

00580



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA FOSFONACIÓN Y SULFONACIÓN  
DE POLIFENILSULFONA PARA PRODUCIR  
MEMBRANAS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE  
DE METANOL DIRECTO

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA

P R E S E N T A :  
ETHEL PARCERO HERRERA

**UNAM**  
**POSGRADO**  
Ingeniería

MÉXICO, D. F.

2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Humberto Vázquez Torres  
Vocal: Dra. Mascha Afra Smit  
Secretario: Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos  
1er Suplente: Dr. Pedro Roquero Tejeda  
2do Suplente: Dr. Xavier Mathew

Sitio donde se realizó el tema:

Instituto de Química, GKSS Forschungszentrum, Alemania

Facultad de Química, Laboratorio de Polímeros, L-213, Conjunto E, UNAM

Asesor del tema:  
Rafael Herrera Nájera

Co-asesora del tema:  
Dra. Suzana Pereira Nunes

Sustentante:

Ethel Parceró Herrera

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Ethel Parceró

Herrera

FECHA: 2 de febrero de 2004

FIRMA: Ethel Parceró

## **DEDICATORIAS**

*A mis padres Ethel y Arturo por todo lo que me han enseñado, por su amor y su apoyo.*

*A mis hermanas Tania y Katia porque en ustedes siempre tengo una amiga.*

*A Mauricio por apoyarme en todo siempre. Muchas gracias.*

## **A G R A D E C I M I E N T O S**

A la DGEP por el apoyo brindado para realizar los estudios de maestría.

A la Coordinación del Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería por el apoyo brindado para la estancia en Alemania.

Al GKSS Forschungszentrum.

A los miembros del H. Jurado, por su tiempo y apoyo para mejorar este trabajo.

Al Doctor Rafael Herrera por su tiempo y enseñanzas. Por enseñarme a ser paciente y por apoyarme en todo.

A la Dra. Suzana Pereira Nunes por permitirme formar parte de su grupo de trabajo, por su tiempo y apoyo.

A la Maestra Guillermina González Mancera, a M. Aderhold, Marren, F. Wagenknecht, Hugo Silva y Dr. Scharnagl por su apoyo en la caracterización de los polímeros y membranas. Al Dr. Jakoby por su apoyo en el laboratorio.

A Adolfo Contreras y a Paola por su amistad incondicional.

A Yolanda, Mariela y Dominique por su ayuda en el laboratorio y por su amistad.

Al Dr. Luis Prado, Ricardo, Jerusa, Marco y Jorge, por todo lo que vivimos en tan poco tiempo.

A Luis, Miroslawa y Edtson. La maestría no hubiera sido lo mismo sin ustedes.

A mis profesores de la maestría Dr. Luis Felipe del Castillo, Dr. Jesús Gracia y Dr. Enrique Chávez.

En especial a la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme ser parte de ella.

# ÍNDICE

<b>Resumen</b> .....	01
<b>I. Introducción</b> .....	02
<b>II. Objetivos</b> .....	03
<b>III. Marco Teórico</b> .....	04
3.1 Celdas de combustible.....	04
3.2 Membranas.....	08
Preparación de membranas.....	09
3.3 Polielectrolitos.....	11
3.4 Polisulfonas.....	12
Propiedades.....	13
Usos.....	14
3.5 Reacciones.....	15
3.6 Caracterización.....	20
3.6.1 Composición química.....	20
3.6.2 Permeabilidad.....	26
3.6.3 Estabilidad térmica.....	28
3.6.4 Morfología.....	31
3.6.5 Conductividad protónica.....	33
<b>IV. Desarrollo experimental</b> .....	37
4.1 Bromación.....	37
4.1.1 Material.....	37
4.1.2 Procedimiento.....	39
4.2 Fosfonación.....	40
4.2.1 Material.....	40
4.2.2 Procedimiento.....	41
4.3 Hidrólisis.....	42
4.3.1 Material.....	43
4.3.2 Procedimiento.....	43
4.4 Sulfonación.....	44
4.4.1 Material.....	44
4.4.2 Procedimiento.....	46
4.5 Preparación de Membranas.....	47
4.5.1 Procedimiento.....	47
4.6 Caracterización.....	47
4.6.1 Resonancia magnética nuclear.....	47
4.6.2 Análisis elemental.....	48
4.6.3 Pervaporación.....	48
4.6.4 Absorción de agua.....	48
4.6.5 Impedancia.....	49
4.6.6 Morfología de las membranas.....	49
4.6.7 Análisis térmico.....	49

<b>V. Presentación y análisis de resultados</b> .....	50
5.1 Grado de funcionalización.....	50
5.1.1 Fosfonación.....	50
5.1.2 Sulfonación.....	53
5.1.3 Fosfonación y sulfonación.....	55
5.2 Absorción de agua.....	55
5.3 Permeabilidad al metanol.....	57
5.4 Conductividad protónica.....	60
5.5 Estabilidad térmica.....	64
5.6 Morfología.....	66
<b>VI. Conclusiones y recomendaciones</b> .....	69
<b>VII. Bibliografía</b> .....	71
<b>VIII. Apéndices</b> .....	76
8.1 Resonancia magnética nuclear.....	76
8.2 Análisis termogravimétrico.....	82
8.3 Microscopía electrónica de barrido.....	86
8.4 Análisis elemental.....	91
8.5 Pervaporación.....	92

# **LISTA DE TABLAS**

<b>TABLA</b>	<b>PÁGINA</b>
<b>Tabla 3.1-1</b> Tipos de celdas de combustible	05
<b>Tabla 3.4-1</b> Nombre y estructura de polisulfonas comerciales	13
<b>Tabla 3.4-2</b> Propiedades físicas de polisulfonas comerciales	13
<b>Tabla 3.6.1-1</b> Relación entre la masa y número atómico con el spin	21
<b>Tabla 3.6.1-2</b> Núcleos utilizados en RMN	23
<b>Tabla 4.1.1-1</b> Reactivos utilizados en la bromación	39
<b>Tabla 4.1.2-1</b> Composición típica para la bromación	39
<b>Tabla 4.2.1-1</b> Reactivos utilizados en la fosfonación	41
<b>Tabla 4.2.2-1</b> Composición típica para las reacciones de fosfonación	41
<b>Tabla 4.3.1-1</b> Reactivos utilizados en la hidrólisis	43
<b>Tabla 4.4.1-1</b> Reactivos utilizados en la sulfonación	45
<b>Tabla 4.4.2-1</b> Composiciones para la sulfonación	46
<b>Tabla 5.1.1-1</b> Grado de fosfonación	52
<b>Tabla 5.1.2-1</b> Grado de sulfonación	54
<b>Tabla 5.1.3-1</b> Grado de fosfonación y sulfonación	55
<b>Tabla 5.2-1</b> Absorción de agua en polímeros fosfonados	55
<b>Tabla 5.3-1</b> Pervaporación de polímeros fosfonados	58
<b>Tabla 5.3-2</b> Pervaporación para membranas fosfonadas y sulfonadas	59
<b>Tabla 8.4-1</b> Resultados de análisis elemental	91
<b>Tabla 8.5-1</b> Resultados de pervaporación	92

## **LISTA DE FIGURAS Y GRÁFICAS**

<b>FIGURA</b>	<b>PÁGINA</b>
<b>Figura 3.1-1</b> Celda de combustible de metanol directo	07
<b>Figura 3.2-1</b> Esquema de los diferentes tipos de membrana	09
<b>Figura 3.3-1</b> Estructura general del Nafion®	12
<b>Figura 3.6.1-1</b> Niveles de energía para un núcleo $I=3/2$ en un campo magnético B	21
<b>Figura 3.6.1-2</b> Espectro RMN de polifenilsulfona Radel R con parámetros usados para la caracterización de polímeros	24
<b>Figura 3.6.2-1</b> Esquema de un proceso de pervaporación	26
<b>Figura 3.6.3-1</b> Termogramas: A) TGA, B) DTG	30
<b>Figura 3.6.4-1</b> Principio del SEM	32
<b>Figura 3.6.4-2</b> Interacciones de los electrones con la muestra	32
<b>Figura 3.6.4-3</b> Imagen del corte transversal de una membrana densa	33
<b>Figura 3.6.5-1</b> Equipo de Impedancia	35
<b>Figura 3.6.5-2</b> Gráfica de Nyquist	35
<b>Figura 4.1.1-1</b> Equipo para la bromación	38
<b>Figura 4.1.1-2</b> Equipo para la sulfonación	45
<b>Figura 5.1.1-1</b> RMN $H^+$ Mf88	51
<b>Figura 5.1.1-2</b> RMN $H^+$ Ms84	53
<b>Gráfica 5.2-1</b> Absorción de agua de membranas fosfonadas y membranas sulfonadas	57
<b>Gráfica 5.3-1</b> Pervaporación para membranas sulfonadas y membranas fosfonadas	58
<b>Gráfica 5.4-1</b> Conductividad de membranas fosfonadas y membranas sulfonadas	61
<b>Gráfica 5.4-2</b> Conductividad protónica de los polímeros Mf61, Mf61s4 y Mf61s9	62
<b>Gráfica 5.4-3</b> Conductividad protónica de los polímeros Mf59 y Mf59s8	62

<b>Gráfica 5.4-4</b> Conductividad protónica de los polímeros Mf47, Mf88, Ms84, Ms44 y Mf44s42	63
<b>Gráfica 5.4-5</b> Conductividad protónica de las membranas Nafion, Ms88, Mf88 y Mf61s9	64
<b>Figura 5.5-1</b> Termograma de los polímeros Mf88 y Ms84	65
<b>Figura 5.5-2</b> Termograma de los polímeros Mf59 y Mf59s8	66
<b>Figura 5.6</b> Micrografía SEM de a) Mf47 y b) Mf59	67
<b>Figura 8.1-1</b> RMN H <sup>+</sup> Radel	76
<b>Figura 8.1-2</b> RMN H <sup>+</sup> Mf12	77
<b>Figura 8.1-3</b> RMN H <sup>+</sup> Mf30	77
<b>Figura 8.1-4</b> RMN H <sup>+</sup> Mf30 hidrolizado	78
<b>Figura 8.1-5</b> RMN H <sup>+</sup> Mf47	78
<b>Figura 8.1-6</b> RMN H <sup>+</sup> Mf59	79
<b>Figura 8.1-7</b> RMN H <sup>+</sup> Mf61	79
<b>Figura 8.1-8</b> RMN H <sup>+</sup> Mf88	80
<b>Figura 8.1-9</b> RMN H <sup>+</sup> Ms44	80
<b>Figura 8.1-10</b> RMN H <sup>+</sup> Ms82	81
<b>Figura 8.1-11</b> RMN H <sup>+</sup> Ms88	81
<b>Figura 8.2-1</b> TGA Mf47	82
<b>Figura 8.2-2</b> TGA Mf59	82
<b>Figura 8.2-3</b> TGA Mf61	83
<b>Figura 8.2-4</b> TGA Mf88	83
<b>Figura 8.2-5</b> TGA Ms84	84
<b>Figura 8.2-6</b> TGA Mf59s8	84
<b>Figura 8.2-7</b> TGA Mf61s4	85
<b>Figura 8.3-1</b> SEM Mf12	86
<b>Figura 8.3-2</b> SEM Mf30	86
<b>Figura 8.3-3</b> SEM Mf47	87
<b>Figura 8.3-4</b> SEM Mf59	87
<b>Figura 8.3-5</b> SEM Mf61	88
<b>Figura 8.3-6</b> SEM Ms12	88

<b>Figura 8.3-7</b> SEM Ms84	89
<b>Figura 8.3-8</b> SEM Mfs88	89
<b>Figura 8.3-9</b> SEM Ms59s8	90
<b>Figura 8.3-10</b> SEM Ms61s4	90

## **RESUMEN**

Se preparó y caracterizó polifenilsulfona fosfonada, polifenilsulfona sulfonada y polifenilsulfona fosfonada y sulfonada para aplicación en membranas para celdas de combustible de metanol directo. La reacción de fosfonación incluyó la bromación del polímero primero y una reacción catalizada por paladio para obtener el éster fosfónico después. El polímero fue hidrolizado para convertir el éster en ácido fosfónico. Los polímeros sulfonados fueron obtenidos utilizando  $(\text{CH}_3)_3\text{CISO}_3\text{Si}$  y fueron comparados con los fosfonados. Polímeros con grados de funcionalización de alrededor del 90% fueron obtenidos. Algunos polímeros fosfonados fueron sulfonados posteriormente con grados de sulfonación menores a 25%. Los polímeros fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear y análisis elemental para determinar su grado de funcionalización. Se prepararon membranas y se caracterizaron por análisis termogravimétrico para determinar su estabilidad térmica; por espectroscopia de impedancia para determinar su conductividad protónica; pervaporación para determinar su permeabilidad al metanol; absorción de agua y microscopia electrónica de barrido para estudiar su morfología.

Aunque varios autores han propuesto que las membranas de polímero fosfonado deberían ser capaces de mantener una conductividad protónica más alta a temperaturas mayores a 100°C que las de polímero sulfonado, los resultados obtenidos hasta ahora para la funcionalización de la polifenilsulfona indican que hasta 150°C las membranas de polímeros sulfonados tienen mayor conductividad. Sin embargo, las membranas de polímeros fosfonados presentan menor permeabilidad al metanol y mejor estabilidad térmica, por lo que se cree que la presencia de ambos grupos funcionales en una misma cadena polimérica podría mejorar las propiedades de este tipo de membranas.

## **I. INTRODUCCIÓN**

El desarrollo de membranas poliméricas con propiedades electrolíticas para celdas de combustible ha cobrado gran importancia en los últimos años. En la industria se tienen polímeros de intercambio iónico perfluorados tales como el Nafion<sup>®</sup> de DuPont, el Flemion<sup>®</sup> de Asahi, algunos polímeros de DOW, que son utilizados en celdas de combustible a base de hidrógeno. Sin embargo, el desarrollo de nuevas membranas para celdas de combustible a base de metanol directo (DMFC) se está convirtiendo en un área de estudio muy importante, entre otras razones porque los polímeros comerciales antes mencionados son altamente permeables al metanol y, por lo tanto, no se pueden utilizar en este tipo de celdas. El uso de polímeros no fluorados como poliésteres aromáticos, polibenzimidazoles, poliimidazoles, polisulfonas, poli(aril éter sulfonas) y policetonas, funcionalizados con grupos ácidos es una de las opciones que más se está estudiando. En estos polímeros los grupos ácidos, que son generalmente ácido sulfónico, funcionan como sitio de intercambio protónico<sup>1</sup>. Algunos autores<sup>2,3</sup> han argumentado que la introducción de grupos de ácido fosfónico a estos materiales les brindará mejor estabilidad química y térmica, por lo cual será posible utilizarlos a mayores temperaturas. Por lo tanto, se consideró interesante estudiar las reacciones de fosfonación y de sulfonación del polímero comercial Radel<sup>®</sup> R, preparar las membranas con los polímeros funcionalizados correspondientes y estudiar sus propiedades en términos de su conductividad protónica, permeabilidad al metanol, estabilidad térmica y absorción de agua.

## **II. OBJETIVOS**

- Funcionalizar el polímero comercial polifenilsulfona Radel<sup>®</sup> R con grupos de ácido sulfónico, fosfónico y ambos.
- Determinar el grado de funcionalización de los polímeros mediante resonancia magnética nuclear y análisis elemental.
- Hacer membranas con los polímeros funcionalizados y determinar su permeabilidad al metanol, conductividad protónica y estabilidad térmica, aplicando las técnicas de pervaporación, espectroscopia de impedancia y análisis termogravimétrico, y así poder determinar la influencia del grado de funcionalización en dichas características.

### **III. MARCO TEÓRICO**

La tecnología de las celdas de combustible empezó durante los años 60 con la construcción de los primeros sistemas espaciales, que utilizaban celdas de combustible como fuente de poder para naves espaciales y satélites<sup>4</sup>. Desde entonces la investigación y desarrollo de esta tecnología ha cobrado gran importancia y se espera que para el siglo 21 se convierta en la clave tanto para aplicaciones estacionarias como móviles.

Las celdas de combustible de electrolito de polímero sólido o membrana de intercambio de protones (PEFC) han sido identificadas como fuentes de poder promisorias para vehículos y otras aplicaciones que requieren de energía limpia, portátil y eficiente. Debido a que la membrana electrolítica es el componente principal de estas celdas porque es la encargada de conducir los protones y separar los electrodos, la búsqueda de nuevos materiales poliméricos que sean capaces de llevar a cabo dicha separación en forma eficiente y en el menor espacio posible ha sido motivo de estudio durante varias décadas, cobrando especial importancia en los últimos años.

#### **3.1 Celdas de combustible**

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que funciona convirtiendo la energía química de un combustible en energía eléctrica. Generalmente utilizan hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante para producir electricidad, calor y agua. Consisten en dos electrodos: cátodo y ánodo, separados por un electrolito. Cuando se hace pasar el hidrógeno por el ánodo, éste se oxida por efecto de un catalizador de platino, separándose en un protón y un electrón. El protón llega al cátodo a través del electrolito, en tanto que el electrón lo hace a través de

un circuito externo, creando así una corriente directa. Al llegar al cátodo, los protones y electrones reaccionan con el oxígeno y se forma agua. Para que se puedan generar cantidades útiles de corriente, las monoceldas se apilan en lo que se conoce como “stack”.

Existen diferentes tipos de celdas de combustible, con diferentes clases de electrolitos, que son utilizadas en diversas aplicaciones, como se muestra en la Tabla 3.1-1.

**Tabla 3.1-1 Tipos de celdas de combustible (5)**

<b>Tipo de celda</b>	<b>Electrolito que utiliza</b>	<b>T de operación (°C)</b>	<b>Combustible</b>	<b>Aplicaciones</b>	<b>Estado de desarrollo</b>
Alcalina (AFC)	Solución de KOH	70 – 80	H <sub>2</sub>	Móviles/ estacionarias	Avanzado
Polímero sólido o membrana polimérica electrolítica (PEFC)	Membrana de polímero sólido	60 – 80	H <sub>2</sub> , gases ricos en H <sub>2</sub> como gas natural, biogas, etc.	Móviles/ estacionarias	En desarrollo, pruebas de mercado
Metanol directo (DMFC)	Membrana de polímero sólido	60 – 100	Metanol	Portátiles/ móviles	En desarrollo
Ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	180-220	H <sub>2</sub> , gases ricos en H <sub>2</sub> como biogas, gas natural, etc.	Estacionarias	En el mercado
Carbonato fundido (MCFC)	Carbonato fundido (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Alrededor de 650	H <sub>2</sub> , gases ricos en H <sub>2</sub> , metanol, CO, etc.	Estacionarias	En desarrollo
Óxido sólido (SOFC)	Electrolito sólido (ZrO <sub>2</sub> dopado con litio)	850 – 1000	H <sub>2</sub> , gases ricos en H <sub>2</sub> , metanol, CO, etc.	Estacionarias	En desarrollo

Como ya se mencionó, las PEFC poseen una alta eficiencia y pueden dar lugar a una tecnología limpia; tienen la ventaja de operar en condiciones moderadas sin pérdidas de electrolito por lo que se han considerado como una alternativa a los motores de combustión interna<sup>6</sup>. Sin embargo, el uso de hidrógeno como combustible presenta algunas desventajas, por las dificultades que se tienen para producirlo y almacenarlo. Se puede utilizar hidrógeno puro o prepararlo “in situ”, a partir de compuestos hidrocarbonados como metanol o gas natural. Esto último requiere de reformadores que convierten dichos compuestos en hidrógeno y otros gases, generando calor y disminuyendo la eficiencia de la celda. Además, el hidrógeno es más difícil de almacenar y distribuir que otros combustibles como gas natural, propano y metanol. El metanol, por ejemplo, tiene propiedades semejantes a la gasolina, es un líquido a temperatura ambiente, fácil de manejar y distribuir, y tiene la capacidad de liberar su hidrógeno fácilmente, por lo que es un portador ideal de hidrógeno.

Una celda de combustible a base de metanol directo (DMFC) trabaja de manera similar a una PEFC; ambas utilizan una membrana de polímero como electrolito sólido; se diferencian en que las DMFC utilizan metanol como combustible y además de agua, se produce CO<sub>2</sub> en el ánodo. En la Figura 3.1-1 se presenta un esquema de una celda de combustible de metanol directo.

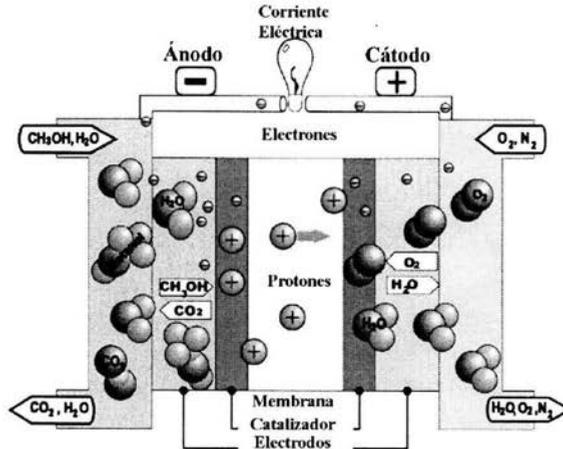
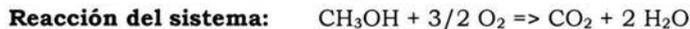
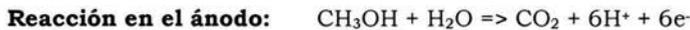


Figura 3.1-1 Celda de combustible de metanol directo (7)

En esta celda el metanol es oxidado en presencia de agua mediante un catalizador a base de platino, produciendo  $\text{CO}_2$ , iones hidrógeno y electrones. Los protones generados atraviesan la membrana y los electrones pasan por un circuito externo hasta el cátodo, donde reaccionan con oxígeno para formar agua en presencia de catalizador. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



Actualmente las DMFC han sido usadas satisfactoriamente en prototipos de aparatos electrónicos móviles, como teléfonos celulares y computadoras portátiles, sin embargo presentan algunas desventajas respecto a las PEFC. La primera es que la oxidación del metanol requiere de catalizadores más activos y en una cantidad relativamente grande, lo cual aumenta los costos. Como en la mayoría de las reacciones catalíticas, un aumento en la temperatura aumenta la velocidad de reacción y

permite disminuir la cantidad de catalizador; además de que puede aumentar la movilidad protónica y con ello la conductividad iónica de la membrana. Sin embargo, un incremento en la temperatura también trae como consecuencia un aumento en la permeabilidad de la membrana al metanol, permitiendo el paso de éste a través del electrolito, con la consiguiente contaminación del catalizador del cátodo.

La necesidad de contar con membranas que exhiban alta conductividad protónica, baja permeabilidad al metanol y estabilidad térmica a altas temperaturas (alrededor de 150°C), ha llevado a la investigación de nuevos materiales para el desarrollo futuro de las celdas de combustible de metanol directo.

### **3.2 Membranas**

Se llama membrana a una barrera selectiva entre dos fases, donde el término “selectiva” se refiere a que la membrana deja pasar ciertas partículas (elementos, compuestos o iones) impidiendo el paso de otros<sup>8</sup>.

Las membranas pueden ser clasificadas desde diferentes puntos de vista. Por su naturaleza pueden ser biológicas (naturales) o sintéticas; las membranas sintéticas se pueden clasificar, a su vez, en orgánicas e inorgánicas. Por su morfología, las membranas pueden ser simétricas o asimétricas y éstas, a su vez, pueden ser porosas o densas.

Las membranas utilizadas en celdas de combustible son membranas sintéticas y pueden ser orgánicas (poliméricas) o inorgánicas. También se han probado membranas orgánicas modificadas con compuestos inorgánicos (compositos). En cuanto a su estructura, se utilizan membranas densas y pueden ser simétricas o asimétricas. Las membranas

asimétricas consisten en una fase densa muy delgada y una fase porosa; en la Figura 3.2-1 se presenta un esquema con diferentes tipos de morfología que exhiben las membranas.

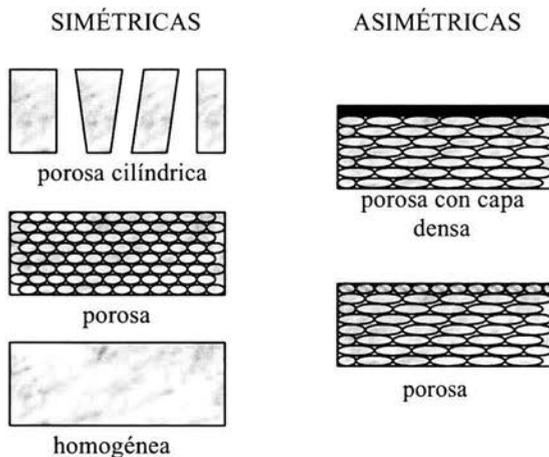


Figura 3.2-1 Esquema de los diferentes tipos de membrana

### **Preparación de membranas**

El proceso para preparar las membranas depende del tipo de membrana que se requiere (porosas o densas, simétricas o asimétricas). Las membranas sintéticas se pueden preparar principalmente mediante las siguientes técnicas: extensión, incrustación (sintering), grabado en pistas (track-etching), inversión de fases, recubrimiento. Los primeros tres métodos permiten obtener membranas porosas. La técnica de recubrimiento se usa principalmente para obtener membranas compuestas asimétricas y básicamente consiste en recubrir una membrana porosa con una capa densa de otro material.

La inversión de fases es el método más usado para la preparación de membranas comerciales, porque permite obtener membranas con

cualquier morfología. Esta técnica consiste en transformar un polímero de líquido a sólido de una forma controlada.

A continuación se presentan tres de los métodos más usados en la preparación de membranas:

*Precipitación por evaporación de disolvente.*- Es la técnica más sencilla y consiste en verter una solución polimérica sobre un soporte (vidrio, metal, plástico, etc.) y dejar que se evapore el disolvente, controlando la temperatura y la atmósfera, para obtener una membrana densa y homogénea.

*Precipitación por evaporación controlada.*- Este método consiste en disolver el polímero en una mezcla de un par disolvente/no disolvente. Se busca que el disolvente sea el más volátil para que se evapore más rápidamente que el no disolvente, permitiendo que el contenido de disolvente sea tan bajo que el polímero precipite en presencia del no disolvente, obteniéndose así una membrana densa en capas.

*Precipitación por inmersión.*- La mayoría de las membranas comerciales son preparadas de esta manera; el método consiste en aplicar una solución polimérica en un soporte y sumergirlo en un baño de un no-disolvente. El disolvente se intercambia por el no-disolvente, precipitando el polímero y formando una membrana que puede ser densa, porosa o asimétrica dependiendo del sistema disolvente/no disolvente utilizado.

En el presente trabajo las membranas fueron preparadas mediante el método de precipitación por evaporación de disolvente, utilizando una placa de vidrio silanizado como soporte.

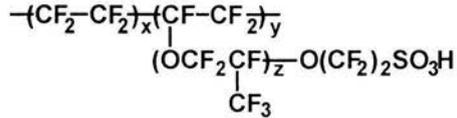
### 3.3 Polielectrolitos

Se llaman polielectrolitos a los polímeros que contienen grupos iónicos en su cadena principal. Las membranas a base de polielectrolitos que tienen cargas negativas fijas se llaman membranas de intercambio catiónico, porque son capaces de intercambiar contraiones con carga positiva. Debido a la presencia de estos grupos iónicos, estas membranas tienden a hincharse o incluso a disolverse en agua. Estas membranas suelen utilizarse en procesos de filtración de agua, porque dejan pasar ciertos iones y retienen otros. Se utilizan también en electrodiálisis y celdas de combustible.

En el caso de las celdas de combustible, la membrana tiene dos funciones; una como separador entre el cátodo y el ánodo; y la otra como el electrolito que conduce los protones del ánodo al cátodo. En estas membranas, el transporte de protones y el de metanol, son de primordial importancia. Las membranas para celdas de combustible de metanol directo requieren una conductividad protónica alta y permeabilidad al metanol baja. Estas propiedades dependen del grado de funcionalización y naturaleza química del polímero, así como de la morfología y estructura de la membrana.

Los polielectrolitos se pueden obtener polimerizando monómeros con grupos iónicos, tales como el ácido acrílico, ácido metacrílico, etc., o bien copolimerizando dichos monómeros con monómeros hidrofóbicos. Otra alternativa es funcionalizar polímeros comerciales, para introducir grupos iónicos en sus cadenas. Comercialmente existen polielectrolitos perfluorados, tales como el Nafion<sup>®</sup> (de Dupont) y el Flemion<sup>®</sup> (de Asahi), que pueden ser utilizados en PEFC. En la actualidad, las membranas de Nafion<sup>®</sup> son las más utilizadas en estas celdas debido a su alta

conductividad protónica y estabilidad química. Su estructura química se presenta en la Figura 3.3-1. Los valores de x,y,z pueden variarse para producir materiales con propiedades diferentes.



**Figura 3.3-1 Estructura general del Nafion®**

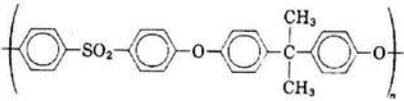
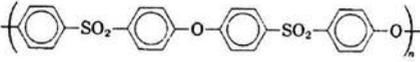
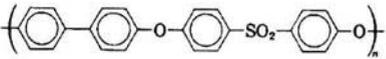
El uso de estas membranas en DMFC está limitado debido a su alta permeabilidad al metanol. El paso de metanol a través de la membrana causa reacciones secundarias en el cátodo y disminuye el desempeño de la celda.

El uso de polímeros no fluorados como poliésteres aromáticos, polibenzimidazoles, poliimidaz, polisulfonas, poli(aril éter sulfonas) y policetonas, funcionalizados con grupos ácidos es una de las opciones que más se están estudiando en este campo.

### 3.4 Polisulfonas

Se les llama así a los polímeros que contienen grupos sulfónicos en sus cadenas y anillos aromáticos en la cadena principal unidos por grupos éter, grupos sulfónico y algunas veces grupos alquilo. Las polisulfonas poli(sulfona), poli(aril éter sulfona) y poli(fenilsulfona), producidas por Amoco y la poli(éter sulfona), producida por ICI, son algunas de las que han alcanzado mayor importancia comercial (Tabla 3.4-1).

Tabla 3.4-1 Nombre y estructura de polisulfonas comerciales (9)

Nombre comercial	Estructura
Udel® <i>Poli(sulfona)</i>	
Victrax® PES <i>Poli(éter sulfona)</i>	
Radel® R <i>Poli(fenil sulfona)</i>	

### Propiedades

En general, las polisulfonas son polímeros termoplásticos duros, rígidos y claros; con temperatura de transición vítrea, Tg, que va de 180 a 250°C. Son amorfos y relativamente polares; son solubles en disolventes apróticos dipolares y en algunos hidrocarburos clorados. En la Tabla 3.4-2 se presentan algunas de las características más importantes de las polisulfonas comerciales.

Tabla 3.4-2 Propiedades físicas de polisulfonas comerciales (9)

Propiedad	Udel P1700	Radel® A400	Radel® R5000	Victrax® PES 4100G
Color	amarillo claro	Ámbar	ámbar	Ámbar
Claridad	Transparente	Transparente	transparente	Transparente
Índice de refracción	1.63			1.65
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.24	1.37	1.29	1.37
Tg (°C)	185	217	220	220

Las polisulfonas son muy resistentes a la hidrólisis, incluso al agua caliente y al vapor de agua. También son resistentes a soluciones acuosas de ácidos, bases y sales. No son estables a la luz ultravioleta, pero son muy resistentes a la radiación ionizante. En cuanto a su estabilidad térmica, las polisulfonas son estables hasta alrededor de 400 °C debido a los fuertes enlaces covalentes de la cadena principal.

### **Usos**

Las polisulfonas se usan cuando se requieren materiales que sean resistentes al agua y su vapor. Se utilizan en aplicaciones médicas y de procesamiento de alimentos que requieran ser limpiados con agua caliente o esterilizados. También se utilizan en aplicaciones eléctricas y electrónicas por ser materiales con alta resistencia eléctrica. Por su resistencia química se utilizan en procesos químicos y aplicaciones automotrices.

La poli(sulfona) se utiliza frecuentemente por su bajo costo; sin embargo es sustituida por las otras polisulfonas cuando se requiere mayor resistencia química o térmica. La poli(fenil sulfona) se utiliza en aplicaciones que requieren una resistencia y dureza muy grandes combinadas con una baja absorción de agua<sup>10</sup>.

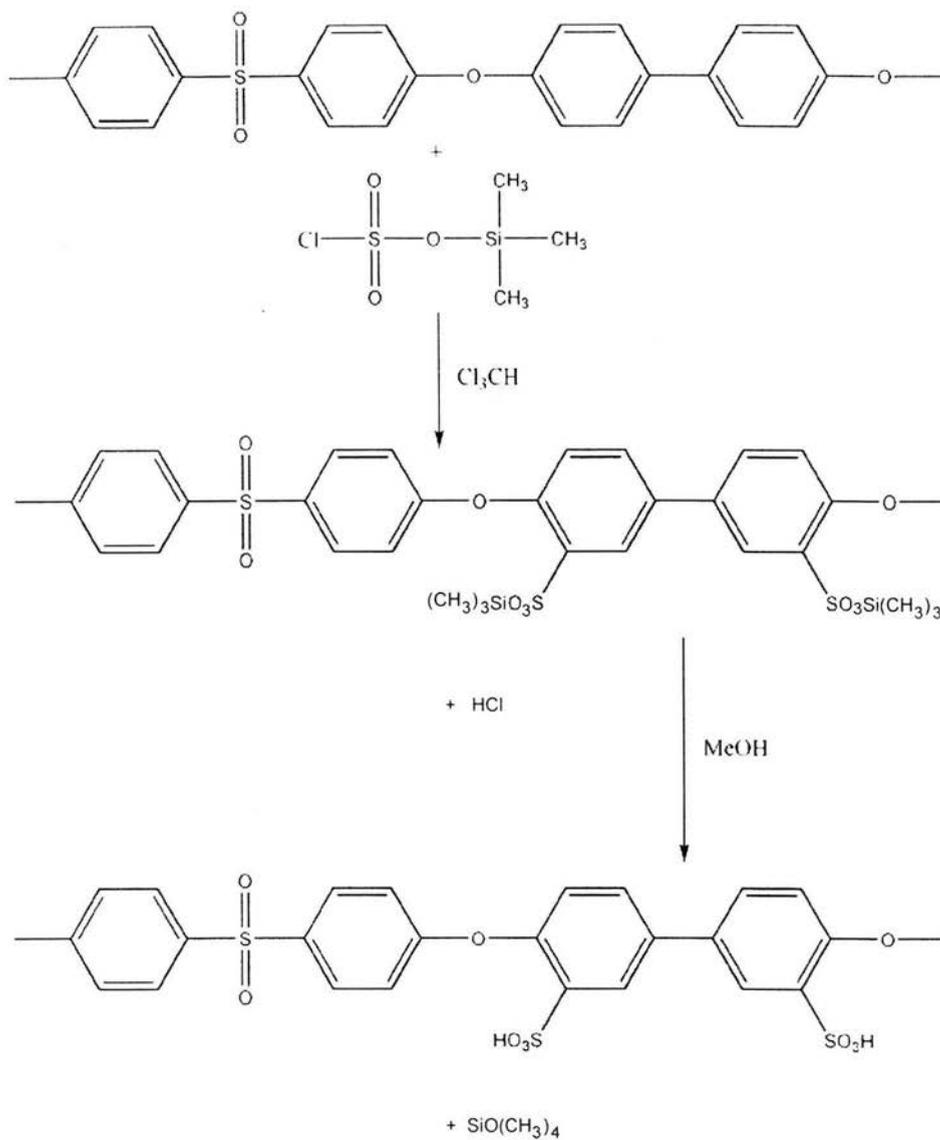
Algunas polisulfonas, como el UDEL o el Victrex, se han sulfonado para aplicaciones en diversos procesos<sup>11-16</sup>. La polifenilsulfona Radel® ha sido poco estudiada, no obstante que por su estabilidad térmica y química es un polímero que se puede funcionalizar y usar en celdas de combustible<sup>17</sup>.

---

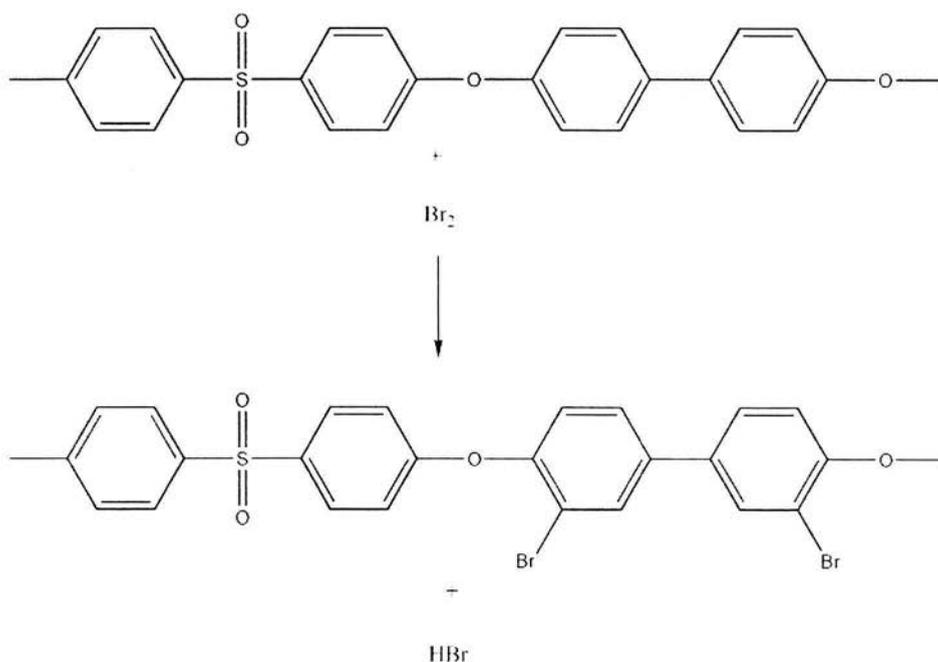
### 3.5 Reacciones de fosfonación y sulfonación de la polifenilsulfona

En general, los anillos aromáticos presentan reacciones de sustitución electrofílica aromática. Se llaman así porque un átomo o molécula sustituye a uno de los átomos de hidrógeno del anillo; el carácter electrofílico se refiere a que una especie deficiente de electrones reacciona con los electrones  $\pi$  del anillo. Las reacciones de sulfonación y bromación son de este tipo.

La sulfonación del benceno se consigue utilizando una solución de trióxido de azufre en ácido sulfúrico. En el caso de polímeros aromáticos la sulfonación se ha llevado a cabo utilizando diferentes reactivos como son: ácido sulfúrico, trióxido de azufre, complejo de trióxido de azufre-trietil fosfato, ácido clorosulfónico, n-butilitio y clorosulfonato de trimetilsililo<sup>17</sup>. La sulfonación mediante este último es ventajosa en comparación a otros métodos porque es una reacción homogénea, y relativamente fácil de controlar. La reacción de polifenilsulfona con clorosulfonato de trimetilsililo se realiza en dos etapas. Primero la polifenilsulfona disuelta en cloroformo reacciona con el  $(\text{CH}_3)_3\text{SiSO}_3\text{Cl}$  que queda insertado en la cadena polimérica liberando ácido clorhídrico<sup>14</sup>. Posteriormente, el polímero se hace reaccionar con metanol para formar el ácido sulfónico. La reacción es la siguiente:



Para llevar a cabo la fosfonación de la polifenilsulfona, se debe partir del polímero bromado. Una típica bromación del benceno se lleva a cabo utilizando  $\text{Br}_2$  puro como reactivo y  $\text{FeBr}_3$  como catalizador, con lo cual se obtiene bromobenceno y ácido bromhídrico. Las reacciones de sustitución electrofílica aromática en el caso de los polímeros son diferentes debido a los sustituyentes que existen en el anillo bencénico en el que se quiere llevar a cabo la reacción. Guiver, et. al.<sup>18</sup> consiguieron introducir grupos bromo en la polifenilsulfona Radel®, utilizando cloroformo como disolvente y bromo puro, sin ningún catalizador. La reacción que reportan es la siguiente:

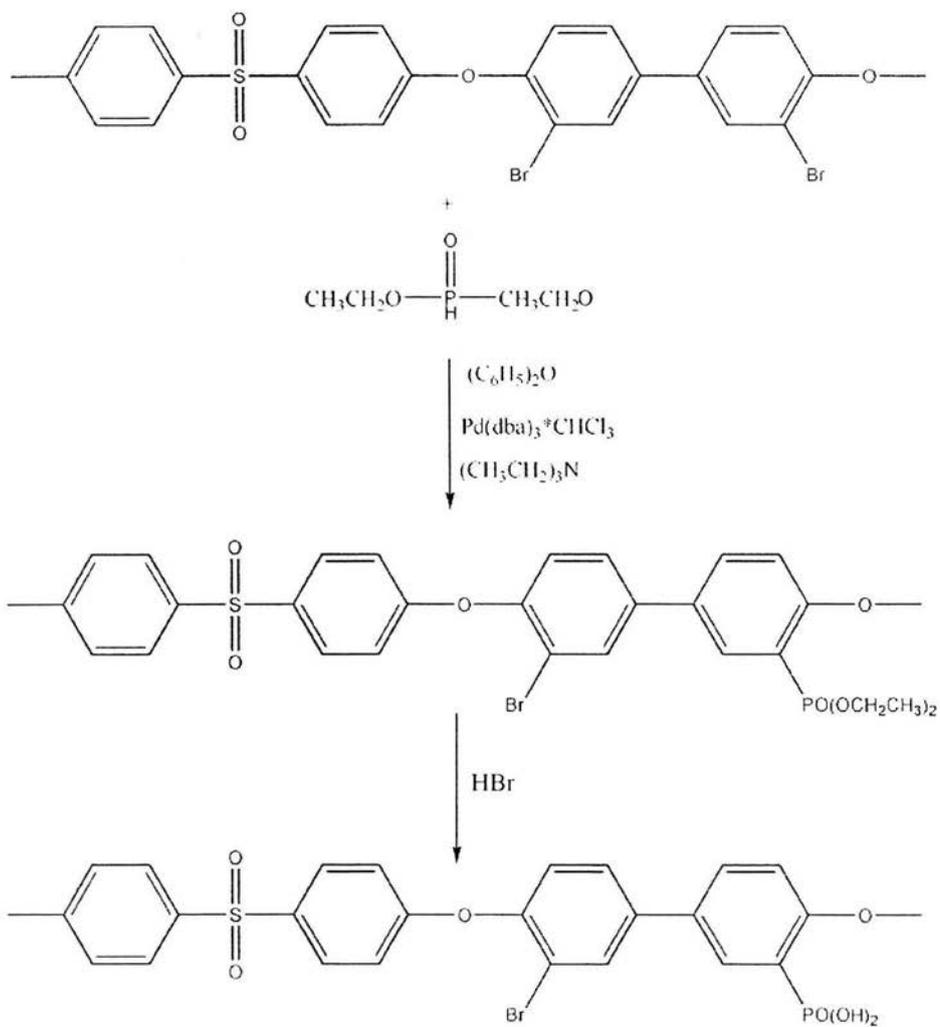


Las reacciones de fosfonación son, en general, más complicadas que las de sulfonación. Esto explica que, en relación con las de sulfonación, las reacciones de fosfonación hayan sido poco estudiadas para aplicaciones en celdas de combustible.

La fosfonación de moléculas de bajo peso molecular se lleva a cabo por medio de reacciones de Friedel y Crafts, usando tricloruro de fósforo; de Michaelis-Arbuzow en presencia de catalizadores de sales metálicas; y reacciones de acoplamiento P-C catalizadas por paladio. Las últimas dos reacciones se llevan a cabo con halogenuros de alquilo y arilo. En la literatura se encuentran reportados pocos métodos de fosfonación para polímeros<sup>1,19</sup>.

La reacción entre dietil fosfito y polifenilsulfona bromada utilizando un catalizador de paladio, bajo condiciones de tiempo de residencia y temperatura relativamente grandes (96 horas y 120°C, respectivamente) es uno de los pocos métodos de fosfonación que se han propuesto<sup>20</sup>. En esta reacción, el fosfito de dietilo sustituye al bromo de la cadena polimérica por acción del catalizador de paladio, quedando insertado en la cadena el éster fosfónico. El polímero se hace reaccionar después con ácido bromhídrico que reacciona con el éster y forma el ácido fosfónico.

A continuación se presenta a reacción de fosfonación para la polifenilsulfona brominada:



### **3.6 Caracterización**

#### **3.6.1 Composición Química**

La composición química de los polímeros se puede determinar por medio de diversas técnicas, entre ellas los métodos de espectroscopia, es decir, los que están basados en las interacciones de la radiación electromagnética con la materia.

##### *Resonancia magnética nuclear*

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica muy importante en el estudio de la composición de los polímeros, debido a que las señales obtenidas por este método se pueden asignar a átomos específicos ubicados en las cadenas poliméricas. Debido a que las propiedades de las señales dependen de la perturbación electromagnética local que experimenta cada uno de los átomos que integran la muestra, la RMN da información muy precisa de la cantidad y posición de los átomos que son excitados.

El fenómeno de RMN ocurre cuando el núcleo de los átomos que se encuentran en un campo magnético estático se someten a un campo magnético oscilatorio. Que los núcleos experimenten o no este fenómeno depende de su spin nuclear ( $I$ ). El spin nuclear de un átomo permite que éste se comporte como un pequeño imán cuando se le somete a la acción de un campo magnético. El spin es múltiplo de  $\frac{1}{2}$  y puede ser positivo o negativo; depende de la masa y número atómicos del átomo en cuestión, como se muestra en la Tabla 3.6.1-1.

Tabla 3.6.1-1 Relación entre la masa y número atómico con el spin (21)

Masa atómica	Número atómico	Spin (I)
Impar	Par o impar	1/2, 3/2, 5/2, ...
Par	Par	0
Par	Impar	1, 2, 3, ...

Por esta razón, sólo los átomos con spines nucleares diferentes de cero son detectados en RMN. Estos núcleos poseen un momento dipolar magnético ( $\mu$ ) que es directamente proporcional al spin:

$$\mu = \frac{\gamma \hbar}{2\pi}$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $\gamma$  es el radio giromagnético, que es una constante propia de cada núcleo.

Cuando la muestra se coloca en un campo magnético (con una fuerza  $B$ ), los núcleos se orientan con un número  $2I + 1$  de estados posibles. En la Figura 3.6.1-1 se muestra un diagrama de los niveles de energía para un núcleo  $I = 3/2$ .

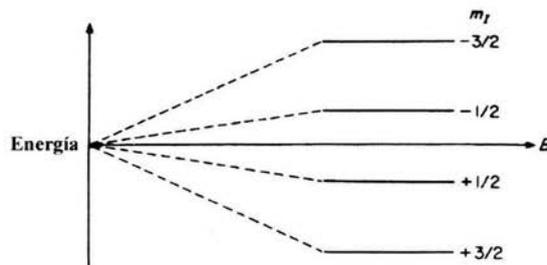


Figura 3.6.1-1 Niveles de energía para un núcleo  $I = 3/2$  en un campo magnético  $B$  (22)

Al absorber un fotón de frecuencia  $\nu$ , estos núcleos pueden sufrir una transición entre dos niveles de energía; la frecuencia necesaria para que esto ocurra depende del radio giromagnético de la partícula:

$$\nu = \gamma B$$

Cuando una partícula que se encuentra en un estado de energía menor absorbe un fotón, pasa a uno de energía mayor; en esas condiciones, la energía del fotón  $E$  equivale a la diferencia de energía entre los dos estados y se relaciona con su frecuencia a través de la constante de Planck:

$$E = h \nu$$

De esta forma, la energía de un fotón necesaria para causar una transición entre dos estados spin es:

$$E = h\gamma B$$

La resonancia o diferencia de la energía que se tiene entre una frecuencia específica (o radiofrecuencia) de los spines y una del espectrómetro es lo que determina la sensibilidad a la RMN. La señal es proporcional a la diferencia en la población de núcleos en los diferentes estados. La RMN es una técnica sensible porque detecta diferencias de población muy pequeñas.

Como se mencionó anteriormente, solamente los núcleos con  $I \neq 0$  pueden ser detectados por RMN. La mayoría de los elementos en la tabla periódica tienen isótopos con un spin nuclear diferente de 0. Sin embargo, la RMN sólo puede practicarse en isótopos cuya abundancia en la naturaleza sea lo suficientemente grande como para ser detectados.

Algunos de los núcleos más utilizados RMN se presentan en la Tabla 3.6.1-2.

**Tabla 3.6.1-2 Núcleos utilizados en RMN (23,24)**

<b>Núcleo</b>	<b>Abundancia (%)</b>	<b>Spin (I)</b>	<b><math>\gamma</math> (MHz/T)</b>	<b>Frecuencia a 2.35T (MHz)</b>
<sup>1</sup> H	99.98	1/2	42.58	100
<sup>2</sup> H	0.0156	1	6.54	15.35
<sup>31</sup> P	100	1/2	17.25	40.47
<sup>13</sup> C	1.108	1/2	10.71	25.11
<sup>19</sup> F	100	1/2	40.08	94.07

Los tipos de RMN que más se usan, por su sensibilidad y abundancia de isótopos son de protón, <sup>1</sup>H, y carbono 13, <sup>13</sup>C.

Cuando una muestra se somete a la acción de un campo magnético, los electrones alrededor de cada núcleo circulan en la dirección del campo, apantallando al núcleo, y haciendo que el campo magnético del núcleo sea diferente al campo aplicado por una fracción  $\sigma$ , llamada constante de apantallamiento, la cual depende de la densidad electrónica alrededor del núcleo:

$$B = B_0(1-\sigma)$$

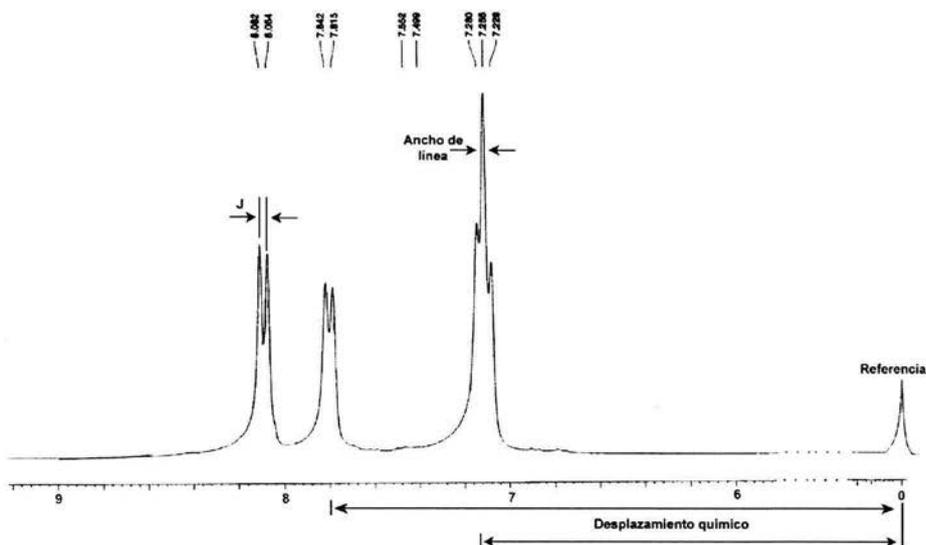
A este efecto se le llama desplazamiento químico ( $\delta$ ) y se puede definir como la diferencia entre la frecuencia de resonancia del núcleo de interés y el de referencia. En <sup>1</sup>H RMN generalmente se utiliza tetrametilsilano (TMS) como referencia.

Para hacer más sencilla la interpretación de los espectros,  $\delta$  se reporta en partes por millón (ppm):

$$\delta = \frac{(v - v_{ref}) \times 10^6}{\text{frecuencia de operación (Hz)}}$$

El desplazamiento químico es una medida característica de cada átomo, y por ser muy precisa permite medir el ambiente químico alrededor de cada núcleo. La magnitud del apantallamiento depende del tipo de átomo y de los átomos que lo rodean. Los núcleos que están cercanos unos de otros tienen una influencia en los campos magnéticos efectivos de cada uno y esto es detectado en los espectros de RMN.

De los espectros de RMN se obtienen los siguientes parámetros: el desplazamiento químico, la intensidad, el ancho de línea, la constante de acoplamiento (J) y los tiempos de relajamiento de los átomos que tienen spin diferente de cero y que constituyen a la muestra. En la Figura 3.6.1-2 se muestra el espectro del polímero comercial Radel® con los parámetros antes descritos.



**Figura 3.6.1-2 Espectro RMN de polifenilsulfona Radel® R con parámetros usados para la caracterización de polímeros.**

Los acoplamientos dan lugar a divisiones en los picos y dependen del número y tipo de núcleos vecinos. El ancho de línea se determina directamente desde el espectro mediante la integración de los picos y depende del número de núcleos, por lo que se pueden hacer análisis cuantitativos integrando los picos de interés. En este trabajo se utilizó  $^1\text{H}$  RMN para la determinación del grado de funcionalización en los polímeros, utilizando para ello los picos de los diferentes protones involucrados en la cadena polimérica.

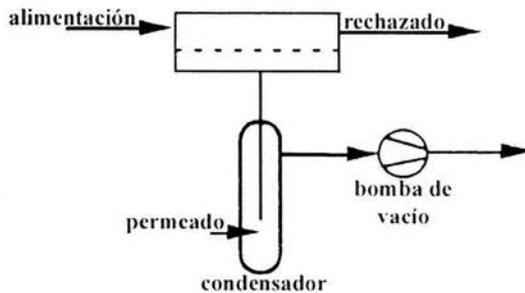
### *Análisis elemental*

Otro método utilizado para la determinación de la composición química de las sustancias es el análisis elemental. Esta técnica proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno (C, H, N, O, S) presentes en muestras sólidas. Básicamente consiste en oxidar completa e instantáneamente la muestra, transformando todos los compuestos en productos de combustión. Los gases resultantes se transportan mediante un gas inerte a través de un tubo de reducción donde se asegura que los óxidos de nitrógeno se reduzcan a  $\text{N}_2$  y los de azufre a  $\text{SO}_2$ , y después se separan en columnas específicas para ser desorbidos térmica y selectivamente. Finalmente, los gases pasan por un detector de conductividad térmica, que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes de la mezcla. En equipos modernos, la detección es por infrarrojo y los gases producidos no son separados en sus componentes principales antes de la detección, sino que cada uno se detecta mediante la aplicación de una frecuencia específica de cada gas<sup>25</sup>.

Para que los resultados permitan el análisis cuantitativo de una muestra es importante que ésta se encuentre libre de trazas de disolventes e impurezas, por la sensibilidad de estos métodos.

### 3.6.2 Permeabilidad

La permeabilidad,  $P$ , que tiene una membrana respecto de un fluido es una propiedad del sistema que constituyen ambos, y que se determina por medio de un método conocido como pervaporación. El método se basa en poner en contacto, bajo condiciones controladas, el par membrana-fluido al cual se desea determinar su permeabilidad, procurando mantener la concentración del fluido constante en una cara de la membrana, para determinar en condiciones de estado estacionario, el flux del fluido que atraviesa la membrana. Para ello se hace circular el líquido por encima de una de las caras de la membrana, mientras que la cara opuesta se somete a vacío para crear un gradiente de presión que facilite el transporte del fluido a través de la membrana. En la Figura 3.6.2-1 se presenta un esquema del proceso. El fluido que pasa a través de la membrana, llamado permeado, se colecta en un condensador y se enfría con nitrógeno líquido; éste se pesa una vez alcanzadas las condiciones de estado estacionario.



**Figura 3.6.2-1 Esquema de un proceso de pervaporación**

El proceso incluye un paso de absorción selectiva del material que atraviesa la membrana, uno de difusión a través de la membrana, y por último, uno de desorción de la fase vapor en el lado del permeado; se ha descrito mediante un el modelo de disolución-difusión, suponiendo que la

membrana es compacta y que el paso de desorción no controla transporte. Que un fluido atraviese o no la membrana, depende de la afinidad del material polimérico de ésta con el fluido en cuestión. Para mezclas binarias de líquidos, la permeabilidad del componente  $i$  se puede expresar en función de la difusividad ( $D$ ) y de la solubilidad ( $S$ ) que tenga dicho componente en la membrana, y se ha encontrado que ambas dependen de forma importante de la concentración en la alimentación:

$$P_i = D_i(c_i, c_j) S_i(c_i, c_j)$$

El flux de un componente  $i$  a través de una membrana está dado por<sup>8</sup>:

$$J_i = \frac{P_i}{l} \Delta p_i$$

donde  $\Delta p_i$  es la diferencia de la presión parcial del componente  $i$  de ambos lados de la membrana; como el lado del permeado está al vacío, la presión parcial de  $i$  de este lado es prácticamente cero y por lo tanto:

$$\Delta p_i = p_i |_{\text{alim.}} - p_i |_{\text{permeado}} = p_i |_{\text{alim.}} = p_i$$

Por lo tanto:

$$P_i = \frac{J_i l}{p_i}$$

$p_i$  se puede expresar en términos del coeficiente de actividad, presión de vapor y fracción mol del componente  $i$  en la alimentación ( $\gamma_i, p_i^\circ$  y  $x_i$ , respectivamente):

$$p_i = x_i p_i^\circ \gamma_i$$

por lo tanto:

$$P_i = \frac{J_i l}{x_i p_i^\circ \gamma_i}$$

Esta ecuación permite calcular la permeabilidad de  $i$ , en una membrana de espesor  $l$ , porque  $p_i^\circ$  y  $\gamma_i$  son propiedades del componente  $i$  y se obtienen por la ecuación de Antoine y por la ecuación de Margules respectivamente<sup>26</sup>; y  $x_i$  y  $J_i$  se determinan experimentalmente. La permeabilidad se reporta en unidades de Barrer. 1 Barrer equivale a:  $10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})^{14}$ .

En mezclas binarias en fase líquida existen fenómenos de acoplamiento de flujos y de interacción termodinámica que influyen tanto en la solubilidad como en la difusividad de los líquidos a través de las membranas. Estos fenómenos son difíciles de cuantificar y representan un problema porque se deben tomar en cuenta cuando se requiere modelar la pervaporación como parte del proceso de separación de mezclas líquidas.

En el presente trabajo las pruebas de pervaporación se realizaron para determinar el flux de metanol a través de las membranas que se estudiaron, y para ello se trabajó con una alimentación de una mezcla metanol-agua con una concentración al 20% en peso de metanol, considerando que esta es una concentración adecuada para usarse como combustible en celdas de combustible. Como ya se mencionó, es importante que las membranas presenten un flujo de metanol lo más bajo posible para evitar la contaminación del cátodo. Esta técnica se aplicó a las membranas para determinar el efecto del grado y tipo de funcionalización sobre la permeabilidad de las membranas al metanol.

### **3.6.3 Estabilidad Térmica**

La estabilidad térmica de los polímeros utilizados en celdas de combustible es muy importante, debido a que estos polímeros pueden estar sometidos a temperaturas de hasta 200°C, a las cuales se operan las

celdas de combustible. Se ha reportado<sup>27</sup> que algunas polisulfonas, poli(éter sulfonas), policetonas, poliimididas, etc. tienen estabilidad térmica a temperaturas de hasta 300°C.

La estabilidad térmica de los polímeros se puede determinar mediante diferentes técnicas, como por ejemplo el análisis termogravimétrico (TGA), análisis termogravimétrico diferencial (DTG) y análisis termogravimétrico acoplado con espectroscopia de infrarrojo.

El TGA es una de las técnicas analíticas más simples y antiguas, el método consiste en someter la muestra a un programa de calentamiento controlado y registrar en forma continua los cambios en la masa,  $w$ , que sufre la muestra durante este proceso.

$$w = f(T)$$

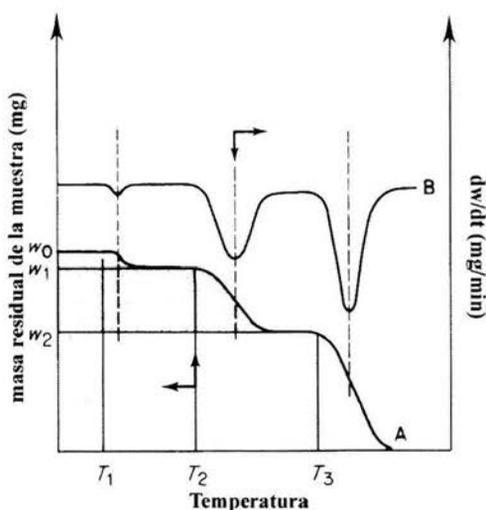
A la curva experimental de masa residual contra temperatura se le conoce como termograma; en él se presentan pérdidas de masa a temperaturas específicas, que se manifiestan como escalones. En muchas ocasiones, el termograma del polímero presenta un primer paso con una pérdida inicial pequeña de masa ( $w_0-w_1$ ) que corresponde a la pérdida de disolvente, mientras que los escalones a temperaturas más elevadas corresponden a las transformaciones que sufre la muestra, incluida su descomposición térmica ( $w_1-w_2$ ;  $w_2-w_3$  ...).

Una manera de calcular la pérdida de peso es trazando la gráfica de la derivada del cambio de peso de la muestra con respecto al tiempo en función de la temperatura. Como el calentamiento de la muestra se hace en forma progresiva, se tiene la dependencia o función de la temperatura con respecto al tiempo, de manera tal que la pérdida de peso se puede expresar en función de la temperatura o del tiempo.

$$dw/dt = f(T)$$

La curva que se obtiene de este método corresponde a la primera derivada de la curva de masa residual; esta curva presenta una serie de picos, cuyas áreas equivalen al cambio en la masa de la muestra.

En la Figura 3.6.3-1 se muestra en forma esquemática un termograma con una curva obtenida por TGA y otra por DTG.



**Figura 3.6.3-1 Termogramas: A) TGA, B) DTG (21)**

El TGA y DTG se utilizan con frecuencia en la determinación de temperaturas de degradación en polímeros, estabilidad térmica de polímeros, cantidades de agua y disolventes residuales, composiciones de mezclas, procesos de absorción, adsorción y desorción, reacciones en estado sólido, etc.

### **3.6.4 Morfología**

La morfología de las membranas (simétrica o asimétrica, porosa o densa) influye en sus propiedades de transporte, por lo que es importante contar con técnicas que permitan evaluarla.

La microscopía electrónica es una herramienta muy importante en la caracterización de materiales, incluyendo los polímeros. Mientras los microscopios ópticos llegan a aumentos de hasta 1000 x con una resolución de 0.2 micrómetros, los microscopios electrónicos permiten aumentos de hasta 100, 000 x con resoluciones de hasta 0.1 nm. La diferencia principal radica en que los microscopios electrónicos utilizan haces de electrones en lugar de luz. Estos tipos de técnicas se han utilizado continuamente, y se han ido perfeccionando desde que fue desarrollado el primer microscopio electrónico de transmisión.

En particular, el microscopio electrónico de barrido (SEM) se basa en el “barrido” de la superficie de una muestra con un haz de electrones. En el área de los polímeros esta técnica se utiliza para estudiar la morfología de una superficie (porosidad, textura, etc.), grosor de películas delgadas, morfología (forma, tamaño y distribución de partículas en una superficie), porosidad y distribución de tamaño de poros membranas y películas, tamaño de micropartículas, separación de fases en mezclas y polímeros, identificación de fases con diferente composición química, cristalinidad (orden en las cadenas poliméricas), etc.

Cuando una muestra se somete a la microscopía electrónica de barrido, se hace llegar a ésta un haz electrónico y la interacción entre los electrones y la superficie de la muestra permite obtener una imagen de la superficie. En la Figura 3.6.4-1 se presenta un esquema de las partes

fundamentales que constituyen un microscopio electrónico de barrido. A los electrones incidentes se les llama electrones primarios, y son de alta energía. Estos electrones pueden interactuar con la muestra en varias formas, produciendo diferentes señales como se muestra en la Figura 3.6.4-2. Cada uno de estos tipos de interacción electrónica proporciona información particular acerca de la muestra. Los electrones secundarios son de baja energía, y se relacionan con la estructura superficial de la muestra. Los electrones retrodispersados dan información cualitativa de la composición química de la muestra. Los electrones Auger dan información acerca de la composición química de elementos ligeros presentes en la superficie de la muestra. Los rayos X se utilizan para análisis cualitativo y cuantitativo de la composición de la muestra, especialmente en muestras cristalinas o con cierto grado de cristalinidad.

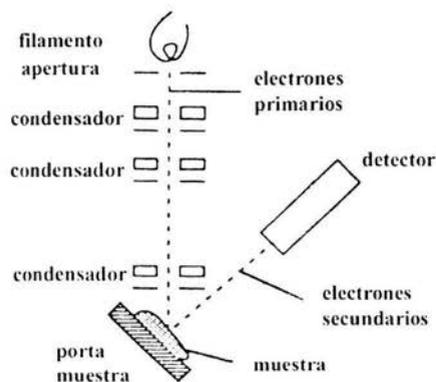


Figura 3.6.4-1 Principio del SEM (8)

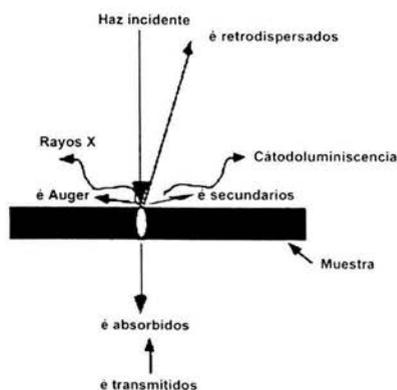
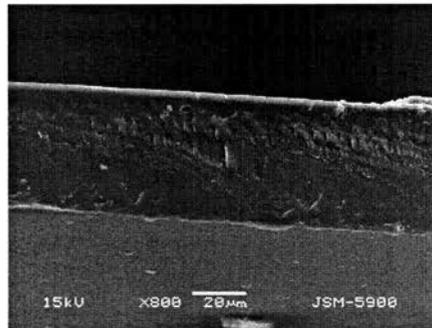


Figura 3.6.4-2 Interacciones de los electrones con la muestra (28)

Evidentemente, el microscopio tiene detectores específicos para cada tipo de radiación de electrones. En este trabajo se buscaba observar la estructura de la sección transversal de las membranas por lo que se utilizó el detector de electrones secundarios, debido a que, como se mencionó, estos electrones se relacionan con la topografía de la muestra. A

continuación se presenta una imagen de un corte transversal de una membrana obtenida mediante esta técnica.



**Figura 3.6.4-3 Imagen del corte transversal de una membrana densa**

### **3.6.5 Conductividad protónica**

La espectroscopia de impedancia AC es un método que se emplea para caracterizar algunas propiedades eléctricas de materiales y sus interfaces con electrodos conductores. Generalmente un sistema para impedancia contiene un par de electrodos y un electrolito. Básicamente la técnica consiste en aplicar un estímulo eléctrico a los electrodos y observar la respuesta del sistema en términos de la corriente eléctrica que se produce; en principio se puede aplicar a cualquier sistema que tenga dos conexiones y que sea capaz de reaccionar a una alteración del voltaje eléctrico entre dichas conexiones. Así, la conductividad protónica a través de una membrana electrolítica se puede determinar por medio de espectroscopia de impedancia.

En general, la ley de Ohm establece que la cantidad de corriente que fluye por un circuito eléctrico es directamente proporcional a la fuerza electromotriz aplicada al circuito e inversamente proporcional a la resistencia total del circuito:  $I = E/R$ , donde  $I$  es la intensidad de corriente,

E la fuerza electromotriz y R la resistencia del sistema al paso de la corriente. Esta ley se limita a circuitos ideales. En el caso de circuitos complejos se utiliza la impedancia (Z) que también mide la resistencia de un circuito al flujo de corriente eléctrica.

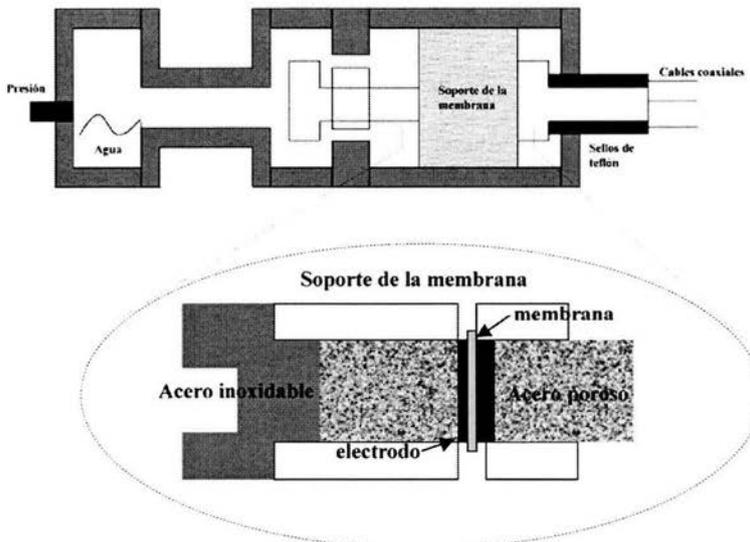
En el caso de un sistema electroquímico, la impedancia se determina aplicando un potencial de corriente alterna al sistema y midiendo la corriente a través de la celda. La resistencia, la capacitancia y la inductancia son los tres elementos básicos de la impedancia. Estos elementos son importantes en circuitos donde existe una corriente alterna. La intensidad de corriente en estos circuitos puede determinarse mediante la siguiente ecuación:

$$I = \frac{E}{[R^2 + (2\pi fL - 1/(2\pi fC))^2]^{1/2}}$$

en la que R es la resistencia, L es la inductancia, C la capacitancia, E es la fuerza electromotriz y f la frecuencia de la corriente. El valor obtenido en el denominador de la fracción se denomina impedancia del circuito y suele representarse por la letra Z y es un número complejo. Por consiguiente, la ley de Ohm para los circuitos integrados suele expresarse por la ecuación  $I = E/Z$ .

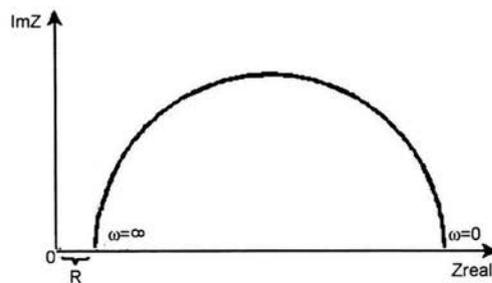
Generalmente, varios elementos del circuito se encuentran acoplados formando una red y el estudio del sistema se hace considerando las impedancias de cada uno de dichos elementos por separado, de esta manera se puede determinar la conductividad iónica de un electrolito.

En la Figura 3.6.5-1 se muestra un esquema del equipo que se utilizó para determinar la conductividad protónica de las membranas estudiadas.



**Figura 3.6.5-1 Equipo de Impedancia (20)**

El compartimento de agua sirve para controlar la humedad relativa del sistema. Los datos experimentales son analizados por medio de programas de cómputo donde se ajustan a modelos equivalentes a los circuitos eléctricos. Si se traza la parte imaginaria de la impedancia contra la parte real, se obtiene una gráfica de Nyquist, como se muestra en la Figura 3.6.5-2.



**Figura 3.6.5-2 Gráfica de Nyquist (29)**

La intersección de la curva con el eje x es la resistencia. En el caso de un sistema electrolítico, ésta depende de la concentración iónica, tipo de iones, temperatura y geometría de la superficie a través de la que se aplica la corriente. Si el área es A y l la longitud a través de la cuál se aplica una corriente uniforme, la resistencia se define como:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

donde  $\rho$  es la resistividad del electrolito, en este caso la membrana.

Generalmente se reporta la conductividad iónica,  $\kappa$ , que se define como el inverso de la resistividad. A partir de la resistencia se expresa como:

$$\kappa = \frac{1}{RA}$$

Las unidades de  $\kappa$  son siemens/metros. Los siemens equivalen al recíproco del ohm,  $1S = 1\text{ohm}^{-1}$ .

## **IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

En este capítulo se describen el equipo, materiales y condiciones de operación utilizados para preparar las membranas estudiadas, así como los métodos de caracterización empleados en su estudio.

### **4.1 Bromación**

Para poder llevar a cabo la fosfonación del polímero es necesario hacerlo reaccionar primero con bromo, porque la reacción de fosfonación catalizada con paladio se lleva a cabo a través del bromo introducido en la cadena polimérica.

#### **4.1.1 Material**

##### *Equipo*

En la Figura 4.1.1-1 se presenta un esquema del sistema utilizado para la reacción de *bromación*, el cual estuvo integrado por las siguientes partes:

Reactor de vidrio de tres bocas SCHOTT DURAN de 250 ml.

Tapones de vidrio

Termómetro con escala de: -10 a 260 °C

Refrigerante con mangueras de plástico

Soporte universal con pinzas

Cristalizador SCHOTT DURAN con silicona

Parrilla de calentamiento con agitación magnética

Mosca para agitar

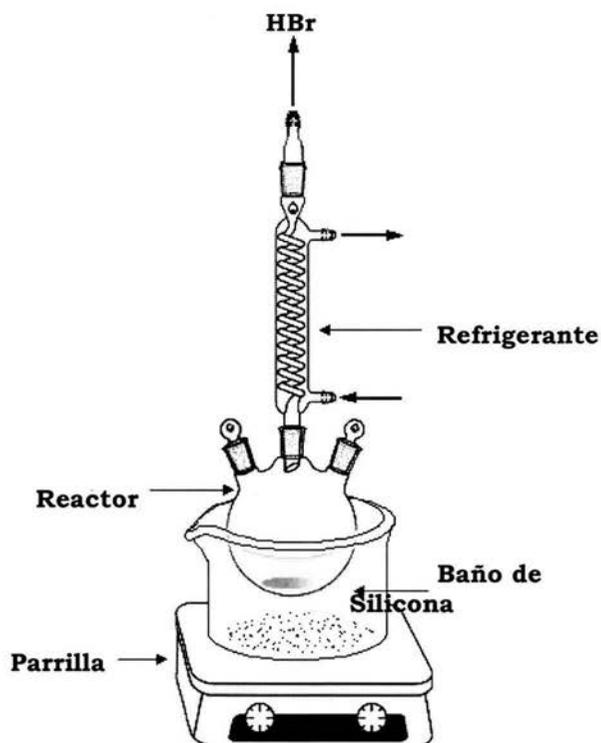


Figura 4.1.1-1 Equipo para bromación

La salida de HBr se dirige mediante una manguera al extractor de la campana.

## Reactivos

En la Tabla 4.1.1-1 se presentan los materiales utilizados para la reacción de *bromación*.

**Tabla 4.1.1-1 Reactivos utilizados en la bromación**

Material	Función en la reacción	Fórmula Química	Peso molecular (g/gmol)	Densidad (g/ml)	Proveedor
Cloroformo	Disolvente	CHCl <sub>3</sub>	119.4	1.492	Aldrich
Bromo	Reactivo	Br <sub>2</sub>	159.8	3.119	Aldrich
Polifenilsulfona Radel® R-5000	Reactivo	(C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub> S) <sub>n</sub>	-	-	BP Amocco

### 4.1.2 Procedimiento

La composición de la mezcla de reacción se muestra en la Tabla 4.1.2-1.

**Tabla 4.1.2-1 Composición típica para la bromación**

Componente	Partes
Cloroformo	1865
Bromo	240/120
Polifenilsulfona Radel®	100

La *bromación* de la polisulfona se llevó a cabo de la siguiente manera:

- 1.- El polímero se disolvió en cloroformo a temperatura ambiente.
- 2.- Una vez disuelto el polímero, se agregó el bromo.
- 3.- La mezcla se calentó hasta reflujo en un baño y se mantuvo así por 20 horas.
- 4.- Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se precipitó en metanol.

- 5.- Se agitó por varias horas dentro del metanol, se filtró y se separó el precipitado.
- 6.- El precipitado (polímero) se redisolvió en cloroformo y se volvió a precipitar en metanol.
- 7.- El proceso de disolver-precipitar, se repitió hasta que el polímero quedara blanco, lo cuál indicaba que el polímero estaba limpio y libre de bromo residual.
- 8.- Cuando se tuvo el polímero blanco, se filtró, lavó con más metanol y secó a 60°C en un horno al vacío durante doce horas.
- 9.- Las disoluciones de lavado, que contenían bromo, se neutralizaron con soluciones acuosas de sulfito de sodio, antes de desecharlas.

## **4.2 Fosfonación**

Para la fosfonación del Radel<sup>®</sup>, se partió del polímero bromado mediante el procedimiento descrito previamente.

### **4.2.1 Material**

#### *Equipo*

El sistema utilizado para la reacción de fosfonación es el mismo que se encuentra en la Figura 4.1.1-1, excepto que en este caso se conecta una manguera en la parte superior del refrigerante a una alimentación continua de argón para mantener una atmósfera inerte durante todo el proceso.

## Reactivos

Los materiales utilizados para la reacción de fosfonación estudiada se presentan en la Tabla 4.2.1-1.

Tabla 4.2.1-1 Reactivos utilizados en la fosfonación

Material	Fórmula Química	Función en la reacción	Peso molecular (g/gmol)	Densidad (g/ml)	Proveedor
Éter difenilico	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O	Disolvente	170.2	1.073	Aldrich
Fosfito de dietilo	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> P	Reactivo	138.1	1.073	Fluka
Polifenilsulfona Radel® brominada	(C <sub>24</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> SBr <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Reactivo	-	-	Sintetizado en el laboratorio
Trietilamina	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	Base	101.2	0.726	Aldrich
Aducto de cloroformo-tris-(dibencilideno-acetona)-dipaladio(0)	C <sub>52</sub> H <sub>43</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub>	Catalizador	1035	-	Aldrich

## 4.2.2 Procedimiento

La composición del sistema de reacción se muestra en la Tabla 4.2.2-1.

Tabla 4.2.2-1 Composición típica para las reacciones de fosfonación

Componente	Partes
Éter difenilico	300
Fosfito de dietilo	1000
Polifenilsulfona Radel® brominada	100
Trietilamina	145
Catalizador	5

La reacción se llevó a cabo de la siguiente manera:

- 1.- Se mezclaron el éter difenilico y 600 partes del fosfito de dietilo.
- 2.- Poco a poco se agregó el Radel® bromado a la mezcla agitando continuamente hasta disolución completa del polímero; después se adicionaron 36 partes de trietilamina.
- 3.- Se purgó la atmósfera del reactor con argón y se mantuvo en esta atmósfera inerte durante el resto de la reacción.
- 4.- Se agregaron 3 partes de catalizador agitando constantemente. Después se calentó el sistema hasta 120° C.
- 5.- Después de 2 días, se agregaron las partes restantes de catalizador, fosfito de dietilo y trietilamina.
- 6.- Después de 4 días se dejó enfriar la reacción y se vació en 1.2 l de metanol para precipitar el polímero fosfonado.
- 7.- Después de filtrar y lavar con metanol el polímero precipitado; éste se redisolvió en cloroformo y se precipitó otra vez en metanol para purificarlo.
- 8.- Después de filtrar y lavar el polímero con metanol se secó en un horno de vacío a 60 ° C durante 12 horas.

#### **4.3 Hidrólisis**

Como ya se dijo, el polímero obtenido en el procedimiento descrito es el polímero fosfonado en forma de éster. Para obtener el polímero en forma de ácido fosfónico libre se hidrolizó primero.

### 4.3.1 Material

#### Equipo

Se usa el mismo sistema que para la reacción de fosfonación con la diferencia que se utiliza un matraz de bola.

#### Reactivos

Los materiales utilizados para la reacción de hidrólisis estudiada se presentan en la Tabla 4.3.1-1.

**Tabla 4.3.1-1 Reactivos utilizados en la hidrólisis**

Material	Fórmula Química	Función en la reacción	Peso molecular (g/gmol)	Densidad (g/ml)	Proveedor
Ácido bromhídrico	HBr	Reactivo	80.91	1.49	Aldrich
Polifenilsulfona Radel® fosfonada	$(C_{24}H_{14}O_4SBr PO(CH_2CH_3)_2)_n$	Reactivo	-	-	Sintetizado en el laboratorio

### 4.3.2 Procedimiento

- 1.- Se formó una suspensión de 1 g de polisulfona fosfonada y 30 ml de ácido bromhídrico concentrado, la cual se calentó durante 48 horas bajo reflujo.
- 2.- Después se dejó enfriar a temperatura ambiente, se filtró y se lavó con agua varias veces.
- 3.- Después de filtrar y lavar el polímero se secó en un horno de vacío a 60 ° C durante 12 horas.

## **4.4 Sulfonación**

A continuación se describe el procedimiento de la reacción de sulfonación del Radel®.

### **4.4.1 Material**

#### *Equipo*

En la Figura 4.4.1-2 se presenta un esquema del sistema utilizado para la reacción de sulfonación, el cual estuvo integrado por las siguientes partes:

Reactor de vidrio de tres bocas SCHOTT DURAN de 250 ml.

Embudo de adición de 150 ml de vidrio.

Tapones de vidrio

Termómetro con escala de: -10 a 260 °C

Refrigerante con mangueras de plástico

Soporte universal con pinzas

Cristalizador SCHOTT DURAN con silicona

Parrilla de calentamiento con agitación magnética

Mosca para agitar

#### *Reactivos*

Los materiales utilizados para la reacción de sulfonación utilizada en este trabajo se presentan en la Tabla 4.4.1-1.

Tabla 4.4.1-1 Reactivos utilizados en la sulfonación

Nombre	Función en la reacción	Fórmula Química	Peso molecular (g/gmol)	Densidad (g/ml)	Proveedor
Cloroformo	Disolvente	$\text{CHCl}_3$	119.4	1.492	Aldrich
Clorosulfonato de trimetilsililo	Reactivo	$\text{C}_3\text{H}_9\text{ClO}_3\text{Ssi}$	188.7	1.225	Aldrich
Polifenilsulfona Radel®	Reactivo	$(\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S})_n$	-	-	BP Amocco

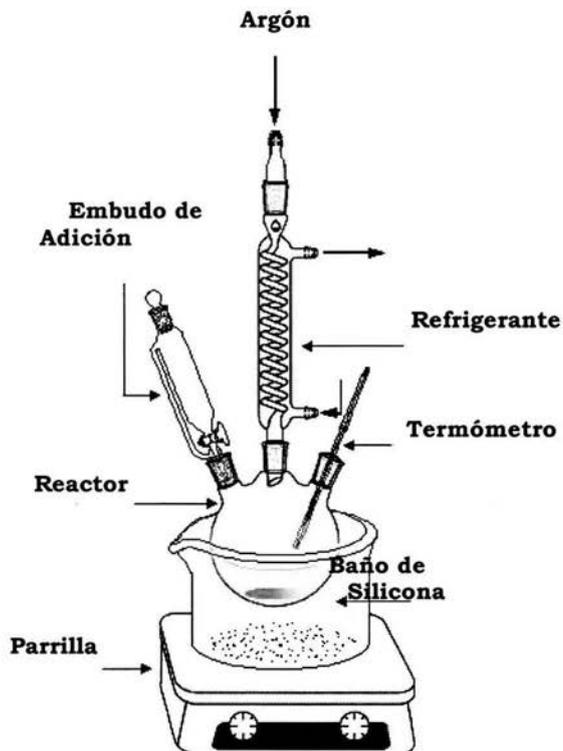


Figura 4.4.1-2 Equipo de Sulfonación

#### 4.4.2 Procedimiento

La composición del sistema de reacción se presenta en la Tabla 4.4.2-1:

**Tabla 4.4.2-1 Composiciones para sulfonación**

Componente	Partes
Cloroformo	1343
Cloruro de trimetilsililsulfonato	47/94
Polifenilsulfona Radel®	100

- 1.- Se disolvió el polímero en el cloroformo y se calentó a 60 ° C.
- 2.- Se preparó una disolución al 30% peso del cloruro de trimetilsililsulfonato en cloroformo.
- 3.- Manteniendo la temperatura a 60° C, se goteó la mezcla del cloruro de trimetilsililsulfonato y se continuó agitando a esa temperatura por diferentes periodos (entre 24 y 96 horas) con el objeto de obtener diferentes grados de sulfonación.
- 4.- Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se dejó enfriar la disolución; cuando estuvo a temperatura ambiente, el polímero se precipitó en 600 ml de metanol.
- 5.- Después de lavarlo y filtrarlo, el polímero se secó en un horno de vacío a 75 ° C.

Las muestras de polisulfona fosfonada y sulfonada, fueron preparadas aplicando en forma secuencial los dos procedimientos antes descritos: primero se hizo la fosfonación y luego la sulfonación. En la primera serie (polímeros Mf12s24, Mf62s8 y Mf73s4) se aplicó la siguiente secuencia : bromación, fosfonación, sulfonación e hidrólisis. En cambio en la muestra Mf73s9 se sulfonó el polímero fosfonado ya hidrolizado, es decir, la secuencia fue: bromación, fosfonación, hidrólisis, sulfonación. Como el

polímero fosfonado en su forma ácida es poco soluble en cloroformo, la reacción se hizo en una mezcla de tetracloroetano y 2 propanol (4:1).

## **4.5 Preparación de Membranas**

### **4.5.1 Procedimiento**

Todas las membranas fueron preparadas de la siguiente manera:

- 1.- Se disolvió el polímero en n-metilpirrolidona al 8% en peso.
- 2.- Se filtró la solución.
- 3.- Se vertió la solución en una placa de vidrio silanizada y se dejó en una parrilla de calentamiento a 75 ° C por una noche.
- 4.- Se dejó enfriar la membrana, se despegó de la placa y se puso en agua por varios días. El agua se cambió cada día, y se midió su conductividad eléctrica hasta que fuera igual o muy cercana a la del agua destilada para asegurar la eliminación del disolvente residual.

La membrana Mf48s41 fue preparada disolviendo partes iguales del polímero Mf88 y del Ms84 en n-metilpirrolidona al 8% en peso y siguiendo el método descrito anteriormente.

## **4.6 Caracterización**

Todos los polímeros fueron caracterizados por los siguientes métodos:

### **4.6.1 Resonancia magnética nuclear**

Para determinar el grado de funcionalización de los polímeros se analizaron en solución por RMN H<sup>1</sup>. Las pruebas se realizaron en un Espectrómetro Bruker 300 MHz con transformada de Fourier, utilizando

tetrametilsilano (TMS) como referencia. Las muestras fueron preparadas disolviendo 20 mg de polímero en 0.7 ml de dimetilsulfóxido deuterado. El rango de análisis fue entre 0 y 11 ppm porque aquí se encuentran las señales características del polímero estudiado.

#### **4.6.2 Análisis elemental**

Para determinar la composición de los polímeros se aplicó análisis elemental. Las pruebas se realizaron poniendo muestras de 1 a 3 mg en cápsulas de estaño que fueron introducidas en un analizador elemental EA1108 Carlo Erba CHNS-O donde fueron oxidadas en un reactor a 1020°C. El análisis se llevó a cabo mediante un cromatógrafo de gases que separa y detecta los gases de combustión. Este trabajo se realizó en el Instituto Fraunhofer en Golm, Alemania.

#### **4.6.3 Pervaporación**

La permeabilidad de las membranas al metanol se determinó utilizando el método de pervaporación descrito anteriormente, midiendo el flujo de metanol a través de cada una de las membranas.

Se alimentó en forma continua una solución al 20 % en peso de metanol a 55°C, de un lado de la membrana. El metanol que atravesó la membrana se recolectó en trampas inmersas en nitrógeno líquido. Las trampas se pesaron para obtener la cantidad de permeado obtenido y la composición es determinada midiendo su índice de refracción.

#### **4.6.4 Absorción de Agua**

El porcentaje de agua que absorben las membranas se determinó por gravimetría; primero, las membranas perfectamente secas (100°C, 24 hrs.)

se pesaron; después fueron colocadas en frascos con agua destilada y se dejaron por un día en un baño a la temperatura deseada. Finalmente, las membranas se sacaron del agua, se secaron y se pesaron.

#### **4.6.5 Impedancia**

La conductividad protónica de las membranas poliméricas fue determinada por medio de espectroscopia de impedancia A.C. Las membranas fueron caracterizadas en agua, a diferentes temperaturas (de entre 25 y 100°C). Las medidas se hicieron en un espectrómetro HP 4284a, a una frecuencia de entre 10Hz y 1MHz, y una amplitud de señal menor a 100mV. Se usaron membranas de 8 mm de diámetro entre electrodos con platino. Las medidas se hicieron en un ambiente de 100% de humedad relativa. Los datos fueron procesados en Zahner Workstation.

#### **4.6.6 Morfología de las membranas**

La morfología de las membranas se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL de alto vacío y un detector de electrones secundarios. Las muestras se prepararon fracturando las membranas después de haberlas sumergidas en nitrógeno líquido y recubriéndolas con grafito.

#### **4.6.7 Análisis térmico**

Se hicieron pruebas de termogravimetría utilizando un analizador térmico marca Netzsch. Las pruebas de TGA se corrieron de 20 a 980°C, con una rapidez de calentamiento de 10 K/min.

---

## V. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos.

### 5.1 Grado de funcionalización

#### 5.1.1 Fosfonación

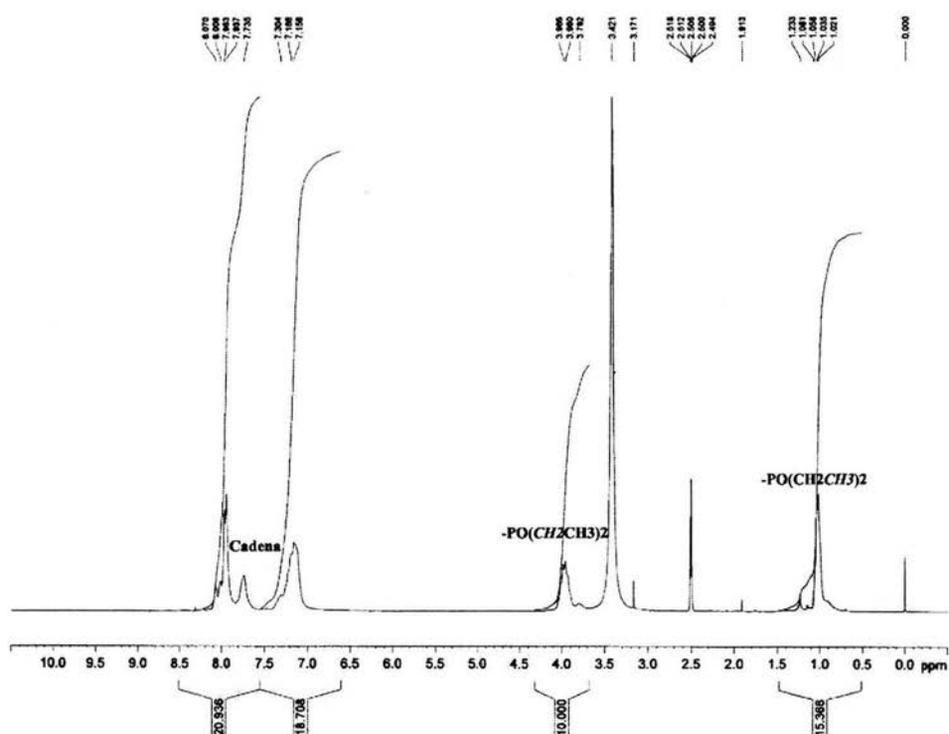
##### RMN $H^1$

El grado de fosfonación se determinó por medio RMN  $H^1$ , utilizando la señal de los hidrógenos del  $CH_2$  del éster fosfónico antes de hidrolizar ( $-PO(OCH_2CH_3)_2$ ), los cuáles muestran una señal característica a 4 ppm. Se pudo comprobar que dos días de hidrólisis son suficientes para convertir todos los ésteres a ácidos fosfónicos, debido a que después de ese tiempo la señal de RMN  $H^1$  del éster desaparece. Como se ha reportado<sup>21</sup>, las señales que se ven en el espectro el Radel<sup>®</sup> fosfonado son:

RMN  $H^1$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ , TMS):  $\delta = 0.8 - 1.2$  ppm ( $OCH_2CH_3$ ),  $3.8 - 4.1$  ppm ( $OCH_2CH_3$ ),  $7.0 - 7.4$  ppm,  $7.6 - 8.2$  ppm (protones en la cadena aromática).

El valor de DP se calculó relacionando la señal del  $CH_2$  con la de los protones de la cadena aromática principal que se encuentra entre 7 y 8.5 ppm principalmente.

A manera de ejemplo se presenta el cálculo para la muestra Mf88, cuyo espectro se presenta a continuación; los espectros de las otras muestras se encuentran en el apéndice 8.1.

Figura 5.1.1-1 RMN H<sup>+</sup> Mf88

Considerando un grado de fosfonación del 100%, es decir, que un grupo fosfónico haya reemplazado a un bromo en cada unidad repetitiva, la relación teórica entre los hidrógenos del CH<sub>2</sub> y los de la cadena principal es:

$$\frac{4 \text{ hidrógenos del CH}_2}{14 \text{ hidrógenos de la cadena}} = \frac{4}{14} = 0.286$$

De acuerdo con este espectro, la relación de H(CH<sub>2</sub>)/H(cadena) es: 10/(20.936 + 18.708) = 0.252

Por lo tanto, el grado de fosfonación es:  
 (relación del espectro/ relación teórica) \* 100 = (0.252/0.286) \* 100 = 88%

*Análisis Elemental*

El grado de fosfonación se calculó también por análisis elemental, relacionando las moles de fósforo con las de azufre<sup>20</sup>. Las moles se obtienen dividiendo el peso del elemento entre su peso molecular. Para 100% de fosfonación la relación es 1. Los resultados del análisis elemental de todos los polímeros se encuentra en el apéndice 8.4. Para el polímero Mf88 el análisis elemental dio los siguientes resultados: C: 53.56, H: 3.68, O: 19.83, S: 5.95, P: 6.17, Br: 5.65

El grado de fosfonación es:  $(6.17 \text{ g}) / (31 \text{ g/mol}) = 0.199 \text{ mol P}$ ;  
 $(5.95 \text{ g}) / (32 \text{ g/mol}) = 0.186 \text{ mol S}$ ;  $DP = 0.199/0.186 * 100 = 106 \%$

Un grado de fosfonación mayor al 100% significa que puede haber más de un grupo de ácido fosfónico en cada unidad repetitiva.

En la Tabla 5.1.1-1 se presenta grado de fosfonación, DP, obtenido por medio de resonancia magnética nuclear y por análisis elemental, AE, de los polímeros fosfonados y el espesor de las membranas preparadas a partir de los mismos. Como se puede observar, los resultados obtenidos por análisis elemental dan resultados mayores que por resonancia magnética. Estas diferencias se deben a los errores experimentales de cada técnica.

**Tabla 5.1.1-1 Grado de fosfonación**

<b>Polímero</b>	<b>DP (RMN)</b>	<b>DP (AE)</b>	<b>Espesor (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>Mf12</b>	12	19	46
<b>Mf30</b>	30	30	62
<b>Mf47</b>	47	54	39
<b>Mf59</b>	59	66	96
<b>Mf61</b>	61	87	45
<b>Mf88</b>	88	106	98

### 5.1.2 Sulfonación

La determinación del grado de sulfonación por medio de RMN  $H^1$  se hizo relacionando los protones adyacentes al carbono donde se encuentra el grupo de ácido sulfónico con los protones que se encuentran adyacentes al azufre de la cadena principal<sup>13</sup>. Si existiera un ácido sulfónico en la cadena la relación sería de un protón adyacente al ácido a cuatro protones cercanos al azufre de la cadena principal:  $1/4 = 0.25$ . De esta manera se relacionan los hidrógenos "e" con los hidrógenos "d" (Figura 5.1.2-1). Para la muestra Ms84 la relación de estos protones es:  $0.016/0.076 = 0.21$

El grado de sulfonación es:

(relación del espectro/ relación teórica) \*100:  $(0.21/0.25) *100 = 84 \%$

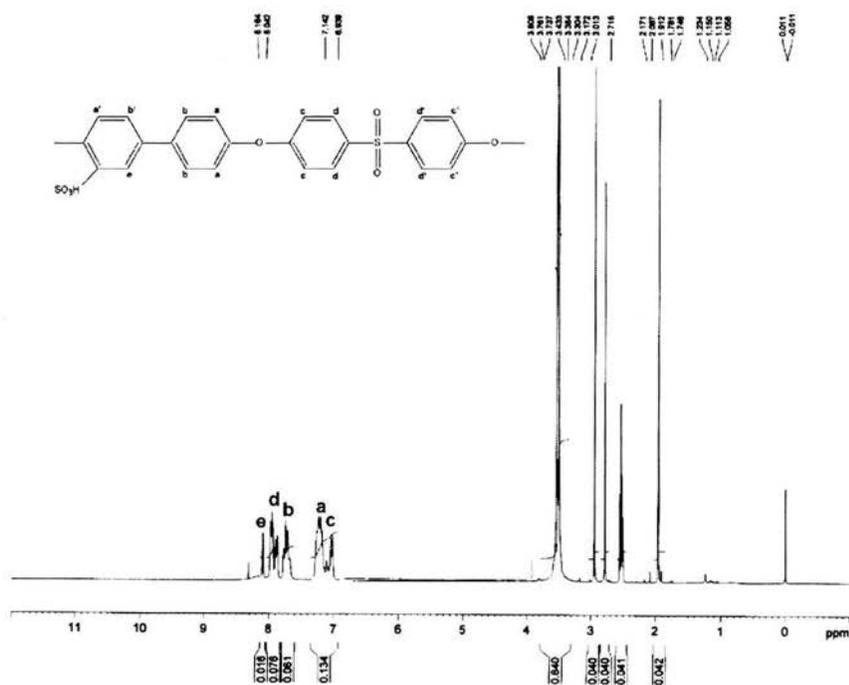


Figura 5.1.2-1 RMN  $H^+$  Ms84

Los espectros de los demás polímeros se encuentran en el apéndice 8.1.

### *Análisis Elemental*

En el caso del análisis elemental, el grado de sulfonación se determinó relacionando la fracción mol S/mol C del polímero sulfonado con la misma fracción pero del polímero precursor, Radel® R, el cual no está funcionalizado. Para este polímero el análisis elemental es:

C: 72.54, H: 5.150, O: 14.87, S: 7.45; y la relación mol S/ mol C =  $(7.45/32) / (72.54/31) = 0.099$

El análisis elemental de la muestra Ms84 mostró la siguiente composición porcentual:

C: 58.715, H: 3.685, O: 21.665, S: 10.795

Por lo tanto la relación mol S/ mol C =  $(10.795/32)/(58.715/31) = 0.178$  y el grado de sulfonación:  $(0.178-0.099)/0.099 * 100 = 80 \%$

A continuación se presenta en la Tabla 5.1.2-1 el grado de sulfonación de los polímeros, obtenido por medio de resonancia magnética nuclear y por análisis elemental, así como el espesor de las membranas.

**Tabla 5.1.2-1 Grado de sulfonación**

<b>Polímero</b>	<b>DS (RMN)</b>	<b>DS (AE)</b>	<b>Espesor (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Ms12	-	12	48
Ms44	44	-	80
Ms84	84	80	53
Ms88	88	86	62

### 5.1.3 Fosfonación y Sulfonación

Para los polímeros fosfonados y sulfonados el grado de sulfonación se determinó a partir de análisis elemental, comparando la relación mol S/mol C del polímero final con el del polímero precursor. En la Tabla 5.1.3-1 se presentan los grados de funcionalización de los polímeros fosfonados y sulfonados y el espesor de sus membranas.

**Tabla 5.1.3-1 Grado de fosfonación y sulfonación**

<b>Polímero</b>	<b>DP (%)</b>	<b>DS (%)</b>	<b>Espesor (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
Mf12s24	12	24	49
Mf59s8	59	8	76
Mf61s4	61	4	95
Mf61s9	61	9	116
Mf44s42	44	42	66

El polímero Mf48s41 es una mezcla mecánica que contiene 50% del polímero Mf88 y 50% del polímero Ms84. Los demás polímeros fueron obtenidos según se explicó en el desarrollo experimental.

### 5.2 Absorción de agua

En la Tabla 5.2-1 se presenta el porcentaje de agua absorbida por las membranas de los diferentes polímeros fosfonados a 50 °C.

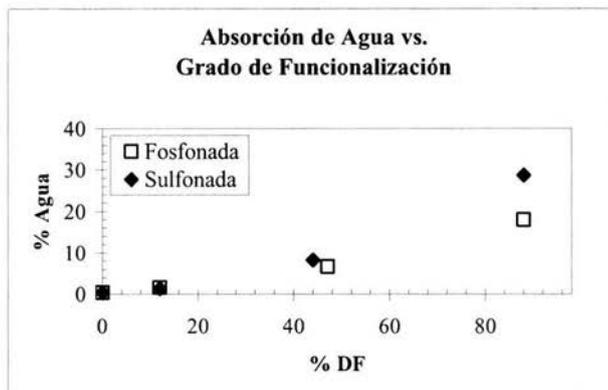
**Tabla 5.2-1 Absorción de agua en polímeros fosfonados**

<b>T (°C)</b>		<b>Radel®</b>	<b>Mf12</b>	<b>Mf30</b>	<b>Mf47</b>	<b>Mf59</b>	<b>Mf61</b>	<b>Mf88</b>
		masa seco (g)	0.1176	0.0731	0.1359	0.0705	0.1272	0.1065
	masa húmedo (g)	0.1180	0.0743	0.1390	0.0752	0.1664	0.1171	0.1095
<b>50</b>	% Agua	0.34	1.64	2.28	6.67	30.82	9.95	18

Se puede observar que en general, conforme aumenta el grado de fosfonación aumenta la cantidad de agua absorbida (% Agua). Esto se debe a que los grupos de ácido fosfónico son hidrofílicos, lo que permite que la membrana incremente su capacidad para absorber agua a medida que aumentan dichos grupos. El Radel® R sin funcionalizar es hidrofóbico.

La membrana Mf59 presenta un comportamiento diferente. Esta membrana absorbe una cantidad de agua mayor que la que absorben las membranas Mf61 y Mf88, las cuales tienen un grado de fosfonación mayor que la Mf59. Esto se debe a que la absorción de agua no depende únicamente de la composición química del polímero sino también de la morfología de la membrana, y la Mf59 exhibió una estructura diferente a la de las otras membranas, como se discute más adelante.

En las membranas sulfonadas, al igual que en las membranas fosfonadas, la cantidad de agua absorbida aumenta conforme aumenta el grado de funcionalización. Sin embargo, las membranas sulfonadas absorben más agua que las fosfonadas para grados de funcionalización semejante. Esto se debe a que el ácido sulfónico es más hidrofílico que el ácido fosfónico. La diferencia es más notable a altos grados de funcionalización (> 40%), donde los grupos funcionales influyen en mayor grado en las propiedades del polímero. En la Gráfica 5.2-1 se puede observar este comportamiento para polímeros con diferente grado de funcionalización, DF, para una temperatura de 50°C.



**Gráfica 5.2-1 Absorción de agua de membranas fosfonadas y membranas sulfonadas**

La membrana fosfonada Mf88, que tiene el mismo grado de funcionalización que la membrana sulfonada Ms88, absorbe menos agua que ésta. A bajos grados de funcionalización ( $< 20\%$ ), la diferencia en el porcentaje de agua absorbido entre polímeros fosfonados y sulfonados es pequeña.

### 5.3 Permeabilidad al metanol

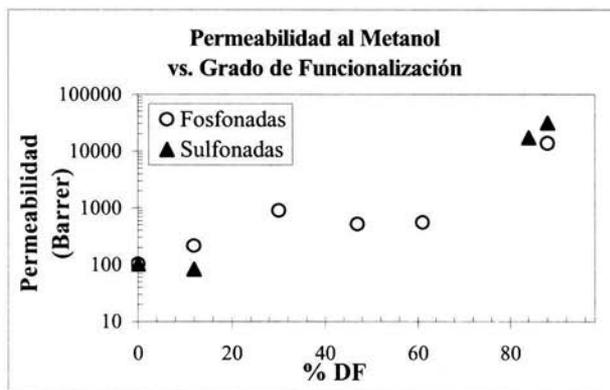
Como se explicó en el Marco Teórico, la permeabilidad de las membranas al metanol es muy importante para su aplicación en celdas de combustible de metanol directo; se requiere que la permeabilidad al metanol sea lo más baja posible.

A continuación se presentan los datos de permeabilidad obtenidos por pervaporación para las membranas fosfonadas.

Tabla 5.3-1 Pervaporación de polímeros fosfonados.

Polímero	Flux total (g/hm <sup>2</sup> )	% MeOH	Flux MeOH (g/hm <sup>2</sup> )	Permeabilidad (Barrer)
Radel®	32.64	5	1.63	102
Mf12	62.02	6.6	4.09	213
Mf30	504.33	2.5	12.61	885
Mf47	468.42	2.5	11.71	517
Mf59	347.64	14.2	49.37	671
Mf61	430.06	2.5	10.75	548
Mf88	997.23	12.2	121.66	13504

Como se observa en la Tabla 5.3-1, en polímeros fosfonados, la permeabilidad al metanol es del orden de  $10^3$  en polímeros con grados de fosfonación hasta 61%; para un grado de fosfonación de 88% la permeabilidad al metanol es mucho más alta. Al igual que en las pruebas de absorción de agua, se observa que la permeabilidad al metanol de los polímeros fosfonados es menor que la exhibida por los polímeros sulfonados. También se puede observar que a altos grados de funcionalización la permeabilidad es mucho mayor en membranas sulfonadas que en fosfonadas. En la Gráfica 5.3-1 se presenta la permeabilidad para membranas fosfonadas y membranas sulfonadas.



Gráfica 5.3-1 Pervaporación para membranas sulfonadas y membranas fosfonadas

Utilizando el mismo equipo se encontró que el flux de metanol de una membrana de Nafion® 117 de 175  $\mu\text{m}$  de espesor es de 658  $\text{g}/\text{hm}^2$  y su permeabilidad de 130419 Barrer. Así, se puede notar que tanto las membranas sulfonadas como las fosfonadas presentan una permeabilidad al metanol menor que una membrana de dicho polímero. El Nafion® es el polímero más usado en membranas para celdas de combustible de hidrógeno por su alta conductividad protónica; sin embargo, su uso en celdas de metanol está limitado por su alta permeabilidad al metanol.

Tanto la permeabilidad al metanol como la conductividad protónica de los polímeros fosfonados que fueron sulfonados fueron considerablemente diferentes a las de sus precursores.

Las membranas con un alto grado de fosfonación (> 60%) tienen una permeabilidad al metanol relativamente baja; sin embargo, al introducirles grupos de ácido sulfónico en un porcentaje muy bajo (< 10%) su permeabilidad al metanol aumenta considerablemente. Esto se puede observar en la Tabla 5.3-2 en donde se presentan los datos de permeabilidad de las membranas fosfonadas y sulfonadas y las de las membranas de los polímeros fosfonados precursores.

Membrana	Mf12	Mf12s24	Mf59	Mf59s8	Mf61	Mf61s4	Mf88	Ms84	Mf44s42
<b>Flux MeOH (<math>\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}</math>)</b>	4.1	20.3	49.4	377.22	10.7	198.47	121.66	438.66	46.35
<b>Espesor (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	35	49	12	76	45	95	98	62	66
<b>Permeabilidad (Barrer)</b>	213	1127	671	32470	548	21355	13503	30803	3465

**Tabla 5.3-2 Pervaporación para membranas fosfonadas y sulfonadas**

La diferencia en la permeabilidad entre precursores y polímeros sulfonados es tan grande que puede ser atribuida a diversos factores, además de la adición de los grupos de ácido sulfónico. Es pertinente mencionar que el flujo de metanol a través de las membranas depende no sólo de su composición química, sino también de su estructura. Además, cualquier falla en la estructura de la membrana, como una pequeña ruptura o un hueco, puede influir de manera contundente en las pruebas de pervaporación.

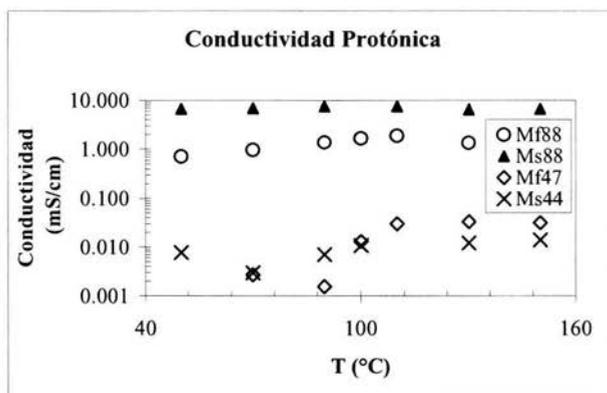
La membrana Mf44s42 presenta una permeabilidad al metanol mucho más baja que la demás. Esto indica que las blendas pueden ser una alternativa a las membranas a base de polímeros fosfonados y sulfonados.

#### **5.4 Conductividad protónica**

La conductividad protónica en las membranas es una de las características más importantes para las celdas de combustible. Las membranas a base de polímeros sulfonados son comúnmente utilizadas por su alta conductividad protónica. Sin embargo, tienen la desventaja de que, a altos grados de sulfonación, se hinchan y hasta llegan a ser solubles en agua. Por el contrario, las membranas de polímeros fosfonados se hinchan poco, pero tienen menor conductividad protónica que las membranas sulfonadas debido a que son menos ácidas que éstas. Por esto, para obtener conductividades comparables con las de un polímero sulfonado, se requieren grados de fosfonación muy altos. De ahí que se haya decidido investigar el comportamiento de membranas con ambos tipos de grupos funcionales.

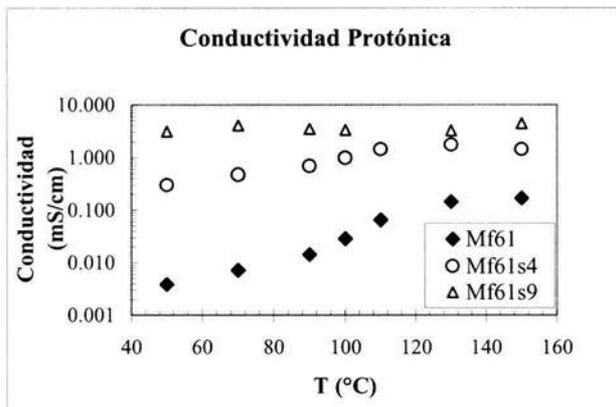
En las Gráficas 5.4-1 a 4 se presentan los datos de conductividad protónica en función de la temperatura. En la Gráfica 5.4-1 se puede

observar que en el conjunto de membranas con grado de funcionalización semejante pero distinto grupo funcional, la conductividad de membranas sulfonadas es mayor que la de membranas fosfonadas. Por ejemplo, una membrana con grado de fosfonación de 88 tiene una conductividad menor que una membrana con grado de sulfonación de 88. Además, es claro que membranas a base de polimeros con grados de funcionalización menores de 50 % presentan conductividades muy bajas.

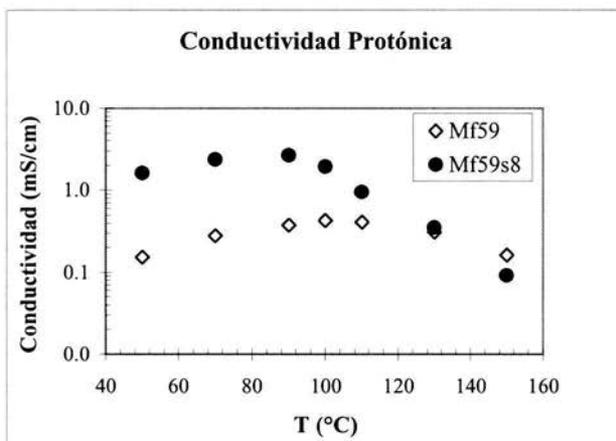


**Gráfica 5.4-1 Conductividad de membranas fosfonadas y membranas sulfonadas.**

En el caso de membranas fosfonadas y sulfonadas, se observó que aún cuando el grado de sulfonación fue muy bajo (< 10%), la conductividad protónica aumentó considerablemente con respecto de la del correspondiente polímero precursor, como se puede ver en las Gráficas 5.4-2 y 3.

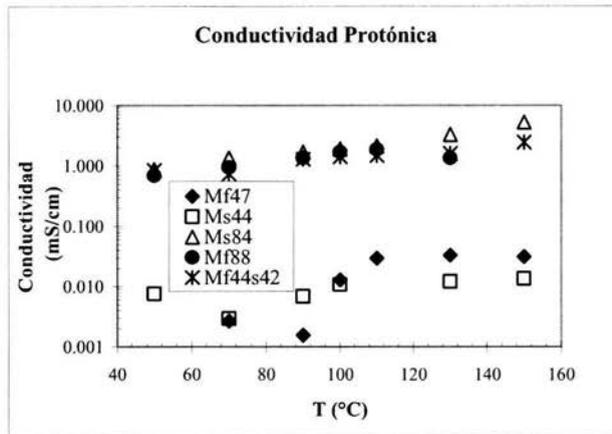


**Gráfica 5.4-2** Conductividad protónica de las membranas Mf61, Mf61s4 y Mf61s9



**Gráfica 5.4-3** Conductividad protónica de las membranas Mf59 y Mf59s8

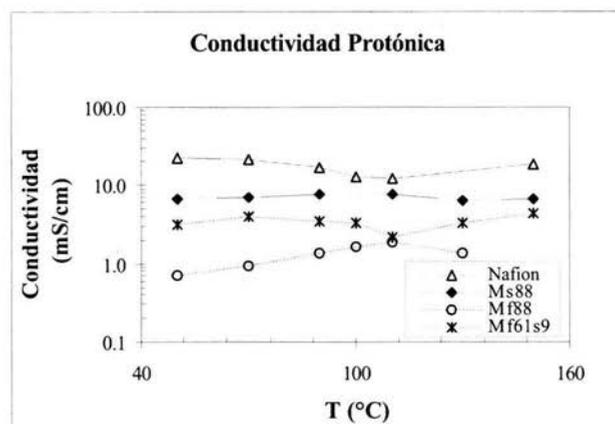
Aunque algunos autores<sup>2,3</sup> han propuesto que un polímero fosfonado podría tener una mayor conductividad protónica que los sulfonados, los resultados obtenidos hasta ahora indican que hasta 150°C los polímeros sulfonados siguen teniendo mayor conductividad protónica.



**Gráfica 5.4-4 Conductividad protónica de las membranas Mf47, Mf88, Ms84, Ms44 y Mf44s42**

La membrana Mf44s42 que tiene un grado de funcionalización global del 86% (44% corresponde a la fosfonación y 42% a la sulfonación), exhibió una mejor conductividad protónica que un polímero con sólo 47% de fosfonación o uno con sólo 44% de sulfonación, pero presenta una conductividad similar que los polímeros con el mismo grado global de funcionalización (Gráfica 5.4-4). Para esta membrana, la permeabilidad al metanol es considerablemente más baja que la de sus precursores, lo cuál indica que puede ser un camino en la obtención de membranas con mejores propiedades.

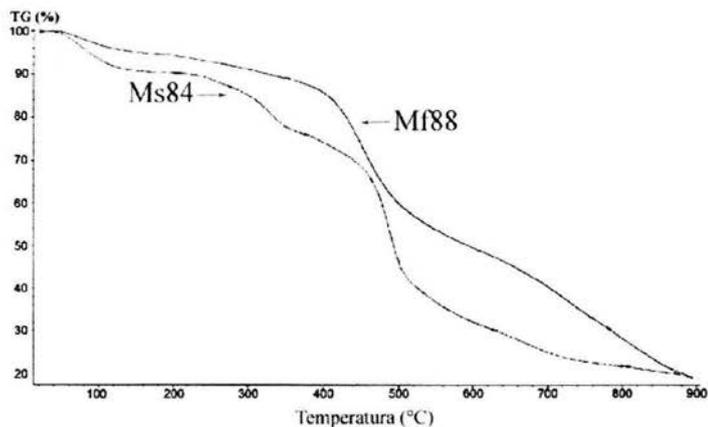
El Nafion® 117, presenta una conductividad protónica más alta que las membranas sulfonadas, fosfonadas y bifuncionalizadas como se observa en la Gráfica 5.4-5. Sin embargo, como ya se mencionó, estas últimas presentan menor permeabilidad al metanol.



**Gráfica 5.4-5 Conductividad protónica de las membranas Nafion®, Ms88, Mf88 y Mf61s9**

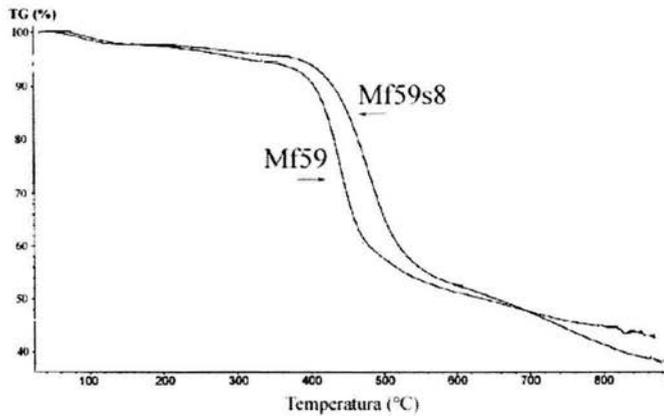
### 5.5 Estabilidad térmica

Los resultados del análisis termogravimétrico del polímero fosfonado Mf88 y del sulfonado Ms84 se compara en la Figura 5.5-1. Ambos polímeros tuvieron una primera pérdida de peso alrededor de los 100 °C, lo cual se atribuye a la pérdida de agua y disolventes que pudieran haber quedado en la muestra. A temperaturas más altas, el polímero sulfonado presenta una primera descomposición alrededor de 250 °C que se ha atribuido al proceso de desulfonación<sup>12</sup> y alrededor de los 450 °C empieza la descomposición de la cadena polimérica principal. Por lo que respecta al polímero fosfonado, éste empieza a descomponerse a mayor temperatura, alrededor de los 400 °C, y la defosfonación no es evidente. Estos resultados indican que los polímeros fosfonados son térmicamente ligeramente más estables que los sulfonados.



**Figura 5.5-1 Termograma de los polímeros Mf88 y Ms84**

En la Figura 5.5-2 se comparan los resultados del polímero funcionalizado Mf59 precursor y del bifuncionalizado Mf59s8. Se puede observar que ambos tienen una primera pérdida de peso alrededor de 100 °C, debidas a la pérdida de agua; además la Mf59 presenta una pérdida alrededor de los 250°C y ambos polímeros presentan una pérdida después de los 350 °C, lo que indica que un polímero fosfonado y sulfonado tiene estabilidad térmica muy similar a uno únicamente sulfonado.

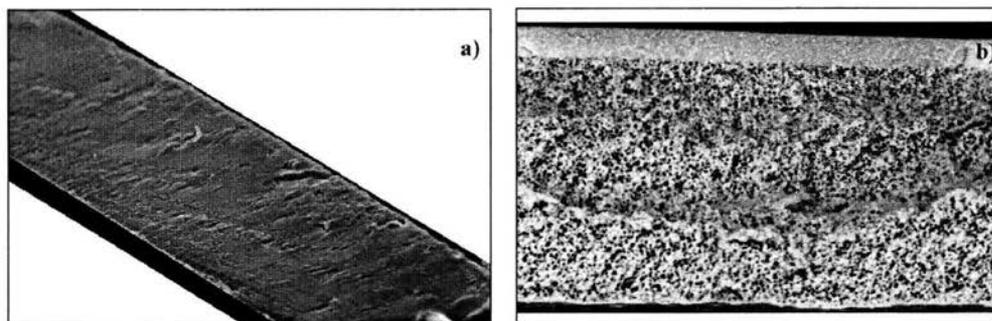


**Figura 5.5-2 Termograma de los polímeros Mf59 y Mf59s8**

Los termogramas de los demás polímeros se encuentran en el apéndice 8.2.

## 5.6 Morfología

La morfología de las membranas se determinó mediante microscopía electrónica de barrido, como se explicó anteriormente. Se encontró que todas las membranas: sulfonadas, fosfonadas, y fosfonadas y sulfonadas son densas y homogéneas. Sólo la membrana Mf59 tiene una morfología asimétrica, con una parte porosa y otra densa, como se puede ver en la Figura 5.6 b. En la Figura 5.6 a se muestra la membrana Mf47 que es densa, al igual que las demás membranas.



**Figura 5.6** Micrografía SEM de a) Mf47 y b)Mf59

En los párrafos anteriores se indicó que la membrana Mf59 presentaba un comportamiento diferente a las demás membranas fosfonadas; mayor conductividad protónica y mayor absorción de agua que membranas con mayor grado de funcionalización. Esto se debe a la morfología asimétrica que tiene. El espesor efectivo de la membrana corresponde a la parte densa que es de tan sólo 12  $\mu\text{m}$  en comparación con el espesor total que es de 96  $\mu\text{m}$ . Esta morfología es la responsable de que absorba más agua y que tenga conductividad más alta que la membrana Mf61. Esto explica que el agua haya penetrado más y al estar hidratada condujo mejor los protones; la conductividad aumenta en comparación con una membrana densa con grado de fosfonación similar.

Aunque todas las membranas fueron preparadas de la misma manera la Mf59 resultó porosa. Esto se pudo deber a que para despegar las membranas del vidrio silanizado se ponían en agua, pudo ocurrir que la membrana no hubiera estado perfectamente seca y al introducirla en el agua hubo un intercambio de disolvente formándose esta estructura. Las membranas asimétricas se pueden preparar por inversión de fases. Se ha estudiado la posibilidad de producir sistemáticamente membranas asimétricas de polifenilsulfona sulfonada utilizando ácido sulfúrico concentrado en la solución polimérica para incrementar la conductancia

protónica<sup>17</sup>. En este trabajo se observó que la membrana asimétrica efectivamente presenta mayor conductividad protónica aparente (calculada a partir de la conductancia normalizada por el espesor total de la membrana), combinada con una permeabilidad al metanol similar a la de la membrana Mf61, lo que indica que una estructura asimétrica podría reunir características interesantes para aplicaciones en celdas de combustible de metanol directo.

Las demás membranas resultaron ser densas, con una estructura similar a la membrana Mf47; sus micrografías se encuentran en el apéndice 8.3.

## **VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

- En comparación con las membranas sulfonadas, las fosfonadas presentaron mejor estabilidad térmica, menor permeabilidad al metanol y menor absorción de agua. Sin embargo, en el intervalo de temperatura investigado, hasta 150°C, las membranas sulfonadas presentaron mejor conductividad protónica que las fosfonadas.
- Las membranas para celdas de metanol requieren tener menor permeabilidad al metanol y mayor conductividad protónica, por esto la combinación de ambos grupos funcionales podría mejorar las características de las membranas, haciéndolas útiles para este tipo de celdas. Hasta ahora se han logrado sintetizar polímeros con altos grados de fosfonación y bajos grados de sulfonación. Estas membranas presentaron mejor conductividad protónica que las membranas solamente fosfonadas, lo que indica que podrían tener buenas propiedades para ser usadas en este tipo de celdas de combustión. También presentaron buena estabilidad térmica y baja absorción de agua. Sin embargo la permeabilidad al metanol fue considerablemente alta con un grado de sulfonación muy bajo. En este sentido y por ser la primera serie de experimentos en la síntesis de polímeros con grupos de ácido fosfónico y sulfónico, se considera que hace falta continuar con el estudio de estas reacciones y con la preparación y caracterización de las membranas bifuncionales.
- Todas las membranas, excepto la Mf59, resultaron ser densas, según se pudo observar por medio de la microscopía electrónica de barrido. La membrana Mf59 tuvo una estructura asimétrica. Esta membrana absorbió más agua por los poros que tiene, aumentando su conductividad protónica aparente. El flux de metanol a través de esta

membrana fue más alto que el de una membrana densa con mayor grado de fosfonación, esto se debe a que su espesor efectivo es menor. Sin embargo, la permeabilidad al metanol fue similar al de las otras membranas. Como ya se mencionó, las membranas asimétricas se pueden preparar por inversión de fases y controlando el par disolvente/no disolvente. Así que si se logra controlar la morfología asimétrica (espesor de la parte densa y de la parte porosa y tamaño de poros) se pueden mejorar las propiedades de la membrana.

- Tanto en las membranas fosfonadas como en las sulfonadas la cantidad de agua absorbida, la permeabilidad al metanol y la conductividad protónica aumentó conforme aumentó el grado de funcionalización. Con esto se comprobó que dichas propiedades están relacionadas directamente con el número de grupos funcionales insertados en la cadena polimérica principal. Es claro que se necesita hacer más estudios sobre la influencia de la cantidad relativa de grupos sulfónicos y fosfónicos en la cadena polimérica sobre las propiedades de las membranas. Para esto se debe seguir trabajando en la síntesis.
- Aunque sólo se hizo una mezcla polimérica, con un polímero fosfonado y uno sulfonado en proporciones iguales, se observó que su conductividad protónica fue muy similar a la de los polímeros precursores por separado, mientras que la permeabilidad al metanol fue más baja. Se propone hacer mezclas de polímero sulfonado y polímero fosfonado con diferentes composiciones y estudiar el efecto de la composición en las propiedades. Esto es más sencillo que sintetizar el polímero con ambos grupos y puede ser un camino para encontrar membranas con mejores propiedades para su utilización en celdas de combustión a base de metanol.

## VII. BIBLIOGRAFÍA

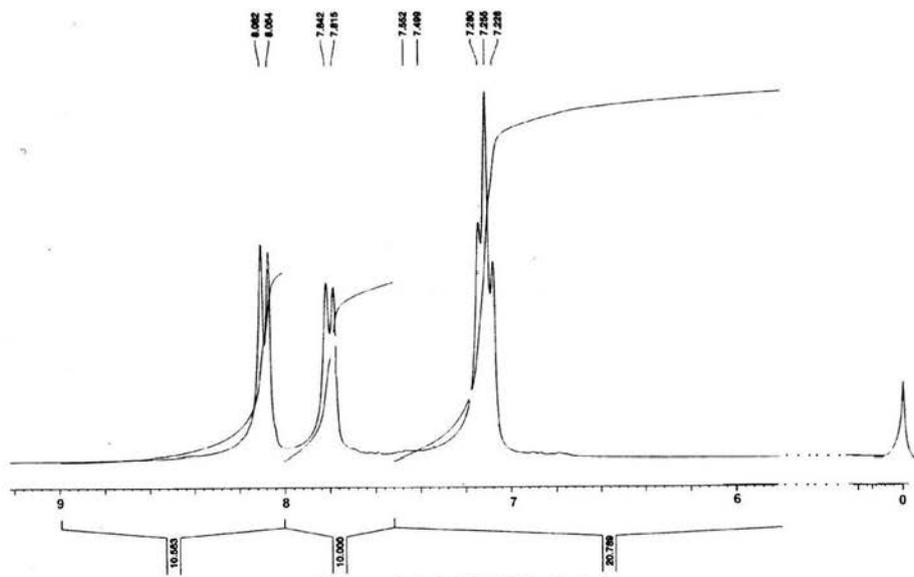
- 1) K. Miyatake, A. S. Hay, New Poly(arylene ether)s with Pendant Phosphonic Acid Groups, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 39 (2001) 3770.
- 2) S.V. Kotov, S. D. Pedersen, W. Qiu, D.J. Burton, Preparation of perfluorocarbon polymers containing phosphonic acid groups, *J. Fluorine Chem.*, 82 (1997) 13.
- 3) X. Xu, I. Cabasso, Preliminary study of phosphonate ion exchange membranes for PEM fuel cells, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, 68 (1993) 120.
- 4) M. Rikukawa, K. Sanui, Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 25 (2000) 1463.
- 5) <http://www.energieland.nrw.de>
- 6) G. Cacciola, V. Antonucci, S. Freni, Technology up date and new strategies on fuel cells, *J. Power Sources*, 100 (2001) 67.
- 7) <http://www.dlr.de/TT>
- 8) Mulder, M. BASIC PRINCIPLES OF MEMBRANE TECHNOLOGY, Kluwer Academic Publishers, Holanda, 1991, 363 pp.
- 9) Mark, H.F., et. al. ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, Vol. 13, John Wiley & Sons, 2a ed., 1985, USA, p. 196-210.

- 10) Elvers, B. et.al. ULLMAN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, Vol. A21, Alemania, 1985, p. 460-463.
- 11) C. Manea, M. Mulder, Characterization of polymer blends of polyethersulfone/sulfonated polysulfone and polyethersulfone/sulfonated polyetheretherketone for direct methanol fuel cell applications, *J. Mem. Sci.*, 5214 (2002) 1.
- 12) F. Lufrano, I. Gatto, P. Staiti, V. Antonucci, E. Passalacqua, Sulfonated polysulfone ionomer membranes for fuel cells, *Solid State Ionics*, 145 (2001) 47.
- 13) F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, E. Passalacqua, Sulfonated Polysulfone as Promising Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *J. Appl. Polym. Sci.*, 77 (2000) 1250.
- 14) P. Genova-Dimitrova, B. Baradie, D. Foscallo, C. Poinignon, J. Sanchez, Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphoantimonic acid, *J. Mem. Sci.*, 185 (2000) 59.
- 15) R. Nolte, K. Ledjeff, M. Bauer, R. Mülhaupt, Partially sulfonated poly(arylene ether sulfone) – A versatile proton conducting membrane material for modern energy conversion technologies, *J. Mem. Sci.*, 83 (1993) 211.
- 16) A. Noshay, L.M. Robeson, Sulfonated Polysulfone, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20 (1976) 1885.

- 17) A. Dyck, D. Fritsch, S.P. Nunes, Proton-conductive membranes of sulfonated polyphenylsulfone, *J. Appl. Polymer Sci.*, in press.
- 18) M. D. Guiver, O. Kutowy, J. W. ApSimon, Functional group polysulphones by bromination-metalation, *Polymer*, 30 (1989) 1137.
- 19) C. Stone, T.S. Daynard, A.E. Steck, Phosphonic acid functionalized proton exchange membranes for PEM fuel cells, *J. New Mat. Electrochem. Syst.* 3 (2000) 43.
- 20) K. Jakoby, S.P. Nunes, K. Peinemann, (GKSS) Patent application. DE 101 48 131.4 (09/28/2001).
- 21) Rabeck, J. F. EXPERIMENTAL METHODS IN POLYMER CHEMISTRY. Physical Principles and Applications. John Wiley & Sons, 1980, Inglaterra, 861 pp.
- 22) Abraham, R.J. Et. al. INTRODUCTION TO NMR SPECTROSCOPY, John Wiley & Sons, 1988, 271 pp.
- 23) Hunt, B.J. and James M.I. POLYMER CHARACTERIZATION, Blackie Academic & Professional, 1a ed., 1993, Great Britain, p.362
- 24) <http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/>
- 25) [http://www.uah.es/inves/memorias/mem/9900/servicio\\_espectrometria\\_masas.pdf](http://www.uah.es/inves/memorias/mem/9900/servicio_espectrometria_masas.pdf)

- 26) Gmehling, J., Onken, U., Arlt, W. VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM DATA COLLECTION. Aqueous-organic Systems (Supplement 1), Dechema Chemistry Data Series, Vol. 1, Part 1A, Frankfurt/Main, Germany, 1981.
- 27) O. Savadogo, Emerging membranes for electrochemical systems: (I) solid polymer electrolyte membranes for fuel cell systems, *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, 1 (1998) 47.
- 28) <http://www.unl.edu/CMRAcfem/em.htm>
- 29) [http://www.gamry.com/App\\_Notes/EIS\\_Primer/EIS\\_Primer.htm](http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm)
- 30) Elvers, B. et.al. ULLMAN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, Vol. A21, Alemania, 1985, p. 460-463.
- 31) Loudon, M. ORGANIC CHEMISTRY, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 2a ed., 1988, USA, 1259 pp.
- 32) Macdonald, R. IMPEDANCE SPECTROSCOPY, John Wiley & Sons, Inc., USA, 346 pp.
- 33) Osada, Y. MEMBRANE SCIENCE AND TECHNOLOGY, Marcel Dekker Inc., USA, 1992, 467 pp.
- 34) Sandifer, J. ION-TRANSFER KINETICS. Principles and applications, VCH Publishers Inc. USA, 1994, 142 pp.
- 35) Enciclopedia MICROSOFT® ENCARTA® 98 1993-1997 Microsoft Corporation.

- 36) L. Jörissen, V. Gogel, J. Kerres, J. Garche, New membranes for direct methanol fuel cells, *J. Power Sources*, 105 (2002) 267.
- 37) Y. A. Elabd, E. Napadensky, J. M. Sloan, D. M. Crawford, C. W. Walker, Transport properties of triblock copolymer ionomer membranes for fuel cells, U.S. Army Research Laboratory.
- 38) J. A. Kerres, Development of ionomer membranes for fuel cells, *J. Mem. Sci.*, 185 (2001) 3.
- 39) B. S. Pivovar, Y. Wang, E. L. Cussler, Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells, *J. Mem. Sci.*, 154 (1999) 155.
- 40) R. Skoda-Földes, L. Kollár, J. Horváth, Z. Tuba, Steroidal alkenylphosphonates via palladium-catalyzed coupling reactions, *Steroids*, 60 (1995) 791.
- 41) <http://www.ch.ic.ac.uk/local/organic/nmr.html>
- 42) [http://www.uq.edu.au/nanoworld/sem\\_gen.html](http://www.uq.edu.au/nanoworld/sem_gen.html)
- 43) <http://www.mvainc.com>
- 44) <http://www.ors-labs.com/Scanning%20Electron%20Microscopy.htm>
- 45) <http://www.uah.es/es/investigacion/sti/ae.htm>
- 46) <http://161.116.77.131/~curco/Membranes/Membranas.html>

**VIII APÉNDICES****8.1 Resonancia Magnética Nuclear****Figura 8.1-1 RMN H<sup>+</sup> Radel**



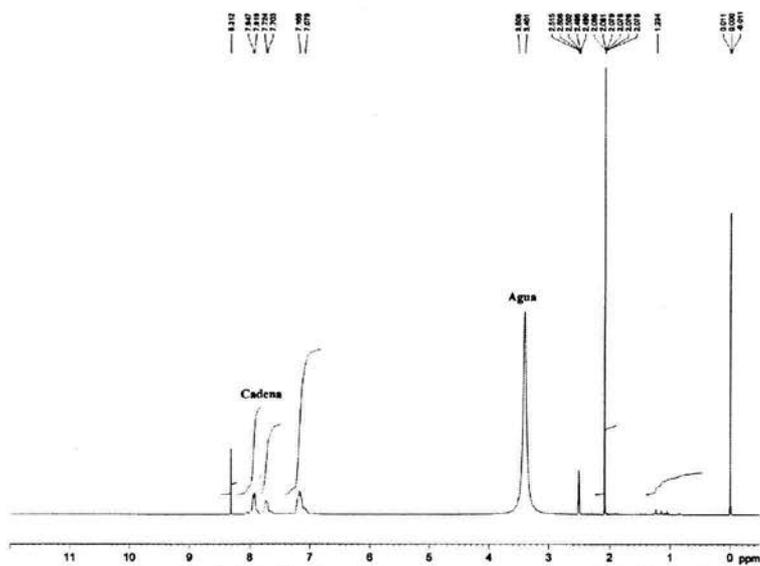


Figura 8.1-4 RMN H<sup>+</sup> Mf30 hidrolizado

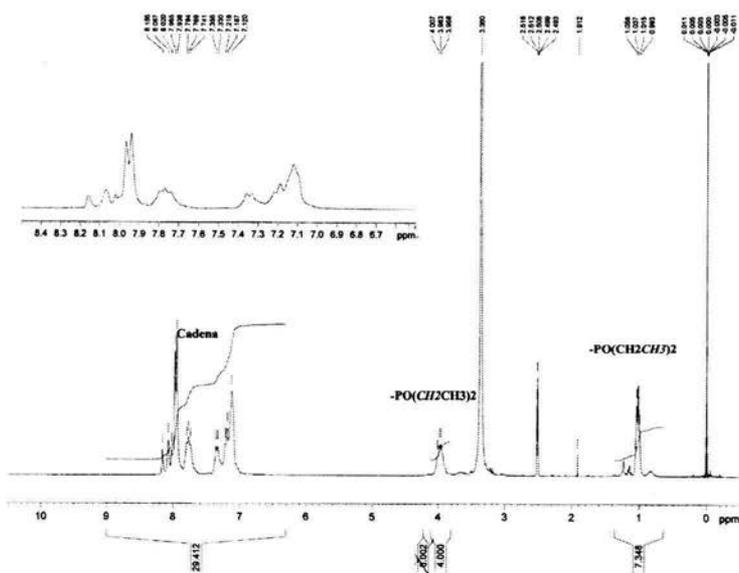


Figura 8.1-5 RMN H<sup>+</sup> Mf47

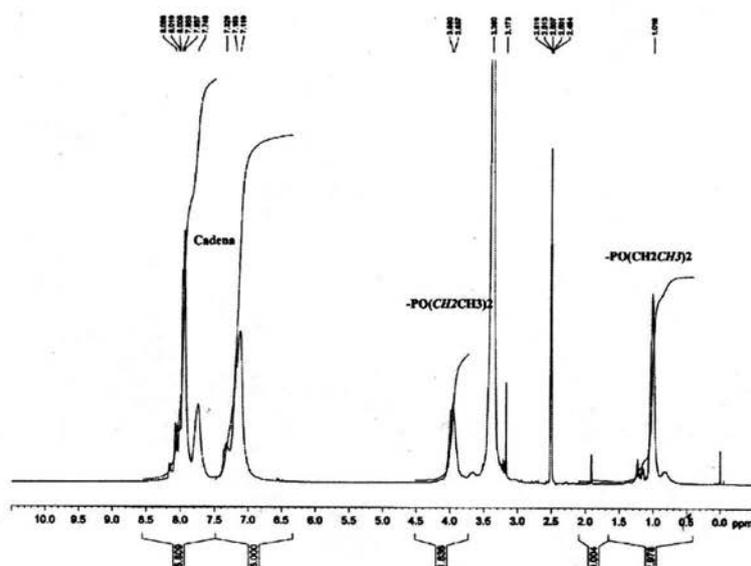


Figura 8.1-6 RMN H<sup>+</sup> Mf59

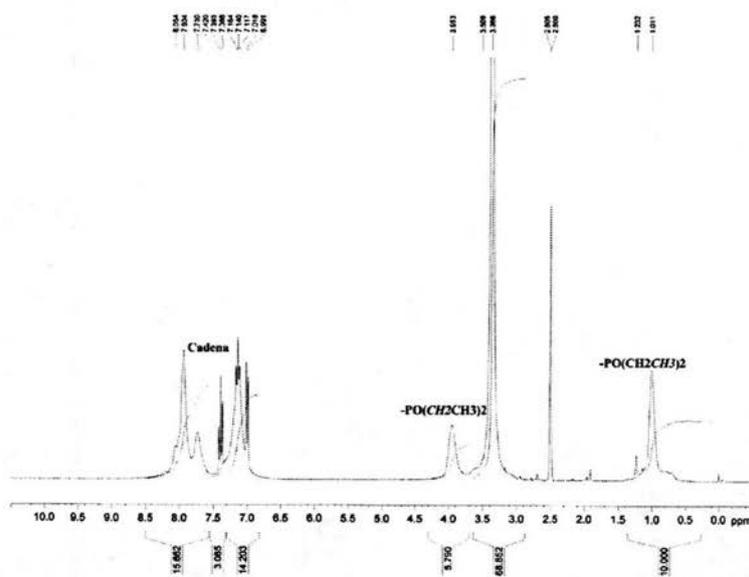


Figura 8.1-7 RMN H<sup>+</sup> Mf61

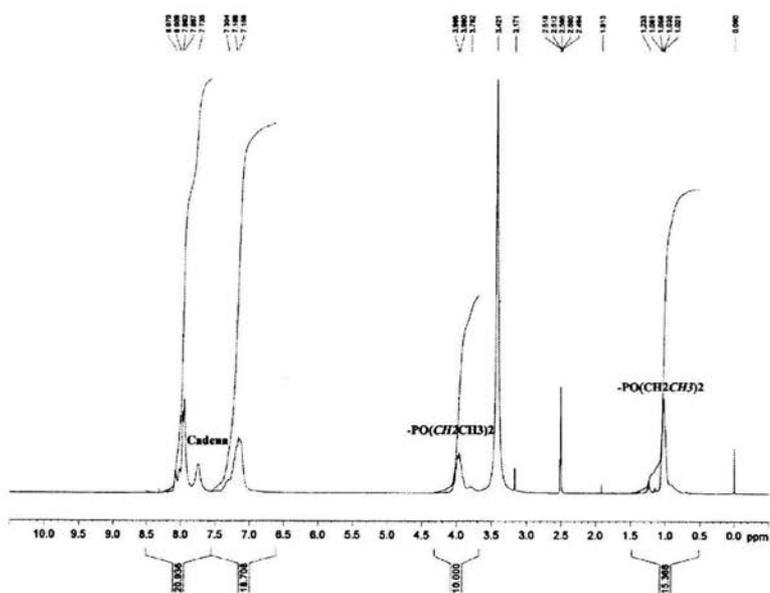


Figura 8.1-8 RMN H<sup>+</sup> Mf88

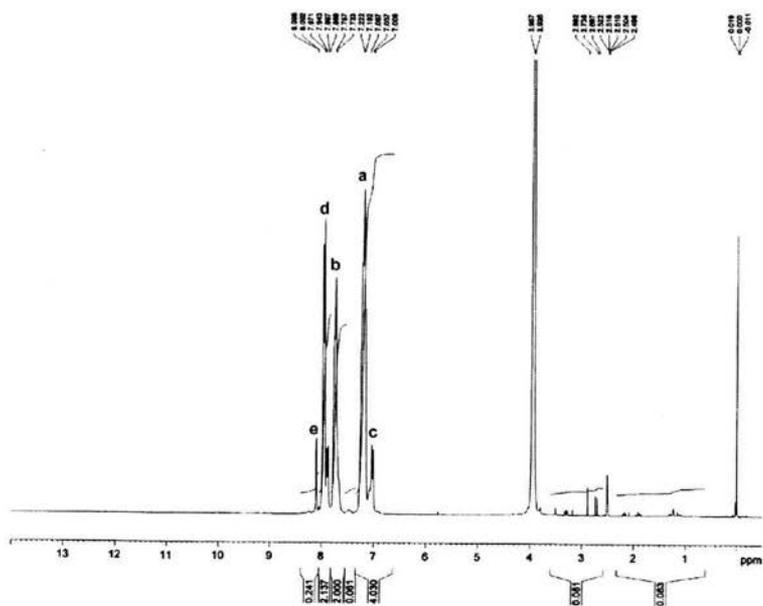


Figura 8.1-9 RMN H<sup>+</sup> Ms44

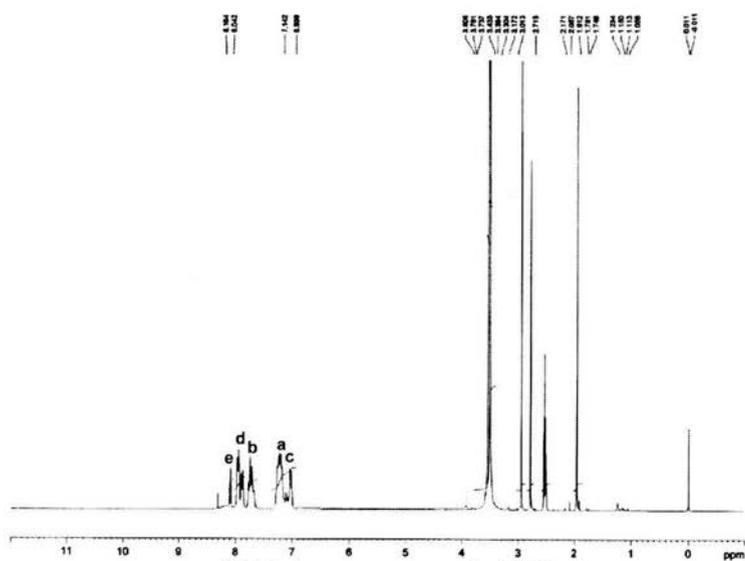


Figura 8.1-10 RMN H<sup>+</sup> Ms84

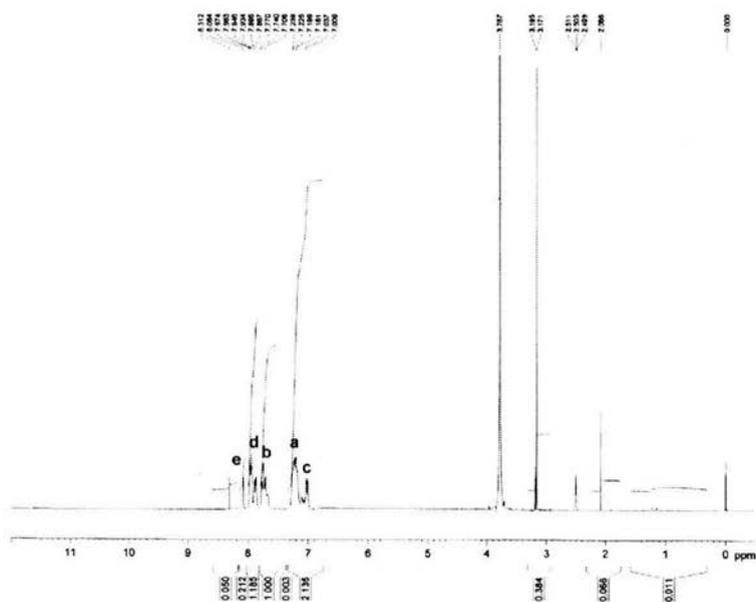
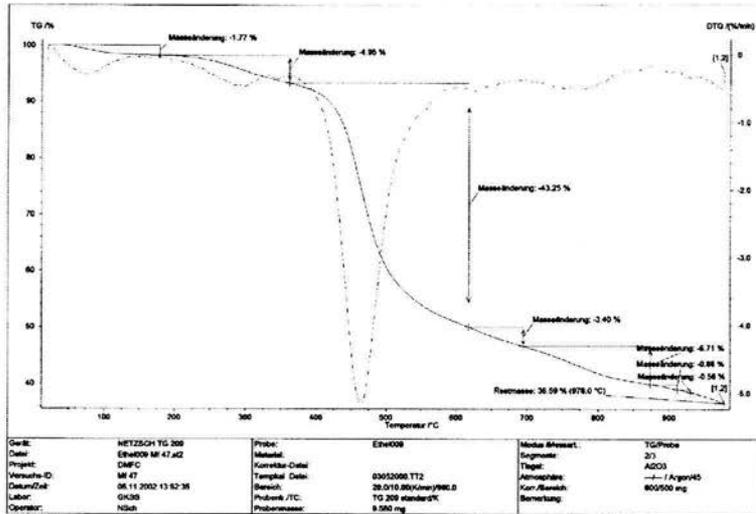


Figura 8.1-11 RMN H<sup>+</sup> Ms88

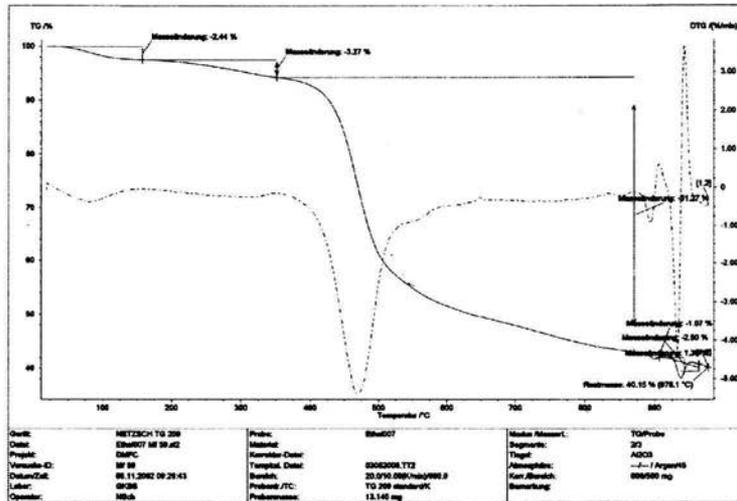
## 8.2 Análisis Termogravimétrico

GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH - Thermische Analyse



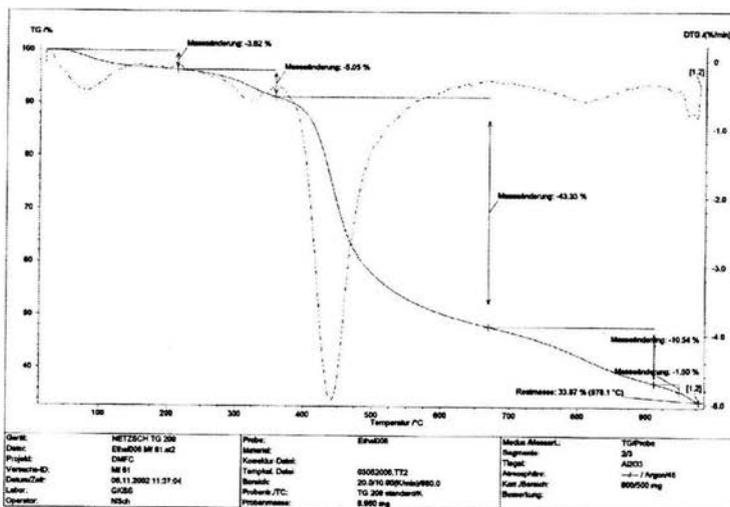
8.2-1 TGA Mf47

GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH - Thermische Analyse



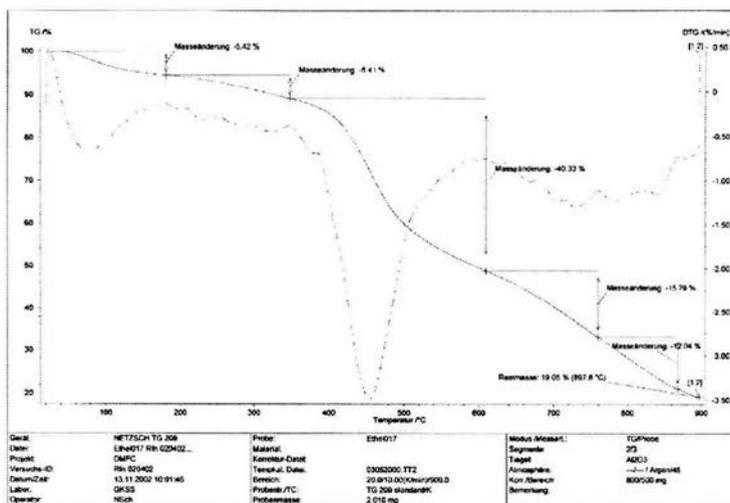
8.2-2 TGA Mf59

QKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH - Thermische Analyse



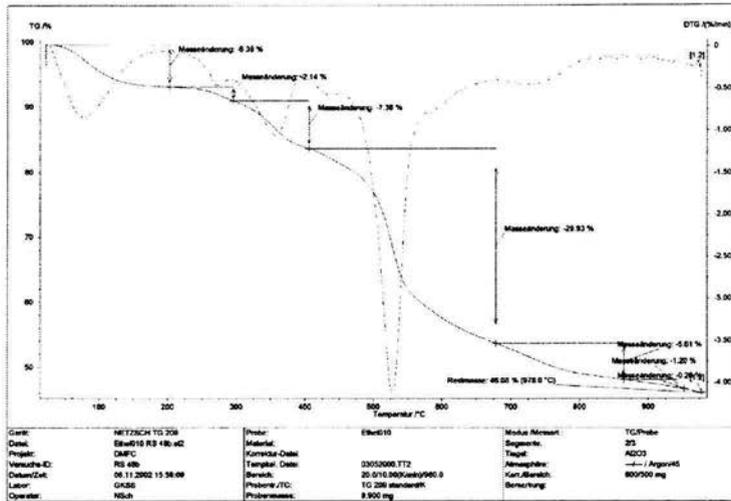
### 8.2-3 TGA Mf61

QKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH - Thermische Analyse



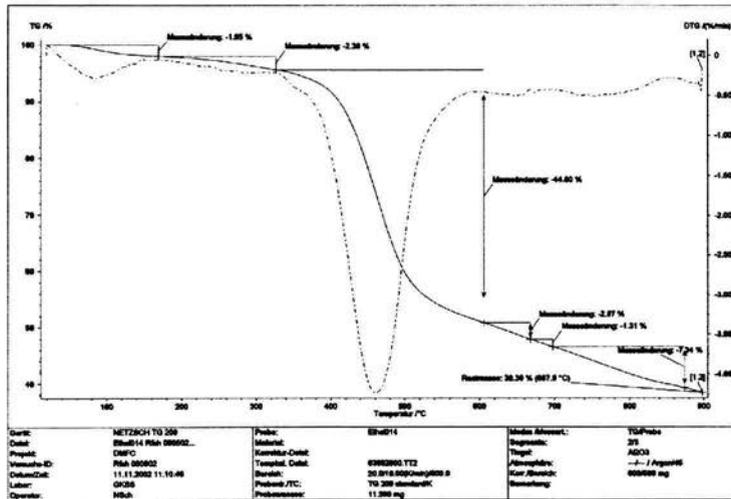
### 8.2-4 TGA Mf88

GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH - Thermische Analyse



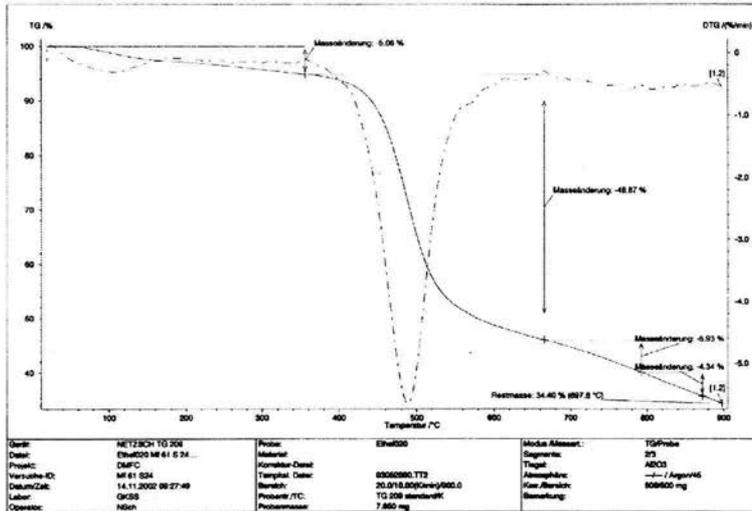
### 8.2-5 TGA Ms84

GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH - Thermische Analyse



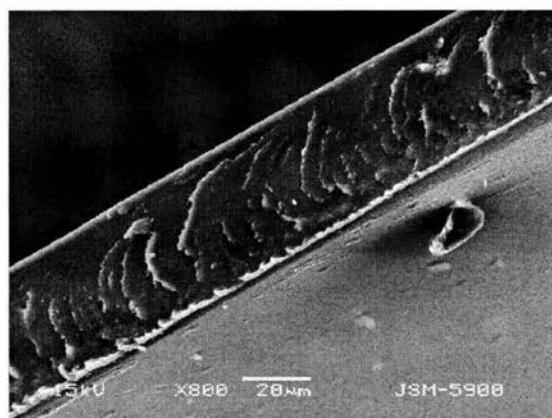
### 8.2-6 TGA Mf59s8

GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH - Thermische Analyse

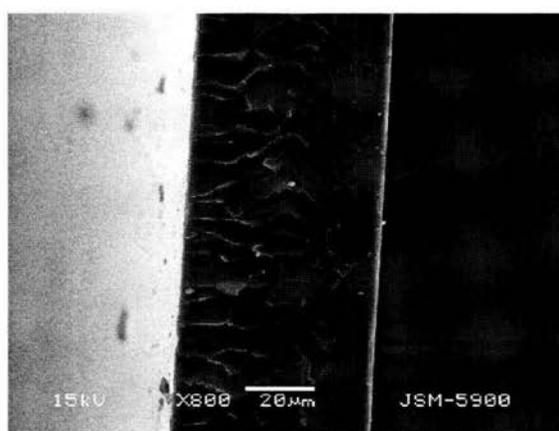


8.2-7 TGA Mf61s4

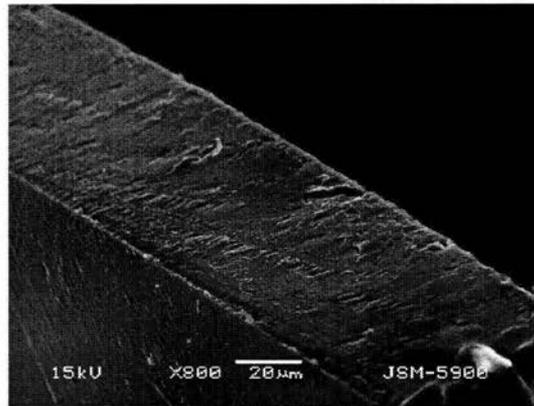
### 8.3 Microscopía electrónica de barrido



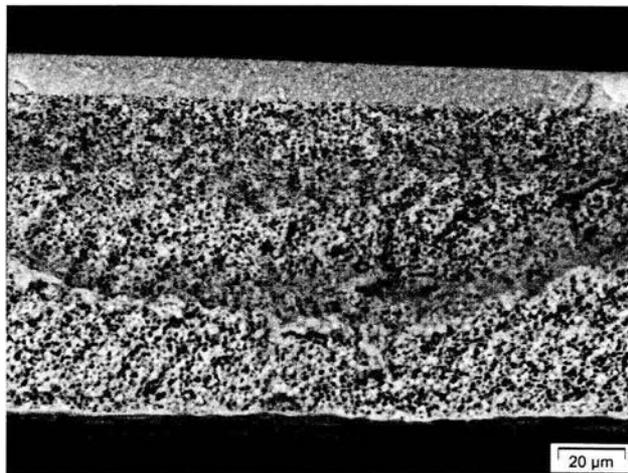
8.3-1 SEM Mf12



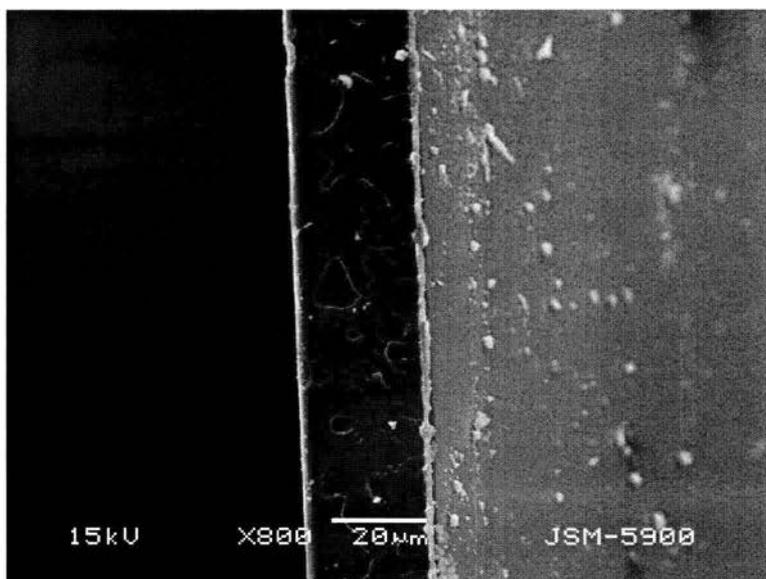
8.3-2 SEM Mf30



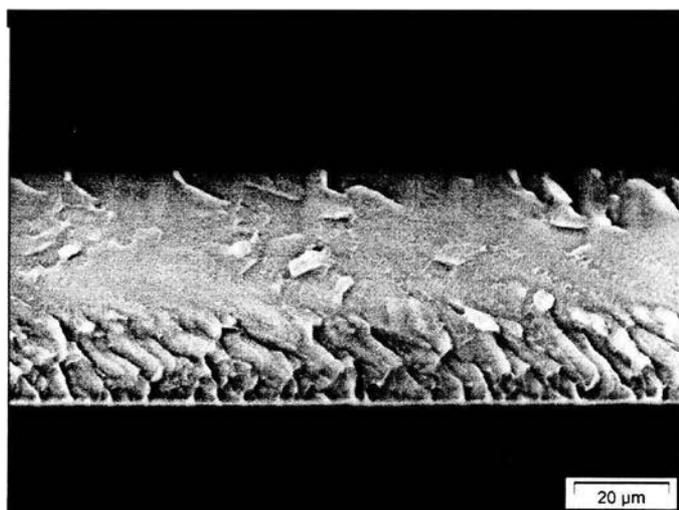
8.3-3 SEM Mf47



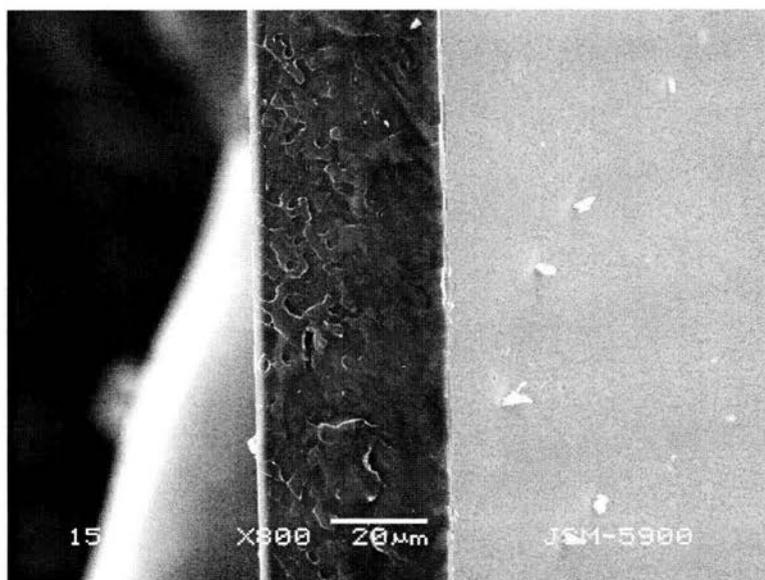
8.3-4 SEM Mf59



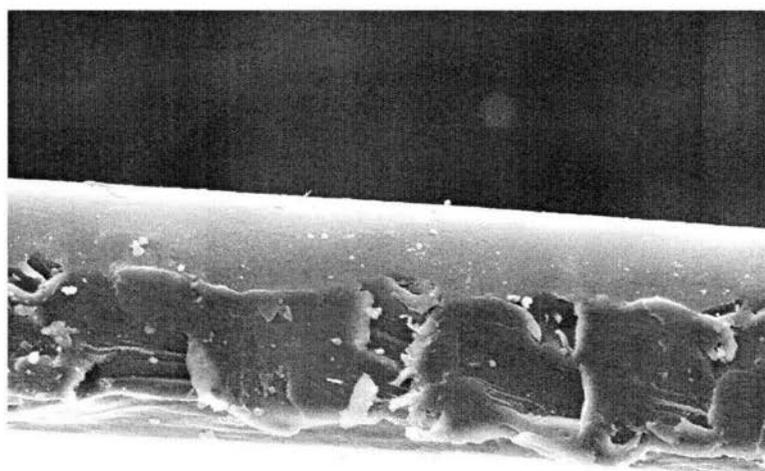
8.3-5 SEM Mf61



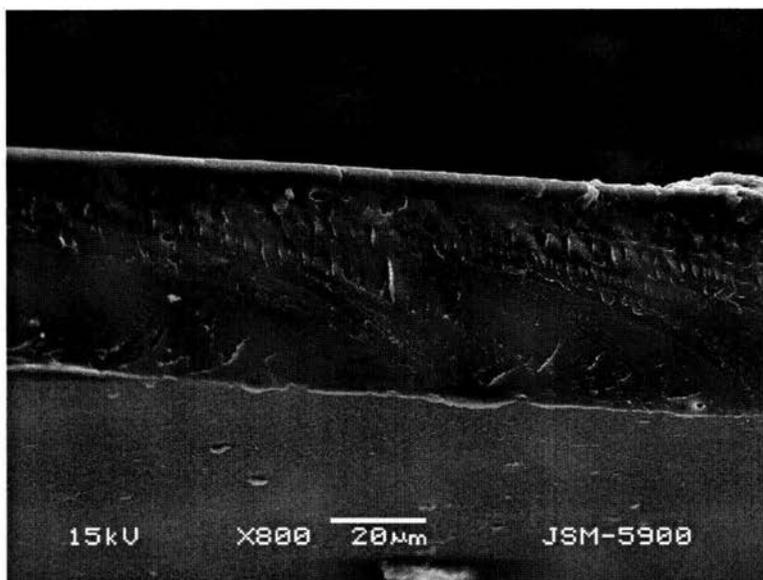
8.3-6 SEM Ms12



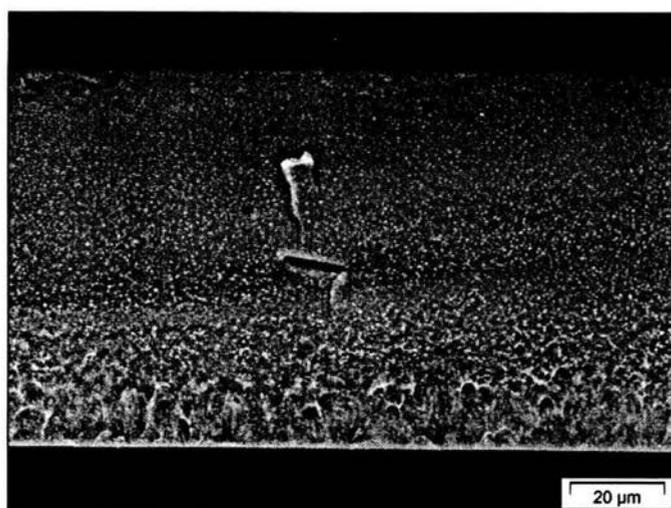
8.3-7 SEM Ms84



8.3-8 SEM Ms88



8.3-9 SEM Ms59s8



8.3-10 SEM Ms61s4

Tabla 8.4-1 Resultados de análisis elemental

Polímero	C	H	O	S	N	P	Br	Suma	S/C	%S	P/S	%P
<b>Radel</b>	72.540	5.150	14.870	7.450	0.000	0.000	0.000	100.010	0.103	0.000	0.000	
<b>Mf12</b>	65.580	3.680	15.750	7.240	0.000	1.310	5.650	99.210	0.110	0.000	0.181	18.1
<b>Mf12s24</b>	61.085	3.605	18.000	8.365	0.185	1.220	5.350	97.810	0.137	24.041	0.146	
<b>Mf30</b>	66.320	4.060	16.420	7.050	0.000	2.030	3.950	99.830	0.106	0.000	0.288	28.8
<b>Mf47</b>	53.985	3.140	16.850	5.895	0.295	3.080	14.640	97.885	0.109	0.000	0.522	52.2
<b>Mf59</b>	53.120	3.045	15.960	5.755	0.120	3.700	11.330	93.030	0.108	0.000	0.643	64.3
<b>Mf59s8</b>	52.950	3.225	17.060	6.170	0.000	3.745	15.820	98.970	0.117	7.555	0.607	
<b>Mf61</b>	56.415	3.575	19.040	6.010	0.100	5.080	5.950	96.170	0.107	0.000	0.845	84.5
<b>Mf61s4</b>	55.195	3.245	15.255	6.110	0.000	3.530	12.050	95.385	0.111	3.911	0.578	
<b>Mf61s9</b>	55.030	4.040	17.715	6.390	-	4.470	4.795	92.440	0.116	8.999	0.700	
<b>Mf88</b>	53.565	3.680	19.835	5.950	0.145	6.175	5.655	95.005	0.111	0.000	1.038	103.8
<b>Ms12</b>	70.930	3.960	15.200	8.120	0.015	0.000	0.000	98.225	0.114	11.467	0.000	
<b>Ms84</b>	58.715	3.685	21.665	10.795	0.120	0.000	0.000	94.980	0.184	79.017	0.000	
<b>Ms88</b>	59.425	4.205	24.255	11.320	0.000	0.000	0.000	99.205	0.190	85.481	0.000	

Tabla 8.5-1 Resultados de pervaporación

Polímero	Espesor (mm)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	% MeOH	Flujo total (g/hm <sup>2</sup> )	Flujo MeOH (g/hm <sup>2</sup> )	% H <sub>2</sub> O	Flujo H <sub>2</sub> O (g/hm <sup>2</sup> )
<b>Radel</b>	55	235.592	235.552	5	32.64	1.63	95.00	31.01
<b>Mf12</b>	46	188.823	188.747	6.6	62.02	4.09	93.40	57.93
<b>Mf30</b>	62	175.764	175.146	2.5	504.33	12.61	97.50	491.72
<b>Mf47</b>	39	189.84	189.266	2.5	468.42	11.71	97.50	456.71
<b>Mf59</b>	12	189.782	189.356	14.2	347.64	49.37	85.80	298.28
<b>Mf61</b>	45	191.185	190.658	2.5	430.06	10.75	97.50	419.31
<b>Mf88</b>	98	200.244	199.022	12.2	997.23	121.66	87.80	875.56
<b>Ms12</b>	48	189.977	189.939	5	31.01	1.55	95.00	29.46
<b>Ms84</b>	53	193.022	189.646	10.2	2755.02	281.01	89.80	2474.01
<b>Ms88</b>	62	195.928	190.658	10.2	4300.64	438.66	89.80	3861.97
<b>Rf44s42</b>	66	230.588	229.452	5	927.04	46.35	95.00	880.69
<b>Mf61s4</b>	95	238.458	236.448	12.1	1640.28	198.47	87.90	1441.81
<b>Mf59s8</b>	76	196.074	192.376	12.5	3017.79	377.22	87.5	2640.56
<b>Mf12s24</b>	49	190.176	189.932	10.2	199.11	20.31	89.8	178.81
<b>Nafion</b>	175					658.00		2862.00