Sintesis y Caracterizacion de Peliculas Delgadas de Polimetil Metacrilato y Poliestireno Altamente Sulfonado Para PEMs

Claudia Piñón Balderrama

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV-Unidad Monterrey), Av. Alianza Norte # 202, Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, PIIT, Apodaca, N.L. C.P. 66600, México.
claudia.pinon@cimav.edu.mx

E. Armando Zaragoza Contreras

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (CIMAV), Miguel de Cervantes # 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih. México. C.P. 31109.
armando.zaragoza@cimav.edu.mx

Jesús Bonilla Cruz

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV-Unidad Monterrey), Av. Alianza Norte # 202, Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, PIIT, Apodaca, N.L. C.P. 66600, México.
jose.bonilla@cimav.edu.mx

Temática general: Materiales

Palabras clave: Copolímeros en bloque, sulfonación, intercambio protónico, membranas, películas delgadas.

Abstract

Block copolymers based on polymethyl methacrylate and polystyrene (PMMA-*b*-PS) were synthesized via RAFT polymerization. A post-sulfonation reaction was carried out into the styrenic segments with the aim of introduce proton conductivity properties in the copolymer. Several polymerization degrees and volume fraction of each component were successfully synthetized in order to achieve different morphologies such as spherical, cylindrical and/or hexagonal among others. SEC analysis corroborates almost monodisperse nature of the synthesized blocks. Sulfonation degree (DS) was quantified by elemental analysis and the position of the sulfonic acid group was corroborated by FTIR and HNMR characterization. Thin films of the block copolymers before and after sulfonation were prepared by spin-coating technique; the films were exposed to solvent vapor and thermal annealing in order to reach

equilibrium morphologies and AFM characterization showed that highly sulfonated samples (87 and 90% of DS) display partially ordered structures even without any SVA or TA typically required for the block copolymer systems in order to achieve ordered structures for these systems.

Key words: Block copolymers, sulfonation, thin films, morphology, RAFT.

Introducción

El interés científico en los copolímeros en bloque iónicamente cargados ha aumentado rápidamente en los últimos años debido al gran número de aplicaciones potenciales tales como sensores químicos, biosensores, escudos electromagnéticos y disipadores de calor. Además, los copolímeros en bloque que poseen propiedades de conductividad iónica son los candidatos más prometedores para aplicaciones como membranas de intercambio iónico en celdas de combustible (PEMFC). [1-4]. En estos copolímeros, la conducción protónica se lleva a cabo de manera eficiente debido a las capacidades de los bloques de autoensamblarse y formar dominios nanoestructurados bien definidos [2]. La morfología final de el copolímero en bloque podría es establecida por la definición de tres parámetros controlables experimentalmente: El parámetro de interacción de Flory-Huggins (χ), el grado de polimerización (N) y la fracción volumétrica de cada componente del copolímero (*f*).

Desarrollo

Copolimeros dibloque con parámetro de interacción relativamente alto ($\chi = 0.028 \pm 0.002 + (3.9\pm0.06)/T$) [3], diferente N y *f*, fueron sintetizados via polimerización por adición, fragmentación y transferencia reversible (RAFT) basados en polimetil metacrilato (PMMA) poliestireno (PS) (Figura 1).

Posteriormente, los copolimeros fueron sulfonados selectivamente en los segmentos estirénicos (Figura 2) con el objetivo de introducir propiedades de conductividad protónicas en el sistema PMMA-*b*-SPS. Con el fin de evaluar los cambios inducidos por la presencia de grupos ácido sulfónico, se realizó la caracterización morfológica de los bloques antes y después de la sulfonación utilizando la técnica de

microscopía de fuerza atómica (AFM). Para esto, películas delgadas (~30 nm) fueron preparadas depositando soluciones de copolímero sobre sustratos de silicio para lo cual la técnica de spin coating fue utilizada. Los copolímeros en bloque fueron sintetizados en el rango de 14600-75400 g/mol, y con un índice de polidispersidad de entre1.08-1.17. El grado de sulfonación mas alto alcanzados fue ~90% del total de unidades de estireno disponibles. La Figura 3 muestra la caracterización morfológica por AFM. Inicialmente, el sistema no sulfonado PMMA-*b*-PS (Figure 3a) exhibió una morfología desordenada. Sin embargo, después del proceso de sulfonación (Figure 3b), la formación de estructuras manométricas fueron observadas, producidas por el incremento de interacciones de tipo van der Waals y puentes de hidrogeno. Estas interacciones no sólo modificaron la estructura global del copolímero, sino que también mejoraron las propiedades mecánicas del dibloque de acuerdo a mediciones del módulo elástico evaluado por AMFM.

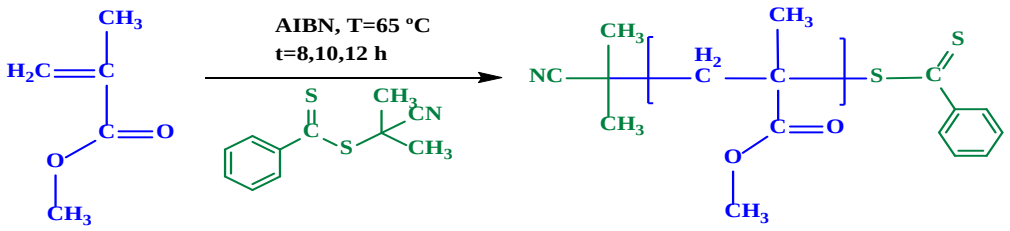
Típicamente, los sistemas de copolímeros en bloques requieren un tratamiento térmico (TA), o de un proceso de exposición a vapores de solventes (SVA), para alcanzar una estructura ordenada termodinámicamente estable. Sin embargo, en este trabajo estructuras parcialmente ordenadas fueron observadas en los bloques altamente sulfonados aún antes de los tratamientos de SVA y TA. Este efecto se cree fue provocado debido a la introducción de los grupos ácido sulfónicos (SO_3H), los cuales modificaron el parámetro de interacción que gobierna el proceso de autoensamblaje del sistema. Adicionalmente, una gran variedad de morfologías deseadas fueron obtenidas después de SVA o TA (Figure 3c).

Conclusiones

Un alto grado de sulfonación induce también un incremento en el parámetro de interacción, es decir, en el total de energías repulsivas entre los bloques, por lo tanto, una tendencia a la separación de fase más fuerte provoco el reordenamiento estructural de los bloques incluso antes tratamiento térmico o de exposiciones a vapores. Además, una gran variedad de morfologías ordenadas fueron observadas después del SVA o TA.

Tablas y figuras

Primera etapa



Segunda etapa

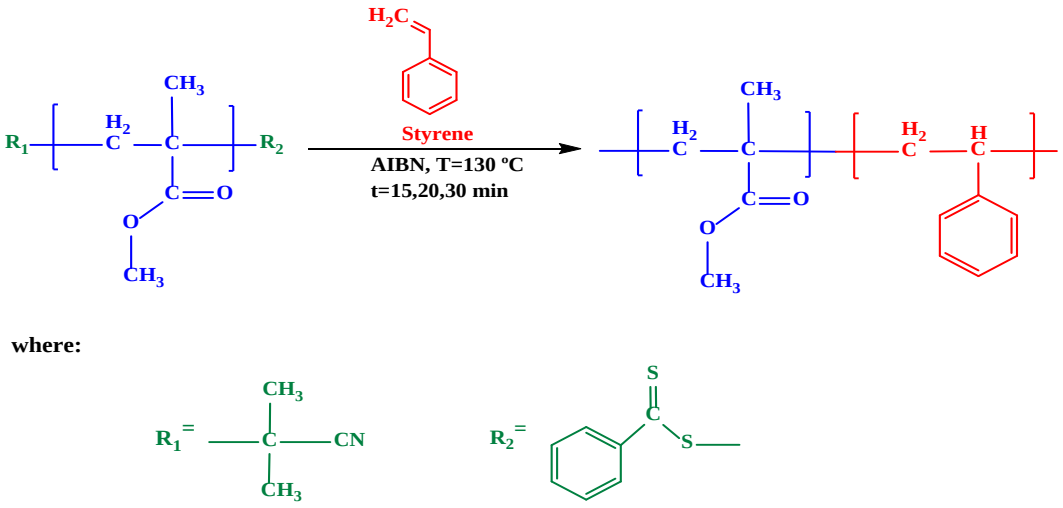


Figure 1. Scheme reaction of the synthesis of the diblock copolymer system PMMA-*b*-PS by RAFT polymerization technique.

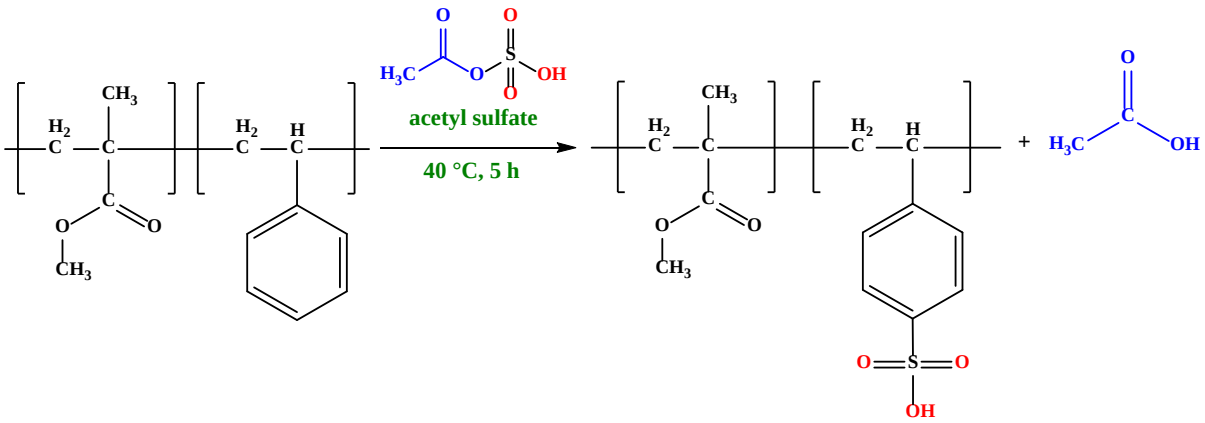


Figure 2. Sulfonation of the styrene block using acetyl sulfate.

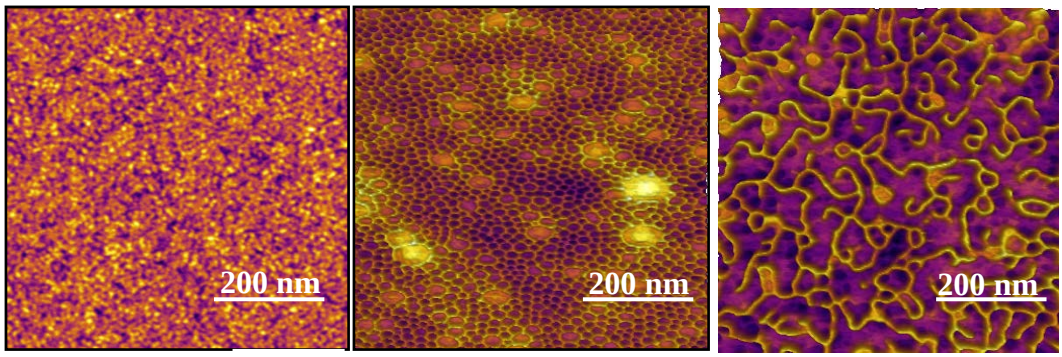


Figure 3. AFM phase images of: a) Pristine PMMA-*b*-PS block without SVA or TA processes, b) highly sulfonated block without any SVA or TA, and c) highly sulfonated block after solvent exposition to dioxane vapors.

Referencias

[1] Higashihara T. et al. *Polymer*, (2009) (50) (5341).

[2] Peckham T. et al. *Adv. Mater*. (2010) (22) (4667).

[3] Russell T. P. et al. *Macromolecules* (1990) (23) (890).

Agradecimientos

CPB is grateful for the scholarship (387600) by CONACYT (México), and financial support by the Dynasol (Proyect 20315).