionado por la inserción de un grupo  $\text{SO}_3\text{H}$

El efecto inductivo ocasionado por las moléculas de  $\text{SO}_3\text{H}$  ocasionan un desplazamiento de los protones aromáticos vecinos hacia campos bajos, debido a disminución de la densidad electrónica en la región aromática <sup>104</sup>. Por lo anterior, esta señal es un claro ejemplo de la modificación química que sufre el copolímero, como se observa en los protones vecinos ( $e_s$ ) del grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ . Paul Balding y col <sup>99</sup> obtuvieron espectros de RMN  $^1\text{H}$  de poli(sulfonato de estireno) de sodio totalmente sulfonado (DS= 100%) y poli (sulfonato de estireno), obtenido comercialmente y con un grado de sulfonación cercano al 100%. La evidencia más clara observada es que el copolímero adquirido comercialmente presenta una pequeña señal en la

región de ambiente químico de los anillos aromáticos (7.10-7.02 ppm), que los copolímeros con 100% DS no presentaban. Ambos copolímeros presentaban una señal intensa desplazada a campos bajos (7.70-7.44 ppm), debido al efecto inductivo descrito; de esta manera, la señal en 7.10-7.02 comprobó que existían anillos aromáticos sin sulfonar, correspondiente a un anillo para-protonado (Figura 44).

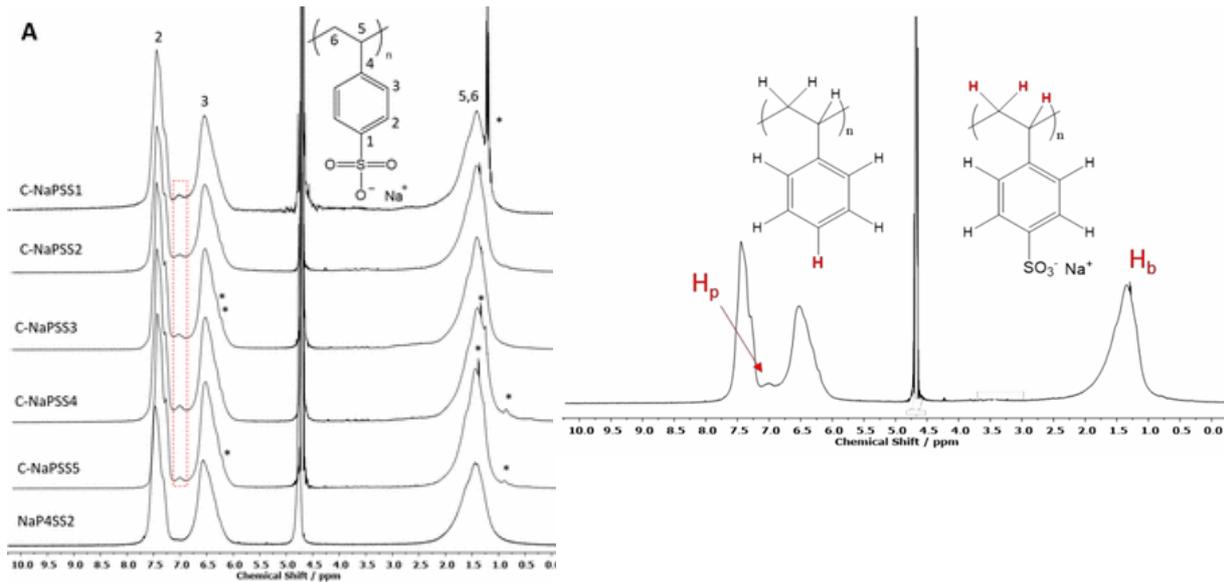


Figura 44. RMN  $^1\text{H}$  de poli (sulfonato de estireno) 100% sulfonado (NAP4SS2) y poli (sulfonato de estireno) 89-95 % sulfonado (C-NaPSS1,2,3,4 y 5) <sup>99</sup>.

Considerando que se logra apreciar una disminución del área de la señal 7.1-7.0 ppm en materiales con grados de sulfonación altos y mayor área de la señal en la región 7.80-7.50 ppm <sup>48</sup>, es factible dar seguimiento al nivel de sulfonación, como se hizo por Baigl D y col <sup>48</sup> (figura 45).

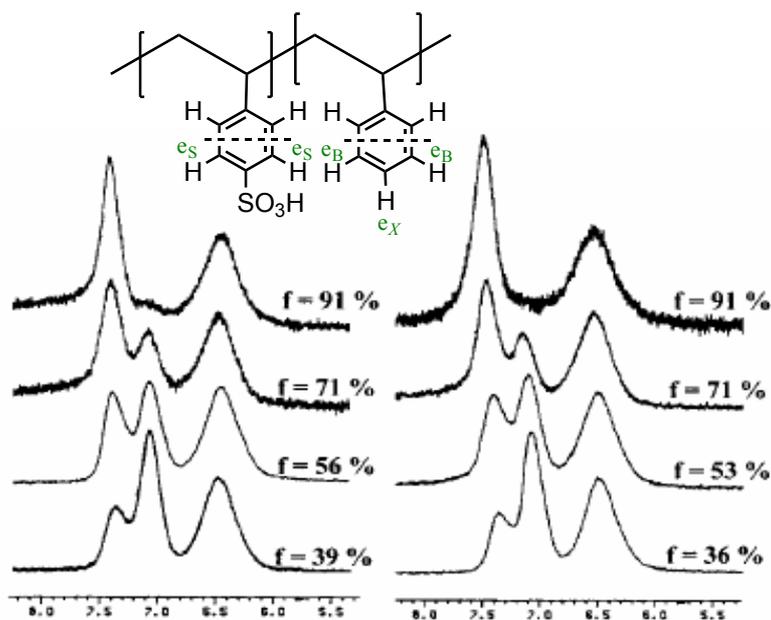


Figura 45. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de poli(sulfonato de estireno) de sodio con diferentes grados de sulfonación<sup>48</sup>

Es importante aclarar que el área de los protones en una posición orto del anillo aromático (6.8-6.5 ppm) no se verá afectada y mantendrá la señal integra. Una tendencia de áreas se observa en la Figura 46 la cual muestra los espectros del copolímero, antes y después de sulfonado, y la Tabla 7 los valores de área de los protones orto, meta y para.

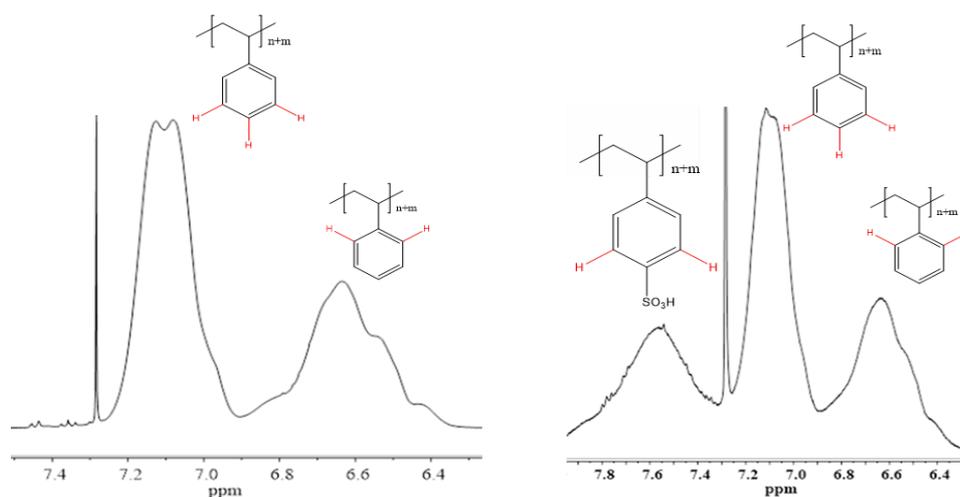


Figura 46. Espectro RMN  $^1\text{H}$  St-co-BuA y sSt-co-BuA

Tabla 7. Valores de área de protones en el copolímero antes y después de sulfonado

Copolímero	Área señal 7.1-7.0 (Protones META y PARA aromáticos)	Área señal 6.8-6.6 (Protones ORTO aromáticos)	Área señal 7.8-7.5 (Protones META aromático sulfonado)
St-co-BuA	978,725.00	722,428.00	-----
sSt-co-BuA	702,340.00	692,485.00	423,295.00

El área de los protones en posición ORTO para el copolímero sulfonado (sSt-co-BuA) y para el copolímero sin sulfonar (St-co-BuA) no cambia considerablemente en ambos materiales. Sin embargo, para el área relacionada con los protones en META y PARA de los anillos aromáticos de ambas muestras existe una diferencia considerada. Por último, vemos el incremento del área de la señal de los protones vecinos del grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  (nueva posición META) del copolímero sulfonado.

El DS del material sulfonado fue calculado a través de las señales RMN  $^1\text{H}$ , el procedimiento es el siguiente: se determina el área bajo la curva de la señal de los protones en posición meta (vecinos del grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  injertado) normalizando la primera integral, prosiguiendo con los protones en posición META y PARA de los anillos aromáticos que no se encuentran sulfonados.

La Tabla 8 nos muestra las áreas normalizadas. Por último, por medio de interpretación y correlación se señales se puede determinar el grado de sulfonación (DS) del material obtenido.

Tabla 8. Valores de las integrales características de cada señal del material sulfonado.

Pico (ppm)	Área (Normalizado)
$\approx 7.70-7,60$	1
$\approx 7.08$	2.77

Para el cálculo del grado de sulfonación (DS) se requiere del análisis de cada protón el cual se basa en la determinación del área de las señales *META* de anillo aromático sulfonado (7,8-7,5) dividido entre 2, (corresponde a dos protones vecinos en posición *META*) y el área de 7.08 dividida entre 3 protones (posición *META* y *PARA* de los anillos aromáticos sin sulfonar), obteniendo los siguientes resultados.

La suma de estos dos valores representa a todos los protones en la misma posición relativa de los anillos aromáticos sulfonados y no sulfonados. Es decir, el total de anillos aromáticos.

Este valor es el área total de los anillos aromáticos con distintos ambientes químico, por lo cual, la relación de área de señales de anillos aromáticos sulfonados respecto al área total nos dará el porcentaje de anillos aromáticos con injertos de grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  o el grado de sulfonación (DS).

Es importante resaltar que el ambiente químico calculado corresponde al grado de sulfonación, sin embargo, como veremos más adelante, DS involucra un evento de inserción de grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  en la matriz polimérica y un evento de entrecruzamiento  $\text{SO}_3\text{-Ar-SO}_3$ . La caracterización de RMN  $^1\text{H}$  solo determina el número de especies  $\text{SO}_3\text{H}$ , pero no los eventos de entrecruzamiento (Componentes insolubles). Por lo anterior, el grado de entrecruzamiento presente en el material no será determinado por resonancia y se hablará al respecto mediante las técnicas de GPC y TGA.

Por último, debemos de mencionar la aparición de una señal que se encuentra en la región 3.0-2.5 ppm, correspondiente a una doble señal, pero ensanchada y que aparece después de la sulfonación. El ensanchamiento sugiere que el grupo funcional o elemento se encuentra en gran

medida a lo largo de la cadena polimérica. Andreas Krieg y col <sup>105</sup> estudiaron por RMN <sup>1</sup>H las estructuras de un poli metacrilato ácido (PMAA) y un copolímero de poli (Metacrilato ácido-co-ácido acrílico) (PMAA-co-AA), encontrando pequeñas diferencias en sus estructuras. La señal más evidente corresponde al protón enlazado al carbono terciario del ácido acrílico (Figura 47), que se encuentra precisamente en la región 3-2.4 ppm.

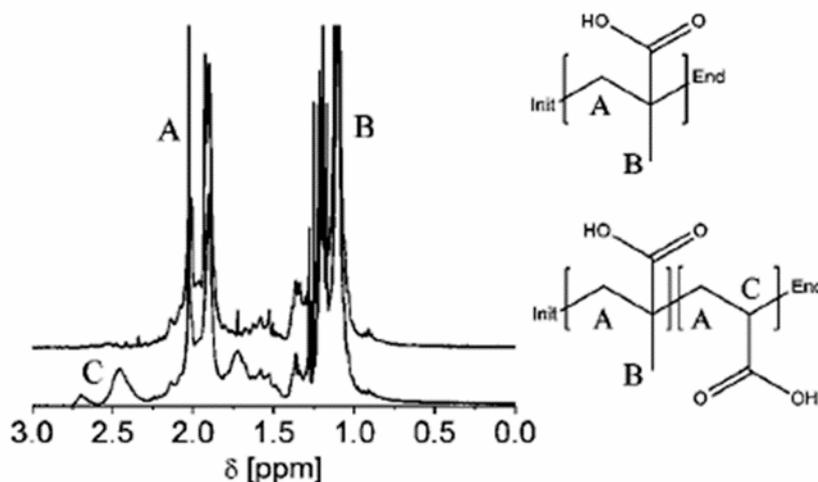


Figura 47. RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de PMAA en la parte superior y PMAA-CO-AA en la parte inferior<sup>105</sup>.

J. Kriz y col <sup>91</sup> estudiaron un copolímero de poli (metil metacrilato-b-ácido acrílico) neutralizado con contraiones como Na, K y Li, disueltos en agua deuterada y caracterizado por RMN <sup>1</sup>H. Encontraron un pico pronunciado y ensanchado, característico del protón del carbono terciario enlazado al grupo carboxilo en la región de 2.5 ppm. Por último Dong Chen<sup>92</sup> y col sintetizaron un copolímero de poli (metil metacrilato)-b-poli(ácido acrílico) disuelto en metanol deuterado (CD<sub>3</sub>OD) y caracterizado por RMN <sup>1</sup>H, también encontraron una señal pronunciada del protón del carbono terciario en la región de 2.5 ppm.

Considerando lo anterior, se deduce que, bajo las condiciones oxidantes de la funcionalización del copolímero, pudo ocurrir una hidrólisis ácida del grupo éster del acrilato de butilo. Si esto ocurre, podemos tener un material con mayor carácter hidrofílico y mayor conducción de especies iónicas, ya que la terminación COOH se utiliza en el transporte de especies catiónicas. Por esta razón se analizó el ionómero por la técnica de resonancia magnética nuclear de carbono (RMN <sup>13</sup>C).

### 7.3. Resonancia magnética nuclear de carbono <sup>13</sup>C

El estudio con resonancia magnética nuclear de carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ ) se llevó a cabo para comprender el ambiente químico de los carbonos presentes en la cadena del copolímero sulfonado. El espectro se muestra en la Figura 48 y una magnificación en la Figura 49.

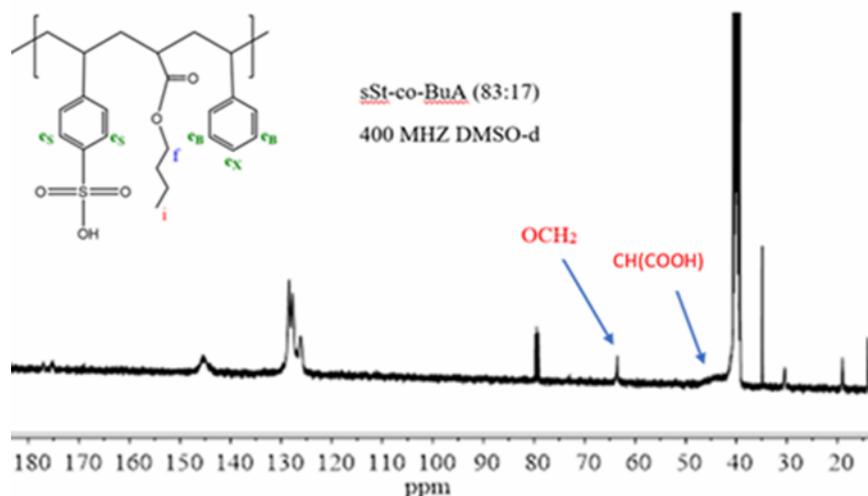


Figura 48. Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del ionomero sSt-co-BuA.

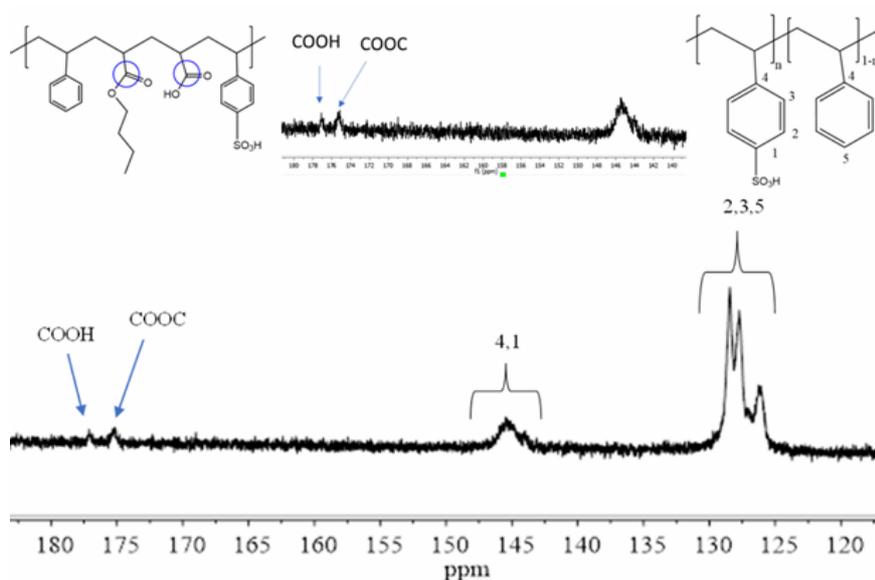


Figura 49. Espectro de carbono  $^{13}\text{C}$  sSt-co-BuA DMSO-d

Como podemos observar, el espectro presenta un ligero ensanchamiento en la región 50-40 ppm, característico del carbono terciario de la unidad repetitiva del poli ácido acrílico. En la región de 130-125 ppm se encuentran las señales características de los carbonos del anillo aromático y en la región entre 147-142 ppm un pico ensanchado correspondiente al carbono unido a la cadena principal del copolímero y al carbono unido al grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ . Por último, podemos apreciar un pequeño pico en la región de 175 ppm correspondiente al carbono del grupo éster. Además,

tenemos la presencia de un pequeño pico cerca de 178 ppm, el cual lo podemos asignar como un carbono del grupo funcional del ácido carboxílico.

Shouting Wang y col<sup>106</sup> estudiaron la estructura de un copolímero de estireno-acido acrílico, utilizando un disolvente de DMSO-d (Figura 50) y observaron una señal relevante en la región de 178 ppm correspondiente al Carbono perteneciente al grupo del ácido carboxílico (COOH). Además, encontraron un ensanchamiento de la región de 50-40 ppm correspondiente al carbono terciario de la cadena vertebral unida al grupo acido carboxílico, similar a la observada en nuestro copolímero sulfonado.

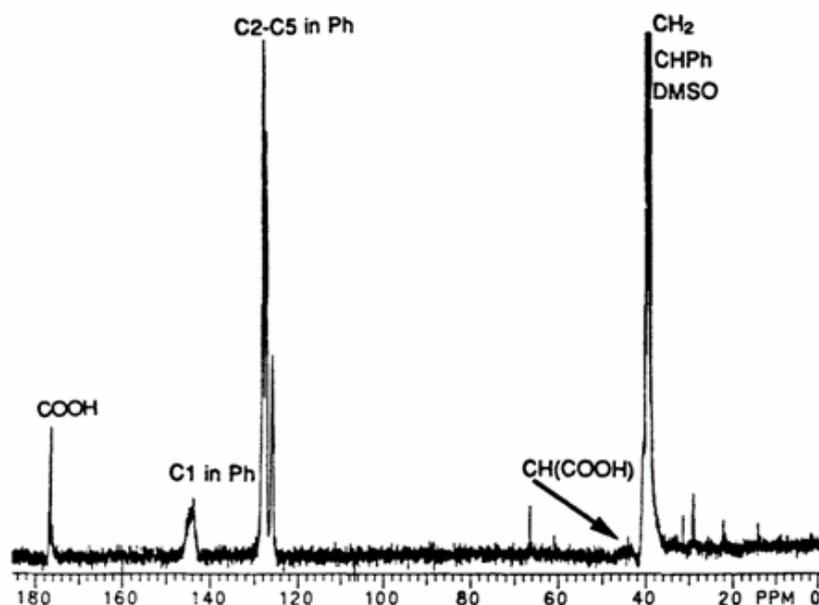


Figura 50. Espectro de  $^{13}\text{C}$  del copolímero estireno-ácido acrílico<sup>106</sup>

Podemos interpretar este resultado como una reacción secundaria al someter el copolímero a un ambiente altamente oxidante. Lo anterior implica dos cambios determinantes para las membranas: la disminución del contenido de acrilato de butilo afectará las propiedades mecánicas. Además, si la hidrólisis de grupo éster resulta en la formación de un grupo ácido carboxílico, considerado de carácter iónico, las propiedades de conducción e intercambio iónico se verán afectadas considerablemente.

#### 7.4. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La cromatografía de permeación en gel (GPC) nos permite obtener el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ), en número ( $M_n$ ) y el índice de polidispersidad ( $\mathcal{D}$ ) de nuestro copolímero (St-co-BuA) y del ionómero (sSt-co-BuA). Estos valores revisten una gran importancia, ya que

proporcionan información de los límites de material, para que este pueda dar lugar a la formación de una película polimérica, objetivo clave para el desarrollo de este proyecto experimental. Los valores de peso molecular se obtuvieron del promedio de 3 análisis y los resultados se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Peso molecular de *St-co-BuA* y *sSt-co-BuA*

Material	Detector	Mn (gr/mol)	Mw (gr /mol)	Đ
<i>St-co-BuA</i>	Ir	100,238.5	266,102.0	2.654
<i>sSt-co-BuA</i>	Ir	39,272.0	99,215.0	2.606

La disminución del peso molecular del copolímero, después de su funcionalización es evidente, de tal manera que debe revisarse en detalle. Al analizar el cromatograma obtenido por GPC para el copolímero *St-co-BuA*, se observa claramente una forma unimodal, representando una sola familia de cadenas. Sin embargo, se notó un pronunciado ensanchamiento en altos pesos moleculares y que se refleja en la curva como un hombro, dependiendo de las magnitudes en la que se mida (Figura 51).

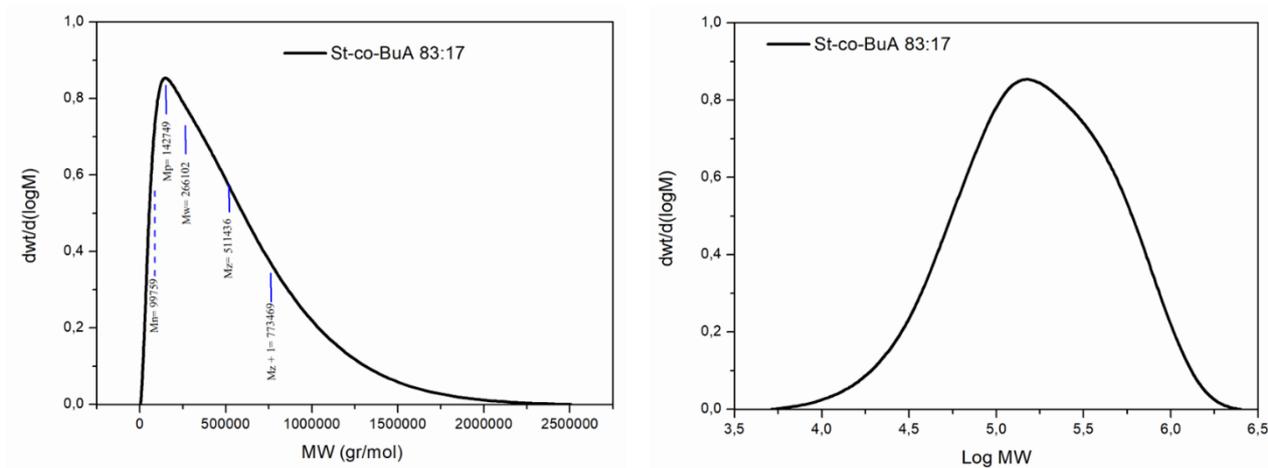


Figura 51. Curva de GPC *St-co-BuA* (83:17)

Resultados previos sobre la síntesis del copolímero *St/BuA*, utilizando diferentes relaciones molares *St/BuA*, han demostrado que las composiciones con mayor contenido de *St* exhiben una polidispersidad más estrecha <sup>103</sup>. En un estudio realizado por Xue y colaboradores <sup>107</sup>, se informó sobre la síntesis de un copolímero tribloque *Ps-b-PBa-B-Ps* mediante ATRP en emulsión, logrando obtener una polidispersidad relativamente baja, excepto en un copolímero que presentaba un índice de polidispersidad (IDP) muy alto. En este caso, el aumento en el IDP se atribuyó a la diferencia en la relación entre el copolímero y el iniciador, alcanzando valores de 3.5 (IDP) en la relación con la mayor diferencia.

La posible explicación para el ensanchamiento de la curva se basa en la formación de cadenas muertas al inicio de la polimerización y la posible ramificación por transferencia de radicales a BuA<sup>107</sup>. Luo y col<sup>108</sup> prepararon una serie de copolímeros tribloque de Ps-b-PBuA-b-Ps mediante polimerización en emulsión, utilizando un agente anfifílico macro RAFT, obteniendo valores de IDP superiores a 1.96. Atribuyen este valor de IDP a la segunda etapa de síntesis del dibloque PSt-PBuA, debido a las siguientes razones: 1) Formación de cadenas muertas, 2) Cadenas recién creadas en la segunda nucleación, 3) difusión controlada por la adición del agente RAFT que aumenta el peso molecular o el efecto gel, 4) ramificación a través de la transferencia de radicales a PBuA y 5) influencia de la posible separación de una microfase dentro de las partículas.

Durante mucho tiempo se ha identificado el efecto gel o efecto Tromsdorff, especialmente en polimerizaciones en masa; este efecto en condiciones isotérmicas aumenta el peso molecular, al reducir las constantes de velocidad de terminación en varios órdenes de magnitud. La viscosidad del medio aumenta considerablemente hasta un punto en el que resulta complicado o incluso imposible para los sitios activos de la cadena polimérica lograr un evento de terminación<sup>109</sup>.

Por lo tanto, podemos atribuir el ensanchamiento en la distribución de los pesos moleculares, para esta polimerización radicalica en masa del copolímero St-co-BuA, a varios eventos: 1) Evento de terminación causada por la transferencia de radicales del iniciador, lo que resulta en un número de cadenas con disparidad en pesos moleculares y un deficiente control del tamaño de las cadenas; 2) formación de cadenas muertas en los primeros momentos de la reacción, lo que resulta en un número de cadenas de diferentes tamaños. 3) Efecto gel o tromsdorff, este efecto ocasiona un aumento del tamaño de las cadenas poliméricas, debido al incremento de la viscosidad del medio y la disminución de las constantes en la velocidad de terminación. Es decir, en nuestro copolímero St-co-BuA obtenemos algunas cadenas con pesos moleculares demasiado altos, observado como hombro (ensanchamiento de la curva) o coleteo (extensión de la curva) del cromatograma GPC. 4) Por último la reactividad de comonómeros: Debido a las disparidades en las reactividades de ambos comonómeros, uno de ellos experimenta una reacción antes que el otro. En este caso, St reacciona primero, generando incluso la formación de una familia de cadenas de poliestireno (PS) o una familia de cadenas poliméricas con una cantidad mínima del componente BuA, lo cual puede resultar en una disparidad de tamaño de cadenas. Este acercamiento se obtuvo mediante la técnica de DMA, y se explorará con mayor detalle en capítulos posteriores

El ácido sulfúrico es un ácido mineral que posee excelente conductividad, sin embargo, afecta directamente la estabilidad del copolímero, sufriendo una degradación (entrecruzamiento y/o escisión de cadena) rápida en ácido sulfúrico concentrado caliente <sup>110</sup>. De esta manera, Melo y col <sup>111</sup> discutieron la posibilidad de un efecto de degradación al someter un copolímero aromático al H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ocasionando la posible ruptura de cadena polimérica y la disminución del peso molecular. Golubenko y col <sup>112</sup> también reportaron trabajos de investigación sobre la sulfonación del componente de poliestireno, observando efectos de degradación sobre la cadena polimérica (eventos de escisión y reticulación). También existe la posibilidad de una degradación termoquímica ocasionada por el aumento de la temperatura del medio y el agente químico. Sin embargo, la temperatura de la funcionalización para nuestro experimento es considerablemente baja (alrededor de 40 °C). Aunque, Melo y col <sup>111</sup> reportaron reacciones secundarias a baja temperatura durante la sulfonación de copolímeros de estireno-co-ácido acrílico, vía formación de sulfonas, es decir, enlaces cruzados entre cadenas poliméricas (Ar-SO<sub>2</sub>-Ar). Podemos apreciar que el peso molecular de nuestro copolímero sulfonado, aun cuando es inferior al copolímero, mantiene un IDP similar (Figura 52).

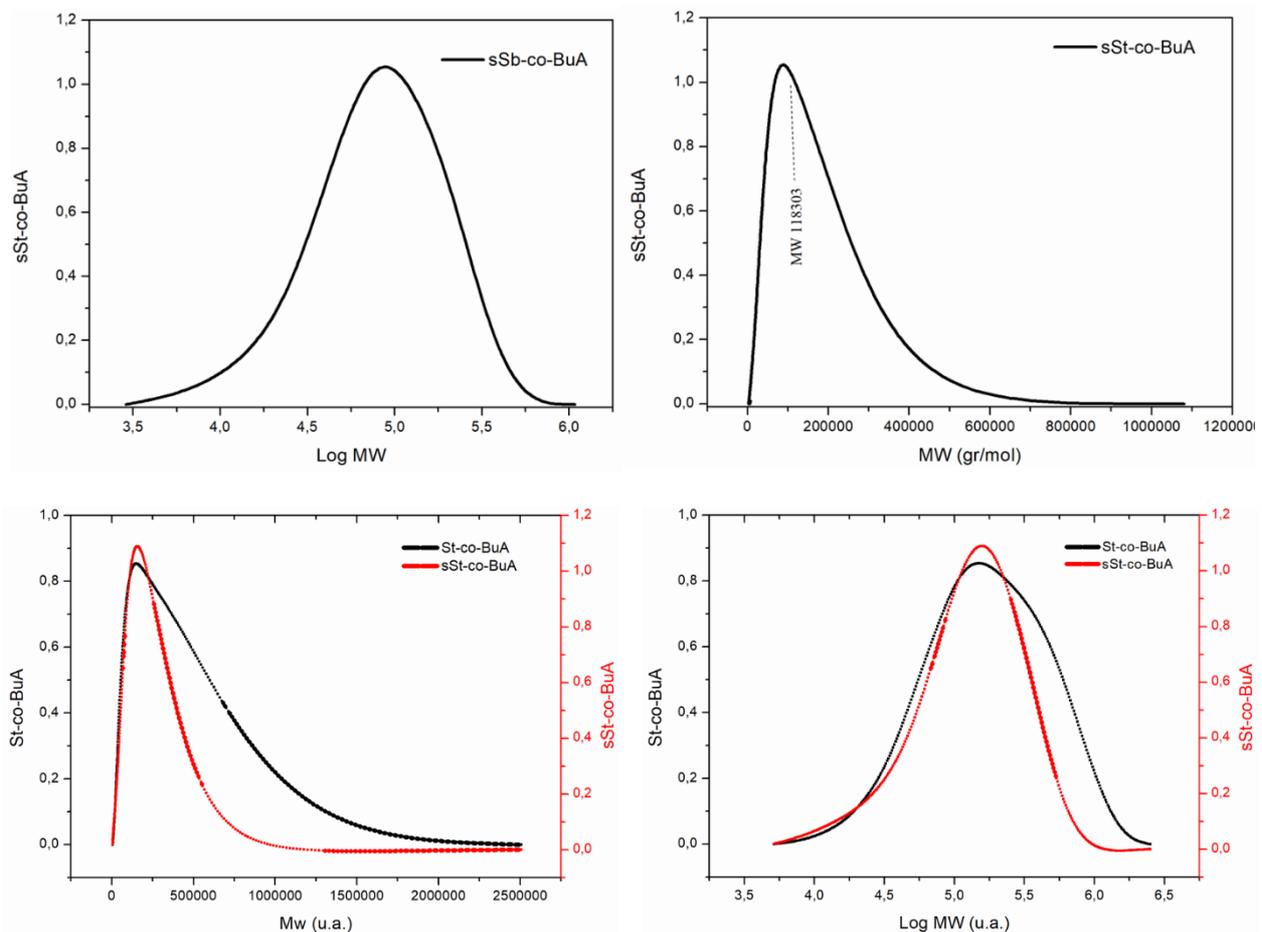


Figura 52. Cromatograma sSt-co-BuA y St-co-BuA

Al observar las curvas de los cromatogramas, se puede notar que el ionómero ya no muestra el coleteo u hombro presente en la curva del copolímero. En otras palabras, las cadenas de alto peso molecular presentes en el St-co-BuA ya no son detectadas en el copolímero sulfonado. Es evidente que, según la técnica de GPC, hay una disminución en el peso molecular de la cadena polimérica sulfonada bajo los parámetros de reacción establecidos. Sin embargo, no podemos llegar a una conclusión definitiva sobre un evento de escisión de cadena basándonos en una prueba de caracterización que utiliza estándares de poliestireno, disueltos mayormente en un disolvente orgánico. Es decir, la calibración del equipo se realiza utilizando una curva de poliestireno, lo que implica una limitación al comparar con el poliestireno sulfonado. Es crucial tener en cuenta que el carácter químico del material cambia después de la sulfonación, generando una repulsión hacia diferentes disolventes. Como resultado, las cadenas pueden experimentar mayor o menor libertad, dependiendo del disolvente utilizado durante la evaluación de la muestra

Como mencionamos anteriormente, la degradación de la cadena polimérica se puede atribuir tanto a un evento de ruptura de cadena como a un evento de entrecruzamiento tipo sulfona; este segundo evento es el más citado en la literatura. Además, es importante mencionar que el índice de polidispersidad del ionómero presenta valores inferiores pero cercanos a los del copolímero. Esto puede ser causado por un cambio en el entorno químico de la cadena polimérica, lo que podría implicar eventos de entrecruzamiento, escisión de cadena y/o posible degradación del grupo éster del acrilato de butilo <sup>112</sup>. Por último, hay que mencionar que los pesos moleculares de ambos materiales fueron suficientes para lograr formar películas poliméricas y membranas de intercambio iónico.

#### 7.5. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Considerando la aplicación de una membrana en un proceso electrolítico como cloro-álcali, se debe tener en cuenta la estabilidad térmica en celdas electroquímicas, ya que operan a temperaturas de 80 °C. La estabilidad térmica depende de la estructura molecular del material y en la figura 53 se observa el termograma TGA obtenido del copolímero St-co-BuA.

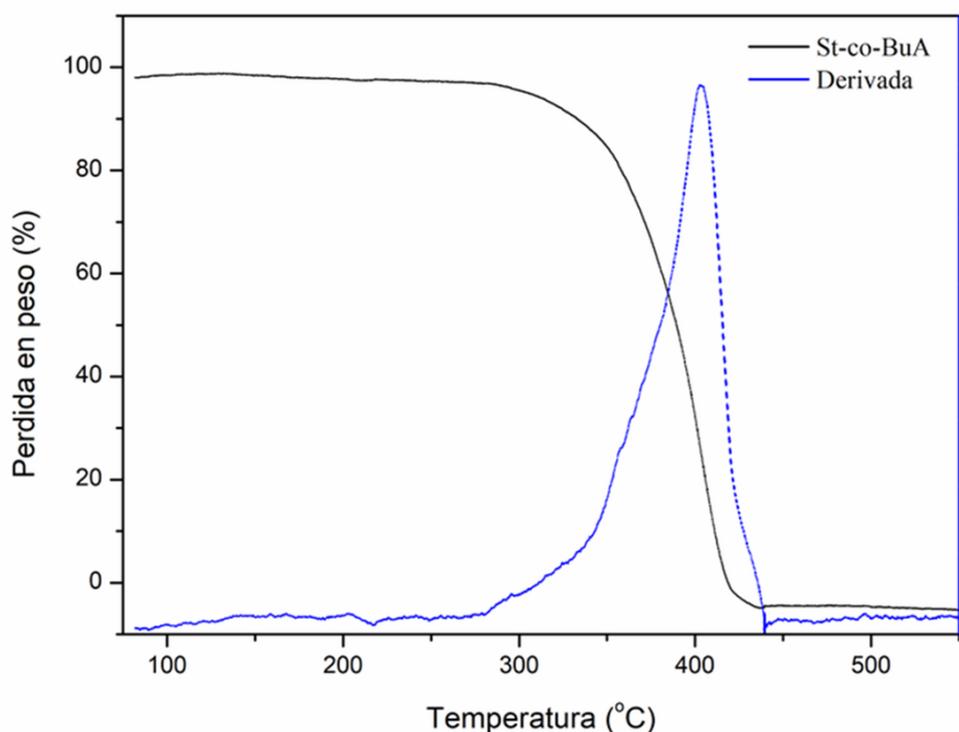


Figura 53. Termograma TGA del copolímero estireno-co-acrilato de butilo

La curva termogravimétrica presenta una degradación de un solo paso (una única pérdida en peso) indicando que ocurrió un proceso de descomposición térmica dentro del intervalo de temperatura establecido. La pérdida de peso del copolímero empieza en aproximadamente 320 °C con descomposición total aproximada en los 425 °C. Este resultado parece semejante a la estabilidad térmica del poliestireno, la cual se reporta en 328 – 408 °C<sup>24</sup>.

De La Fuente y col<sup>114</sup> prepararon copolímeros de injerto de poli(butilacrilato-g-estireno) mediante polimerización por radicales libres, utilizando un poliestireno con un extremo de cadena de metacrililoixi. Los mejores resultados fueron para las composiciones con mayor grado de poliestireno, en cuanto a estabilidad térmica para la cadena principal. Naghash y col<sup>115</sup> estudiaron las propiedades térmicas de copolímeros obtenidos por emulsión de St/BuA y St/BuA con silicona, obteniendo una descomposición única del copolímero St/BuA sin silicona, con un valor máximo de descomposición de 380 °C y mejorando su estabilidad térmica a 400-425 °C con el copolímero con silicona. Francisco-Viera y col<sup>42</sup> reportaron el incremento de la estabilidad térmica del copolímero St-co-BuA con el aumento del componente de acrilato de butilo. Sin embargo Ning y col<sup>24,103</sup> determinaron que la estabilidad térmica del copolímero St-co-BuA disminuye con el aumento del BuA, esto lo atribuyen a que los grupos éster facilitan la descomposición<sup>24</sup>.

Los valores de estabilidad térmica por TGA para el copolímero son muy similares al del poliestireno reportado por Leskovac y col <sup>100</sup> ; sin embargo, los autores no comentan si existe una mejora respecto a la estabilidad de su copolímero al añadir otro comonomero.

Por el momento no podemos atribuir una mejora o deficiencia en la estabilidad térmica al aumentar o reducir el componente de BuA en nuestro copolímero. Sin embargo, si podemos identificar si el copolímero posee suficiente estabilidad térmica, particularmente después de funcionalizado, para aplicarse en un proceso electrolítico como cloro-alcali, donde las temperaturas de trabajo rondan los 80 °C. En la figura 54 se observa el termograma TGA del ionómero sSt-co-BuA.

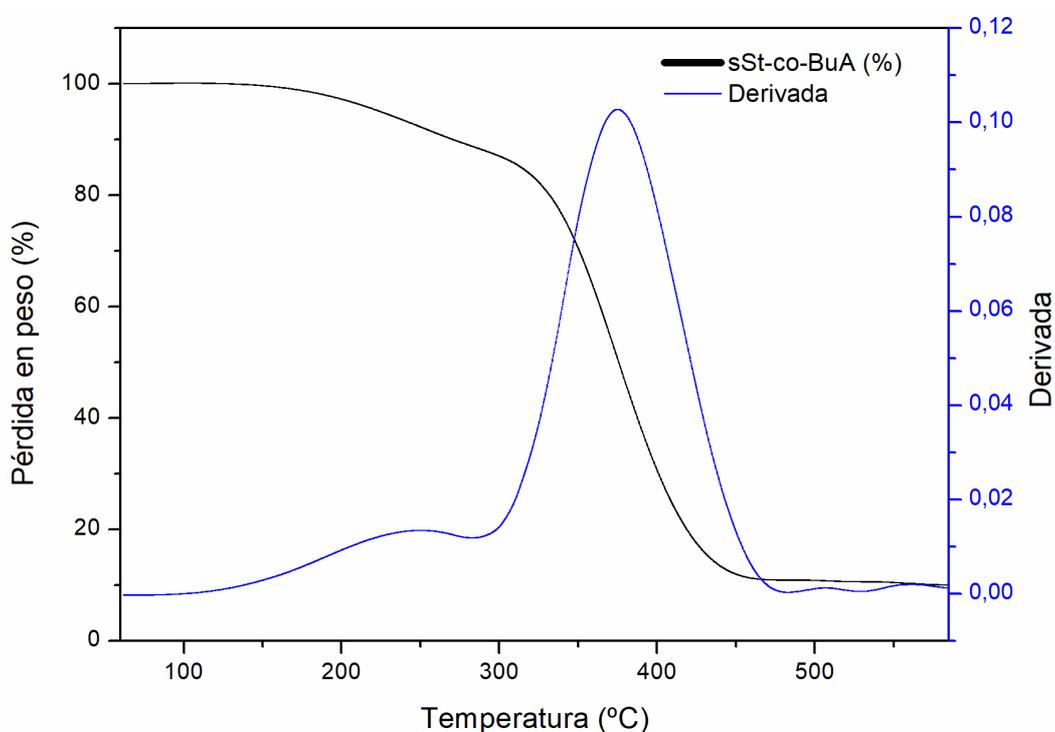


Figura 54. Termograma TGA del sSt-co-BuA.

Se logra apreciar un perfil de degradación de dos pasos para el ionómero sSt-co-BuA. La primera pérdida en peso inicia a temperaturas de  $\approx 170$  °C, asignada a los grupos sulfona presentes en el copolímero (Ar-SO<sub>2</sub>-Ar y SO<sub>3</sub>H), una caída importante en 240 °C y terminación del proceso en los  $\approx 280$  °C <sup>70</sup>. La segunda pérdida en peso corresponde a la descomposición de la cadena principal del copolímero, que se encuentra  $\approx 370$  °C <sup>42</sup>. Ngadiwiyana y col <sup>116</sup> reportaron la síntesis de un poly(eugenol-co-allyleugenol) sulfonado, el cual presenta la liberación de sustancia volátiles a temperaturas por encima de 550 °C produciendo un residuo carbonoso. Mismo efecto obtenido con nuestros materiales sulfonados.

Respecto a la primera pérdida en peso, en el intervalo de temperatura de 170-280°C, ocurre una reacción de desulfonación de los grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  (<sup>117,118</sup>). Chenliang Gong y col <sup>119</sup> determinaron que en un rango de temperatura de 225 a 275 °C, para un poliestireno sulfonado, se obtienen iones de agua, ácido sulfónico y sal sulfonato, donde el agua en esta región proviene del proceso de descomposición de los grupos sulfona. Knauth y col <sup>117</sup> reportaron la descomposición térmica de PEEK sulfonado, por un mecanismo de radicales libres, siendo los anillos aromáticos sulfonados los primeros en descomponerse, por medio de la escisión de los grupos de ácido sulfónico. Además, Arunbabu y col <sup>120</sup> determinaron la estabilidad térmica de un copolímero Estireno-Sulfonato de estireno sódico (Ps-sPsNa) con diferentes relaciones de monómeros. Observaron que los materiales con mayor contenido de sPsNa presentaban dos pérdidas en peso: la primera pérdida después de los 100 °C, está asociada a una mayor retención de agua, ya que el sPsNa puede existir en su forma acida y absorber más humedad. La segunda caída, sobre los 400°C, corresponde a la descomposición del copolímero.

La literatura científica disponible sugiere que el efecto de la sulfonación en materiales estirénicos mejora la estabilidad térmica cuando se le agregan injertos  $\text{SO}_3\text{X}$ , en comparación con el material sin sulfonar <sup>120,121</sup>. En nuestro caso la diferencia de estabilidad térmica entre ambos materiales es inversa, ya que el máximo de las curvas DTG muestran 405°C para el copolímero y 375°C para el copolímero sulfonado, además de una ampliación para el intervalo de descomposición. Cabe mencionar que la estabilidad del ionómero sigue siendo útil para su funcionamiento en celdas electrolíticas.

Para determinar el grado de sulfonación, por medio del uso de la información del termograma del sSt-co-BuA, se requiere conocer la relación en % mol entre al agente sulfonante y los anillos aromáticos (100%), el peso molecular teórico de la unidad repetitiva calculada en función de la relación en peso determinada por RMN <sup>1</sup>H y que es equivalente a 5 unidades de St por 1 unidad de BuA. El peso teórico de St (104 gr/mol) en una unidad repetitiva será de 520 g/mol, para BuA es 128 gr/mol y por último para la unidad repetitiva de  $\text{SO}_3\text{H}$  se debe considerar el 100% de inserción en los anillos aromáticos disponibles, es decir 5 unidades de  $\text{SO}_3\text{H}$  dándonos un peso teórico de 405 gr/mol; de esta manera, el peso molecular teórico es de 1,053 gr/mol. Con una simple relación podemos obtener el % máximo teórico de grupos sulfónicos.

Considerando que porcentaje máximo en un análisis de TGA es de 38.46% y si calculamos el % de pérdida obtenido respecto a las señales correspondientes del grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ , podremos obtener el

grado de sulfonación. Para nuestro ionómero, el termograma TGA muestra una caída de 14.57 %, para los grupos sulfona, por lo cual:

La técnica de TGA nos ayuda a determinar el grado de sulfonación más cercano a la realidad, debido a que su determinación involucra la pérdida de los grupos sulfónicos  $\text{SO}_3\text{H}$  insertados, además del entrecruzamiento tipo sulfona  $\text{Ar-SO}_2\text{-AR}$ .

Previamente se calculó el DS mediante la técnica de resonancia magnética nuclear, obteniendo un valor de 35.21%, lo cual es muy cercano al calculado por TGA. Si realizamos una comparación rápida, para un número especial de muestras analizadas por ambas técnicas y consideramos que RMN  $^1\text{H}$  no calcula los eventos de entrecruzamiento, los resultados nos sugieren que la diferencia entre ambas técnicas corresponde a los grupos sulfonas involucradas en el mecanismo de formación de geles, el cual corresponde a un 2.67% ( $37.88 - 35.21 = 2.87\%$ ).

Es esencial destacar que ambas técnicas proporcionan aproximaciones del componente; sin embargo, varios factores, como la reproducibilidad del método, el número de repeticiones (que en ambos casos se promedian a partir de más de 3 lecturas para ambas técnicas), los errores inducidos por el usuario, la naturaleza inherente del material y algunos imprevistos en el equipo pueden generar disparidades. Por lo tanto, realizar una comparación para obtener un porcentaje cercano al entrecruzamiento entre ambas técnicas siempre debe considerarse como un acercamiento a la realidad, pero no como determinante.

#### 7.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los termogramas obtenidos por DSC proporcionan la información necesaria para conocer el límite de la temperatura, en la cual el material cambiará de rígido a flexible, denominada temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y que es la más importante de las transiciones térmicas que puedan presentarse en el copolímero St-co-BuA en operación. Debe señalarse que la temperatura de trabajo de una celda electroquímica para la electrólisis de salmuera es de 80 °C, por lo cual debemos de comprender los cambios físicos que suceden en esta región de temperatura. En la figura 55 se muestra el termograma DSC del copolímero.

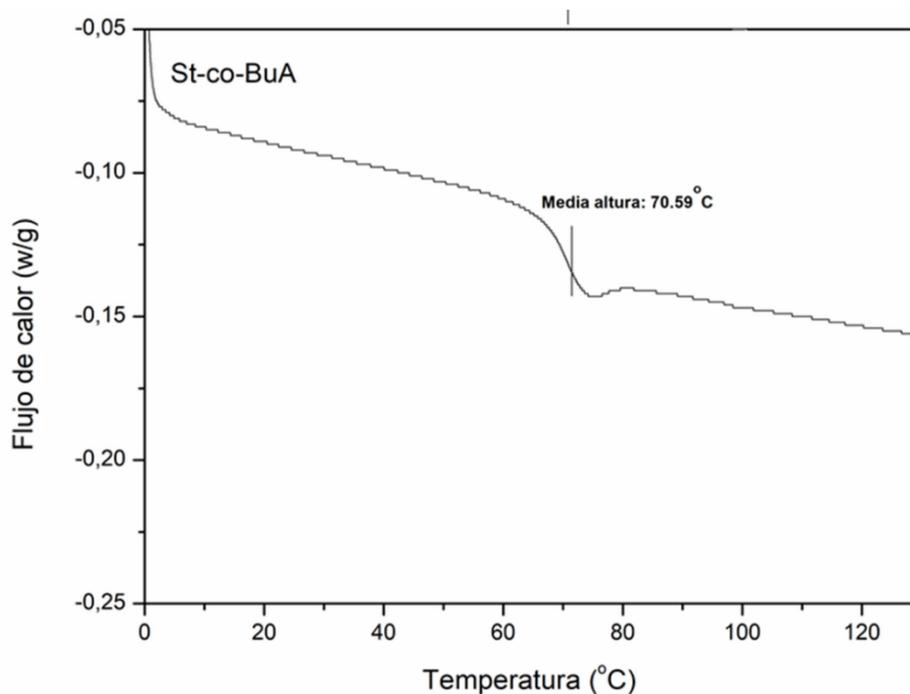


Figura 55. Termograma DSC del copolímero St/BuA

El termograma nos indica la presencia de una sola temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), esto quiere decir que existe una interacción a nivel molecular (covalente) entre componentes (St y BuA), para la formación de un nuevo material. El valor de  $T_g$  obtenido para St-co-BuA es de 70.59 °C y que es congruente, considerando las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros St (104 °C) y BuA (-54 °C) y la composición real del copolímero 83/17, ya que el valor es más cercano al copolímero de estireno que al de BuA,<sup>122</sup>.

Chalykh y col<sup>123</sup> estudiaron la estructura y la temperatura de transición vítrea de copolímeros en bloque de acrilato de butilo-estireno en varias composiciones. Determinaron que la  $T_g$  de los copolímeros está localizada entre las temperaturas de transición vítrea de ambos homopolímeros (St y BuA), obteniendo valores más elevados de  $T_g$  al incrementar el contenido de cadenas de St. Además, para los copolímeros en bloque se presentan dos temperaturas de transición vítrea, una cercana a la  $T_g$  de BuA y la otra cercana al St, confirmando una separación de fases del copolímero en bloque. Sin embargo, nuestro copolímero St-co-BuA fue sintetizado al azar, sin promover orden molecular (atáctico), de tal manera que se esperaba un material altamente amorfo, como lo muestra la señal de  $T_g$  muy claramente; esta transición puede incluso estudiarse con más detalle mediante otras técnicas, como el DMA.

La inserción de grupos iónicos modifica de gran manera la estructura polimérica y directamente el comportamiento térmico del material, es por esta razón que se realiza el análisis del

comportamiento térmico del ionómero, teniendo en cuenta las condiciones de funcionalización. En la figura 56 podemos observar el termograma DSC del ionómero sSt-co-BuA.

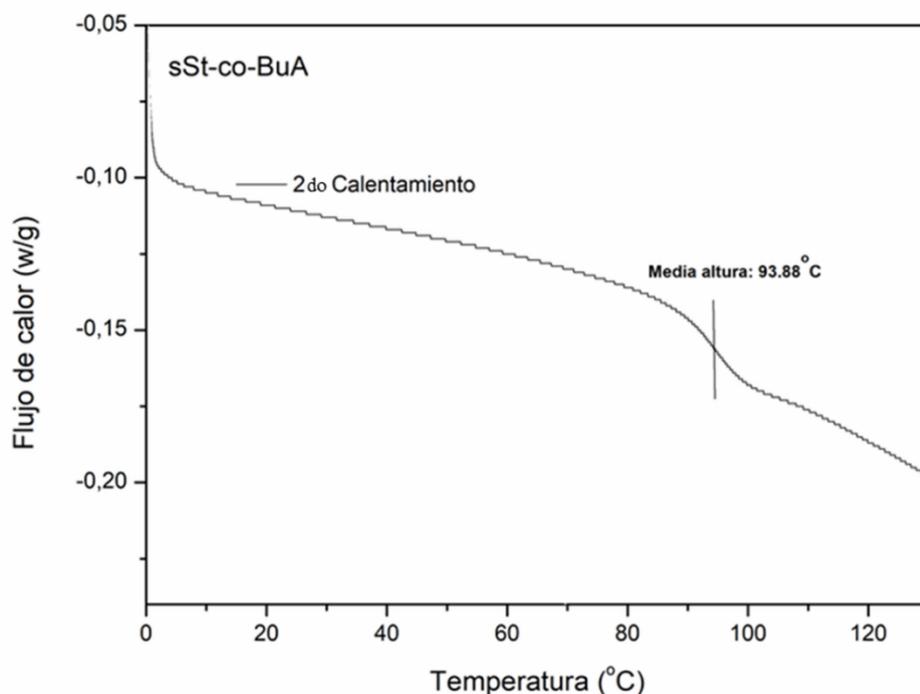


Figura 56. Termograma DSC del ionómero sSt-co-BuA

La determinación de transición vítrea en ionómeros es compleja, debido a la presencia de dominios de constante dieléctrica baja (Matriz polimérica) y alta (Grupos iónicos injertados), ya que la presencia de estos grupos ( $\text{SO}_3^-$ ) generalmente provoca la agregación de iones ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc). Los agregados iónicos ( $\text{SO}_3\text{X}$ ), denominados en algunos artículos científicos como multipletes, restringen la movilidad de las cadenas poliméricas en las cuales se encuentre injertado el multiplete, así como en sus alrededores. La movilidad de la matriz polimérica depende del grado de injertos iónicos en la cadena polimérica (multipletes), tanto que conforme aumenta la restricción se llega a un punto donde aparecen dos valores de  $T_g$ , una de la matriz polimérica observada a menor temperatura y la región restringida a mayor temperatura<sup>124,125</sup>. En nuestro caso, el grupo sulfónico está en forma acida ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) y la temperatura de transición vítrea de nuestro material aparece en la región de 93-94 °C, por lo cual podemos asumir que el grado de sulfonación no es lo suficientemente alto para ocasionar la formación de una región de alta restricción física suficientemente grande para generar una transición vítrea, pero si lo suficiente para desplazar la temperatura de transición vítrea de la matriz polimérica a mayor temperatura. Es crucial destacar que esta temperatura resulta ideal para su implementación en una celda electroquímica destinada a la electrólisis de salmuera, no obstante, es importante abordar un

efecto significativo: el efecto plastificante por interacción de moléculas de agua. Sin embargo, este aspecto se discutirá detalladamente en las técnicas subsiguientes.

### 7.7. Prueba de solubilidad (St-co-BuA y sSt-co-BuA)

Para elegir el disolvente adecuado para el copolímero de St-co-BuA de carácter hidrofóbico y sSt-co-BuA de carácter iónico, se evaluaron diferentes solventes y mezclas de ellos (Tabla 10).

*Tabla 10. Interacción polímero y ionómero con disolvente para la fabricación de membranas*

Disolvente	Constante dieléctrica	St-co-BuA (83/17)	sSt-co-BuA (83/17)
<i>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></i>	8.9	+++	++
<i>CH<sub>3</sub>Cl</i>	4.7	+++	+
<i>Tolueno</i>	2.4	+++	---
<i>Acoet</i>	5.99	++	+++
<i>Acetona</i>	20.7	+	++
<i>DMF</i>	36.7	+	N/A
<i>DMSO</i>	46.7	---	+
<i>DMA</i>	37,8	N/A	++
<b><i>THF</i></b>	<b>7.4</b>	<b>+++</b>	<b>+++</b>
<i>Tolueno/Acoet</i> (1:1)	2.4/5.99	++	N/A
<i>Metanol</i>	32.6	---	---
<i>Agua</i>	78.5	---	---
<i>Tolueno/Dmso</i> (1:1)	2.4/46.7	N/A	++
<i>THF/DMSO</i> (4:1)	7.4/46.7	N/A	+
<i>THF/Tolueno</i> (3:1)	<b>7.4/2.4</b>	<b>N/A</b>	<b>+++</b>
<b><i>THF/Tolueno</i> (1:1)</b>	7.4/2.4	+++	++
<i>THF / DMF</i> (3:1)	7.4/36.7	N/A	+
<i>Acoet / DMSO</i> (3:1)	5.99/46.7	N/A	++
<b><i>Tolueno / Acetona</i> (1:1)</b>	2.4/20.7	++	++
<i>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> /DMSO</i> (2:1)	8.9/46.7	N/A	++
<i>Tolueno / DMF</i> (2:1)	2.4/36.7	N/A	---
<b><i>MEK</i></b>	<b>18.51</b>	<b>N/A</b>	<b>+++</b>
<i>1,2 Dicloroetano</i>	10.4	N/A	+

<i>α-Diclorobenceno</i>	9.9	N/A	+
Acoet / Acetona (1:1)	5.99/20.6	N/A	++
<i>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = diclorometano</i>	+++ = Soluble a temperatura ambiente, sin aplicar agitación y tiempo de disolución menor a 1 h		
<i>CHCl<sub>3</sub> = Cloroformo</i>			
<i>DMF = dimetilformamida</i>	++ = Soluble al aplicar agitación y temperatura ambiente en un lapso de tiempo de 1 h		
<i>THF = Tetrahidrofurano</i>			
<i>Acoet = Acetato de etilo</i>	+ = Soluble al aplicar agitación y calentamiento en un lapso de tiempo de 1 hr		
<i>MEK = Metil Etil Cetona</i>			
<i>DMSO = Di metil sulfoxido</i>	--- = Insoluble		
<i>DMFA = Dimetilformamida</i>	N/A = No se realizó experimento		

La interacción ionómero-disolvente dependerá directamente de la afinidad de solvente por la cadena polimérica funcionalizada, logrando obtener diferencias, además de la influencia que tiene la conformación de la cadena polimérica y el procesamiento de la membrana en las propiedades finales. Para la fabricación de las membranas y las pruebas de caracterización se emplearon diferentes disolventes con constantes dieléctricas distintas, los cuales se seleccionaron en función de diversos factores, como la sección hidrofóbica, la composición real de los comonomeros, los parámetros de funcionalización y el grupo hidrofílico injertado en la cadena polimérica (SO<sub>3</sub>H). Los resultados obtenidos mediante esta evaluación definieron la metodología para la preparación de las membranas de intercambio catiónico y su posterior caracterización.

Las pruebas de solubilidad del copolímero se realizaron como actividad previa a la preparación de membranas para el copolímero antes y después de sulfonarlo. La cadena polimérica St-co-BuA tiene una buena afinidad por los disolventes apolares como el tolueno, diclorometano y cloroformo. Sin embargo, muestra repulsión hacia los disolventes con constantes dieléctricas elevadas, como el agua y el metanol, siendo insoluble en ellos. Para la cadena polimérica sulfonada (sSt-co-BuA) los disolventes que presentaron mejor interacción fueron THF, MEK, acetato de etilo y una mezcla de THF/Tolueno (3:1), logrando una disolución total del material. Cabe mencionar que los disolventes diclorometano, acetona, mezcla THF/tolueno (1:1) y mezcla Tolueno/DMSO (1:1) presentaron buenas interacciones.

En la tabla 10 podemos apreciar las primeras diferencias entre los materiales descritos, comenzando con el tolueno que pierde la capacidad de disolver la cadena polimérica (sSt-co-BuA) por su carácter apolar, con baja constante dieléctrica ( $\approx 2.4$ )<sup>126</sup>. Tiene sentido porque la cadena polimérica hidrofóbica, obtiene un carácter iónico después de una funcionalización, afectando la interacción con el disolvente apolar<sup>127</sup>. Además, cloroformo y diclorometano

pierden afinidad con sSt-co-BuA en comparación con el copolímero sin sulfonar. Se observa una clara diferencia en la interacción con del solvente acetona, debido a que la cadena polimérica sulfonada (sSt-co-BuA) presenta una afinidad superior al solvente en comparación con el copolímero no sulfonado. Por otro lado, el THF tiene la capacidad de disolver ambos materiales. Si bien pertenece a la familia de los éteres y se considera un solvente de polaridad moderada, se utiliza ampliamente en disoluciones poliméricas. Sin embargo, su constante dieléctrica de aproximadamente 7.4 lo convierte en un mal solvente para materiales como electrolitos y polielectrolitos <sup>128,129</sup>. Por último, el DMSO (constante dieléctrica  $\approx 46$ ) y el tolueno (constante dieléctrica  $\approx 2.4$ ) presentan una baja o nula capacidad de disolver el ionómero cuando se utilizan por separado. No obstante, al mezclarlos en una proporción de 1:1, se observan resultados favorables, como se detalla en la tabla 10 <sup>126,130</sup>.

El copolímero sulfonado sSt-co-BuA, es insoluble en agua. El agua es una sustancia polar con constante dieléctrica elevada ( $\approx 78.5$ ) y es ideal para disolver sustancias iónicas. Es decir, un disolvente polar tiene la capacidad de solvatar selectivamente el injerto iónico, debilitando la asociación iónica y logrando la disolución del ionómero. Es importante resaltar que la solvatación del ionómero por disolvente polares dependerá del grado de sulfonación <sup>125,129</sup>. Este resultado además de lo antes descrito, lo podemos interpretar como una señal directa del grado de sulfonación (**DS**) ya que un material con alto grado de sulfonación generalmente tiene una buena solubilidad en agua o disolventes polares, mientras que los ionómeros que posean bajo grado de sulfonación serán insolubles en agua. Es importante mencionar que existen ionómeros con Ds intermedio que les propicia excelentes capacidades de intercambio iónico sin ser solubles en agua <sup>131</sup>. Esto es sumamente importante, debido a que en un proceso cloro-álcali la membrana estará en contacto con medios acuosos durante todo el proceso, y la insolubilidad del copolímero en agua es favorable para los objetivos del actual trabajo de investigación <sup>6 132</sup>.

#### 7.8. Preparación de membranas (St-co-BuA) y membranas iónicas (sSt-co-BuA)

Es importante resaltar que la interacción del disolvente y la técnica de preparación de membranas pueden inducir cambios conformacionales en las cadenas y la orientación de la estructura polimérica, lo que ocasiona un cambio abrupto en las propiedades del material final, afectando directamente las propiedades electroquímicas y mecánicas. En otras palabras, estas conformaciones o arreglos de la cadena pueden distorsionar o imponer una orientación preferencial de los grupos iónicos, ocasionando una alteración significativa en las propiedades superficiales y de volumen de las membranas. Las conformaciones o arreglos pueden controlarse

manipulando la composición química del material, la arquitectura molecular de la cadena polimérica y alterando las características fisicoquímicas del disolvente. <sup>133</sup>

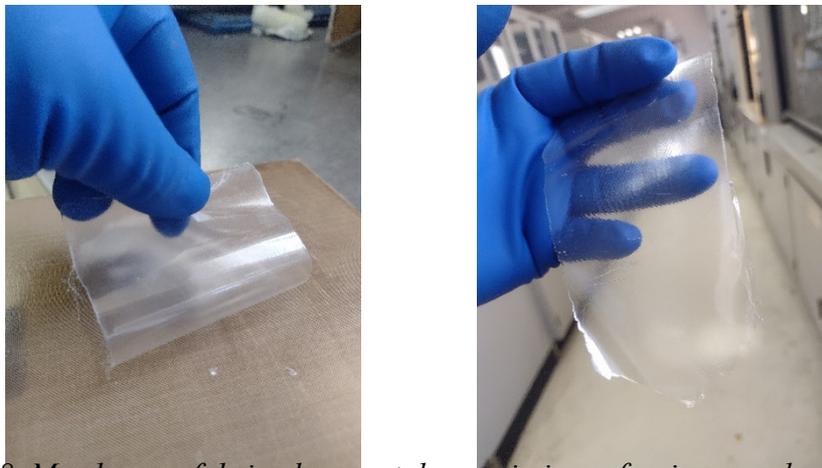
La elaboración de las membranas se llevó a cabo por vaciado en placa y asistida con un aplicador automático de películas, realizando un barrido sobre una superficie plana, lo cual nos permite, en cierta medida, controlar el espesor. Es importante destacar que el espesor de la membrana juega un papel crucial respecto a las propiedades electroquímicas del material. La resistencia iónica del material sulfonado puede reducirse disminuyendo el espesor de la película, esto conlleva una mejor conducción de especies iónicas <sup>134</sup>.

Para la preparación de películas poliméricas del copolímero St-co-BuA se descartaron los disolventes  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CHCl}_3$ , debido a que su punto de evaporación es considerablemente bajo, ocasionando una rápida volatilidad del disolvente a temperatura ambiente, lo que ocasiona un mayor número imperfecciones en la superficie de la membrana. Los disolventes de acetato de etilo y THF, aún con un punto de ebullición más elevado que los disolventes antes mencionados, tampoco se utilizaron, ya que no se evitó que la película presentara una buena cantidad de imperfecciones en la superficie, ocasionando marcas de burbujas (Figura 57).



*Figura 57. Marcas superficiales en membranas fabricadas con el disolvente de Acoet y THF.*

El tolueno fue el mejor disolvente para la preparación de membranas del copolímero St-co-BuA, debido a que presentó una solubilidad total a temperatura ambiente, confirmando la afinidad de la cadena por los disolventes apolares; además, la membrana no presentó marcas superficiales, efecto de la baja volatilidad del tolueno, como se muestra en la Figura 58.



*Figura 58. Membranas fabricadas con tolueno sin imperfecciones en la superficie.*

Considerando los mejores resultados respecto a la interacción ionómero-disolvente del copolímero sSt-co-BuA, se prepararon membranas utilizando THF, THF/Tolueno (1:1), Tolueno/Acetona (1:1) y MEK, además se utilizaron estas sustancias o mezclas de ellas para observar el efecto de la polaridad del disolvente respecto al ionómero. Las membranas producidas en base a disolventes con bajo punto de evaporación presentaron marcas superficiales debido a la rápida volatilización del disolvente a temperatura ambiente, pero con cuidados especiales, se logró suprimir estas imperfecciones a escala visual. Sin embargo, presentaron gran cantidad de poros en los intersticios de la membrana, como se discutirá en los resultados con la técnica de SEM en capítulos posteriores. Por último, es importante mencionar que las membranas preparadas con mezclas de tolueno presentaron a escala visual un menor número de imperfecciones superficiales, pero de igual forma con gran cantidad de poros en el interior del material.

Debemos mencionar que existe un efecto espesante en la solución preparada del ionómero y el disolvente apolar (Tolueno), facilitando el control del espesor de la membrana, como se observó con la mezcla THF/Tolueno (1:1). Sin embargo, para las membranas fabricadas en base a disolventes polares como MEK, la solución presentó un carácter diluyente, es decir, una menor viscosidad, ocasionado que la determinación del espesor por vaciado en placa y asistida por cuchilla fuera más complicado. De acuerdo con literatura<sup>73</sup>, disolventes con constantes dieléctricas bajas (tolueno, THF, etc.) tendrán una menor capacidad de solvatar los dominios hidrofílicos de carácter iónico, ocasionando repulsión; en cambio, los disolventes polares conducen a una interacción preferencial de los grupos iónicos injertados en la cadena polimérica, lo que ocasiona la solvatación de los grupos sulfónicos, disminuyendo la viscosidad de la solución. En la figura 36 podemos observar una membrana preparada con THF como disolvente, presentando una buena flexibilidad (tema que se discutirá en capítulos posteriores).



Figura 59. Membrana sSt-co-BuA preparada con THF

### 7.9. Análisis termo mecánico (TMA)

La determinación de las propiedades mecánicas del material es fundamental para los objetivos del actual trabajo de investigación y se evaluaron a partir del material procesado o membrana. La combinación de comonómeros tiene como objetivo mejorar las propiedades mecánicas del material, donde se espera que el acrilato de butilo, por su excelente flexibilidad (debido a la cadena alifática de grupo colgante de BuA), mejore las limitadas propiedades de poliestireno para preparar película polimérica (alta fragilidad)<sup>42</sup>. Previo al análisis por TMA, las membranas fueron sometidas a condiciones de secado, para eliminar la humedad y se llevó a cabo a temperatura constante al momento del análisis. En la tabla 11 podemos encontrar los valores de módulo complejo de poliestireno<sup>110</sup> y del copolímero St-co-BuA

Tabla 11. Módulo complejo ( $E^*$ ) de membranas de St-co-BuA preparadas a partir de Tolueno.

Muestra	Modulo complejo ( $E^*$ N/mm <sup>2</sup> )
PS	3,530-3,630 <sup>122</sup>
St-co-BuA/Tolueno	1804.3

El módulo complejo es la relación, dentro del límite elástico, entre la tensión y la deformación correspondiente. Se calcula trazando una tangente de la parte lineal más inclinada de la curva esfuerzo-deformación y utilizando la ecuación antes descrita en la metodología de caracterización<sup>135</sup>. Como podemos observar, el módulo complejo de las membranas de St-co-BuA presenta una buena característica de flexibilidad, proporcionada por el comonómero de acrilato de butilo.

Se sabe que el Nafion es la CEM que más se ha utilizado en un proceso cloro-álcali en los últimos años, debido a su eficiente estabilidad química y conductividad catiónica, sin embargo, la estabilidad mecánica de la membrana posee deficiencias a considerar. Por esta razón, mejorar la estabilidad mecánica es uno de los objetivos principales en el desarrollo de una CEM, en especial que el área de la membrana no ceda ante las presiones comunes en una celda electrolítica y que con el paso del tiempo mantenga estas propiedades <sup>136</sup>. En nuestro material, el copolímero St-co-BuA muestra una disminución considerable del módulo complejo respecto al poliestireno, reduciendo la alta rigidez, que involucra una fragilidad considerable.

Se realizaron las mismas pruebas para el copolímero sulfonado (sSt-co-BuA), pero utilizando diferentes disolventes para la fabricación de la CEM: Tolueno/THF y MEK. La decisión de elegir las membranas fabricadas con los disolventes antes descritos fue comprender el comportamiento de los dominios iónicos, dominios hidrofóbicos y entender cómo influye en las propiedades mecánicas del material. En la Tabla 12 se presenta los resultados obtenidos para las CEMs y la comparación respecto a la membrana polimérica sin modificar.

*Tabla 12. Módulo complejo de membranas sulfonadas y preparadas con diferentes solventes*

Muestra	Módulo complejo (E* N/mm <sup>2</sup> )
St-co-BuA/Tolueno	1,804.3
sSt-co-BuA/THF/Tolueno (1:1)	1,064.0
sSt-co-BuA/MEK	867.7

Las membranas fabricadas con un disolvente polar presentaron un módulo inferior, sugiriendo que la membrana posee un menor impedimento de los sitios iónicos injertados, propiciando mayor capacidad de atrapar moléculas de agua que permitan una mayor libertad de movimiento. En cambio, las membranas preparadas con disolventes apolares tienen mayor impedimento, con la rigidez intrínseca de los grupos SO<sub>3</sub>H (multipletes), es decir un menor movimiento a las cadenas poliméricas. En la figura 60 podemos observar la deformación de una membrana fabricada a partir de sSt-co-BuA durante una evaluación por TMA en flexión.

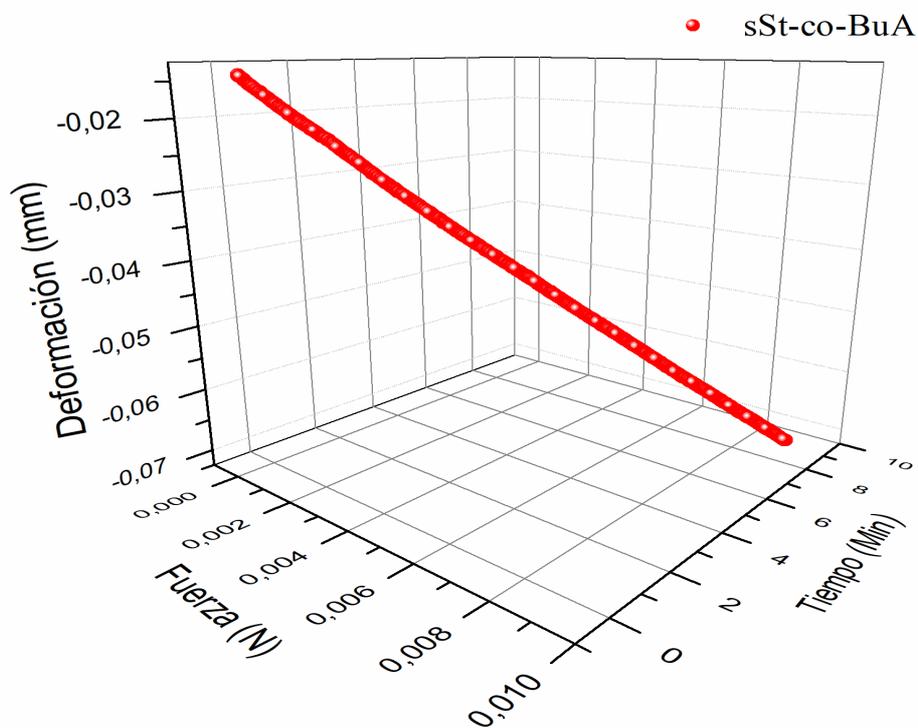


Figura 60. Ejemplo de un diagrama fuerza-deformación, para calcular su módulo complejo.

Es crucial destacar que los sitios iónicos y la interacción con las moléculas de agua generan un efecto plastificante que confiere a las CEMs una mayor flexibilidad. No obstante, es importante señalar que esta flexibilidad está condicionada a la hidratación del material, por lo que no constituye una propiedad inherente del sSt-co-BuA. Este aspecto se abordará detalladamente en el Análisis Mecánico Dinámico, ya que, en condiciones de deshidratación, el material funcionalizado podría volverse más frágil.

#### 7.10. Análisis mecánico dinámico (DMA)

Se conoce que el poliestireno físicamente en forma de película polimérica posee una considerable fragilidad, por lo cual es común observar una tendencia en trabajos de investigación científica para modificar esta propiedad. Generalmente se copolimeriza, utilizando combinaciones con monómeros con propiedades hulosas, que pueden mejorar las propiedades mecánicas de membranas base poliestireno <sup>137</sup>. En el copolímero St-co-BuA el componente de estireno le proporciona la capacidad al material de formar enlaces Pi intermoleculares para lograr el apilamiento de las cadenas y la formación de la membrana; por su parte, el componente de acrilato de butilo proporciona una mayor elasticidad, o una reducción del módulo elástico, obteniendo propiedades mecánicas favorables para la aplicación. En la figura 61 se observa el termograma obtenido de la película polimérica St-co-BuA de un análisis mecánico dinámico en

un intervalo de temperatura de 25 - 120 °C, cubriendo la temperatura de transición vítrea del componente mayoritario (PS).

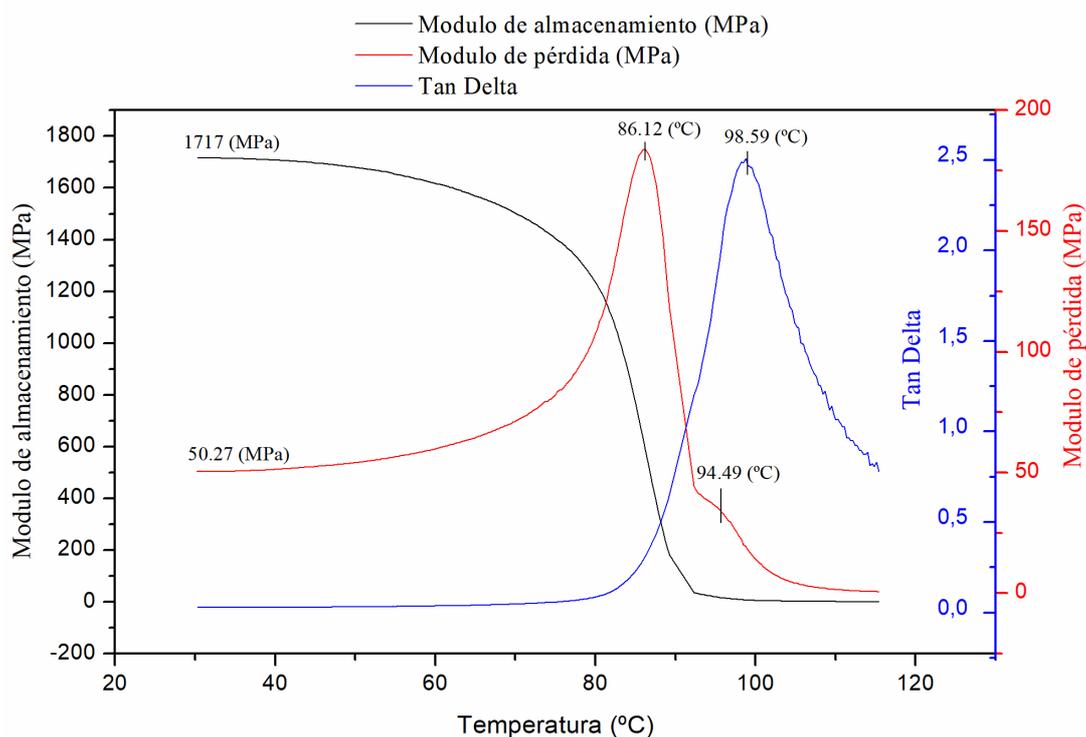


Figura 61. Termograma DMA del copolímero St-co-BuA

La técnica de DMA es ideal para determinar diferentes propiedades mecánicas de los materiales poliméricas en estado sólido <sup>138</sup>. Se observa que el módulo de almacenamiento (1717 MPa) del copolímero St-co-BuA, es similar al valor obtenido del módulo complejo (en la prueba TMA) a temperatura ambiente. El módulo de tensión para el poliestireno atáctico reportado en la literatura es de 2750 MPa, indicando que la rigidez del material disminuye con el componente BuA <sup>122</sup>.

Existen varias formas de obtener la temperatura de transición vítrea de materiales poliméricos a través de DMA; se utiliza la máxima altura del pico de la curva de Tan Delta, el cambio de pendiente del módulo de almacenamiento (considerando la Tg como una transición de segundo orden) y el pico de la curva del módulo de pérdida, temperatura donde observamos el movimiento máximo permitido entre las cadenas, es decir la temperatura de transición vítrea (Tg) <sup>139</sup>. En nuestro caso, se utilizó el pico de la curva del módulo de pérdida, como método para determinar la Tg. Como podemos apreciar en la figura 61, el módulo de pérdida se encuentra a 86.12 °C, esto hace sentido ya que la Tg de los homopolímeros de poliestireno y poliacrilato de

butilo están en 104 °C y -54 °C respectivamente, además de encontrarse en una composición de St/BuA: 83/17.

También se observa un pequeño pico alrededor de los 94.49 °C, el cual podría representar una familia de cadenas poliméricas con menor porcentaje de acrilato de butilo o inclusive una familia de homopolímero de poliestireno. Tiene sentido si consideramos que la polimerización por radicales libres de especies derivadas de acrilatos suele ser lenta, debido a su baja reactividad. Al contrario, la polimerización del estireno es generalmente rápida debido a su alta reactividad, aumentando la posibilidad que exista una pequeña familia de homopolímeros de estireno <sup>31,32</sup>.

Considerando la complejidad del comportamiento mecánico de los ionómeros, gracias a la presencia de diferentes dominios con carácter hidrofílico e hidrofóbico; se estudió la membrana de intercambio iónico (sulfonada) preparada utilizando una mezcla de disolventes apolar y polaridad moderada (Tolueno/THF), para obtener un mayor control de la hidratación de las membranas (figura 62).

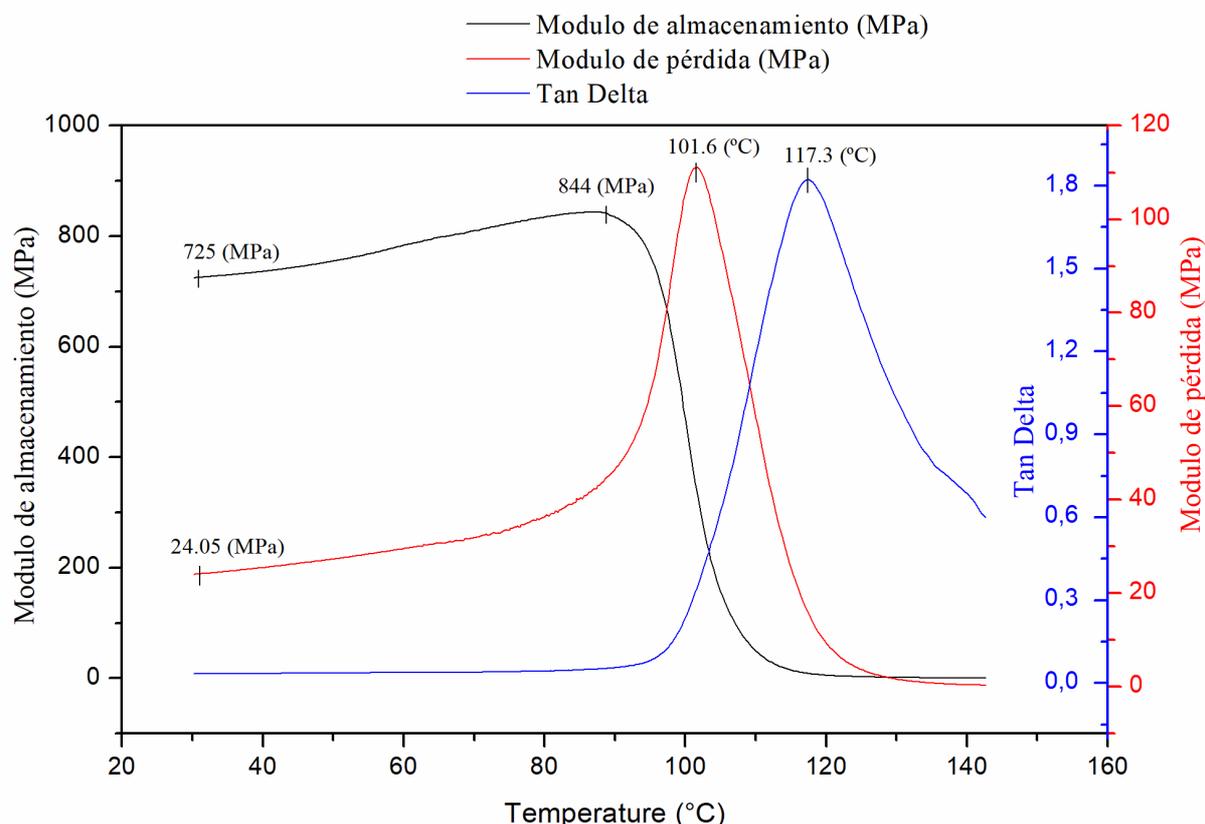


Figura 62. DMA del copolímero sSt-co-BuA

Es evidente el desplazamiento del módulo de pérdida, mayor a 15 °C, respecto al copolímero sin sulfonar. Una de las características más reportadas desde hace unos años en la literatura son los

eventos de entrecruzamiento físico ocasionado por los iones injertados en la cadena polimérica<sup>140</sup>. Este evento puede estar implicado en el desplazamiento de la Tg por módulo de pérdida, en los termogramas obtenidos del copolímero sulfonado (sSt-co-BuA). Sin embargo, este incremento no solo se atribuye a los eventos de entrecruzamiento, también a la naturaleza intrínseca de los agregados iónicos injertados a la matriz polimérica (multipletes), los cuales, confieren rigidez a la cadena polimérica y a sus alrededores. La rigidez del material está en función del número de agregados iónicos ( $\text{SO}_3\text{X}$ ) presentes en el material polimérico, y el contra-  
ion de la especie iónica agregada (X), lo que se traduce en un desplazamiento de la temperatura de transición vítrea o incluso la presencia de dos Tg<sup>124,140</sup>. M. Rigdahl y A. Eisenberg<sup>141</sup> demostraron que para copolímeros sulfonados con especies ácidas y salinas ( $\text{SO}_3\text{H}$  y  $\text{SO}_3\text{Na}$ ) aparecían dos picos en el módulo de pérdida, en una curva DMA. La Tg a menor temperatura correspondía a la transición de la matriz polimérica pobre en agregados iónicos ( $\text{SO}_3\text{X}$ ), mientras que el de mayor temperatura correspondía a las cadenas poliméricas que poseían mayor número de multipletes. Cabe destacar que este efecto era evidente tanto en la forma ácida ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) como en forma salina ( $\text{SO}_3\text{Na}$ ) de los grupos sulfona; sin embargo, el mayor desplazamiento se obtenía para la segunda Tg (forma salina), debido a que forman agregados iónicos más estables.

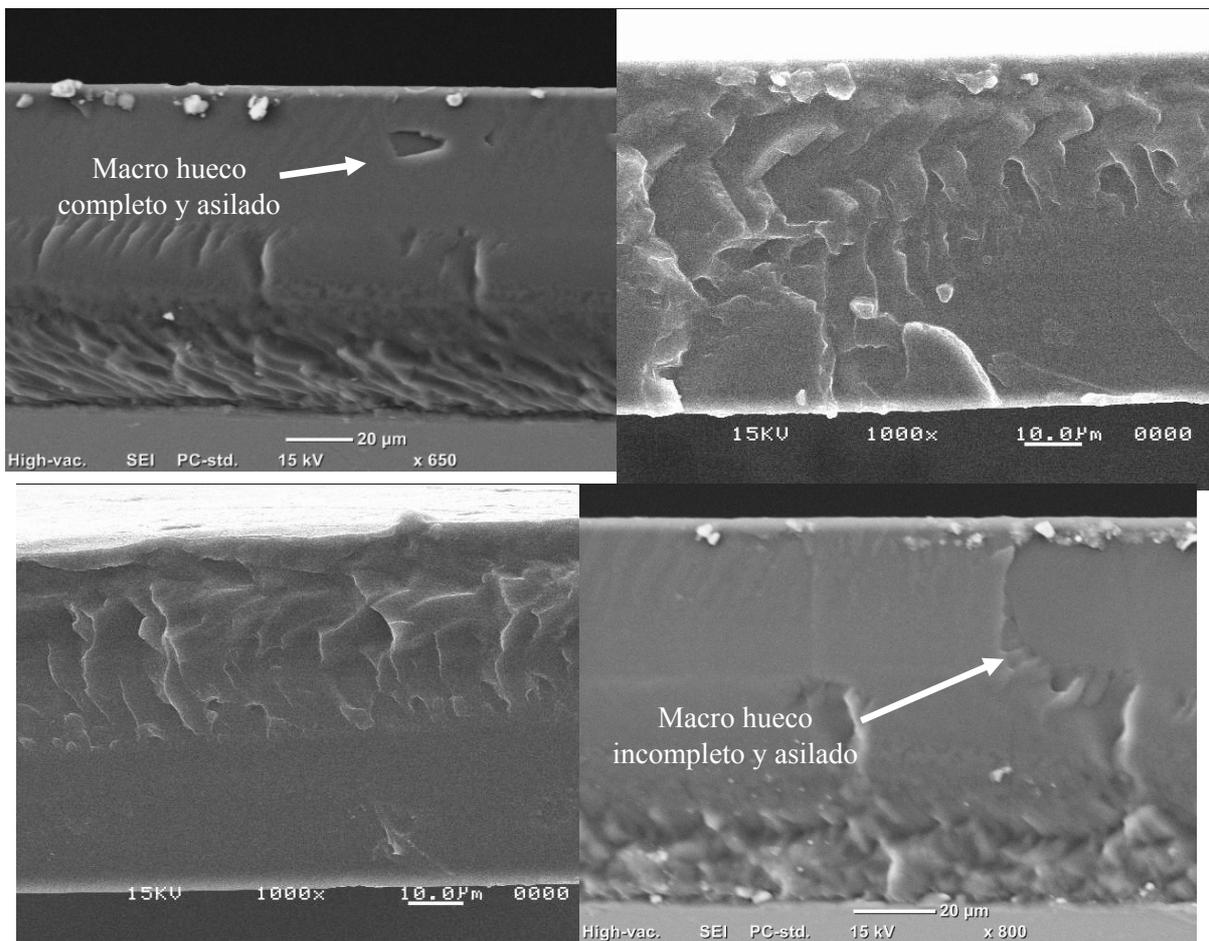
Es importante observar en la figura 62 un aumento del módulo de almacenamiento con el incremento de la temperatura, antes de que ocurra la deflexión del material polimérico, lo cual está directamente relacionado con la retención de agua de las membranas poliméricas. Hara y Sauer<sup>140</sup> reportaron el mismo efecto en un ionómero de poliestireno sulfonato de sodio (sPsNa) al comparar el ionómero respecto al polímero puro. El incremento del módulo de almacenamiento para un ionómero en su forma sal ( $\text{SO}_3\text{Na}$ ) nos indica que la sal podría estar hidratada en un cierto nivel y deberse a que alguno de los agregados iónicos  $\text{Na}^+$  se encuentra en su forma disociada, formando especies ácidas ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) con el incremento de la temperatura<sup>140</sup>

El incremento del módulo nos indica que el material polimérico se está rigidizando conforme incrementa la temperatura, es decir, la membrana está perdiendo la flexibilidad debido a la falta de interacción entre grupos  $\text{SO}_3\text{H}$  y las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Es importante recordar que el ionómero posee un carácter flexible intrínseco al componente BuA, además de que la hidratación disminuye el módulo elástico como vimos anteriormente en el análisis TMA. Lo que observamos en el termograma es la evidente deshidratación de la CEM conforme incrementa la temperatura, perdiendo flexibilidad, hasta un punto en el cual alcanza un equilibrio, al perder el agua. Este

punto está cercano a la transición. Este fenómeno destaca la naturaleza intrínseca de los multiplétes (-SO<sub>3</sub>H) al incrementar la fragilidad del material en condiciones de deshidratación.

#### 7.11. Microscopia electrónica de barrido (SEM).

Se realizó un estudio de la morfología de los copolímeros St-co-BuA y sSt-co-BuA, observando el espesor del material por fractura criogénica, con el fin de evaluar el efecto del disolvente. Las micrografías de la figura 63 corresponden a las membranas fabricadas a partir del copolímero St-co-BuA 83/17, fabricadas con tolueno, en una relación 100mg/1ml.



*Figura 63. Micrografía de las membranas del copolímero St-co-BuA 83/17 preparadas con tolueno.*

En las imágenes podemos observar la sección transversal de la membrana exhibiendo una estructura asimétrica con grandes zonas lisas y algunas rugosas. También podemos observar macro huecos incompletos en ciertas zonas y algunos formados en su totalidad, pero de manera aislada. Estos macro huecos se consideran como defectos, que pueden reducir la resistencia mecánica de una membrana.<sup>142,143</sup> Jiaqi Xu y col<sup>144</sup> reportaron dos membranas de un copolímero estireno y ácido acrílico, donde una película presentaba una menor porosidad. La película

altamente porosa también presentaba un mayor espesor y lo atribuyeron de manera directa a la velocidad de evaporación del disolvente en ambas membranas. En este caso, se observó que el número de huecos y marcos huecos es considerablemente bajo, predominando las zonas lisas en la membrana. Incluso se podría considerar que estos defectos pueden estar relacionada con la fractura criogénica. Esto se logró al utilizar tolueno como disolvente, lo que resultó en una membrana con pocas imperfecciones.

Para la membrana de copolímero St-co-BuA el espesor se encontraba entre 50-60 micras. En todas las micrografías podemos observar una constante en la estructura, una región rugosa y otra lisa. Estas regiones están directamente relacionadas con la manipulación del material al momento de vaciarlo en la base del equipo y aplicar una fuerza de extensión en una cierta dirección, creando este efecto de rugosidad en el extremo inferior de la película y una zona lisa en el otro extremo (Figura 64).

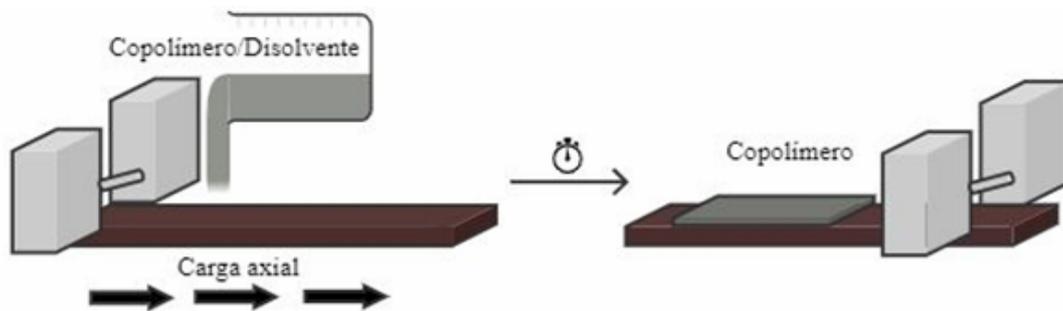
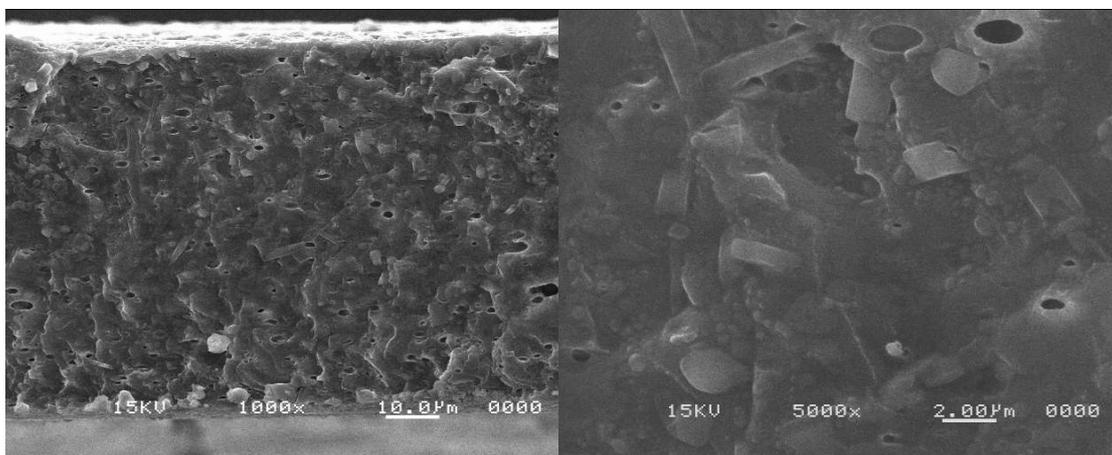


Figura 64. Preparación de membranas por vaciado en placa asistido por una cuchilla.

Se llevaron a cabo evaluaciones semejantes a la membrana del copolímero sulfonado sSt-co-BuA, además de considerar las estructuras del ionómero al utilizar otros disolventes distintos para su preparación. Las membranas fabricadas con la mezcla de Tolueno/THF (1:1) presentaron irregularidades en su morfología como se muestra en la figura 65.



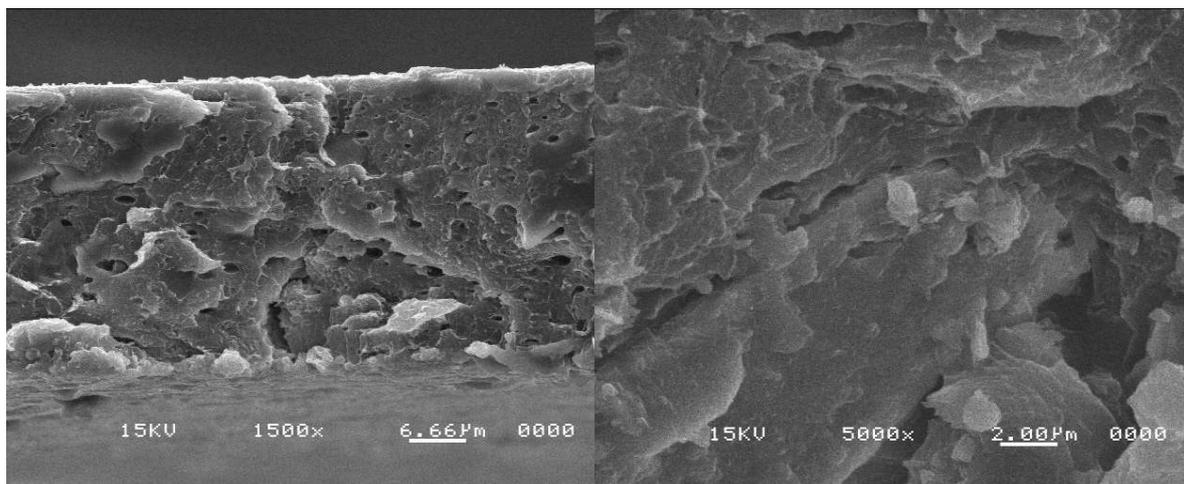
*Figura 65. Membrana preparada a partir de una mezcla de disolvente Tolueno/THF (1:1)*

Como podemos apreciar en la sección transversal de la membrana, realizada por fractura criogénica, se encuentra una gran cantidad de irregularidades y una gran cantidad de poros en toda la región transversal de la película polimérica. Este fenómeno es característico de los materiales fabricados por inversión de fase al utilizar un no solvente o inducir precipitación. Es importante destacar que la velocidad de evaporación del THF es mayor que la del tolueno. Por lo tanto, al fabricar la CEM, puede haber una interacción prolongada con un disolvente no compatible, lo que podría ocasionar una estructura irregular o porosa.

Es importante destacar que el espesor de la membrana se encuentra entre 45-55 micras. El espesor de estas películas se determinó utilizando el programa asociado al equipo (SEM). En la imagen, se muestra una barra en la esquina inferior derecha que proporciona un tamaño en micras. Utilizando este indicador, se pudo estimar aproximadamente el espesor de las películas.

Por último, es importante destacar que el espesor determinado en este proceso se deriva de las micrografías obtenidas mediante un tratamiento criogénico y condiciones físicas poco convencionales para las membranas. Por lo tanto, es importante tener en cuenta que estos resultados de espesor deben compararse únicamente entre las muestras analizadas por SEM, y no deben utilizarse para cálculos relacionados con intercambio iónico o electroquímica.

En la figura 66 podemos observar la sección transversal de las membranas fabricadas a partir de una mezcla de disolventes, Tolueno/ acetona (1:1).

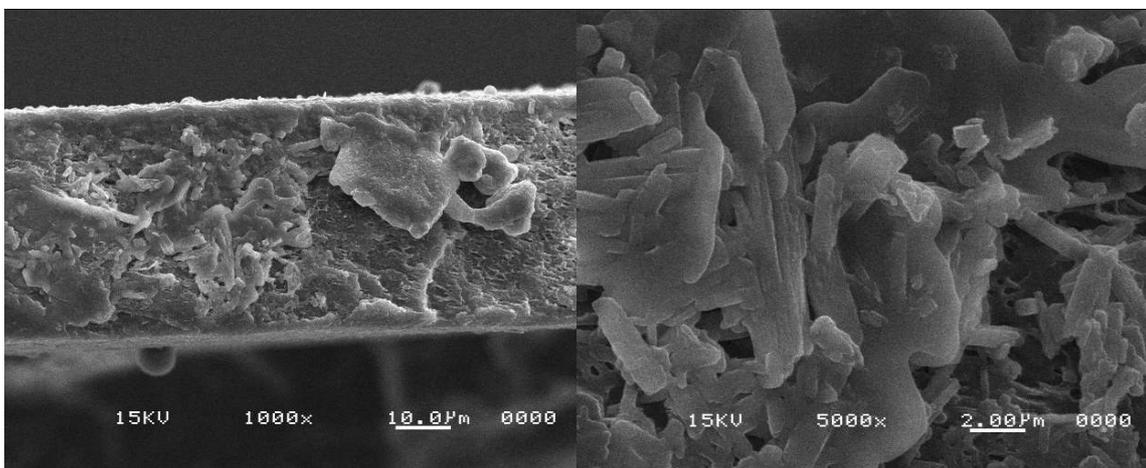


*Figura 66. Membrana preparada a partir de una mezcla de disolventes de Tolueno/Acetona (1:1)*

Como podemos observar, la estructura presenta una similitud con la membrana anterior, gran cantidad de irregularidades y porosidad a lo largo de la sección transversal. Es importante

destacar que con esta mezcla de disolventes Tolueno (Apolar) y Acetona (Polar) ocurre una disminución considerable del espesor de la membrana polimérica, que se encuentra en un intervalo 18-22 micras. De esta manera, podemos descartar que la porosidad y la velocidad de evaporación del disolvente este influyendo en el espesor, ya que ambas (Tolueno/THF y Tolueno/Acetona) presentan gran cantidad de poro e irregularidades, con una diferencia en espesor de la membrana de más del 50 % en espesor. Pero si existe una similitud en la interacción con el no solvente (Tolueno) al presentar ambos materiales gran cantidad de irregularidades y poros. Por lo tanto, la interacción de los disolventes con el ionómero podría estar directamente relacionada con las dimensiones finales del material ya sea por estructura o dimensiones.

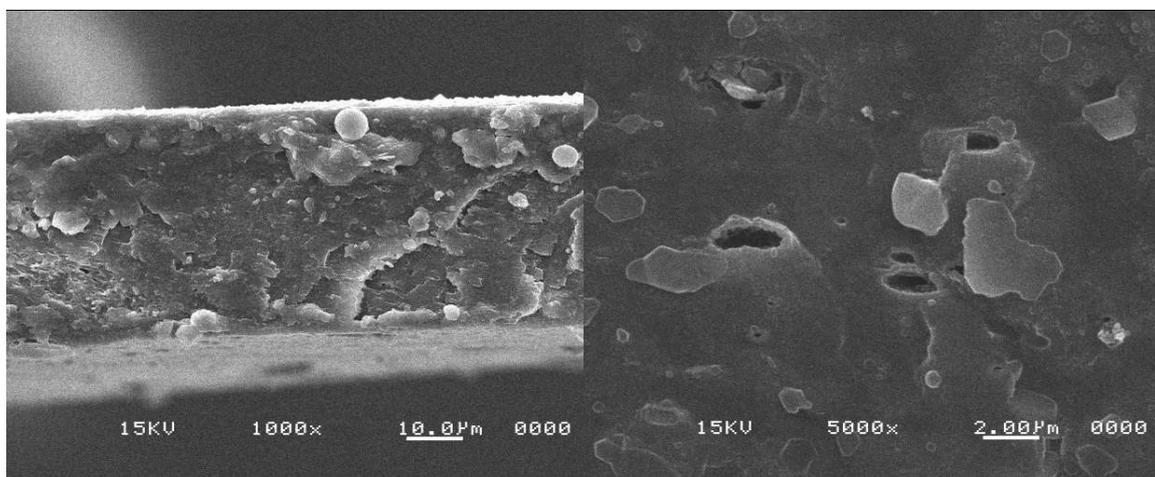
En la figura 67, se observa la estructura morfológica de los ionómeros fabricados a partir de THF.



*Figura 67. Membrana preparada a partir del disolvente THF*

Como podemos apreciar, ocurre el mismo efecto descrito anteriormente, una gran cantidad de irregularidades y alta porosidad a lo largo de la sección transversal, en este caso podemos denotar un espesor intermedio de 30 micras aproximadamente; inferior a la mezcla de disolventes apolares (Tolueno/THF) y mayor a la mezcla de disolvente apolar y polar (Tolueno/Acetona). Por lo cual confirmamos el efecto del disolvente en las dimensionales finales del material. Pareciera que esta relación está directamente vinculada con los sitios iónicos del material descrito.

Por último, en la figura 68 podemos apreciar la membrana preparada a partir del disolvente MEK.



*Figura 68. Membrana preparada a partir del disolvente MEK*

Como podemos apreciar, la membrana polimérica presenta gran cantidad de irregularidades y alta porosidad a lo largo de la sección transversal, como se ha observado a lo largo de los casos anteriores. La membrana presenta un espesor similar o inclusive un poco inferior a las membranas fabricadas a partir de THF, por lo cual este parámetro podría estar directamente relacionado con la interacción del disolvente con dominios hidrofílicos en los ionómeros. C. G. Bazuin y A. Eisenberg<sup>125,145,146</sup> reportaron que los ionómeros presentan interacciones distintas dependiendo de la elección del disolvente al momento de preparar la membrana, que a su vez se relaciona directamente con las propiedades finales del material. Reportaron que para un ionómero que contenía un grupo injertado de sulfonato metálico ( $\text{SO}_3\text{X}$ ) se presenta un aumento de la viscosidad al momento de interactuar con disolvente apolares, debido a la repulsión de los grupos iónicos o sulfonato. Mientras que la adición de disolventes polares disminuyó considerablemente la viscosidad de la solución. La explicación que resaltan se basa en que los disolventes de constante dieléctrica bajas repelen los dominios sulfonato no ionizados ( $\text{SO}_3\text{X}$ ), debido a que los grupos sulfonato desionizados actúan como dipolos eléctricos, mientras que el disolvente polar solvata de manera preferencial a los grupos sulfonato.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES DE LA CARACTERIZACIÓN IÓNICA Y ELECTROQUÍMICA

### 8.1. Retención de agua

La retención de agua es un aspecto sumamente importante para la conducción de especies iónicas, en especial las cargas positivas, debido a que uno de los dos mecanismos de transporte de las IEM está caracterizado por la interacción con moléculas de agua. Además, la estabilidad mecánica va de la mano con la interacción de los sitios inicios con las moléculas de agua y en cierta medida del grado de funcionalización de la membrana. Por ejemplo, esto puede ocasionar una deficiente estabilidad mecánica si la CEM presenta una baja hidratación o interacción de los de grupos iónicos con moléculas agua. Además se debe considerar que dichos sitios no se encuentran impedidos <sup>147</sup>.

En el presente trabajo de investigación se evaluó las diferencias en la retención de agua de los copolímeros de estireno-acrilato de butilo sulfonados bajo diversas condiciones) y en la preparación de membranas con distintos disolventes o mezclas de ellos; también se reporta como referencia una membrana comercial (tabla 13) <sup>42</sup>. Realizando un promedio de 3 membranas por medición y sometiendo cada una de ellas a condiciones de deshidratación e hidratación para determinar el % de retención.

*Tabla 13. Retención de agua de membranas sSt-co-BuA preparadas con diferentes disolventes<sup>42</sup>*

Membrana-Disolventes	Retención de agua (%)
sSt-co-BuA/THF	23.5
sSt-co-BuA/THF/Tolueno (1:1)	11.3
sSt-co-BuA/Tolueno/Acetona (1:1)	15.3
sSt-co-BuA/Mek	37.8
N-117*	21*

N-117 = Membrana comercial Nafion® 117

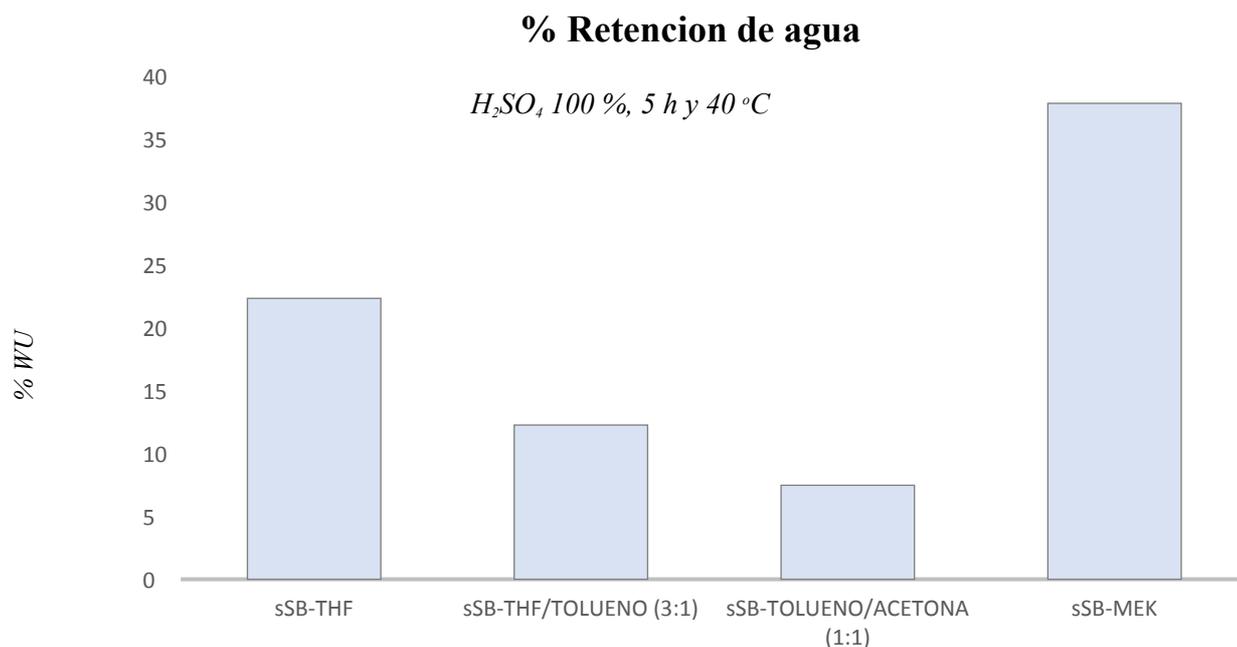
Las membranas de intercambio catiónico que poseen mayor retención de agua son aquellas fabricadas con disolventes polares mientras que la CEM fabricada con una mezcla THF/Tolueno presentó la menor capacidad de retención de agua. Lo que nos podría estar indicando que los sitios iónicos podrían estar en menor o mayor libertad dependiendo del disolvente utilizado para la fabricación de la CEM. En la literatura se ha reportado <sup>148</sup> que el % de retención de agua está

ligado directamente con el grado de sulfonación y su afinidad con grupos polares como el agua, pero únicamente con los sitios intercambiables disponibles en la fabricación de la membrana. Es importante mencionar que la estabilidad mecánica de las membranas está directamente relacionada con el % de hidratación, debido a que, una hidratación elevada nos indica que la cadena polimérica posee un carácter hidrofílico. Por lo tanto, la interacción copolímero sulfonado y disolvente polar protico (agua) es mayor, ocasionado un efecto plastificante debido al alto número de interacciones de los grupos sulfónicos y las moléculas de agua; es decir, el módulo de la membrana disminuye con el aumento de la hidratación, presentado un carácter plástico. Además, las partes hidrofílicas, compuestas por agua y grupos sulfónicos polares, proporcionan una vía de transporte rápido para las especies iónicas que atraviesan el polielectrolito. Esto es debido a que forman redes interconectadas entre los grupos iónicos hidratados, transportando especies catiónicas entre ellas. Por último es importante mencionar que si el carácter hidrofílico de la cadena polimérica es muy afín a los disolventes polares, como el agua, disolverán el material y no serán útiles para un proceso cloro-álcali <sup>42,149-151</sup>. Una buena absorción de agua puede ser benéfica para la conducción de especies iónicas, sin embargo, una interacción excesiva de una membrana con muchos sitios intercambiables (DS alto) puede diluir la concentración de grupos conductores de iones, reduciendo las regiones hidrofóbicas y resultando en una pobre durabilidad de la membrana <sup>152</sup>.

En la literatura se han reportado <sup>153</sup> estudios de entrecruzamiento de IEMs, controlando en cierta medida la estabilidad mecánica, debido al efecto de la sobre absorción de agua de los grupos iónicos injertados en materiales con alto grado de sulfonación. Esto no evita que la membrana sufra un hinchamiento excesivo, afectando directamente su estabilidad y rendimiento para su aplicación electrolítica.

Por otro lado, la deshidratación de las membranas induce a un solo mecanismo de transporte (Grothus), debido a que uno de los dos mecanismos, que se conocen hasta el momento para la conducción en IEM, depende directamente de la hidratación de las membranas, por lo cual una deshidratación total de la matriz polimérica afecta la conducción de especies iónicas <sup>42</sup>. Es evidente resaltar que el parámetro de interacción disolvente-ionómero juega un papel crucial para obtener las propiedades electroquímicas idóneas de las IEMs. La figura 69 muestra que la membrana preparada con el disolvente metil etil cetona (MEK) presenta la hidratación más elevada, siendo un claro indicio de que el disolvente le propicia una orientación de la cadena macromolecular más favorable para las moléculas de agua, es decir los grupos iónicos poseen una mejor interacción con el agua al utilizar este disolvente. Por otro lado, la mezcla de solvente

polar (acetona) y apolar (tolueno) en una relación 1:1 nos da una orientación de la cadena polimérica menos hidrofílica, es decir un impedimento de los grupos iónicos que interactúan con las moléculas de agua.



*Figura 69. Retención de agua sSt-co-BuA*

En un ionómero de sSt-co-BuA con un alto grado de absorción de agua las cadenas poliméricas presentan un mayor deslizamiento y una mayor flexibilidad, modificando su estabilidad mecánica, mejorando la conducción de especies iónicas, mientras que un bajo grado de absorción de agua afecta directamente la conducción de estas especies al inhabilitar uno de los dos mecanismos de transporte reportados hasta el momento (mecanismo vehicular) para las IEMs.

## 8.2. Capacidad de intercambio iónico

La determinación de la capacidad de intercambio iónico (IEC) se llevó a cabo por un método de valoración indirecta, como describimos en capítulos anteriores. El IEC se obtuvo para un número de membranas en específico que se prepararon con las mismas condiciones, pero, fabricadas con diferentes disolventes o mezclas de ellos. Se obtuvo el valor de IEC de un promedio de tres repeticiones para cada prueba (tabla 14).

*Tabla 14. Espesores y valores IEC para membranas ionoméricas*

Ionómero-Disolvente	IEC (mMol/ml)	Rango de espesor (mm)
sSt-co-BuA/THF	0.902	0.10-0.15
sSt-co-BuA/THF/Tolueno (1:1)	0.373	0.15-0.23

sSt-co-BuA/Tolueno/Acetona (1:1)	0.804	0.09-0.15
sSt-co-BuA/Mek	1.857	0.10-0.11
N-117*	0.910	0.188

Como podemos observar en la tabla, la CEM de mayor intercambio iónico son las fabricadas a partir de un disolvente polar como MEK, mientras que las membranas fabricadas con una mezcla de disolventes apolares, Tolueno/THF (1:1), presentan la capacidad de intercambio iónico menor. Es una relación directa con la repulsión de los injertos iónicos por los disolventes apolares y una afinidad con polares, ocasionado un efecto de impedimento o relajación de SO<sub>3</sub>H para mejorar sus resultados. El grado de hinchamiento, como describimos en el tema anterior, está directamente relacionado con la estabilidad mecánica debido a la interacción con el agua, pero la capacidad de intercambio iónico puede ser un parámetro importante para definir esta condición, ya que el contenido elevado de cargas fijas hidrofílicas mejora considerablemente las interacciones de la cadena polimérica con las moléculas de agua. Por otro lado, debemos considerar que a elevados valores de IEC puede existir un efecto que favorece el transporte de iones no selectivos (co-iones) debido a que el agua forma canales a través de la membrana y por un efecto de tunelamiento puede arrastrar estos elementos <sup>154</sup>.

### 8.3. Grado de sulfonación a partir de la capacidad de intercambio iónico.

Es importante describir que el grado de sulfonación está en función de los parámetros de reacción (tiempo, temperatura, agente sulfonante y medio de reacción), para conseguir la inserción de grupos sulfónicos en la matriz polimérica. Estos grupos iónicos injertados puedan ocasionar un entrecruzamiento por grupo sulfona y ramificaciones subsecuentes de la inserción de SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y dichos eventos son considerados parte del grado de sulfonación. En otras palabras, el DS es una propiedad intrínseca del material funcionalizado. Además, es importante destacar que el grado de sulfonación comúnmente se determina a través de una relación de la capacidad de intercambio iónico para una membrana. En estas circunstancias debemos tomar en cuenta un tercer efecto de los grupos iónicos, que involucra la interacción ionómero-disolvente. Este parámetro es importante debido a que las membranas fabricadas por separación de fase (como sucede en nuestro caso) son llevados a cabo por una disolución de la cadena polimérica sulfonada.

La interacción ionómero-disolvente se caracteriza por la capacidad del disolvente de solvatar la cadena polimérica (hidrofóbica) y los grupos iónicos (dominios hidrofílicos) logrando una dualidad entre ambos dominios y una distribución ideal de las cargas fijas en la membrana polimérica, logrando las propiedades electroquímicas idóneas. Entre más afin sea el disolvente con el polielectrolito, ocasionará un menor impedimento físico de los grupos iónicos que propicia la relajación de las cadenas poliméricas. En el caso contrario, si el disolvente no posee afinidad por el polielectrolito, existirá un mayor impedimento físico de los grupos iónicos, ocasionado por un enmarañamiento de las cadenas poliméricas.

Existen propiedades de interacción iónica (IEC y retención de agua) y mecánicas (estabilidad dimensional) de las membranas que dependen directamente de la interacción ionómero-disolvente; poseen una relación directa entre ellas, dado que los grupos  $H_2O$  interactúan con la región hidrofílica de la matriz ( $SO_3^-$ ), es decir, la interacción de las moléculas de agua se da con los grupos intercambiables disponibles de la cadena polimérica y no con los efectos de la inserción del agente sulfonante (entrecruzamiento y ramificación) o con los grupos iónicos impedidos; esto es, solamente interactúan con los grupos iónicos disponibles o menos impedidos. Podemos asumir con la evidencia reportada en el grupo de trabajo y la literatura, que el grado de sulfonación determinado en relación a IEC solo calcula una fracción de los grupos intercambiables disponibles y depende directamente de la interacción con el disolvente <sup>53,152,155</sup>.

Es evidente que el copolímero sSt-co-BuA posee injertos de grupo sulfónicos ( $SO_3^-$ ) en la cadena polimérica lo que le confiere el transporte de iones y un carácter de hidrofílicidad. La densidad de estos grupos iónicos y el carácter hidrofílico, puede incrementarse al elevar el grado de sulfonación con las condiciones de reacción que esto implica <sup>156</sup>. El grado de sulfonación se puede determinar por diferentes técnicas fisicoquímicas, por ejemplo, resonancia magnética nuclear de protón (RMN  $^1H$ ), análisis termogravimétrico (TGA) y capacidad de intercambio iónico (IEC) como describimos anteriormente. RMN  $^1H$  y TGA son técnicas que involucran un momento magnético y la masa del componente sin interacción de algún elemento externo, es decir, calculan el grado de sulfonación intrínseco del material. Mientras que IEC depende directamente de la capacidad del disolvente de solvatar la cadena polimérica que se utiliza para fabricar la membrana, o sea de la interacción ionómero-disolvente y de la facultad del disolvente de solvatar la cadena hidrofóbica y las regiones hidrofílicas, para lograr que los grupos iónicos se encuentren lo menos impedidos posibles.

En la tabla 15 se muestra los valores obtenidos del grado de sulfonación por medio de la capacidad de intercambio iónico, afín a los sitios intercambiables disponibles, bajo las mismas condiciones de reacción (tiempo, temperatura, agente sulfonante, medio de reacción) pero utilizando un disolvente o mezclas de disolventes de diferentes constantes dieléctricas para la fabricación de las membranas. Se obtiene un promedio de tres pruebas por membrana para determinar el DS.

*Tabla 15. Grado de sulfonación (DS) determinado por IEC aplicado a un número de membranas fabricadas con diferentes disolventes con constantes dieléctricas distintas*

<i>Ionómero-Disolvente</i>	<i>DS (%)</i>
sSt-co-BuA/THF	22.608
sSt-co-BuA/THF/Tolueno (1:1)	8.935
sSt-co-BuA/Tolueno/Acetona (1:1)	19.980
sSt-co-BuA/Mek	50.786

Las membranas preparadas a partir de THF muestran un DS intermedio (22.6%) respecto a los demás resultados quiere decir que el disolvente posee una buena interacción con el ionómero, pero ciertas regiones de grupos iónicos se encuentran impedidos. Las membranas fabricadas con una mezcla tolueno/acetona relación 1:1 presentan un menor grado de sulfonación (8.9%) debido a la mala interacción del disolvente con el ionómero, presentando un impedimento físico o enmarañamiento de la cadena que inhabilita a una gran cantidad de sitios iónicos. Por último, las membranas fabricadas con MEK presentan un alto grado de sulfonación (50.8%) debido a la buena interacción ionómero-disolvente, ocasionado por una relajación de las cadenas, es decir, un efecto de desenmarañamiento de las cadenas poliméricas que habilitan una gran cantidad de sitios iónicos.

#### 8.4. Conductividad iónica

Como hemos mencionado a lo largo del trabajo de investigación la conductividad de especies iónicas por parte de las IEM es uno de los objetivos más importantes para obtener membranas de polímeros de alto consumo con propiedades deseables. Para determinar la conductividad de especies catiónicas ( $\text{Na}^+$ ) se utiliza la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) figura 70, utilizando una configuración de la celda que nos permita determinar la resistencia de la membrana sobre el plano. Utilizando como referencia la membrana comercial de Nafion 117. Las condiciones de la celda son las siguientes: temperatura ambiente (25 °C) y una hidratación

100 %; la nomenclatura que se utiliza es la abreviatura con el disolvente que fue fabricada cada CEM

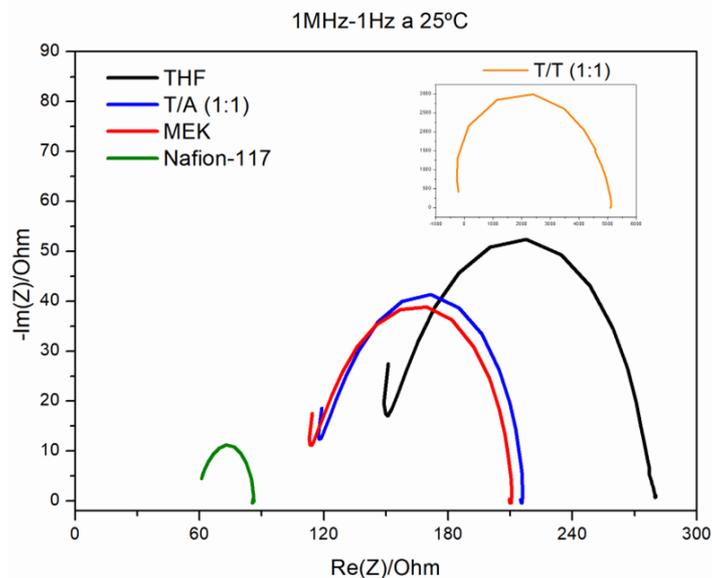


Figura 70. Diagrama de Nyquist de las membranas de sSt-co-BuA (Corregir Curva de Nafion)

Con el diagrama de Nyquist podemos determinar la resistencia óhmica de las membranas de intercambio iónico. A partir de la diferencia de la resistencia final y la resistencia inicial ( $R_2 - R_1$ ), es posible determinar el diámetro del semicírculo y así obtener información sobre la conductividad de las membranas. En el caso de las membranas de Nafion-117, se observó una resistencia menor que en otras mediciones, pero se debe tener en cuenta que la conductividad está relacionada con las dimensiones de la membrana de intercambio catiónico, como su ancho, espesor y distancia entre los electrodos (se mantiene constante). Por lo tanto, estas dimensiones juegan un papel crucial en la determinación de la conductividad de especies  $\text{Na}^+$ .

De los resultados obtenidos se encontró que las membranas fabricadas en base a MEK presentaron los mejores resultados de conductividad, como se indica en la tabla 23. Esto es otra demostración de la elección del disolvente el cual puede influir significativamente en las propiedades de la membrana de intercambio iónico. Estos resultados fueron obtenidos a temperatura ambiente y 100 % de humedad relativa (%HR) Tabla 23.

Tabla 16. Resultados obtenidos por la caracterización por impedancia electroquímica de las CEM

Ionómero	Temperatura	Humedad relativa (%HR)	Conductividad ( $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
----------	-------------	------------------------------	--

sSt-co-BuA/THF/Tolueno (1:1)	25 °C	100 %	$2,57 \times 10^{-2}$
sSt-co-BuA/Tolueno/Acetona (1:1)	25 °C	100 %	$3,21 \times 10^{-1}$
sSt-co-BuA/THF	25 °C	100 %	$3,67 \times 10^{-1}$
sSt-co-BuA/Mek	25 °C	100 %	$5,07 \times 10^{-1}$
Nafion 117	25 °C	100 %	$1,16 \times 10^{-1}$

En la tabla 16, se observa que las membranas fabricadas con disolventes polares exhiben mejores resultados en cuanto a conductividad, en contraste con aquellas elaboradas con disolventes apolares, las cuales muestran las conductividades más bajas. Este hallazgo puede interpretarse como una evidencia científica que respalda la capacidad de los injertos iónicos para interactuar de manera más efectiva con disolventes afines a su polaridad.

Es relevante destacar que las membranas de intercambio catiónico fabricadas con distintos disolventes de carácter polar presentan resultados superiores incluso en comparación con la membrana comercial Nafion-117. Una posible respuesta a este fenómeno podría ser la libertad de nuevos sitios iónicos en la cadena, aumentando así el número de grupos de intercambio iónico.

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, existe la posibilidad de que se esté produciendo una hidrólisis ácida del grupo éster del acrilato de butilo, dando lugar a la formación de terminaciones carboxílicas (COOH). Aunque la proporción de BuA no sea muy elevada, este fenómeno podría contribuir al incremento del intercambio catiónico respecto a una CEM con una sola especie de sitio iónico debido a la presencia de dos sitios iónicos ( $\text{SO}_3\text{H}$  y COOH).

Al incrementa la temperatura en una celda electrolítica la cinética de los electrodos aumenta y como consecuencia se genera mayor corriente asociada a las reacciones electroquímica. Sin embargo, como se ha reportado para membranas de Nafion, el aumento en la temperatura provoca la pérdida de moléculas de agua en la membrana afectando la interacción con los grupos iónicos responsables de la conducción de  $\text{Na}^+$ . Por lo cual, se realizó la misma evaluación a 80°C y 60%. Los diagramas de Nyquist son mostrados en la figura 71.

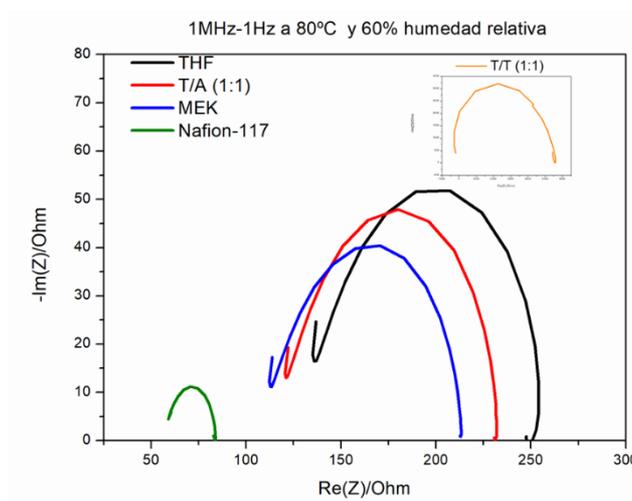


Figura 71. Diagrama de Nyquist de las membranas de sSt-co-BuA

Tabla 17. Conductividad de especies iónicas

Ionómero	Temperatura	Humedad relativa (%HR)	Conductividad (S·cm <sup>-1</sup> )
<b>sSt-co-BuA/THF/Tolueno (1:1)</b>	80 °C	60 %	2,37x10 <sup>-2</sup>
<b>sSt-co-BuA/Tolueno/Acetona (1:1)</b>	80 °C	60 %	2,99x10 <sup>-1</sup>
<b>sSt-co-BuA/THF</b>	80 °C	60 %	4,12x10 <sup>-1</sup>
<b>sSt-co-BuA/Mek</b>	80 °C	60 %	6,22x10 <sup>-1</sup>
<b>Nafion 117</b>	80 °C	60 %	2,49x10 <sup>-1</sup>

En todos los casos la conductividad aumenta, incluso en Nafion, a excepción de las membranas fabricadas con disolventes apolares. Es decir, la temperatura sirve como catalizador incluso a condiciones de deshidratación (60%). El incremento de temperatura significa que el movimiento de los iones se ve promovido <sup>70</sup>.

### 8.5. Estabilidad Química

La estabilidad química de las membranas de intercambio iónico es un parámetro de suma importancia para obtener un desempeño eficiente en los procesos electrolíticos. Como hemos mencionado a lo largo del trabajo de investigación en un proceso cloro-álcali la membrana estará sometida a una concentración de NaCl en el compartimiento anódico y una concentración de hidróxido de sodio en el compartimiento catódico, la cual, incrementará con el transcurso de la reacción logrando una máxima concentración de sosa caustica del 35%. Es por esta razón que nos dimos a la tarea de analizar la estabilidad de las membranas de sSt-co-BuA en ambientes

alcalinos de alta pureza. Para ello, se utilizaron cuatro soluciones de NaOH a 5, 15, 25 y 35 % en peso.

Cabe señalar que las membranas utilizadas para estos experimentos fueron las que obtuvieron mejores resultados en los resultados de conductividad iónica, fabricadas con MEK. Las membranas se colocaron en un vaso de precipitado al cual se le añadieron las soluciones de sosa cáustica, asegurándose de que la membrana estuviera constantemente recubierta por la solución. Inicialmente, se contempló realizar la medición mediante la diferencia de peso antes y después de sumergir las CEM en sosa cáustica, monitorizando durante horas y días. Sin embargo, los resultados no fueron concluyentes debido a la elevada fragilidad de las membranas, lo que generaba una manipulación extrema y, en algunas ocasiones, pérdida de partes de la membrana. Además, se observó la formación de una capa cristalina de sosa cáustica en la superficie de las membranas, introduciendo errores en las mediciones al aumentar los valores de peso.

Por lo tanto, se decidió realizar un análisis de infrarrojo por transformada de Fourier antes de sumergir la CEM en la solución de sosa cáustica y después de un tiempo determinado. La temperatura del hidróxido de sodio seleccionada fue de 25 °C y 80 °C, y el tiempo elegido para esta medición fue de 30 días, después de la inmersión de la membrana en la solución de sosa cáustica, transcurrido este tiempo se realizó nuevamente el análisis por infrarrojo por transformada de Fourier.

Es relevante destacar que el experimento llevado a cabo a 80 °C, simulando un proceso óptimo de cloro-álcali, reveló que las membranas exhibieron una fragilidad considerable. En algunos casos, se observó que la membrana parecía haber superado su temperatura de transición vítrea, transformándose en un material viscoso y difícil de manipular. Esta problemática complicó la ejecución del experimento lo que contribuyó a que los resultados no fueran concluyentes. La fragilidad de las membranas se atribuye directamente a la deshidratación de la membrana a altas temperaturas y concentraciones elevadas de una sustancia altamente oxidante. Por otro lado, el efecto viscoso se debe a que la temperatura en el vaso de precipitado superó la temperatura de transición vítrea de la CEM fabricada.

A continuación, detallamos los resultados obtenidos mediante la técnica de FTIR de la membrana sumergida en sosa cáustica al 5% a 25 °C, comparándolos con una membrana de sSt-co-BuA-MEK figura 72.

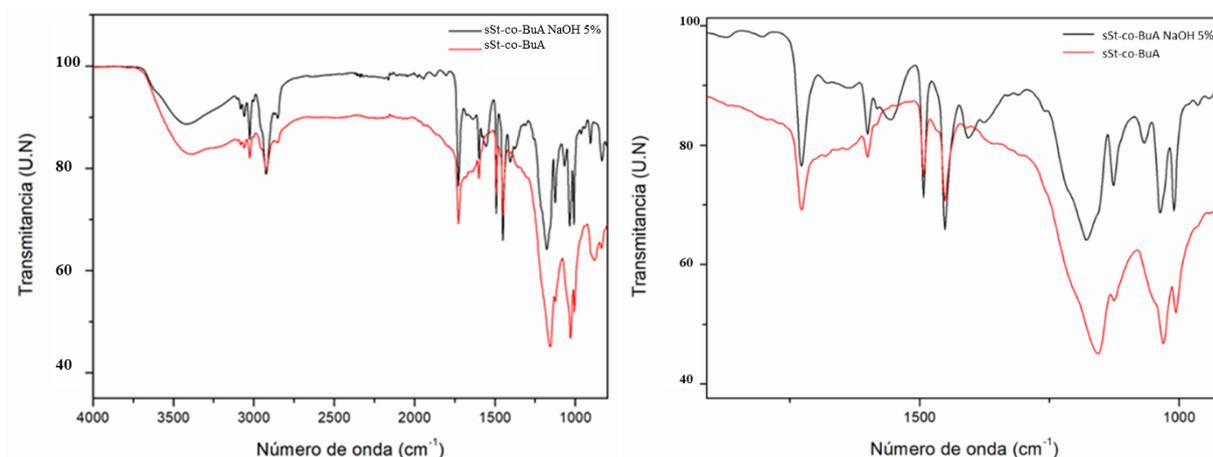


Figura 72. Espectro FTIR de ionómero sSt-co-BuA-MEK y sSt-co-BuA-MEK en condiciones de NaOH 5%

Se observan ligeras variaciones en el espectro obtenido después de que la CEM estuviera sumergida en sosa cáustica durante el tiempo especificado previamente. El número de especies de hidroxilo es notablemente inferior al de las moléculas de agua, lo que afecta significativamente la basicidad, generando cambios leves en la CEM, evidenciados por una ligera eliminación de la hidratación. Dario R. Dekel y Col, reportan un estudio de estabilidad para unas AEM en el cual la degradación de la membrana polimérica, en medios alcalinos, se ve afectada por el grado de deshidratación, degradándose rápidamente cuanto hay niveles de hidratación ultra bajos<sup>157</sup>. Es decir cuando el número de moléculas de agua solvatan el hidroxilo, su nucleofílica y basicidad se reducen y la degradación de los ionómeros se ve significativamente obstaculizada<sup>158</sup>.

Podemos denotar una disminución de la región de 3550-3250 correspondiente a la banda de OH, por lo cual podría estar ocurriendo un evento con un cierto grado de deshidratación de la membrana polimérica. Además, podemos notar una mayor claridad con las bandas características de los grupos funcionales por ejemplo; en el espectro del sSt-co-BuA la hidratación de la membrana ensancha considerablemente las bandas de los grupos funcionales, sin embargo, para la membrana sometida al NaOH 5% parece clarificar estas señales claro ejemplo las bandas de los picos característicos de los anillos aromáticos caracterizados como dientes, región 2000-1800  $\text{cm}^{-1}$ , que no podemos observar en el copolímero sSt-co-BuA/MEK. Este efecto es característico de los ionómeros con alta retención de agua debido a su alto grado de hidrofiliidad y su rápida hidratación. Además, podemos notar dos bandas con poca intensidad que no se aprecian anteriormente en la región de 1550  $\text{cm}^{-1}$  y 1405  $\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, no se logró encontrar referencias precisas sobre estas bandas y bajo las condiciones aplicadas.

En la literatura se ha reportado ya hace un tiempo que la estabilidad de los grupos éster es susceptible a la degradación por hidrólisis alcalina <sup>159</sup>. Sin embargo, bajo estas condiciones características del grupo éster, al ser las más susceptibles, no se ven modificadas. Por lo cual podemos mencionar que la concentración del 5% solo implica una deshidratación de la membrana polimérica pero no una modificación química. En términos de eficiencia podríamos ocasionar una disminución de la conductividad de las especies iónicas bajo estas condiciones. A continuación, se presenta el espectro obtenido de la membrana polimérica sumergida en NaOH 15 % (figura 73).

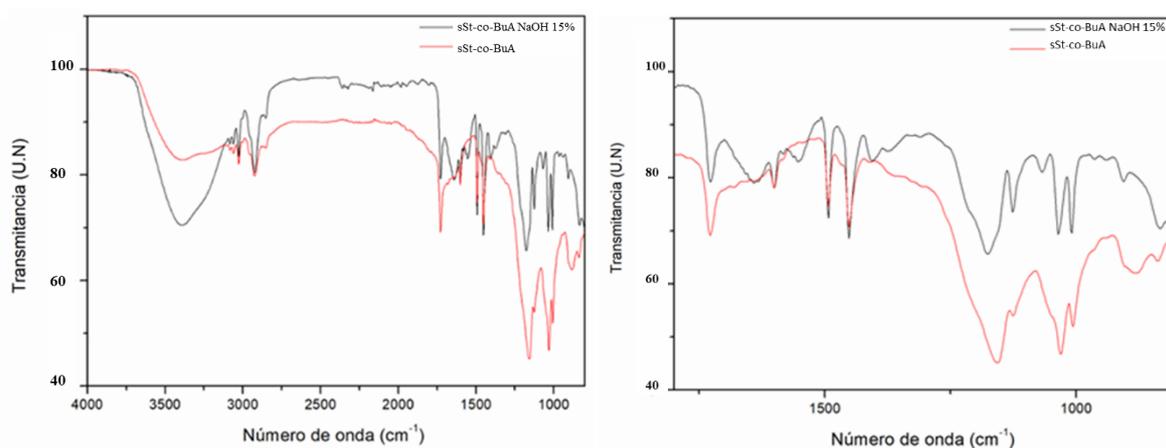


Figura 73. Espectro de sSt-co-BuA-NaOH 15 %

Podemos denotar un incremento de intensidad en las bandas de OH, el incremento puede estar asociado a un grupo carboxílico, además de una nueva señal en la región de 1638  $\text{cm}^{-1}$  que por el momento no podemos designar a algún grupo funcional. Jayshree Dave y col determinaron la estabilidad química de un poliéster sometido a un ambiente alcalino ( $\text{NaOH} > 8\%$ ) determinando que ocurría una degradación superficial del material, pero sin cambios en intersticios del material. Denotaron un aumento del número de grupos hidrofílicos en la superficie<sup>160</sup>. En la figura 74, se muestran los espectros de FTIR para las membranas sometidas a sosa cáustica en una concentración de 25 y 35 %.

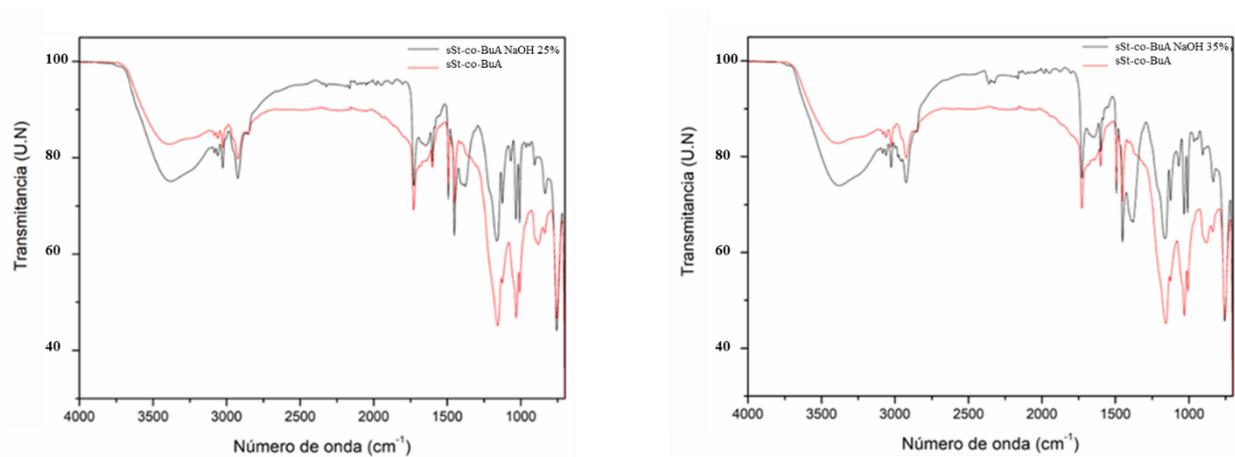


Figura 74. Espectro FTIR de las membranas sometidas a una concentración de sosa caustica de 25% y 35 %.

Es importante destacar que en un proceso cloro-álcali, la concentración ideal de sosa cáustica se encuentra en un 30%. La sosa caustica que excede esta concentración generalmente se extrae del compartimiento catódico. Tal como mencionamos al comienzo de este trabajo de investigación, la concentración máxima de sosa que se puede obtener a través de este proceso es del 35% <sup>7</sup>.

Al observar los espectros de FTIR correspondientes al 25 y 35%, podemos apreciar bandas intensas en la región de los hidroxilos, además de una nueva banda en la región de 1648  $\text{cm}^{-1}$  que habíamos mencionado previamente. También se observa una nueva señal en ambos espectros en la región de 1365  $\text{cm}^{-1}$ , siendo esta señal más intensa en el espectro de 35%. Sin embargo, no se logró atribuir a una vibración específica de algún grupo funcional.

Bajo las condiciones descritas en la prueba, el material experimenta cambios leves. El espectro correspondiente al 5% no muestra cambios abruptos, mientras que los espectros 15, 25 y 35%, el material comienza a sufrir ligeras modificaciones químicas, aunque no lo suficientemente significativas como para perder las propiedades ideales del copolímero.

Como hemos mencionado a lo largo de nuestra investigación, la hidratación de las CEM es un aspecto crucial en el transporte de especies catiónicas. Además, es fundamental comprender que el efecto plastificante, derivado de la interacción del grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  con moléculas de agua, genera una aparente mejora en las propiedades mecánicas. Sin embargo, una deshidratación completa y un alto grado de sulfonación pueden resultar perjudiciales para las membranas de intercambio iónico que estamos trabajando, ya que el grupo  $\text{SO}_3$  le confiere una alta rigidez a la cadena polimérica, aumentando su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y volviéndolo un material altamente frágil.

En otras palabras, nos encontramos con dos componentes que aportan rigidez a la cadena: el estireno y el grupo  $\text{SO}_3\text{H}$ . A su vez un componente, el acrilato de butilo, que proporciona mayor elasticidad, sin embargo, es susceptible a sufrir modificaciones químicas mediante reacciones subsecuentes. En este contexto, la balanza de componentes rígidos supera a la de componentes flexibles, haciendo que las CEM sean altamente susceptibles a la deshidratación y, por ende, extremadamente frágiles.

Es crucial destacar que la concentración máxima de sosa cáustica obtenida en la electrólisis de salmuera es del 35%, una cifra notablemente elevada. Sin embargo, es importante tener en cuenta que esta producción de hidróxido de sodio se encuentra en constante recirculación, lo que significa que la sosa cáustica, incluso a este grado de pureza, no permanece de manera continua en interacción con la membrana. Aunque es cierto que hay una interacción en una de las caras de la membrana, debido al proceso de recirculación, la presencia de sosa cáustica a una concentración tan elevada es poco común. Por lo tanto, ejemplificar una interacción de las membranas con una concentración al 5% de NaOH durante periodos prolongados refleja de manera más realista la interacción de las membranas de intercambio catiónico en ambientes alcalinos.

## CONCLUSIÓN

-La síntesis del copolímero St-co-BuA fue un éxito y se confirmó mediante la identificación de grupos funcionales utilizando técnicas de FTIR y RMN <sup>1</sup>H. La composición real del copolímero fue calculada con RMN <sup>1</sup>H obteniendo una relación de 83/17 por ciento en peso de St/BuA

-La funcionalización del copolímero (sSt-co-BuA) fue un éxito y se confirmó mediante las bandas vibracionales del grupo funcional SO<sub>3</sub>H, con la técnica de FTIR.

-El grado de sulfonación (DS) se determinó con la técnica de RMN <sup>1</sup>H, TGA y de los resultados obtenidos de la capacidad de intercambio iónico (IEC), lo que proporcionó una estimación del número de grupos iónicos incorporados en la matriz del copolímero.

- El copolímero sSt-co-BuA exhibió una buena estabilidad térmica, por encima de la temperatura de trabajo de una celda electrolítica de cloro-álcali; también la temperatura de transición vítrea se incrementó después de la sulfonación, corroborando la inserción de los grupos iónicos.

-Aunque se registró una disminución en el peso molecular del copolímero después de la sulfonación, no se confirmó la degradación de la cadena polimérica, posiblemente debido a cambios en la estructura química y a la falta de comparación con los estándares de Ps.

-La modificación química del copolímero se reflejó en su interacción con diferentes disolventes. El ionómero demostró una mayor afinidad a disolventes polares y una repulsión hacia los apolares.

- Se logró la fabricación de membranas de intercambio catiónico utilizando la técnica de Dr. Blade y empleando una variedad de disolventes o mezclas de estos.
- Las propiedades termo mecánicas de las membranas fueron evaluadas mediante TMA y DMA, lo que permitió observar el efecto plastificante por la retención de agua de los grupos iónicos mejorando su flexibilidad, siendo este efecto más evidente con la técnica de DMA. Además, se comprobó la flexibilidad de la cadena gracias al componente de acrilato de butilo.
- El estudio morfológico de las membranas, con la ayuda de la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM), demostró la irregularidad estructural y la gran cantidad de poros en la sección transversal de la membrana. Además, se comprobó el aumento del espesor de las membranas preparadas con disolventes apolares con respecto de las membranas preparadas con disolventes polares.
- Los valores de la determinación de la capacidad de intercambio iónico (IEC) y la retención de agua (WU) fueron mayores para las CEM fabricadas con disolventes polares y menores para aquellas preparadas con disolventes apolares
- Los valores de conductividad de especies catiónicas ( $\text{Na}^+$ ) en las CEM preparadas, presentaron valores similares o mejores a la membrana comercial Nafion-117, a excepción de la membrana fabricada con la mezcla apolar Tolueno/THF (1:1).
- En las pruebas preliminares de estabilidad química las membranas permanecen inalterada, solamente se observa deshidratación a una concentración de hidróxido de sodio del 5%, corroborando su afinidad por el ion  $\text{Na}^+$ .

## BIBLIOGRAFIA

1. Karlsson RKB, Cornell A. Selectivity between Oxygen and Chlorine Evolution in the Chlor-Alkali and Chlorate Processes. *Chem Rev.* 2016;116(5):2982-3028. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00389
2. Hou M, Chen L, Guo Z, Dong X, Wang Y, Xia Y. A clean and membrane-free chlor-alkali process with decoupled Cl<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/NaOH production. *Nat Commun.* 2018;9(1):438. doi:10.1038/s41467-018-02877-x
3. Huang J, Hou M, Wang J, et al. RuO<sub>2</sub> nanoparticles decorate belt-like anatase TiO<sub>2</sub> for highly efficient chlorine evolution. *Electrochim Acta.* 2020;339:135878. doi:10.1016/j.electacta.2020.135878
4. Kumar A, Du F, Lienhard JH. Caustic Soda Production, Energy Efficiency, and Electrolyzers. *ACS Energy Lett.* 2021;6(10):3563-3566. doi:10.1021/acseenergylett.1c01827
5. Li K, Fan Q, Chuai H, Liu H, Zhang S, Ma X. Revisiting Chlor-Alkali Electrolyzers: from Materials to Devices. *Trans Tianjin Univ.* 2021;27(3):202-216. doi:10.1007/s12209-021-00285-9
6. Carvela M, Lobato J, Rodrigo MA. Chloralkali low temperature PEM reversible electrochemical cells. *Electrochim Acta.* 2021;387:138542. doi:10.1016/j.electacta.2021.138542
7. S. Lakshmanan and T. Murugesan. The chlor-alkali process: Work in Progress. *Clean Technol.* 2014;16(2,):225-234.
8. Liang S, Altaf N, Huang L, Gao Y, Wang Q. Electrolytic cell design for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction. *J CO<sub>2</sub> Util.* 2020;35:90-105. doi:10.1016/j.jcou.2019.09.007
9. Zhao A, Zhong F, Feng X, et al. A Membrane-Free and Energy-Efficient Three-Step Chlor-Alkali Electrolysis with Higher-Purity NaOH Production. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2019;11(48):45126-45132. doi:10.1021/acsaami.9b16754
10. Lakshmanan S, Murugesan T. The chlor-alkali process: Work in Progress. *Clean Technol*

- Environ Policy*. 2014;16(2):225-234. doi:10.1007/s10098-013-0630-6
11. Crook J, Mousavi A. The chlor-alkali process: A review of history and pollution. *Environ Forensics*. 2016;17(3):211-217. doi:10.1080/15275922.2016.1177755
  12. Lei J, Liu X, Chen X, et al. Ultra-bubble-repellent sodium perfluorosulfonic acid membrane with a mussel-inspired intermediate layer for high-efficiency chlor-alkali electrolysis. *J Memb Sci*. 2022;644:120181. doi:10.1016/j.memsci.2021.120181
  13. Francisco-Vieira L, Benavides R, Cuara-Diaz E, Morales-Acosta D. Styrene-co-butyl acrylate copolymers with potential application as membranes in PEM fuel cell. *Int J Hydrogen Energy*. 2019;44(24):12492-12499. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.181
  14. Koskin AP, Andreev R V., Primachenko ON, Shuvarakova EI, Bedilo AF. Perfluorosulfonic acid polymer composites: Effect of the support and synthesis method on the acid and catalytic properties. *Mol Catal*. 2020;492:111006. doi:10.1016/j.mcat.2020.111006
  15. Grot WG. Nafion® Membrane and its Applications. In: *Electrochemistry in Industry*. Springer US; 1982:73-87. doi:10.1007/978-1-4684-4238-0\_8
  16. PATIL LRS, SMITH RG, VORWALD AJ, MOONEY TF. The Health of Diaphragm Cell Workers Exposed to Chlorine. *Am Ind Hyg Assoc J*. 1970;31(6):678-686. doi:10.1080/0002889708506314
  17. Mercury Cell Process. In: *Chlorine*. Wiley-VCH Verlag GmbH; :29-49. doi:10.1002/9783527613380.ch5
  18. Paidar M, Fateev V, Bouzek K. Membrane electrolysis—History, current status and perspective. *Electrochim Acta*. 2016;209:737-756. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.209
  19. Siller-Ceniceros AA, Benavides R, Francisco-Vieira L, Morales-Acosta D, DaSilva L, Cuara-Díaz E. Chemical stability of polyelectrolyte sulfonated membranes (St-BuA) in acid media: simultaneous electrochemical and spectroscopic characterization by in-situ FTIR. *Polym Bull*. Published online February 11, 2022. doi:10.1007/s00289-022-04117-1
  20. Safronova EY, Yurova PA, Ashrafi AM, Chernyak A V., Khoroshilov A V., Yaroslavtsev AB. The effect of ultrasonication of polymer solutions on the performance of hybrid perfluorinated sulfonic acid membranes with SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *React Funct Polym*. 2021;165:104959. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104959
  21. Millet P. Chlor-alkali technology: fundamentals, processes and materials for diaphragms and membranes. In: *Handbook of Membrane Reactors*. Elsevier; 2013:384-415. doi:10.1533/9780857097347.2.384
  22. Higashihara T, Matsumoto K, Ueda M. Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells. *Polymer (Guildf)*. 2009;50(23):5341-5357. doi:10.1016/j.polymer.2009.09.001
  23. Guo Y, Gao X, Luo Y. Mechanical properties of gradient copolymers of styrene and *n*-butyl acrylate. *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 2015;53(12):860-868. doi:10.1002/polb.23709
  24. Vieira Francisco L. Síntesis y Caracterización de copolímeros de estireno-acrilato de butilo y estireno acrilonitrilo membranas para uso en celdas de combustible. *Cent Investig en*

- Química Apl.* Published online 2017.
25. Delgado Interrial L. G. FUENTES ALTERNATIVAS DE GENERACIÓN DE ENERGÍA - Desarrollo de Electrolitos Poliesterínicos Flexibles Para Celdas de Combustible. *Cent Investig en Química Apl.* Published online 2017.
  26. Li D, Grady MC, Hutchinson RA. High-Temperature Semibatch Free Radical Copolymerization of Butyl Methacrylate and Butyl Acrylate. *Ind Eng Chem Res.* 2005;44(8):2506-2517. doi:10.1021/ie049651k
  27. Belaidi O, Bouchaour T, Maschke U. The molecular conformation of butyl acrylate – A vibrational spectroscopy and computational study. *Vib Spectrosc.* 2014;73:56-66. doi:10.1016/j.vibspec.2014.04.004
  28. Yang T, Wang KY, Chung TS. Fabrication of thin-film composite hollow fiber membranes in modules for concentrating pharmaceuticals and separating sulphate from high salinity brine in the chlor-alkali process. *J Memb Sci.* 2021;640:119822. doi:10.1016/j.memsci.2021.119822
  29. Zeynali ME, Mohammadi F, Rabiee A. Structural analysis and defect evaluation of ion exchange composite membranes used in electrolysis of sodium chloride in chlor-alkali process. *Iran Polym J.* 2015;24(2):85-93. doi:10.1007/s13726-014-0302-3
  30. Keifer G, Effenberger F. *Odian Principles of Polymerization.* Vol 6.; 1967.
  31. Shi H, Zhuang Q, Zheng A, Guan Y, Wei D, Xu X. Radical reaction extrusion copolymerization mechanism of MMA and *N*-phenylmaleimide and properties of products. *RSC Adv.* 2022;12(40):26251-26263. doi:10.1039/D2RA03263E
  32. Liu W, Li Q, Zhang Y, et al. Continuous-flow RAFT copolymerization of styrene and maleic anhydride: acceleration of reaction and effect of polymerization conditions on reaction kinetics. *J Flow Chem.* 2021;11(4):867-875. doi:10.1007/s41981-021-00167-0
  33. Melo L, Benavides R, Martínez G, Morales-Acosta D, Paula MMS, Da Silva L. Mechanical properties and morphology of polystyrene-co-acrylic acid synthesized as membranes for fuel cells. *Int J Hydrogen Energy.* 2017;42(34):21880-21885. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.02.210
  34. Ziaee F, Nekoomanesh M. Monomer reactivity ratios of styrene-butyl acrylate copolymers at low and high conversions. *Polymer (Guildf).* 1998;39(1):203-207. doi:10.1016/S0032-3861(97)00249-8
  35. Hiorns RC, Boucher RJ, Duhlev R, et al. A Brief Guide to Polymer Nomenclature. *Polym Test.* 2013;32(1):iv-v. doi:10.1016/S0142-9418(12)00244-9
  36. Jiang J, Wang WJ, Li BG, Zhu S. *110th Anniversary:* Model-Guided Preparation of Copolymer Sequence Distributions through Programmed Semibatch RAFT Mini-Emulsion Styrene/Butyl Acrylate Copolymerization. *Ind Eng Chem Res.* 2019;58(41):18997-19008. doi:10.1021/acs.iecr.9b03414
  37. Hohberger C, Spaniol TP, Okuda J. Living Polymerization by Bis(phenolate) Zirconium Catalysts: Synthesis of Isotactic Polystyrene- *block* -Polybutadiene Copolymers. *Macromol Chem Phys.* 2014;215(20):2001-2006. doi:10.1002/macp.201400169

38. Khomein P, Ketelaars W, Lap T, Liu G. Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: A review of sulfonation and crosslinking methods. *Renew Sustain Energy Rev.* 2021;137:110471. doi:10.1016/j.rser.2020.110471
39. Barrios-Tarazona K, Suleiman D. Chemical and morphological effects of blended sulfonated poly( <sc>styrene-isobutylene-styrene</sc> ) and isopentylamine for direct methanol fuel cell applications. *J Appl Polym Sci.* 2021;138(11):50034. doi:10.1002/app.50034
40. Mohamad Nor NA, Mohamed MA, Jaafar J. Modified sulfonated polyphenylsulfone proton exchange membrane with enhanced fuel cell performance: A review. *J Ind Eng Chem.* 2022;116:32-59. doi:10.1016/j.jiec.2022.09.006
41. Maranesi B, Hou H, Polini R, et al. Cross-Linking of Sulfonated Poly(ether ether ketone) by Thermal Treatment: How Does the Reaction Occur? *Fuel Cells.* 2013;13(2):107-117. doi:10.1002/fuce.201200010
42. Francisco-Vieira L, Benavides R, Da Silva L, Cuara-Diaz E, Morales-Acosta D. Effect of sulfonating agent in the properties of styrene copolymers for PEMFC membranes. *Int J Hydrogen Energy.* 2022;47(70):30303-30314. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.07.022
43. WADE LG, SJW. *Química Orgánica.* 5th ed.; 2004.
44. Mulijani S, Dahlan K, Wulanawati A. Sulfonated Polystyrene Copolymer: Synthesis, Characterization and Its Application of Membrane for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). *Int J Mater Mech Manuf.* Published online 2014:36-40. doi:10.7763/ijmmm.2014.v2.95
45. Szakács Z, Sánta Z. NMR Methodological Overview. In: *Anthropic Awareness.* Elsevier; 2015:257-289. doi:10.1016/B978-0-12-419963-7.00007-9
46. Patrick G. *BIOS Instant Notes in Organic Chemistry.* Taylor & Francis; 2004. doi:10.4324/9780203427613
47. Wolska J, Walkowiak-Kulikowska J. On the sulfonation of fluorinated aromatic polymers: Synthesis, characterization and effect of fluorinated side groups on sulfonation degree. *Eur Polym J.* 2020;129:109635. doi:10.1016/j.eurpolymj.2020.109635
48. Baigl D, Seery TAP, Williams CE. Preparation and Characterization of Hydrosoluble, Partially Charged Poly(styrenesulfonate)s of Various Controlled Charge Fractions and Chain Lengths. *Macromolecules.* 2002;35(6):2318-2326. doi:10.1021/ma011707o
49. Ovando-Medina VM, Escobar-Villanueva AG, Martínez-Gutiérrez H. Synthesis of sulfonated poly(styrene- *co* -methyl methacrylate) by semicontinuous heterophase polymerization for filtration membranes. *J Vinyl Addit Technol.* 2021;27(4):691-710. doi:10.1002/vnl.21843
50. Tesis MTP Juan Carlos Ortiz Rodriguez Ago 19 2016.
51. Lee B, Kim J, Lim A, Gwon H, Hwang TS. Synthesis and physicochemical characterization of sulfonated polyketone ion exchange membrane using response surface methodology. *Polym Adv Technol.* 2022;33(12):3957-3965. doi:10.1002/pat.5807
52. Agudelo NA, Palacio J, López BL. Sulfonation of Poly(arylene Ethers) and ABA Triblock Copolymers With a Mild Sulfonation Agent. *Macromol Symp.* 2016;365(1):67-80.

doi:10.1002/masy.201650018

53. Nagarale RK, Gohil GS, Shahi VK, Rangarajan R. Preparation and electrochemical characterization of sulfonated polysulfone cation-exchange membranes: Effects of the solvents on the degree of sulfonation. *J Appl Polym Sci.* 2005;96(6):2344-2351. doi:10.1002/app.21630
54. Lalia BS, Kochkodan V, Hashaikeh R, Hilal N. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship. *Desalination.* 2013;326:77-95. doi:10.1016/j.desal.2013.06.016
55. Nguyen QT, Alaoui OT, Yang H, Mbareck C. Dry-cast process for synthetic microporous membranes: Physico-chemical analyses through morphological studies. *J Memb Sci.* 2010;358(1-2):13-25. doi:10.1016/j.memsci.2010.04.022
56. Shaw MT. Studies of polymer–polymer solubility using a two-dimensional solubility parameter approach. *J Appl Polym Sci.* 1974;18(2):449-472. doi:10.1002/app.1974.070180212
57. Kuo AT, Urata S, Nakabayashi K, Watabe H, Honmura S. Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulation of Perfluorosulfonic Acid Polymer in Water–Ethanol Mixtures. *Macromolecules.* 2021;54(2):609-620. doi:10.1021/acs.macromol.0c02364
58. Berlinger SA, Garg S, Weber AZ. Multicomponent, multiphase interactions in fuel-cell inks. *Curr Opin Electrochem.* 2021;29:100744. doi:10.1016/j.coelec.2021.100744
59. Jeong SP, Renna LA, Boyle CJ, et al. High Energy Density in Azobenzene-based Materials for Photo-Thermal Batteries via Controlled Polymer Architecture and Polymer-Solvent Interactions. *Sci Rep.* 2017;7(1):17773. doi:10.1038/s41598-017-17906-w
60. Gronowski AA, Yeager HL. Factors Which Affect the Permselectivity of Nafion® Membranes in Chlor-Alkali Electrolysis, I. *J Electrochem Soc.* 1991;138(9):2690-2697. doi:10.1149/1.2086038
61. *Encyclopedia of Membranes.* Springer Berlin Heidelberg; 2016. doi:10.1007/978-3-662-44324-8
62. Donnan FG. Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology. *J Memb Sci.* 1995;100(1):45-55. doi:10.1016/0376-7388(94)00297-C
63. Arthur W. Adamson APG. *Physical Chemistry of Surfaces.* 6th edn. (John Wiley & Sons, ed.); 1997.
64. H Strathmann. Applications of Ion-Exchange Membrane Separation Processes. In: ; 2004:287-330. doi:10.1016/S0927-5193(04)80037-8
65. McLaughlin S. The Electrostatic Properties of Membranes. *Annu Rev Biophys Biophys Chem.* 1989;18(1):113-136. doi:10.1146/annurev.bb.18.060189.000553
66. Silver BL. Hydrated Bilayers. In: *The Physical Chemistry of MEMBRANES.* Springer Netherlands; 1985:33-55. doi:10.1007/978-94-010-9628-7\_3
67. J. Lyklema. Cumulative Subject Index of Volumes I (Fundamentals) and II (Solid-Fluid

- Interfaces). In: ; 1995:1-59. doi:10.1016/S1874-5679(06)80012-7
68. Agmon N. The Grotthuss mechanism. *Chem Phys Lett*. 1995;244(5-6):456-462. doi:10.1016/0009-2614(95)00905-J
  69. Miyake T, Rolandi M. Grotthuss mechanisms: from proton transport in proton wires to bioprotonic devices. *J Phys Condens Matter*. 2016;28(2):023001. doi:10.1088/0953-8984/28/2/023001
  70. Vinothkannan M, Kim AR, Gnana Kumar G, Yoo DJ. Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high temperature and low humidity proton exchange membrane fuel cells. *RSC Adv*. 2018;8(14):7494-7508. doi:10.1039/c7ra12768e
  71. Kreuer KD. *Reviews Proton Conductivity: Materials and Applications.*; 1995. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
  72. Jin Y, Qiao S, Da Costa JCD, Wood BJ, Ladewig BP, Lu GQ. Hydrolytically stable phosphorylated hybrid silicas for proton conduction. *Adv Funct Mater*. 2007;17(16):3304-3311. doi:10.1002/adfm.200700350
  73. Jiang Z, Zhao X, Fu Y, Manthiram A. Composite membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) and SDBS-adsorbed graphene oxide for direct methanol fuel cells. *J Mater Chem*. 2012;22(47):24862-24869. doi:10.1039/c2jm35571j
  74. Kreuer K dieter. Fast proton transport in solids. *J Mol Struct*. 1988;177:265-276. doi:10.1016/0022-2860(88)80093-0
  75. Kreuer KD. Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chem Mater*. 1996;8(3):610-641. doi:10.1021/cm950192a
  76. Kreuer K. On the development of proton conducting materials for technological applications. *Solid State Ionics*. 1997;97(1-4):1-15. doi:10.1016/S0167-2738(97)00082-9
  77. Luo T, Abdu S, Wessling M. Selectivity of ion exchange membranes: A review. *J Memb Sci*. 2018;555:429-454. doi:10.1016/j.memsci.2018.03.051
  78. Kornyshev AA, Kuznetsov AM, Spohr E, Ulstrup J. Kinetics of Proton Transport in Water. *J Phys Chem B*. 2003;107(15):3351-3366. doi:10.1021/jp020857d
  79. Serna DL, Martínez PE, González MÁR, Cadena AAZ, Contreras EAZ, Anguiano MGS. Synthesis and characterization of a lignin-styrene-butyl acrylate based composite. *Polymers (Basel)*. 2019;11(6). doi:10.3390/POLYM11061080
  80. Yeager HL, Steck A. Cation and Water Diffusion in Nafion Ion Exchange Membranes: Influence of Polymer Structure. *J Electrochem Soc*. 1981;128(9):1880-1884. doi:10.1149/1.2127757
  81. RODMACQ B, COEY JM, ESCOUBES M, et al. Water Absorption in Neutralized Nafion Membranes. In: ; 1980:487-501. doi:10.1021/bk-1980-0127.ch029
  82. Raistrick ID, Franceschetti DR, Macdonald JR. Theory. In: *Impedance Spectroscopy*. Wiley; 2005:27-128. doi:10.1002/0471716243.ch2
  83. Antony A, Chilcott T, Coster H, Leslie G. In situ structural and functional characterization of reverse osmosis membranes using electrical impedance spectroscopy. *J Memb Sci*.

- 2013;425-426:89-97. doi:10.1016/j.memsci.2012.09.028
84. Fontananova E, Cucunato V, Curcio E, et al. Influence of the preparation conditions on the properties of polymeric and hybrid cation exchange membranes. *Electrochim Acta*. 2012;66:164-172. doi:10.1016/j.electacta.2012.01.074
  85. Fontananova E. Impedance Spectroscopy, Membrane Characterization by. In: *Encyclopedia of Membranes*. Springer Berlin Heidelberg; 2016:1025-1027. doi:10.1007/978-3-662-44324-8\_863
  86. Urano K, Masaki Y, Kawabata M. Electric resistances of ion-exchange membranes in dilute solutions. *Desalination*. 1986;58(3):171-176. doi:10.1016/0011-9164(86)87001-1
  87. Mohanapriya S, Bhat SD, Sahu AK, et al. Sodium-alginate-based proton-exchange membranes as electrolytes for DMFCs. *Energy Environ Sci*. 2010;3(11):1746. doi:10.1039/c0ee00033g
  88. Yee RSL, Zhang K, Ladewig BP. The effects of sulfonated poly(ether ether ketone) ion exchange preparation conditions on membrane properties. *Membranes (Basel)*. 2013;3(3):182-195. doi:10.3390/membranes3030182
  89. Catarina De Bastos A, Dias V, Industriais CQ. *Chlor-Alkali Membrane Cell Process: Study and Characterization*.
  90. Sakr A, Naser A, Abd El-Wahab H, Abd El-Fattah M, Mostafa A. Preparation and characterization of modified reclaimed asphalt by using styrene – butyl acrylate nanoemulsion copolymer. *Egypt J Chem*. 2018;61(2):280-290. doi:10.21608/ejchem.2018.2956.1245
  91. B.I. Spectrometric identification of organic compounds, 3rd edition. *J Mol Struct*. 1976;30(2):424-425. doi:10.1016/0022-2860(76)87024-X
  92. El-Shafey A, Ahmed I, Hussain AI, El-Masry AM, Saleh A. EFFECT OF CHANGING MASS RATIO OF STYRENE/BUTYL ACRYLATE ON THE BEHAVIOR OF NANO ORGANO-SILICA IN POLY (STYRENE-CO-BUTYL ACRYLATE) EMULSION CORE-SHELL. 2015;10(14). www.arpnjournals.com
  93. Harmain H, Chan CH. Batch-to-Batch Reproducibility Studies of Pilot-Scale Emulsion Polymerization of Poly(styrene- co -butyl acrylate). *Macromol Symp*. 2018;382(1):1800159. doi:10.1002/masy.201800159
  94. Agudelo NA, Echeverri-Cuarteras CE, López BL. Composite Membranes Based on Functionalized Mesostructured Cellular Foam Particles and Sulfonated Poly(Ether Ether Sulfone) with Potential Application in Fuel Cells. *Membranes (Basel)*. 2022;12(11):1075. doi:10.3390/membranes12111075
  95. Liu J, Long J, Huang W, et al. Enhanced proton selectivity and stability of branched sulfonated polyimide membrane by hydrogen bonds construction strategy for vanadium flow battery. *J Memb Sci*. 2023;665:121111. doi:10.1016/j.memsci.2022.121111
  96. Waribam P, Jaiyen K, Samart C, Ogawa M, Guan G, Kongparakul S. MXene-copper oxide/sulfonated polyether ether ketone as a hybrid composite proton exchange membrane in electrochemical water electrolysis. *Catal Today*. 2023;407:96-106.

doi:10.1016/j.cattod.2022.02.007

97. Sánchez-Luna M, Otmar M, Kobera L, Žitka J, Escobar-Barríos V. Indirect sulfonation of telechelic poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) via chloromethylation for preparation of sulfonated membranes as proton exchange membranes. *Express Polym Lett.* 2022;16(2):171-183. doi:10.3144/expresspolymlett.2022.14
98. Yang JC, Jablonsky MJ, Mays JW. NMR and FT-IR studies of sulfonated styrene-based homopolymers and copolymers. *Polymer (Guildf).* 2002;43(19):5125-5132. doi:10.1016/S0032-3861(02)00390-7
99. Balding P, Borrelli R, Volkovinsky R, Russo PS. Physical Properties of Sodium Poly(styrene sulfonate): Comparison to Incompletely Sulfonated Polystyrene. *Macromolecules.* 2022;55(5):1747-1762. doi:10.1021/acs.macromol.1c01065
100. Hickner MA, Ghassemi H, Kim YS, Einsla BR, McGrath JE. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). *Chem Rev.* 2004;104(10):4587-4612. doi:10.1021/cr020711a
101. Leticia 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.
102. Hu YH, Chen CY, Wang CC. Thermal degradation kinetics of poly(*n*-butyl acrylate) initiated by lactams and thiols. *Polym Degrad Stab.* 2004;84(3):505-514. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.009
103. Ning LQ, Xu NK, Wang R, Liu Y. Fibrous membranes electrospun from the suspension polymerization product of styrene and butyl acrylate for oil–water separation. *RSC Adv.* 2015;5(70):57101-57113. doi:10.1039/C5RA08729E
104. Akovali G, Özkan A. Notes on modification of polystyrene by sulphonation: Some properties of poly(styrenesulphonic acid). *Polymer (Guildf).* 1986;27(8):1277-1280. doi:10.1016/0032-3861(86)90019-4
105. Krieg A, Pietsch C, Baumgaertel A, Hager MD, Becer CR, Schubert US. Dual hydrophilic polymers based on (meth)acrylic acid and poly(ethylene glycol) – synthesis and water uptake behavior. *Polym Chem.* 2010;1(10):1669. doi:10.1039/c0py00156b
106. Wang S, Poehlein GW. Investigation of the sequence distribution of bulk and emulsion styrene–acrylic acid copolymers by <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR. *J Appl Polym Sci.* 1993;49(6):991-1001. doi:10.1002/app.1993.070490605
107. Xue Z, Wang Z, He D, Zhou X, Xie X. Synthesis of poly(*n*-butyl acrylate) homopolymer and poly(styrene-*b*-*n*-butyl acrylate-*b*-styrene) triblock copolymer via AGET emulsion ATRP using a cationic surfactant. *J Polym Sci Part A Polym Chem.* 2016;54(5):611-620. doi:10.1002/pola.27809
108. Luo Y, Wang X, Zhu Y, Li BG, Zhu S. Polystyrene-*block*-poly(*n*-butyl acrylate)-*block*-polystyrene Triblock Copolymer Thermoplastic Elastomer Synthesized via RAFT Emulsion Polymerization. *Macromolecules.* 2010;43(18):7472-7481. doi:10.1021/ma101348k
109. Baillagou PE, Soong DS. Molecular weight distribution of products of free radical

- nonisothermal polymerization with gel effect. Simulation for polymerization of poly(methyl methacrylate). *Chem Eng Sci.* 1985;40(1):87-104. doi:10.1016/0009-2509(85)85049-1
110. Fallahzadeh R, Aref L, Gholamiarjenaki N, Gholami H. Molecular dynamics simulation analysis of sulfonated polybenzimidazole/  $\text{DEMA}^{\text{NTf}_2}$  : A potential polymer electrolyte membrane for high-temperature fuel cells. *J Mol Liq.* 2022;361:119612. doi:10.1016/j.molliq.2022.119612
  111. Golubenko D V., Korchagin O V., Voropaeva DY, Bogdanovskaya VA, Yaroslavtsev AB. Membranes Based on Polyvinylidene Fluoride and Radiation-Grafted Sulfonated Polystyrene and Their Performance in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *Polymers (Basel).* 2022;14(18):3833. doi:10.3390/polym14183833
  112. Melo L, Benavides R, Martínez G, Da Silva L, Paula MMS. Degradation reactions during sulphonation of poly(styrene-co-acrylic acid) used as membranes. *Polym Degrad Stab.* 2014;109:343-352. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.002
  113. Leskovic M, Kovačević V, Filip D, Hacı D. Thermal stability of poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate) and poly(styrene-co-butyl acrylate) polymers. *Polym Eng Sci.* 1999;39(3):600-608. doi:10.1002/pen.11449
  114. de la Fuente JL, Fernández-García M, López Madruga E. Characterization and thermal properties of poly(n-butyl acrylate-g-styrene) graft copolymers. *J Appl Polym Sci.* 2001;80(5):783-789. doi:10.1002/1097-4628(20010502)80:5<783::AID-APP1155>3.0.CO;2-5
  115. Naghash HJ, Karimzadeh A, Massah AR. Synthesis and properties of styrene-butylacrylate emulsion copolymers modified by silane compounds. *J Appl Polym Sci.* 2009;112(2):1037-1044. doi:10.1002/app.29555
  116. Ngadiwiyana, Gunawan, Prasetya NBA, Kusworo TD, Susanto H. Synthesis and characterization of sulfonated poly(eugenol-co-allyleugenol) membranes for proton exchange membrane fuel cells. *Heliyon.* 2022;8(12):e12401. doi:10.1016/j.heliyon.2022.e12401
  117. Knauth P, Hou H, Bloch E, Sgreccia E, Di Vona ML. Thermogravimetric analysis of SPEEK membranes: Thermal stability, degree of sulfonation and cross-linking reaction. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2011;92(2):361-365. doi:10.1016/j.jaap.2011.07.012
  118. Einsla BR, Hong YT, Seung Kim Y, Wang F, Gunduz N, McGrath JE. Sulfonated naphthalene dianhydride based polyimide copolymers for proton-exchange-membrane fuel cells. I. Monomer and copolymer synthesis. *J Polym Sci Part A Polym Chem.* 2004;42(4):862-874. doi:10.1002/pola.11026
  119. Gong C, Pinatti L, Lavigne G, Shaw MT, Scola DA. Thermal stability of end-capped and linear sulfonated polyimides, sulfonated polystyrene, and Nafion 117. *J Appl Polym Sci.* 2018;135(3):45694. doi:10.1002/app.45694

120. Arunbabu D, Sanga Z, Seenimeera KM, Jana T. Emulsion copolymerization of styrene and sodium styrene sulfonate: kinetics, monomer reactivity ratios and copolymer properties. *Polym Int.* 2009;58(1):88-96. doi:10.1002/pi.2497
121. Li HM, Liu JC, Zhu FM, Lin SA. Synthesis and physical properties of sulfonated syndiotactic polystyrene ionomers. *Polym Int.* 2001;50(4):421-428. doi:10.1002/pi.646
122. George wypych. *Handbook of Polymers.* 2nd Edition.; 2016.
123. Chalykh AE, Nikulova U V., Gerasimov VK, Khasbiullin RR. Phase Structure of Block and Gradient Copolymers of Butyl Acrylate and Styrene. *Polym Sci Ser A.* 2020;62(2):85-93. doi:10.1134/S0965545X20010010
124. Ko KH, Park HR, Kim JS, Kim YW. Tangible plasticization/filler effects of sodium salts of dimer acids on the mechanical properties of styrene ionomers. *J Appl Polym Sci.* 2013;129(5):2443-2450. doi:10.1002/app.38836
125. Weiss RA, Lundberg RD, Turner SR. Comparisons of styrene ionomers prepared by sulfonating polystyrene and copolymerizing styrene with styrene sulfonate. *J Polym Sci Polym Chem Ed.* 1985;23(2):549-568. doi:10.1002/pol.1985.170230228
126. Mirbagheri M, Mohebbi-kalhari D, Jirofti N. Evaluation of Mechanical Properties and Medical Applications of Polycaprolactone Small Diameter Artificial Blood Vessels. *Int J Basic Sci Med.* 2017;2(1):58-70. doi:10.15171/ijbsm.2017.12
127. Keshari AK, Rao JP, Rao CVSB, Ramakrishnan R, Ramanarayanan RR. Measurement of dielectric constant of organic solvents by indigenously developed dielectric probe. In: ; 2018:030011. doi:10.1063/1.5031737
128. Creager S. Solvents and Supporting Electrolytes. In: *Handbook of Electrochemistry.* Elsevier; 2007:57-72. doi:10.1016/B978-044451958-0.50004-5
129. Kato C, Nishihara S, Tsunashima R, et al. Quick and selective synthesis of Li6[ $\alpha$ -P2W18O62]·28H2O soluble in various organic solvents. *Dalt Trans.* 2013;42(32):11363. doi:10.1039/c3dt51120k
130. Mewes JM, You ZQ, Wormit M, Kriesche T, Herbert JM, Dreuw A. Experimental Benchmark Data and Systematic Evaluation of Two *a Posteriori* , Polarizable-Continuum Corrections for Vertical Excitation Energies in Solution. *J Phys Chem A.* 2015;119(21):5446-5464. doi:10.1021/jp511163y
131. Sun Q, Zeng Y, Wang Y nan, Yu Y, Shi B. A deeper exploration of the relation between sulfonation degree and retanning performance of aromatic syntans. *J Leather Sci Eng.* 2021;3(1):31. doi:10.1186/s42825-021-00073-0
132. Moldoveanu SC, David V. Solutes in HPLC. In: *Essentials in Modern HPLC Separations.* Elsevier; 2013:449-464. doi:10.1016/B978-0-12-385013-3.00008-2
133. Karan K. Interesting Facets of Surface, Interfacial, and Bulk Characteristics of Perfluorinated Ionomer Films. *Langmuir.* 2019;35(42):13489-13520. doi:10.1021/acs.langmuir.8b03721
134. Golubenko D V., Van der Bruggen B, Yaroslavtsev AB. Novel anion exchange membrane with low ionic resistance based on chloromethylated/quaternized-grafted polystyrene

- for energy efficient electromembrane processes. *J Appl Polym Sci.* 2020;137(19):48656. doi:10.1002/app.48656
135. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials 1. doi:10.1520/D0790-17
  136. Liu YR, Chen YY, Zhuang Q, Li G. Recent advances in MOFs-based proton exchange membranes. *Coord Chem Rev.* 2022;471:214740. doi:10.1016/j.ccr.2022.214740
  137. Pulungan AN, Wirjosentono B, Eddiyanto, Kurniawan, Sihombing JL, Hendrana S. POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE FUEL CELL FROM SULFONATED POLYSTYRENE AND MALEATED NATURAL RUBBER BLEND. *Rasayan J Chem.* 2020;13(02):1112-1123. doi:10.31788/RJC.2020.1325616
  138. Mahlin D, Wood J, Hawkins N, Mahey J, Royall PG. A novel powder sample holder for the determination of glass transition temperatures by DMA. *Int J Pharm.* 2009;371(1-2):120-125. doi:10.1016/j.ijpharm.2008.12.039
  139. Sehrawat M, Rani M, Bharadwaj S, et al. Glass Transition Temperature Measurement of Polycarbonate Specimen by Dynamic Mechanical Analyser Towards the Development of Reference Material. *MAPAN.* 2022;37(3):517-527. doi:10.1007/s12647-022-00572-3
  140. Hara M, Sauer JA. Mechanical Properties of Ionomers. *J Macromol Sci Part C Polym Rev.* 1994;34(3):325-373. doi:10.1080/15321799408014162
  141. Rigdahl M, Eisenberg A. Viscoelastic properties of sulfonated styrene ionomers. *J Polym Sci Polym Phys Ed.* 1981;19(10):1641-1654. doi:10.1002/pol.1981.180191013
  142. Abdullah N, Rahman MA, Dzarfan Othman MH, Jaafar J, Ismail AF. Membranes and Membrane Processes. In: *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes.* Elsevier; 2018:45-70. doi:10.1016/B978-0-12-813549-5.00002-5
  143. Peighami R, Mehrnia M, Yazdian F, Sheikhpour M, Esmaeili H. Preparation, characterization and performance studies of polyethersulfone (PES) - pyrolytic carbon (PyC) composite membranes. *J Polym Res.* 2017;24(2):24. doi:10.1007/s10965-016-1180-5
  144. Xu J, Zhu Z, Xue H. Porous Polystyrene- *Block* -Poly(Acrylic Acid)/Hemoglobin Membrane Formed by Dually Driven Self-Assembly and Electrochemical Application. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2015;7(16):8852-8858. doi:10.1021/acsami.5b01487
  145. González AE. Viscosity of ionomer gels. *Polymer (Guildf).* 1983;24(1):77-80. doi:10.1016/0032-3861(83)90084-8
  146. Bazuin CG, Eisenberg A. Dynamic mechanical properties of plasticized polystyrene-based ionomers. I. Glassy to rubbery zones. *J Polym Sci Part B Polym Phys.* 1986;24(5):1137-1153. doi:10.1002/polb.1986.090240514
  147. Imaan D ul, Mir FQ, Ahmad B. In-situ preparation of PSSA functionalized ZWP/sulfonated PVDF composite electrolyte as proton exchange membrane for DMFC applications. *Int J Hydrogen Energy.* 2022;47(97):41347-41358. doi:10.1016/j.ijhydene.2021.12.199
  148. Yagizatli Y, Sahin A, Ar I. Effect of thermal crosslinking process on membrane structure and PEM fuel cell applications performed with SPEEK-PVA blend membranes. *Int J*

- Hydrogen Energy*. 2022;47(95):40445-40461. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.04.183
149. Kulasekaran P, Maria Mahimai B, Sivasubramanian G, Pushparaj H, Deivanayagam P. Zinc-trimesic acid metal–organic framework incorporated sulfonated poly(ether ether sulfone) based polymer composite membranes for fuel cell. *Polym Eng Sci*. 2022;62(9):2986-2997. doi:10.1002/pen.26079
  150. Rezayani M, Sharif F, Netz RR, Makki H. Insight into the relationship between molecular morphology and water/ion diffusion in cation exchange membranes: Case of partially sulfonated polyether sulfone. *J Memb Sci*. 2022;654:120561. doi:10.1016/j.memsci.2022.120561
  151. Liang J, Ge J, Wu K, Zhang Q, Wang J, Ye Z. Sulfonated polyaryletherketone with pendant benzimidazole groups for proton exchange membranes. *J Memb Sci*. 2020;597:117626. doi:10.1016/j.memsci.2019.117626
  152. Kang HH, Lee DH. Improving the Durability and Performance of Sulfonated Poly(arylene ether)s by Introducing 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide Structure for Fuel Cell Application. *ACS Omega*. 2021;6(51):35315-35324. doi:10.1021/acsomega.1c04205
  153. Liang D, Wu Q, Shi D, Zhang Y, Li H, Chen K. Novel Side-Chain Type Sulfonated Poly(phenylquinoxaline) Proton Exchange Membranes for Direct Methanol Fuel Cells. *Membranes (Basel)*. 2022;12(10):952. doi:10.3390/membranes12100952
  154. Avci AH, Van Goethem C, Rijnaarts T, et al. Tuning the Electrochemical Properties of Novel Asymmetric Integral Sulfonated Polysulfone Cation Exchange Membranes. *Molecules*. 2021;26(2):265. doi:10.3390/molecules26020265
  155. Zhao J, Chen Q, Ren L, Wang J. Fabrication of hydrophilic cation exchange membrane with improved stability for electrodialysis: An excellent anti-scaling performance. *J Memb Sci*. 2021;617:118618. doi:10.1016/j.memsci.2020.118618
  156. Zhao J, Guo L, Wang J. Synthesis of cation exchange membranes based on sulfonated polyether sulfone with different sulfonation degrees. *J Memb Sci*. 2018;563:957-968. doi:10.1016/j.memsci.2018.05.023
  157. Dekel DR, Willdorf S, Ash U, et al. The critical relation between chemical stability of cations and water in anion exchange membrane fuel cells environment. *J Power Sources*. 2018;375:351-360. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.08.026
  158. Willdorf-Cohen S, Mondal AN, Dekel DR, Diesendruck CE. Chemical stability of poly(phenylene oxide)-based ionomers in an anion exchange-membrane fuel cell environment. *J Mater Chem A*. 2018;6(44):22234-22239. doi:10.1039/C8TA05785K
  159. Murgasova R, Brantley EL, Hercules DM, Nefzger H. Characterization of Polyester–Polyurethane Soft and Hard Blocks by a Combination of MALDI, SEC, and Chemical Degradation. *Macromolecules*. 2002;35(22):8338-8345. doi:10.1021/ma020879y
  160. Dave J, Kumar R, Srivastava HC. Studies on modification of polyester fabrics I: Alkaline hydrolysis. *J Appl Polym Sci*. 1987;33(2):455-477. doi:10.1002/app.1987.070330215

