Centro de Investigación en Materiales Avanzados

Unidad Monterrey

Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias

"Funcionalización Mediante Grupos Sulfónicos de Copolímeros en Bloque y Radiales de Poli (estireno-butadieno-estireno) SBS"

Presenta: Claudia Ivone Piñón Balderrama

Asesor de tesis: Dr. José Bonilla Cruz

Co-asesor: M.C. Manuel Román Aguirre

Monterrey, N.L. Mayo 2013

INDICE GENERAL

CAPITULO 1

1.1 Introducción 3
1.2 Justificación 4
1.3 Hipótesis 5
1.4 Objetivo General 5
1.5 Objetivos Particulares 5
CAPITULO 2
2.1 Copolímeros de bloque 7
2.1.2 Copolímeros en bloque de poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) 8
2.10 Métodos de Sulfonación 23
2.11 Métodos de sulfonación de SBS 25
2.2 Propiedades del copolímero SBS 10
2.2.1 Propiedades del polibutadieno 11
2.2.2 Propiedades del poliestireno 12
2.3 Estructuras de los polímeros 12
2.3.1 Estructura lineal 12
2.3.2 Estructura ramificada 12
2.3.2 Polímeros reticulados o entrecruzados 13
2.4 Arquitectura molecular del SBS 14
2.5 Sulfonación de materiales poliméricos 15
2.6 Sulfonación de polímeros aromáticos 16
2.7 Agentes sulfonantes 18
2.8 Capacidad de intercambio iónico (IEC) y Grado de sulfonación (DS). 18
2.8.1 Capacidad de intercambio iónico (IEC) 19
2.8.2 Grado de sulfonación (DS) 19
2.9 Entrecruzamiento en las reacciones de sulfonación 20
2.9.1 Entrecruzamiento químico 21
2.9.2 Entrecruzamiento físico 22
CAPITULO 3
3.1 Materiales 30

3.2 Instrumentación 30
3.3 Sulfonación de SBS con ácido clorosulfónico (Ruta 1) y acetil sulfato (Ruta 2) 31
3.4.1 Preparación del agente sulfonante (AS) 31
3.4.2 Síntesis de SBS sulfonado Ruta 1 32
3.4.Ruta 1..... 31
3.5 Ruta 2..... 34
3.5.1 Preparación del agente sulfonante (Ruta 2)..... 34
3.5.2 Síntesis de SBS sulfonado siguiendo la Ruta 2 35
CAPITULO 4
4.1 Resultados empleado la Ruta 1..... 39
4.1.2 Identificación de señales en Estireno- Butadieno-Estireno 40
4.1.3 Evidencia cualitativa de la sulfonación de SBS con ácido clorosulfónico vía FTIR .. 44
4.1.4 Análisis de cromatografía de permeación en gel ruta 1..... 47
4.2 Resultados empleando la Ruta 2..... 51
4.2.1 Evidencia cualitativa de la sulfonación de SBS con acetil sulfato vía FTIR 54
4.2.10 Evidencia de la sulfonación vía calorimetría diferencial de barrido (DSC)..... 72
4.2.11 Inspección visual 73
4.2.12 Evidencia cuantitativa de la sulfonación vía UV- vis..... 74
4.2.13 Caracterización de muestras sulfonadas vía Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) 75
4.2.2 Evidencia cualitativa de sulfonación de SBS de estructura radial..... 54
4.2.3 Evidencia cualitativa de sulfonación de SBS de estructura lineal..... 56
4.2.4 Evidencia cuantitativa de la sulfonación de SBS vía ICP 57
4.2.5 Influencia de la estructura sobre la eficiencia de la reacción 60
4.2.6 Influencia de la Temepratura en el grado de Sulfonación 63
4.2.7 Evaluación de Temperaturas de descomposición de SBS virgen y SBS sulfonado vía análisis termogravimétrico (TGA) y (DSC). 65
4.2.8 Análisis termogravimétrico (TGA) de SBS radial 67
4.2.9 Análisis Termogravimétrico de SBS lineal 70

CAPITULO 5
Conclusiones
Referencias

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Representación esquemática de un copolímero de bloque. 7
Figura 2.10 Esquema de Reacción de sulfonación selectiva de los bloques intermedios de SBS tomado de [65]. 26
Figura 2.11 Sulfonación selectiva de Polibutadieno. Figura tomada de trabajo reportado por Buonerba y colaboradores [66]. 27
Figura 2.2 Representación de un SBS de estructura telebloque lineal. 8
Figura 2.3 Estructura química del SBS 10
Figura 2.4 Representación esquemática de un 1) polímero lineal, 2) polímero ramificado (en rojo puntos salientes de ramas), 3) Polímero reticulado. 14
Figura 2.5 Representación esquemática de copolímero de bloque SBS 15
Figura 2.6 Esquema de reacción de sustitución aromática electrofílica 17
Figura 2.8 Representación esquemática de dos cadenas entrecruzadas por átomos de azufre. 22
Figura 2.9 Representación esquemática de cadenas políméricas con formación de clusters o dominios iónicos. 23
Figura 3.1 Diagrama de flujo de la metodología experimental utilizad 33
Figura 3.2 Diagrama de flujo de la metodología experimental utilizada en la ruta II. 36
Figura 4.1 Mecanismo de la reacción de sulfonación de SBS con ácido clorosulfónico 39
Figura 4.10 Reacción de descomposición del acetil sulfato en presencia de agua 51
Figura 4.11 Mécanismo de reacción de sulfonación 52
Figura 4.12 Reacción de sulfonación en la parte estirénica del polímero 52
Figura 4.13 Reacción de sulfonación de SBS 52
Figura 4.14 Espectro de FT-IR de SBS y sSBS 56
Figura 4.14 SBS radial Solprene 416 virgen (SBS v) y SBS radial Solprene 416 sulfonado (sSBS). 54
Figura 4.15 SBS estructura lineal virgen y sulfonados por 15 (sSBS-15), 30 (sSBS-30), 45 (sSBS-45), 60 (sSBS-60) y 180 minutos (sSBS-180). 57

Figura 4.16 % de S como función del tiempo de reacción 1) SO4318, 2) SO4301, 3) SO416 y 4) CA411 59
Figura 4.17 a) Interacciones entre sSBS de estructura lineal, b) Interacciones entre sSBS de estructura radial 60
Figura 4.18 Efecto de la arquitectura lineal de SBS sobre la eficiencia de reacción de sulfonación 61
Figura 4.19 Efecto de la estructura radial de SBS sobre la reacción de sulfonación. 62
Figura 4.2 Espectro infrarrojo de SBS 42
Figura 4.20 Efecto de la Temperatura en la reacción de sulfonación 63
Figura 4.21 Efecto de la temperatura de reacción del agente sulfonante. 1 Corresponde a los datos obtenidos por Hong- Quan Xie et al [44]. 2 Datos obtenidos en este trabajo. 64
Figura 4.22TGA de SBS virgen (SO416 V) y sulfonado por 180 minutos (sSO416). 65
Figura 4.23 Representación esquemática de a) SBS radial, b) SBS radial con interacciones intermoleculares, c) SBS radial con interacciones intramoleculares. 66
Figura 4.24 TGA de Calprene 411 virgen (CA411 V) y sulfonados 30 (CA411 30), 45 (CA411 45), 60 (CA411 60), y 180 minutos (CA411 180). 67
Figura 4.25 TGA de Solprene 416 virgen (SO416 V) y sulfonados 30 (SO416 30), 45 (SO416 45), 60 (SO416 60), y 180 minutos (SO416 180). 69
Figura 4.26 TGA de Solprene 4301 virgen (SO4301 V) y sulfonados 30 (SO4301 30), 45 (SO4301 45), 60 (SO4301 60), y 180 minutos (SO4301 180). 71
Figura 4.27 Curvas de DSC de SBS virgen y SBS sulfonado con diferentes grados de sulfonación. 72
Figura 4.28 Imágenes de la masa reaccionante recolectadas durante el curso de la reacción. a) Fotografía de la solución de polímero, antes de agregar el agente sulfonante, b) Fotografía después de transcurridos 15 min de reacción, c) Fotografía después de media hora de reacción. 73
Figura 4.28 Espectrómetros de UV- vis de SBS sulfonados a diferentes grados. 74
Figura 4.29 Micrografía de SEM de campo claro de SBS lineal 4318 76
Figura 4.3 Espectro infrarrojo de SBS virgen y virgen purificado 43
Figura 4.30 Micrografía de SEM de campo oscuro de SBS lineal 4318 76
Figura 4.31 Fotomicrografía de SEM de SBS sulfonado 77

Figura 4.32 Espectros de EDS de SBS sulfonado 78
Figura 4.4 Espectro de SBS virgen (SBS V) y SBS sulfonado (sSBS). 45
Figura 4.5 Solprene Lineal 4301 virgen (SBS V) y Solprene Lineal 4301 sulfonado (sSBS). 46
Figura 4.6 GPC de 1) CA411, 2) SO416, 3) SO4301 y 4) SO4318 47
Figura 4.7 GPC de 1) CA411, 2) SO416, 3) SO4301 y 4) SO4318 48
Figura 4.8.1 Efecto del tiempo de sulfonación sobre el peso molecular en número. 49
Figura 4.8.2 Efecto del tiempo de sulfonación sobre el peso molecular en masa 50
Figura 4.9 Reacción entre ácido sulfúrico y anhídrido acético, para la preparación del agente sulfonante. 51

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Tabla comparativa de las condiciones de sulfonación y sus respectivos grados de sulfonación (DS) de diversos elastómeros.. 28
Tabla 3.1 Condiciones de reacción utilizadas para la sulfonación de SBS usando ácido clorosulfónico como agente sulfonante. 34
Tabla 3.2 Condiciones de reacción utilizadas para la sulfonación de SBS usando acetil sulfato como agente sulfonante. 37
Tabla 4.1 Resultados de pruebas de solubilidad de muestras sulfonadas 53
Tabla 4.2 Cálculo de valores de IEC y DS a partir de los valores obtenidos de % peso S. . 58
Tabla 4.3 Valores de % peso de azufre, capacidad de intercambio iónico y grado de sulfonación de SBS radial Calprene 411. 68
Tabla 4.4 Valores de % peso de azufre, capacidad de intercambio iónico y grado de sulfonación de SBS radial Solpre 416. 70
Tabla 4.5 Valores de % peso de azufre, capacidad de intercambio iónico y grado de sulfonación de SBS Lineal Solprene 4301. 71
Tabla 4.6 Resultados de análisis elemental de SBS sulfonados obtenidos por EDS..... 78

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el financiamiento otorgado para llevar a cabo los estudios realizados en este trabajo de Maestría.

Al **Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV)**, tanto Unidad Chihuahua como Unidad Monterrey, por permitirme hacer uso de las instalaciones.

Al **Dr. José Bonilla Cruz** expreso mi sincera gratitud primeramente por la amistad y trato humano que siempre tuvo para conmigo, así como también por haber compartido sus conocimientos y su siempre disponibilad para escuchar y atender mis necesidades e inquietudes.

Al **M.C. Manuel Román Aguirre** por su valiosa amistad, su apoyo y además por compartir sus conocimientos a lo largo de mis estudios de maestría.

Al **Dr. R. Javier Vázquez Revilla** por los acertados comentarios y sus valiosas aportaciones para la escritura de esta tesis de Maestría.

A todos los **Técnicos Académicos** de Cimav, por su bonita amistad y por su apoyo en todas las caracterizaciones requeridas.

A todos mis **amigos y compañeros** de laboratorio por hacer los días de trabajo más felices.

Resumen

Las investigaciones científicas concentran sus esfuerzos en la creación de nuevas fuentes de energía de bajas o nulas emisiones contaminantes. Muchas de estas investigaciones involucran la creación de celdas de combustible que son eficientes, seguras y prometedores recursos, que permiten la generación de energía a partir de fuentes menos contaminantes. Para la producción de celdas de combustible económicamente rentables se hace necesaria la producción de membranas de intercambio protónico (PEM) que presenten altas eficiencias y bajos costos de producción. Esto es posible mediante la optimización de las membranas ya existentes y creándolas a partir de materiales económicos y comercialmente disponibles en el mercado. La sulfonación de varios materiales poliméricos, es una modificación química que dota al polímero de grupos polares, los cuales participan en el intercambio iónico requerido en dichas membranas.

La sulfonación de hules de poli(estireno-butadieno-estireno) para su posible aplicación en PEM´s fue llevada a cabo en este trabajo. Se utilizaron hules de diferentes arquitecturas y pesos moleculares con el objetivo de valorar la influencia que ejercen estos en el grado de funcionalización con grupos sulfónicos obtenido. Adicionalmente, se emplearon dos rutas de sulfonación y se logró identificar con cual de estas se lleva a cabo la reacción de manera más eficiente.

Los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones llevadas a cabo, permitieron identificar al Calprene 411 de estructura radial, como el material más adecuado para llevar a cabo las funcionalizaciones ya que presentó altos grados de sulfonación (DS), además de que el material que se obtuvo no presenta entrecruzamiento lo que facilita su procesamiento y ayuda a conservar las propiedades elastoméricas del hule.

Además se demostró como se había propuesto que la sulfonación también puede ser llevada a cabo en los polímeros de arquitectura lineal y que estos requieren de tiempos de reacción

menor con respecto a aquellos que poseen estructuras más complejas pero también son más vulnerables a la desulfonación y los DS fueron menores que los obtenidos para los SBS radiales.

Si bien numerosos trabajos han sido reportados donde se lleva a cabo la sulfonación de materiales poliméricos o copolímeros de bloque, pocos trabajos llevan a cabo la reacción sin entrecruzamiento o hidrogenación previa a la sulfonación, lo que reduce en gran medida las propiedades del material resultante. En este trabajo se trató de evitar en la medida que fue posible las reacciones de reticulación incrementando de manera simultánea los grados de funcionalización con respecto a los obtenidos en la literatura.

CAPITULO 1

1.1 Introducción

La sulfonación está definida como una reacción de sustitución usada para agregar grupos SO_3H a una molécula de compuestos orgánicos, vía enlace químico a carbono o menos frecuentemente a un átomo de nitrógeno de los compuestos orgánicos. Los compuestos como ácido sulfúrico (H_2SO_4) ó trióxido de azufre (SO_3) y sus complejos como acetil o alquil sulfatos y ácido clorosulfónico ($HClSO_3$) son los comúnmente usados como agentes sulfonante. [1]

La sulfonación de compuestos orgánicos es de gran interés industrial. En especial, los ácidos sulfónicos aromáticos son utilizados ampliamente como surfactantes en jabones, recubrimientos, adhesivos etc., así mismo; son intermediarios en la síntesis de colorantes y fármacos [2]. Las resinas poliméricas sulfonadas se han utilizado desde hace décadas como intercambiadores de iones en sistemas de tratamientos de aguas, o bien como catalizadores ácidos para múltiples reacciones. [3-5]

Actualmente, las tecnologías de frontera que involucran polímeros conductores como OLEDS, baterías de ion lítio, etc., hacen uso de polímeros sulfonados para dopar polianilinas y politiofenos. Algunos trabajos, emplean mezclas de elastómeros con polímeros conductores dopados con ácidos alquilbencensulfónicos para obtener materiales con aplicaciones en sensores mecánicos, biosensores, escudos electromagnéticos y disipadores de electricidad estática [6-9].

La construcción de celdas de combustible presenta algunas limitantes para que su uso se pueda extender a artículos de uso cotidiano como celulares, computadoras portátiles etc. Una de esas limitantes es el uso de polímeros fluorados como membranas de intercambio

de protones, tanto por su alto precio como por limitantes en sus temperaturas de operación. Algunas resinas aromáticas sulfonadas se han probado con resultados alentadores como materiales para la fabricación de membranas de intercambio de protones [10-15].

En el presente trabajo se estudió la injerción de grupos sulfónicos en bloques de poliestireno (PSt) de cuatro diferentes copolímeros en bloque de poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) SBS con diferentes arquitecturas (*lineales y radiales*) y pesos moleculares mediante dos diferente métodos: el primero propuesto por Idibie [12], el cual se fundamenta en emplear ácido clorosulfónico ($ClSO_3H$) como agente sulfonante. El segundo método utiliza la metodología reportada por Gregory [16], el cual utiliza acetil sulfato ($C_2H_4O_5S$), para llevar a cabo la reacción de sulfonación, solo que en este trabajo, el agente sulfonante es preparado mediante un proceso *ex-situ* a la reacción y utilizando temperaturas variadas entre 10-80°C. Así, el presente trabajo de Maestría se fundamenta en estudiar el efecto de la arquitectura y peso molecular del copolímero en la reacción de sulfonación.

1.2 Justificación

En la actualidad es de nuestro conocimiento que los sistemas naturales como el mar, tierra, atmósfera, la vida de las plantas, entre otras, están siendo seriamente afectados por el excesivo consumo de combustibles fósiles para su uso como fuente de energía en industrias y automóviles. Adicionalmente a los problemas a la salud y ambientales que esto ocasiona, el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles nos obliga a pensar en fuentes alternas de energía que deberán ser más eficientes que las convencionales y con mínimas o no emisiones contaminantes.

Las celdas de combustible son eficientes, seguras y prometedores recursos, que permiten la generación de energía a partir de fuentes menos contaminantes y que no requieran el uso de combustibles fósiles.

Los polímeros sulfonados están siendo utilizados para la fabricación de membranas de intercambio protónico, el componente más importante dentro de una celda de combustible, ya que funciona como electrolito dentro del sistema permitiendo el movimiento de las

cargas, así como también funciona como medio de separación entre el ánodo y el cátodo que conforman la celda. En teoría todos los polímeros pueden ser sulfonados, sin embargo, en la práctica se sulfonan solo aquellos con buena resistencia tanto física como química. Polímeros como el poli (tetrafluoroetileno sulfonado) (Nafion), presenta excelentes propiedades de capacidad de intercambio iónico, estabilidad química y mecánica. Sin embargo, presenta algunas desventajas como son, su alto costo de producción, la pérdida de sus propiedades a altas temperaturas (> 80 °C), el monopolio de la síntesis de membranas de pocas naciones y compañías, y la falta de material disponible comercialmente. Actualmente, las investigaciones científicas están enfocadas en el desarrollo de membranas elaborada a partir de la modificación de polímeros localmente disponibles, por lo que sigue siendo tema de interés actual, la sulfonación óptima de los polímeros comerciales.

1.3 Hipótesis

La eficiencia de la reacción de sulfonación así como el nivel de sulfonación están en función de la arquitectura (lineal o radial) así como el peso molecular de los diferentes copolímeros en bloque de tipo SBS. Por otra parte, también se postula que empleando la metodología de sulfonación *ex situ* y llevando a cabo la preparación del agente sulfonante a bajas temperaturas se obtengan materiales con altos niveles de sulfonación

1.4 Objetivo General

Sulfonar copolímeros de SBS de diferentes estructuras y pesos moleculares, para poder conocer la influencia que tienen estos en el grado de sulfonación. Así como también llevar a cabo cinéticas de sulfonación para evaluar el avance de la reacción en cada caso en particular y así conocer la ruta más eficiente para lograr la sulfonación del copolímero SBS.

1.5 Objetivos Particulares

1.- Obtener copolímeros en bloque lineales y radiales del tipo SBS sulfonado, evitando el entrecruzamiento químico de sus cadenas para evitar perder las propiedades elastoméricas.

2.- Entender la relación que existe entre la estructura del polímero y su peso molecular en el grado de sulfonación.

3.- Estudiar el efecto de la adición del agente sulfonante preparado en un proceso *ex-situ* a la reacción de sulfonación utilizando bajas temperaturas.

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.

2.1 Copolímeros de bloque

Un copolímero de bloque es un polímero formado por al menos dos especies monoméricas acomodadas en secuencias o bloques de un mismo monómero. Los bloques están enlazados covalentemente entre ellos.

Bloque A Bloque B

Figura 2.1 Representación esquemática de un copolímero de bloque.

La figura 2.1 representa la estructura general de un copolímero de bloque. A y B representan bloques de diferentes tipos de monómero. Los copolímeros de bloque son clasificados basados en el número de bloques que ellos contienen y como se encuentran arreglados. Por ejemplo: un copolímero con dos bloques es llamado dibloque; aquellos con tres bloques son llamados copolímero tribloque, etc. La clasificación por el tipo de arreglo incluye a los copolímeros lineales, arreglos de tipo estrella, en el cual se encuentran múltiples ramificaciones, entre otros [17].

2.1.2 Copolímeros en bloque de poli (estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS)

El SBS típicamente es un copolímero de bloque lineal o radial. Su cadena principal está constituida por tres segmentos. El primero es una corta cadena de poliestireno (dependiendo de la composición), el del medio es una cadena de polibutadieno, y el último es otro pequeño bloque de poliestireno (Figura 2.2).

El origen de estos materiales surgió del intento de mejorar las propiedades del poliestireno (PS), el carácter frágil de este material dio lugar a formulaciones donde se introducen otros materiales que ayuden a mejorar su resistencia al impacto y por lo tanto la disminución de la fragilidad antes mencionada. Se comprobó que la mezcla física de polímeros de estireno y cauchos no daba muy buenos resultados, por lo que se procedió a la modificación química a través de la copolimerización con monómeros de estireno y cauchos sintéticos, en este caso butadieno.

Dependiendo del procedimiento de polimerización el orden de los monómeros en la cadena polimérica será diferente, pudiéndose obtener disposiciones al azar, alternadas o de bloques [62-64]. Los copolímeros en bloque se obtienen cuando la polimerización se lleva a cabo en solución y suelen presentar una estructura llamada telequelico, en la cual el bloque de polibutadieno se encuentra en el centro en cada uno de los extremos se une un bloque de poliestireno, es por esto que a estos polímeros se les llama SBS aunque también pueden presentar estructura dibloque (SB). Así pues, este copolímero combina algunas de las propiedades mecánicas del poliestireno y el polibutadieno de manera simultánea como lo son la dureza del homopolímero poliestireno y elasticidad del polibutadieno [18].

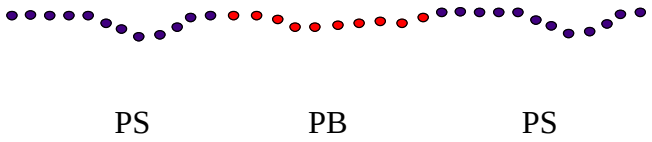

Figura 2.2 Representación de un SBS de estructura lineal.

El SBS es también conocido como elastómero termoplástico. Existe una diferencia importante entre los materiales termoplásticos y los termoestables, de acuerdo a su comportamiento frente a la temperatura. La diferencia principal entre los elastómeros termoestables y los elastómeros termoplásticos es el grado de entrecruzamiento en sus estructuras. En el caso de los termoplásticos el entrecruzamiento de sus cadenas es prácticamente nulo, mientras que en los termoestables (o también conocidos como termofijos) lo hay en diferentes grados, haciendo que los primeros sean relativamente más fáciles de procesar. Mientras que en los elastómeros termoestables el enlazamiento entre sus cadenas no permitirá que sean reblandecidos al ser sometidos a una fuente de calor, por lo cual se degradarán antes de conseguir hacerlos fluir.

Dicho comportamiento frente a la temperatura, se debe a que el entrecruzamiento en polímeros termoestables está formado por enlaces covalentes creados durante el proceso de vulcanización. Sin embargo, el entrecruzamiento en elastómeros termoplásticos si lo existe, se forman a partir de dipolos débiles o de enlaces por puente de hidrógeno y ocurre solamente en una de las fases del material [19].

El SBS debido a la incompatibilidad entre los bloques que lo conforman (poliestireno y polibutadieno) adquiere un empaquetamiento de los bloques de estireno dentro de la matriz de polibutadieno. Estos empaquetamientos actúan como puntos de entrecruzamiento físico e impiden que las cadenas fluyan y permiten la recuperación de la forma una vez cesa el esfuerzo al que sea sometido.

Según varía la proporción de los distintos bloques en el copolímero también se modifica la morfología del SBS, desde una dispersión de esferas de PS en una matriz de PB cuando el porcentaje del primero es bajo, hasta la situación inversa, cuando el porcentaje de PS es mayoritario, pasando por diferentes morfologías laminares o de cilindros, [60,61].

El SBS conjunta propiedades individuales de los bloques que lo conforman de (polibutadieno y poliestireno) de manera simultánea, las cuales se describen con más detalle a continuación.

2.2 Propiedades del copolímero SBS

El SBS es considerado un copolímero de bloque termoplástico de dos fases con dominios de poliestireno dispersos en una matriz de polibutadieno.

El SBS conjunta propiedades de ambos polímeros individuales, por ejemplo: la adición del polibutadieno hace que el poliestireno pase de ser un material frágil y quebradizo a otro dúctil y resistente.

El polibutadieno se disuelve en estireno y se añade a los reactores de polimerización, produciéndose la vulcanización del caucho debido al aumento de temperatura al que se somete al poliestireno para extraer el estireno no reaccionado. Al final se obtiene un producto compuesto de dos fases: una matriz continúa de poliestireno y numerosas oclusiones de polibutadieno dispersas en ella. La forma, estructura y tamaño de las oclusiones determinan en gran parte las propiedades mecánicas del poliestireno y a su vez dependen en parte de las propiedades del polibutadieno, en particular de su viscosidad y de su proporción de isómeros cis, trans y vinilo [24-26].

Las propiedades de cada uno de los bloques de manera individual, se describen a continuación:

2.2.1 Propiedades del polibutadieno

Tanto en la polimerización 1-2 como en la 1-4 de monómero de butadieno, al final queda en la molécula de polibutadieno un doble enlace, que constituye un sitio activo, disponible para reaccionar. Estos dobles enlaces son la mayor particularidad del polibutadieno y constituyen la clave para obtener sus propiedades elásticas.

Los dobles enlaces tienen una fuerte tendencia a reaccionar entre sí o con sustancias añadidas expresamente para ello, formando puentes entre las moléculas. Al sufrir un esfuerzo, el material sigue deformándose pero los puentes hacen que, al cesar el esfuerzo, recupere su forma inicial. Son, por tanto, los puentes entre dobles enlaces, los que le

confieren la propiedad de resilencia (recuperar la forma después de ser sometidos a un esfuerzo elástico) [20].

Para aplicaciones específicas el polibutadieno es ligeramente vulcanizado, es decir, se generan enlaces químicos entre las dobles ligaduras existentes para otorgar propiedades elásticas. Si el grado de vulcanización es excesivo el PB se volverá rígido y quebradizo [21].

El polibutadieno, así como todos los polímeros tiene mayor resistencia mecánica cuanto mayor es su peso molecular promedio. Consecuentemente, su viscosidad también aumenta, lo cual dificulta su uso en un proceso. También es importante la distribución de pesos moleculares o mejor conocida como polidispersidad (PD). Una distribución ancha facilita el procesado pero una distribución estrecha puede aportar ciertas propiedades en aplicaciones específicas [22].

2.2.2 Propiedades del poliestireno

Las propiedades del poliestireno varían ampliamente dependiendo del porcentaje de cristalización y de su peso molecular. Cuanto menor es el peso molecular, mayor es la fluidez y consecuentemente la facilidad de uso del material, pero menor es su resistencia mecánica.

Las macromoléculas de poliestireno formadas en los procesos industriales actuales son muy variables. Los poliestirenos también pueden ser producidos con ramificaciones y estos presentan ventajas en las propiedades frente a sus equivalentes lineales [23].

Las principales ventajas del poliestireno son su facilidad de procesamiento y su costo relativamente bajo. Sus principales desventajas son su baja resistencia a la alta temperatura (se deforma a menos de 100 °C, excepto en el caso del poliestireno sindiotáctico) y su resistencia mecánica modesta. Estas ventajas y desventajas determinan las aplicaciones de los distintos tipos de poliestireno.

2.3 Estructuras de los polímeros

Los copolímeros de bloque pueden ser clasificados dependiendo de su estructura, como polímeros lineales, ramificados y reticulados o entrecruzados.

2.3.1 Estructura lineal

Se dice que son lineales aquellos polímeros, en los cuales las moléculas de monómero han sido enlazadas a lo largo de una longitud continua. Los polímeros radiales o ramificados, son aquellos que contienen dos o más cadenas terminales por molécula.

2.3.2 Estructura ramificada

Los polímeros ramificados tienen ramas de moléculas de monómero salientes de diferentes puntos de una cadena principal. Cuando hay una gran cantidad de ramas, se pueden formar otros diferentes tipos de estructuras, como lo son las dendríticas, en donde hay ramificaciones salientes de otras ramas. Dependiendo de las condiciones de reacción, del tipo de monómero, de los iniciadores, etc., será el tipo de estructura obtenida. El polímero resultante adoptará diferentes conformaciones. La mayoría de las propiedades cambian significativamente si existen variaciones en la estructura. La propiedad que más cambia en los polímeros ramificados es la cristalinidad, ningún polímero ramificado puede cristalizar más de lo que lo hacen los polímeros lineales [17].

2.3.2 Polímeros reticulados o entrecruzados

Cuando las cadenas de polímeros están enlazadas entre ellas, a varios puntos, otros diferentes a sus extremos, se dice que el polímero está reticulado o entrecruzado.

El entrecruzamiento puede ocurrir durante el proceso de polimerización, con el uso de los monómeros apropiados o también después de la polimerización por diferentes reacciones químicas. El grado de entrecruzamiento puede ser diferente, dependiendo del método de

entrecruzamiento y de las condiciones específicas empleadas. Cuando éste grado es suficientemente alto, se forma una red espacial o tridimensional en el cual todas las cadenas de polímero están unidas en una sola molécula gigante. Un ligero entrecruzamiento es usado para impartir propiedades de recuperación (elasticidad) para ser usadas como elastómeros. Altos grados de entrecruzamiento son usados para impartir alta rigidez y estabilidad dimensional (bajo condiciones de calentamiento) a polímeros, este entrecruzamiento genera una formación masiva de puentes entre moléculas, y hace que la elasticidad desaparezca porque las moléculas quedan rígidamente unidas entre sí.

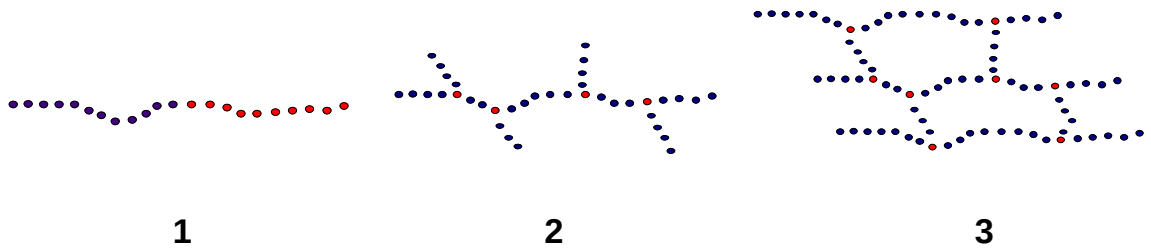

Figura 2.3 Representación esquemática de un 1) polímero lineal, 2) polímero ramificado (en rojo puntos salientes de ramas), 3) Polímero reticulado.

La presencia de dobles enlaces en las moléculas de polibutadieno hace que, durante la polimerización, una cadena pueda nacer a partir de otra o dos cadenas combinarse entre sí, dando como resultado una estructura ramificada.

La ramificación reduce la viscosidad del polímero respecto a otro de mismo peso molecular pero lineal, según Meissner [27]. En el caso del polibutadieno ramificado la viscosidad es menor que la del lineal sólo cuando el peso molecular es bajo, no es así en el caso de polímeros con pesos moleculares mayores a 60.000 o 100.000 g/mol, en estos casos la viscosidad de los de estructuras radiales es mayor.

2.4 Arquitectura molecular del SBS

Además de las estructuras lineales y ramificadas que ya se conocen para los diferentes polímeros, los copolímeros de bloque SBS pueden adoptar también diferentes morfologías, manteniendo siempre la estructura de un bloque de poliestireno, más uno de polibutadieno y otro más de poliestireno. Debido a la incompatibilidad del estireno y el butadieno, estos tienden a presentar un carácter inmiscible lo que produce sistemas difásicos cuya morfología está determinada, entre otros factores, por el contenido de cada monómero. En el caso de contenidos de poliestireno bajos (menor 30%), los bloques de polibutadieno forman una fase continua elastomérica, mientras que los bloques de poliestireno se asocian en dominios, formando la fase discreta en forma de esferulitas. Un incremento en el contenido de estireno, conduce a la formación de cilindros y si este aumenta aún más la estructura presente serán lamelas alternadas de poliestireno y polibutadieno.

Los copolímeros de bloque más utilizados, son aquellos que presentan una matriz continua de polibutadieno, el efecto de estos sistemas es que como ya se mencionó anteriormente presentan una estructura de caucho vulcanizado, a pesar de no estarlo, pues las asociaciones de los bloques de poliestireno actúan como puntos de reticulación. Pero al mismo tiempo mantienen su comportamiento de elastómeros termoplásticos ya que al calentarlos por encima de su Tg (temperatura a la cual las cadenas poliméricas adquieren movilidad, conocida como Temperatura de transición vítrea), los bloques de poliestireno dejan de permanecer asociados de manera que el material puede fluir por efecto del calentamiento

En este trabajo se utilizarán elastómeros SBS de estructuras lineales y radiales, dichas estructuras se representan a continuación:

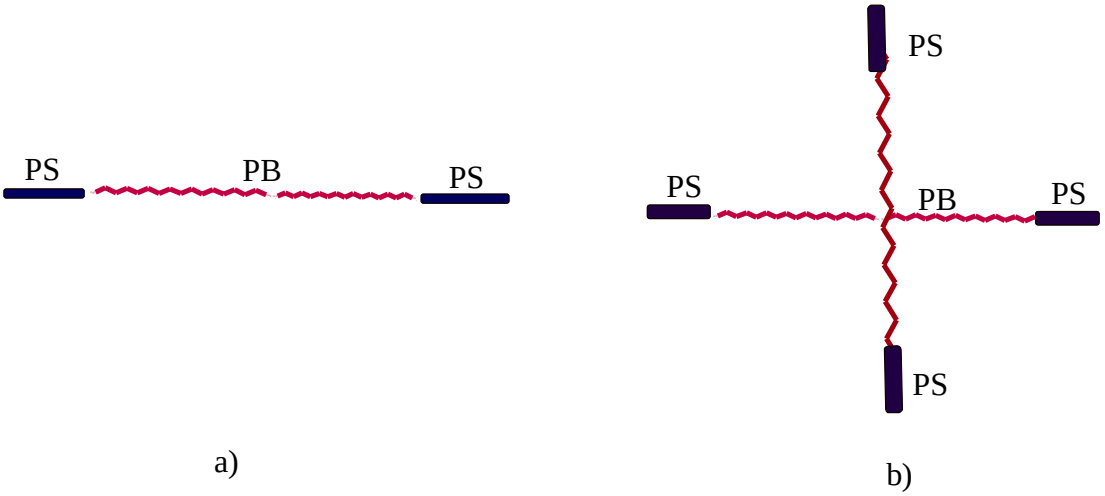

Figura 2.4 Representación esquemática de copolímero de bloque SBS. a) SBS lineal: Un bloque de poli butadieno y a los extremos dos más de poliestireno. b) SBS radial: El bloque de polibutadieno se encuentra en el centro, y a sus alrededores se hacen crecer los bloques de poliestireno, formando una estructura conocida como tipo estrella.

En la Figura 2.5 se muestra la estructura química del SBS y aparecen enumerados aquellos carbonos aptos de ser sulfonados. La sulfonación es el método más común para dotar a estos copolímeros de la capacidad para transportar protones a través de su estructura. Sin embargo no es la única vía, ya que se pueden introducir cargas en la estructura de los polímeros que pueden conferir conductividad protónica al material compuesto.

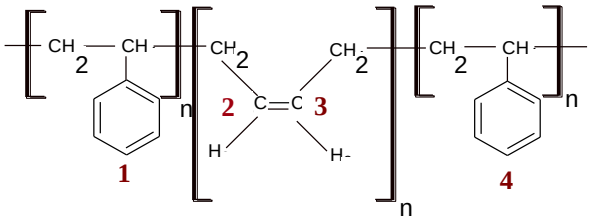

Figura 2.5 Estructura química del SBS

2.5 Sulfonación de materiales poliméricos

El término sulfonación implica la funcionalización o la injerción química del grupo sulfónico ($-SO_3H$) a un átomo de carbono de una molécula orgánica mediante enlaces covalentes. El uso de compuestos orgánicos sulfonados está ligado a la presencia del grupo $-SO_3H$, por su carácter hidrófilo muy polar [28]. Sus aplicaciones principales incluyen a los surfactantes, detergentes, emulsificantes, agentes dispersantes, si se combina con una cadena tipo polisacárido le confiere propiedades anticoagulantes importantes dentro del campo de los biomateriales [29]. La presencia del grupo sulfónico en tintes, compuestos antiparásitos y agentes curtidores sintéticos los hace solubles en agua y los fija después a la fibra o a la piel que se quiera tratar, es decir funciona como agente de unión firme de la molécula orgánica a la fibra o al cuero.

Los grupos sulfónicos están presentes también en algunas resinas intercambiadoras de iones en las que funcionan como atrapadoras de metales disueltos en agua u otros efluentes acuosos, Además los polímeros sulfonados solubles en agua son utilizados como gomas sintéticas y agentes de relleno [30].

La sulfonación es un método viable para la preparación de membranas de intercambio usadas en dispositivos electroquímicos como los son las celdas de combustible. Así pues, los alquenos reaccionan como especies nucleófilas, siendo los electrones π los más susceptibles a ser extraídos para formar enlaces con otras especies electrofílicas, ya que se encuentran enlazados con menos fuerza al núcleo que los electrones σ y una vez que sean atacados por los electrófilos formarán un carbocatión, el cual será un sitio reactivo, susceptible al ataque por el nucleófilo en la reacción de sustitución [2].

2.6 Sulfonación de polímeros aromáticos

En el caso del PS u otros polímeros que contienen en su estructura anillos aromáticos, la reacción de sulfonación se lleva a cabo mediante una reacción de sustitución aromática electrofílica. El benceno, es una molécula plana que contiene electrones π, tanto arriba como abajo del plano. Aunque estos electrones están más estabilizados por aromaticidad, también podrán ser atacados en presencia de ácidos fuertes. El compuesto electrófilo reacciona con un par de electrones π del sistema aromático, esta etapa es catalizada por un ácido de Lewis. De este ataque se generará un carbocatión que es inestable por la presencia de la carga sobre el anillo y por la pérdida de aromaticidad, pero esta desestabilización se compensará por deslocalización de la carga positiva por resonancia, este carbocatión es conocido como "complejo sigma". Esto comprende la primera etapa de la sustitución. En la segunda etapa la presencia de una base conjugada en el sistema de reacción, abstrae el protón de hidrógeno (H^+) del átomo de carbono que había sido atacado por el nucleófilo y los electrones que compartía el átomo de hidrogeno regresan al anillo donde se recupera la aromaticidad y con esto la estabilidad del anillo. A continuación el siguiente esquema presenta las etapas antes mencionadas:

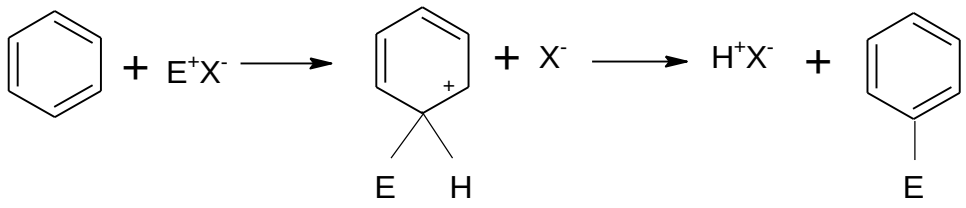

Figura 2.6 Esquema de reacción de sustitución aromática electrofílica

La primera etapa del proceso determina la velocidad de reacción, la segunda etapa donde se lleva a cabo la desprotonación, es mucho más rápida ya que conduce al producto en una reacción exotérmica, lo que favorece a la rápida formación del compuesto final (más estable que los reactivos a partir de los cuales se genera).

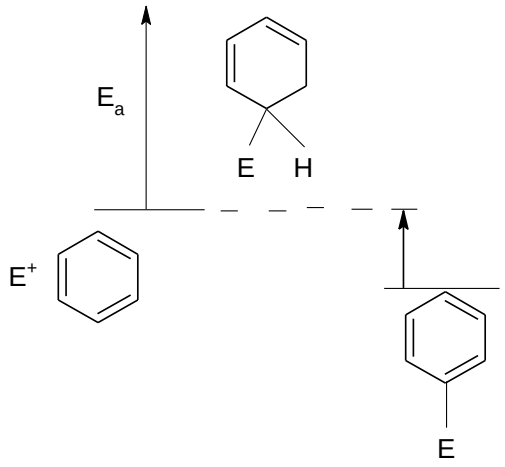

Figura 2.7 Esquema de energías de la reacción de sustitución arómatica electrofílica. La reacción global es la sustitución de un protón (H^+), en el anillo aromático, por un electrófilo (E^+), llamada sustitución aromática electrofílica S_E A_r. [31].

La reacción de sulfonación del PS y algunos otros polímeros que contienen en su estructura anillos bencénicos se lleva a cabo mediante una sustitución aromática electrofílica.

2.7 Agentes sulfonantes

Los agentes de sulfonación, más enérgicos son el trióxido de azufre (SO_3), el Ácido

Sulfúrico (H_2SO_4) y el óleum (SO_3 en H_2SO_4). Todos ellos se utilizan para la sulfonación de matrices poliméricas. Para sulfonaciones realizadas en condiciones suaves se han utilizado complejos de los agentes mencionados como H_2SO_4-anhídrido acético.

2.8 Capacidad de intercambio iónico (IEC) y Grado de sulfonación (DS).

Algunos parámetros importantes medidos en las reacciones de sulfonación son, la capacidad de intercambio iónico (IEC) y el grado de sulfonación (DS), las definiciones se escriben a continuación:

2.8.1 Capacidad de intercambio iónico (IEC)

La capacidad de intercambio iónico (IEC), corresponde a la relación entre el número (en mmol) de H^+ en el peso de la muestra seca. Las especies protónicas son asociadas a los grupos sulfónicos, por lo tanto el número de H^+, es igual al número de grupos sulfónicos. El IEC, puede ser calculado a partir del contenido de azúfre, obtenido por análisis elemental, el resultado es usado para determinar el grado de sulfonación teórico,suponiendo que el 100% de los grupos $–SO_3H$ de la muestra toman parte en la capacidad de intercambio iónico [32].

El IEC es calculado del porcentaje de azúfre utilizando la siguiente ecuación:

$$IEC = \frac{1000Sc}{MWs}$$ **Ecuación 2.1**

Dónde:

Sc corresponde a el contenido de azúfre (% en peso), MWs correpsonde al peso molecular del azúfre (32.066 g/mol), y 1000 es un factor de conversión para obtener el IEC en

$mmolg^{-1}$ ó meq H^+g^{-1}.

2.8.2 Grado de sulfonación (DS)

El Grado de sulfonación designado como DS por sus siglas en inglés, es definido como el porcentaje de unidades repetitivas que han sido sulfonadas y puede ser determinado por cualquiera de las siguientes ecuaciones:

$$DS = \frac{nSO_3H}{nSBS}$$ **Ecuación 2.2**

$$DS = \frac{IEC * M_w\, SBS}{1 - (IEC * MWSO_3H)}$$ **Ecuación 2.3**

$$DS = \frac{(eq\ H^+ * M_w SBS)}{mpolímero\ sulfonado - (eq\ H^+ * MWSO_3H)}$$ **Ecuación 2.4**

Dónde:

$M_w SBS$ es el peso molecular de la unidad monomérica del SBS, para hacer estos cálculos, debe tomarse en cuenta que el SBS por ser un copolímero de bloque la unidad monomérica es diferente dependiendo del bloque que se tome en cuenta, *n* es el número de moles y M_w el peso molecular de la unidad monomérica repetida [10].

Una ecuación similar fue desarrollada por Blanco et al. [33], para el cálculo del DS a partir del valor de IEC obtenido en un polieter cetona (*PEEK*) sulfonado.

2.9 Entrecruzamiento en las reacciones de sulfonación

En el curso de la reacción de sulfonación pueden tener lugar reacciones de reticulación. Una estructura reticular se dice que es aquella en que las cadenas presentes en el polímero están unidas entre sí, aquellos polímeros reticulados pasan a un estado insoluble y además no podrán ser reblandecidos por efecto del calor, este cambio en sus propiedades físicas se le atribuyen a la formación de una red térmicamente estable, creada a partir de enlaces covalentes entre cadenas [13]. En contraste, la mayoría de los polímeros no reticulados pueden ablandarse y hacer que tomen nuevas formas por la aplicación de calor y presión. Se dicen que son termoplásticos.

En las reacciones de sulfonación el entrecruzamiento puede ser de dos tipos, entrecruzamiento químico y entrecruzamiento físico, a continuación se describen ambas:

2.9.1 Entrecruzamiento químico

El entrecruzamiento químico involucra la formación de enlaces covalentes. Debido a la alta reactividad del doble enlace presente en los bloques de polibutadieno, son capaces de ser entrecruzados por átomos de azufre enlazando químicamente sus cadenas en un proceso conocido como vulcanización. Dicha reacción se representa a continuación de la siguiente manera:

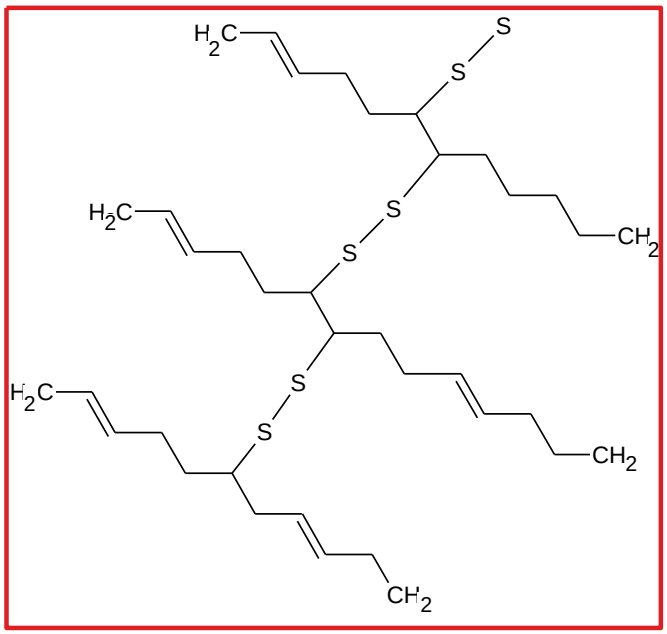

Figura 2.8 Representación esquemática de dos cadenas entrecruzadas por átomos de azufre.

En la Figura 2.8 se observa como los átomos de azufre son los responsables del enlazamiento entre cadenas manteniéndolas unidas formando una sola red [57].

Se especula que este tipo de reacciones de entrecruzamiento podrían tener lugar durante el transcurso de la reacción de sulfonación, lo cual no es muy deseado ya que se verían afectadas algunas de las propiedades del elastómero además de que el proceso de transformación de estos polímeros entrecruzados se vuelve más complicado.

2.9.2 Entrecruzamiento físico

Por otro lado el entrecruzamiento físico se debe a interacciones secundarias no covalentes como puentes de hidrógeno, interacciones electrostáticas, fuerzas hidrófobas o interacciones dipolo-dipolo.

La estructura química de un SBS sulfonado consiste en una cadena polimérica de poliestireno y polibutadieno de naturaleza hidrofóbica, y grupos sulfónicos que poseen hidrofilicidad y que son los responsables del transporte iónico. La incorporación de los grupos sulfónicos dentro de las cadenas genera interacciones de tipo puentes de hidrógeno, y como resultado de estas interacciones aparece la formación de agregados iónicos, también llamados clusters o dominios iónicos. En diferentes estudios se pone en evidencia la formación de estructuras complejas debidas a la coexistencia de especies hidrofílicas (grupos sulfónicos), con matrices hidrofóbicas [58].

La manera en la que coexisten los clusters con el esqueleto hidrofóbico no está hoy en día totalmente entendida, sin embargo, se han propuesto diversos modelos que tratan de esquematizarla. En estudios científicos realizados por Gierke *et al*. [59] proponen un modelo (The Gierke Cluster Network Model), donde explican que los dominios que los agregados iónicos forman son dominios esféricos separados de la matriz hdirofóbica. Además, existen canales que conectan dominios que favorecen el intercambio protónico.

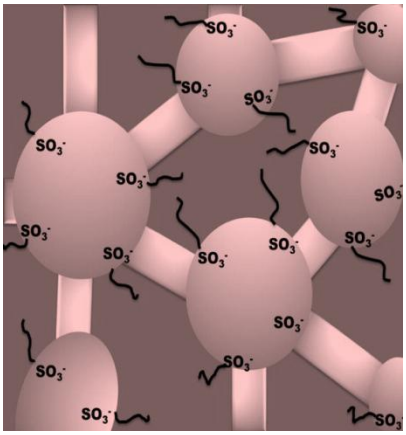

Figura 2.9 Representación esquemática de cadenas poliméricas con formación de clusters o dominios iónicos.

2.10 Métodos de Sulfonación

Makowski *et al* [34], patentaron en 1975 la sulfonación de isopreno-*co*-*t*-butil-estireno utilizando un sistema de reacción en el cual el cloruro de metileno fue el disolvente y el agente sulfonante fue un compuesto preparado a partir de SO_3 y fosfato de trietilo. Ellos reportaron la presencia de 4.5 unidades monoméricas sulfonadas por cada 100 unidades monoméricas totales, aunque no aclaran si se refieren únicamente a las unidades monoméricas del estireno.

Por su parte Kitano *et al* [35] describieron en una patente en 1987 un método para la sulfonación de poliestireno en 1,2-dicloroetano, utilizando SO_3 como agente sulfonante y ácido alquilbencensulfónico como aditivo. Las reacciones fueron llevadas a cabo a 30 °C bajo presión atmosférica. Los autores reportaron rendimientos del 92 % de sulfonación en donde se estudiaron algunas condiciones de agitación óptimas para llevar a cabo la reacción.

Kahraman *et al* [36], sulfonaron poliestireno en 1,2 dicloroetano utilizando como agente sulfonante sulfato de acetilo. Sus temperaturas de reacción fueron de 50 °C y obtuvo 11 % de grado de sulfonación después de una hora de reacción. Barra *et al* [6] por su parte, utilizaron el mismo método, pero para sulfonar anillos bencénicos en copolímeros de estireno con butileno y etileno (SEBS).

En 2009, Sułkowski *et al* [37] publicaron un método para la sulfonación de poliestireno virgen y de espuma de poliestireno reciclada. Su método implica la preparación de ácido silicasulfónico a partir de ácido clorosulfónico y sílica gel.

Kiucera *et al* [38] sulfonaron poliestireno utilizando trióxido de azufre en una reacción heterogénea, utilizando pellets de poliestireno sólido y SO_3 gas. Estos autores estudiaron el papel que tiene la difusión del agente sulfonante al interior del poliestireno correlacionando el grado de sulfonación y la difusión del agente sulfonante en fase gas.

Idibie *et al* [12-15], publicaron una serie de trabajos entre 2009 y 2010 donde reportaron la sulfonación de copolímeros de estireno y butadieno con grados variables de sulfonación que van desde 4 hasta 35 %. Mediante un método simple con ácido clorosulfónico y dicloroetano como disolvente.

Dado *et al* [39] presentaron métodos de sulfonación de copolímeros de bloques usando acetil sulfato en presencia de solventes alifáticos no halogenados.

Weiss *et al* [40]. sulfonaron poliestireno con el objetivo de producir ionómeros por neutralización de los grupos ácido. El método de sulfonación es el mismo que el que utiliza Makowski [34], solo que el agente sulfonante fue preparado a 0°C. En este trabajo no fueron reportados los grados de sulfonación obtenidos pero debido a que la unidad monomérica es únicamente estireno, generalmente los valores obtenidos son altos.

Francesco *et al* [41] estudiaron la sulfonación de diferentes polímeros conteniendo grupos sulfónicos, los cuales fueron injertados a los anillos aromáticos de PS y SEBS. Además se preparó una mezcla física de SBS con SPS y SEBS con el objetivo de obtener polímeros sulfonados selectivamente en los bloques aromáticos y hacer una comparación entre sus propiedades mecánicas. El Método de sulfonación fue análoga al trabajo de Weiss *et al* [40]. El grado de sulfonación obtenido varió desde 1 a 20 % mol.

Finalmente, Makowski *et al* [42] sulfonaron EPDM, utilizando dos metodologías de preparación del agente sulfonante (*in-situ y ex-situ*) con el objetivo de estudiar las políticas de adición de agente sulfonante en el curso de la reacción de sulfonación. El DS máximo obtenido por ellos fue de alrededor de 33 meqH^+/100g.

2.11 Métodos de sulfonación de SBS

Jongok *et al* [43] sulfonaron SBS, promoviendo el entrecruzamiento del polímero utilizando fotoiniciadores previamente a la reacción de sulfonación. La reacción se llevó a cabo

siguiendo la estrategia propuesta por Makowski et al [34]. Los autores obtuvieron membranas entrecruzadas de SBS en donde se encontraron valores de DS de hasta 51%.

En el 2004 Quan Xie *et al* [44]. sulfonaron SBS, logrando obtener un polímero sin entrecruzamiento. El grado de sulfonación alcanzado fue de DS= 7.78%.

Recientemente Pruthesh *et al* [65] sintetizaron SBS sulfonado de manera selectiva en los bloques de polibutadieno, utilizando trióxido de azufre-dioxano donde obtuvieron diferentes grados de sulfonación, que van desde 38-81% en los segmentos butadienicos, el esquema de reacción presentado en este trabajo se describe a continuación:

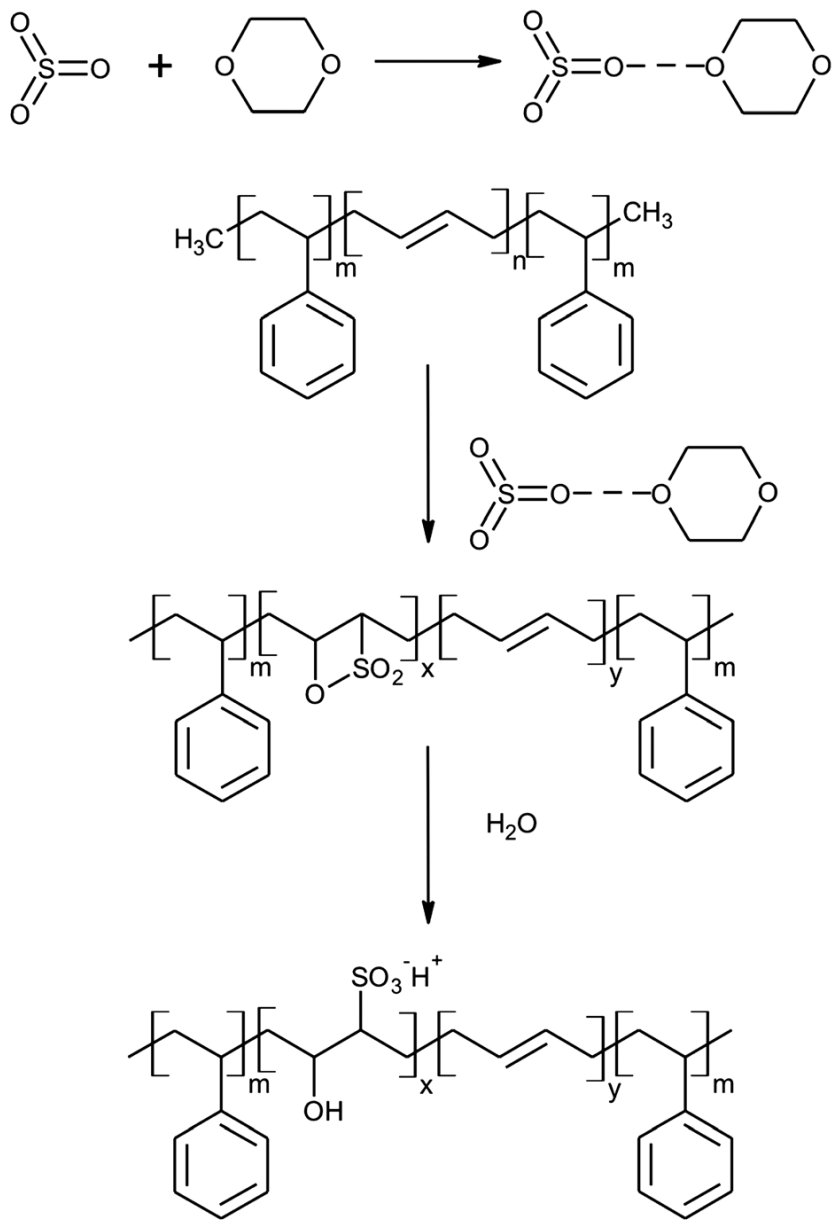

Figura 2.10 Esquema de Reacción de sulfonación selectiva de los bloques intermedios de SBS tomado de [65].

Otro trabajo publicado en 2013 fue desarrollado por Buonerba y colaboradores [66], describen la sulfonación selectiva los bloques de polibutadieno, alcanzando grados de sulfonación de hasta 79% mol usando un procedimiento que involucra varios pasos de reacción, a continuación se presenta el mecanismo propuesto en ese trabajo de investigación:

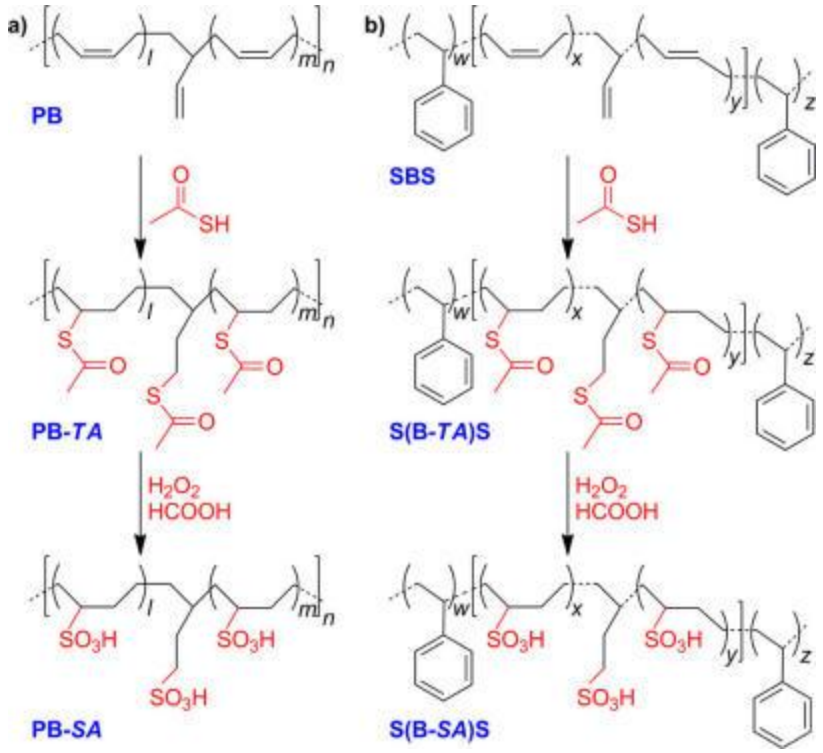

Figura 2.11 Sulfonación selectiva de Polibutadieno. Figura tomada de trabajo reportado por Buonerba *et al* [66].

Finalmente a manera de resumen se presenta la Tabla 2.1 que resume los trabajos más relevantes citados anteriormente, las condiciones de reacción utilizadas y los resultados más importantes alcanzados por los diferentes autores:

Tabla 2.1. Tabla comparativa de las condiciones de sulfonación y sus respectivos grados de sulfonación (DS) en diversos elastómeros..

		Condiciones de reacción			
Referencia	**Polímero**	**T(°C)**	**tiempo(min)**	**atmósfera**	**DS (%)**
Quan Xie *et al* [44]	SBS	25	40	aire	7.78
Idibbie *et al* [14]	SBR	75	1440	inerte	37.23
Idibbie *et al* [15]	SBR	25-75	600	inerte	9.4
Jongok *et al* [43]	SBS entrecruzado	50	240	inerte	51.4
Pichioni *et al* [41]	PS - SEBS	60	120	inerte	18-19
Makowski *et al* [34]	EPDM	25	30	aire	8.96
Patruzzo *et al* [10]	PEEK-WC	80	180	aire	23.32

Existen además numerosas patentes donde llevan a cabo la sulfonación de copolímeros de bloque que no contengan carbonos insaturados como SEBS o copolímeros de SBS hidrogenados, es decir que contengan al menos dos bloques terminales resistentes a la sulfonación y solo uno de los bloques el intermedio sea susceptible a esta [34,71-73].

Como se puede notar pocos trabajos han sido publicados sobre la sulfonación de SBS. El primero realizado por Xie *et al*, [44] lograron obtener bajos niveles de sulfonación (DS=7%) empleando una temperatura de reacción de 25 °C durante 40 min bajo atmósfera de aire. Cabe resaltar que el SBS no se entrecruzó. El segundo trabajo realizado por Jongok *et al* [43] sulfonaron SBS pero primeramente el copolímero fue entrecruzado y posteriormente se sulfonó a 50 ° C durante 240 min bajo gas inerte. En este trabajo se obtuvo 51.4 % de sulfonación. Dos trabajos más de sulfonación de SBS [65,66], que utilizan condiciones de reacción muy controladas y un gran número de pasos para llevar a cabo una reacción selectiva en los dobles enlaces olefínicos presentes en el SBS cuyos esquemas de reacción se mostraron anteriormente (Figura 2.10 y 2.11).

De acuerdo a la literatura revisada, *no existen trabajos sobre la sulfonación de SBS o de copolímeros que todos sus bloques sean susceptibles a la sulfonación en donde se puedan alcanzar altos niveles de este, sin que el polímero sea químicamente entrecruzado. Tampoco existe un estudio sistemático del efecto de la estructura o arquitectura (lineal o radial) o peso molecular del SBS respecto al nivel de sulfonación.* Por lo que la motivación de este trabajo es estudiar y entender las condiciones de reacción que favorezcan altos niveles de sulfonación en función del tipo de arquitectura del SBS, *utilizando procedimientos de reacción que involucren un menor número de pasos*.

CAPITULO 3

Parte Experimental

En este capítulo se describen los materiales y equipo de laboratorio utilizados y se detallan los procedimientos de obtención de agente sulfonante por dos rutas, así como también la metodología para llevar a cabo la reacción de sulfonación de elastómeros de SBS por ambas vías.

3.1 Materiales

Se utilizaron cuatro diferentes tipos SBS copolímeros tribloque amablemente proveídos por Dynasol elastómeros S.A. de C.V., cuyas especificaciones se describen a continuación: SO4301 (SBS Solprene 4301 (copolímero tribloque, estructura lineal contenido de poliestireno 30 % en peso, Mw/Mn=1.3 y Mn=157600 Da)). SO4318 (SBS Solprene 4318 (copolímero tribloque, estructura lineal, contenido de poliestireno 32 % en peso, Mw/Mn= 1.2 y Mn=132000 Da)). (SO416 (SBS Solprene 416 (copolímero tribloque, estructura radial, 30% en peso de estireno Mw/Mn= 1.5 y Mn=187200 Da)). K411 (SBS Calprene 411 (copolímero tribloque, estructura radial, 30% en peso de estireno, grado de acoplamiento 3.9, Mw/Mn=1.7 y Mn=296700 Da)), DCE (1,2-dicloroetano (≥ 98% de pureza)), $HClSO_3$ ácido clorosulfónico (≥ 98% de pureza), Etanol, C_6H_{12} ciclohexano (CHROMASOLV para HPLC ≥ 99.9%), $C_4H_6O_3$ anhídrido acético (≥ 99%), H_2SO_4 ácido sulfúrico (98.3%), C_3H_6O acetona (99.5%), THF tetrahidrofurano (≥ 99%), todos los reactivos con excepción de los elastómeros fueron adquiridos en Sigma Aldrich.

3.2 Instrumentación

Análisis de espectroscopía de infrarrojo se realizaron a cada una de las muestras, para corroborar la existencia de nuevos enlaces presentes correspondientes a los grupos sulfónicos. Para esta caracterización se utilizó el espectrofotómetro Thermo Nicolet 6700 FTIR, utilizando la modalidad de transmitancia, 4000 a 400 cm^{-1}, con resolución de 4 cm^{-1}, empleando 50 barridos. Análisis térmicos fueron realizados en equipo DSC fue realizado en el equipo TA Instruments DSC Q200, empleando charolas de aluminio Tzero, con un flujo de nitrógeno a 100mL/min, utilizando el siguiente tratamiento térmico: a) una rampa de calentamiento de -90 °C hasta 200°C a una velocidad de 10°C/min, b) una isoterma de 1 min, c) una rampa de enfriamiento de 200° a -45°C a una velocidad de 10°C/min, d) una rampa de enfriamiento de 200° a -70°C a una velocidad de 5°C/min, e) una rampa de enfriamiento de 200° a -90°C a una velocidad de 2°C/min, f) una isoterma de 1 min, g) una rampa de calentamiento de -90°C hasta 550°C a una velocidad de 10°C/min. Las rampas d) y e) fueron adicionales dado que el equipo no puede llegar a una velocidad constante de 10°C/min hasta -90°C. El Análisis termogravimétrico se realizó en un TGA modelo Q600 de la marca TA Instruments, con crisoles de alúmina, y un flujo de argón 150 cm^3/min se utilizó además una rampa de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 800°C

Los análisis de cromatografía de premiación en gel para determinar los pesos moleculares y su distribución, fueron llevados a cabo en un cromatógrafo de la marca Agilen Infinity Technologies modelo 1260 con una columna de PL-Gel 5 μm Mixed-D, empleando THF como fase móvil. Análisis elemental de azufre se obtuvo de un equipo Espectrómetro de Emisión por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES), iCAP 6000 Series Marca Thermo.

Se llevó a cabo también análisis de microscopía electrónica de barrido SEM. El equipo utilizado es un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Modelo Nova NanoSEM 200 Marca FEI. El modo de trabajo fue en modo alto vacío, un detector STEM, LensMode =Immersion, un voltaje acelerador de 15.5 KV, spot 4.0, WD 6 y un sistema de Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), Marca Oxford Modelo INCA X-Sight.

3.3 Sulfonación de SBS con ácido clorosulfónico (Ruta 1) y acetil sulfato (Ruta 2)

La primer ruta de sulfonación es análoga a la descrita por Idbie *et al* [12], y el procedimiento estándar es como sigue:

3.4 Ruta 1

3.4.1 Preparación del agente sulfonante (AS)

En un vaso de precipitados se agregaron 10 mL de dicloroetano y fueron enfriados en un baño de agua hasta 10°C, una vez alcanzada la temperatura, se agregaron una cantidad estequiométrica de ácido clorosulfónico, calculada con respecto al contenido de poliestireno presente en el copolímero de bloque en relación molar 1:1 (poliestireno : ácido clorosulfónico. En el caso de Solprene 4301 con un contenido de 30% en peso de poliestireno, se utilizaron .0285 mol de ácido clorosulfónico.

3.4.2 Síntesis de SBS sulfonado Ruta 1

Por separado 2 de g de SBS fueron disueltos en 50 mL de DCE en un reactor de 3 bocas, equipado con una chaqueta de calentamiento, condensador, atmósfera inerte y agitación mecánica de 1500 rpm. El sistema fue purgado durante 15 min. Una vez transcurrido ese tiempo, se inició el calentamiento. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó 50 ° C, se inició la reacción con la adición 1 por goteo del agente sulfonante preparado previamente.

La reacción de sulfonación se llevó a cabo durante 6 h y algunas alícuotas se tomaron durante el transcurso. En cada una de las muestras tomadas, se detuvo la reacción con la adición de 10 mL de etanol. El polímero sulfonado fue recuperado precipitándolo en metanol. Esa misma muestra recuperada se redisolvió en THF y se reprecipitó en metanol para purificarla y eliminar cualquier cantidad de ácido sin reaccionar. El producto fue secado en estufa de vacío a 80°c por 2-3 hrs.

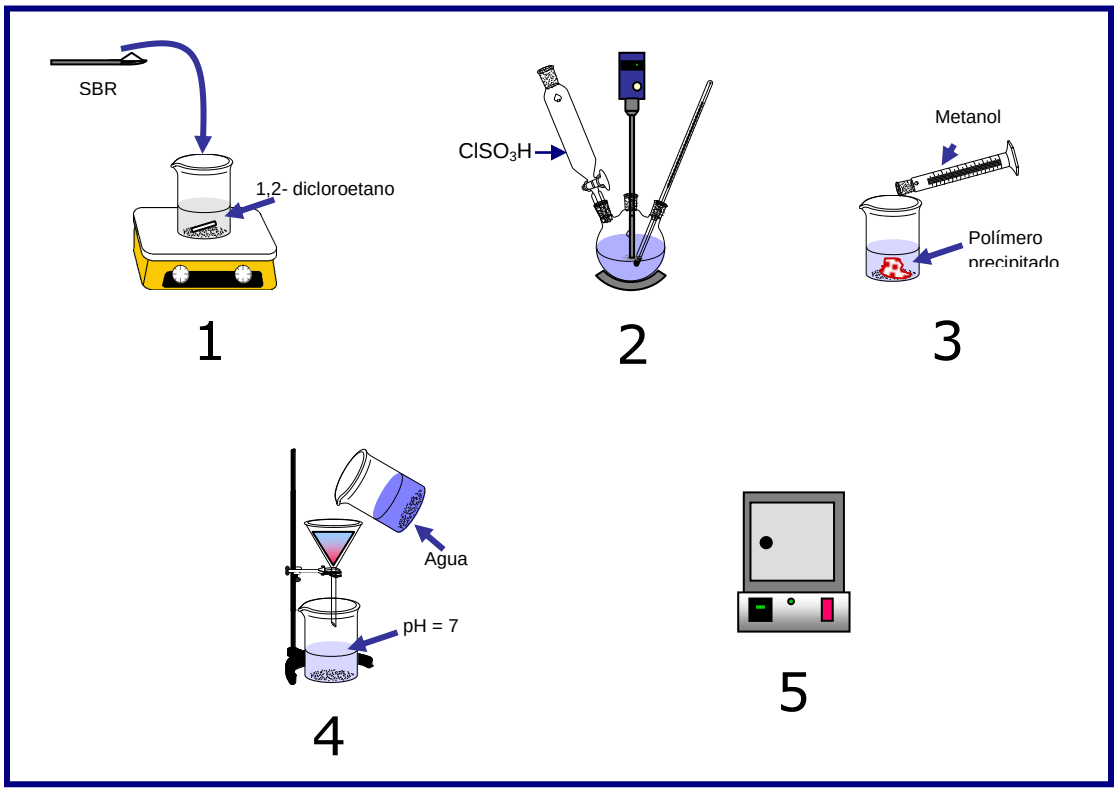

Figura 3.1 Diagrama de flujo de la metodología experimental utilizada en la Ruta 1

A continuación la Tabla .3.1 sumariza las condiciones de reacción que se utilizaron para cada experimento con la finalidad de evaluar la influencia de la temperatura y tiempo de reacción.

Tabla 3.1 Condiciones de reacción utilizadas para la sulfonación de SBS usando ácido clorosulfónico como agente sulfonante.

Polímero	Estructura	SBS (g)	T (°C)	Tiempo (min)	DCE (mL)	A.S. (mL)
Solprene 43101	Lineal	2	50	30	60	0.41
Solprene 43101	Lineal	2	50	60	60	0.41
Solprene 43101	Lineal	2	50	240	60	0.41
Solprene 43101	Lineal	2	50	360	60	0.41
Solprene 4318	Lineal	2	50	30	60	0.40
Solprene 4318	Lineal	2	50	60	60	0.40
Solprene 4318	Lineal	2	50	240	60	0.40
Solprene 4318	Lineal	2	50	360	60	0.40
Solprene 416	Radial	2	50	30	60	0.38
Solprene 416	Radial	2	50	60	60	0.38
Solprene 416	Radial	2	50	240	60	0.38
Solprene 416	Radial	2	50	360	60	0.38
Calprene 411	Radial	2	50	30	60	0.38
Calprene 411	Radial	2	50	60	60	0.38
Calprene 411	Radial	2	50	240	60	0.38
Calprene 411	Radial	2	50	360	60	0.38
Solprene 43101	Lineal	2	60	30	60	0.38
Solprene 43101	Lineal	2	60	60	60	0.38
Solprene 43101	Lineal	2	60	240	60	0.38
Solprene 43101	Lineal	2	60	360	60	0.38
Calprene 411	Radial	2	60	30	60	0.38
Calprene 411	Radial	2	60	60	60	0.38
Calprene 411	Radial	2	60	240	60	0.38
Calprene 411	Radial	2	60	360	60	0.38

3.5 Ruta 2

3.5.1 Preparación del agente sulfonante (Ruta 2)

En la segunda parte de la sección experimental acetil sulfato es utilizado como agente sulfonante (AS). Se utilizaron cantidades estequiométricas de acuerdo al contenido de poliestireno de cada copolímero ya que se desea que la sulfonación se lleve a cabo en los anillos aromáticos existentes en estos bloques.

El anhídrido acético reacciona con ácido sulfúrico para producir acetil sulfato (agente sulfonante) y ácido acético como subproducto. Para la preparación de agente sulfonante se introdujeron en un reactor 4.51 mL de anhídrido acético y después del enfriamiento a 0°C, 1.55 mL de ácido sulfúrico fueron agregados (relación molar 1.75:1). La solución fue agitada hasta aumentar la temperatura a 10C° y la mezcla se homogenizó. El acetil sulfato fue preparado previo a cada reacción de sulfonación.

3.5.2 Síntesis de SBS sulfonado siguiendo la Ruta 2

Por otra parte, en un reactor con chaqueta de calentamiento se disolvieron 10 g de SBS en una mezcla de 90 mL de ciclohexano y 10 mL de acetona con agitación magnética y a temperatura ambiente. La disolución fue purgada con Nitrógeno durante 15 min, posteriormente se disminuyó la temperatura del reactor hasta 10° C y una vez alcanzada dicha temperatura se agregó el agente sulfonante preparado previamente. La adición fue gota a gota utilizando un embudo de adición. La reacción fue llevada a temperatura constante por 3h. Una alícuota de la muestra se tomó cada 15 min durante 1h y otra más a las 3h de reacción. La reacción fue terminada con la adición gradual de 2 mL de metanol. El polímero sulfonado fue rediluído en 10 mL de una mezcla de ciclohexano y acetona, en relación 9:1 respectivamente. Una vez rediluído el polímero fue recuperado goteando la mezcla de reacción en agua desionizada y lavada en repetidas ocasiones hasta lograr un

pH neutro. El SBS sulfonado (sSBS) fue secado en una estufa al vacío por 24 hrs. A continuación la Figura 3.2 describe esquemáticamente el procedimiento de sulfonación descrito anteriormente.

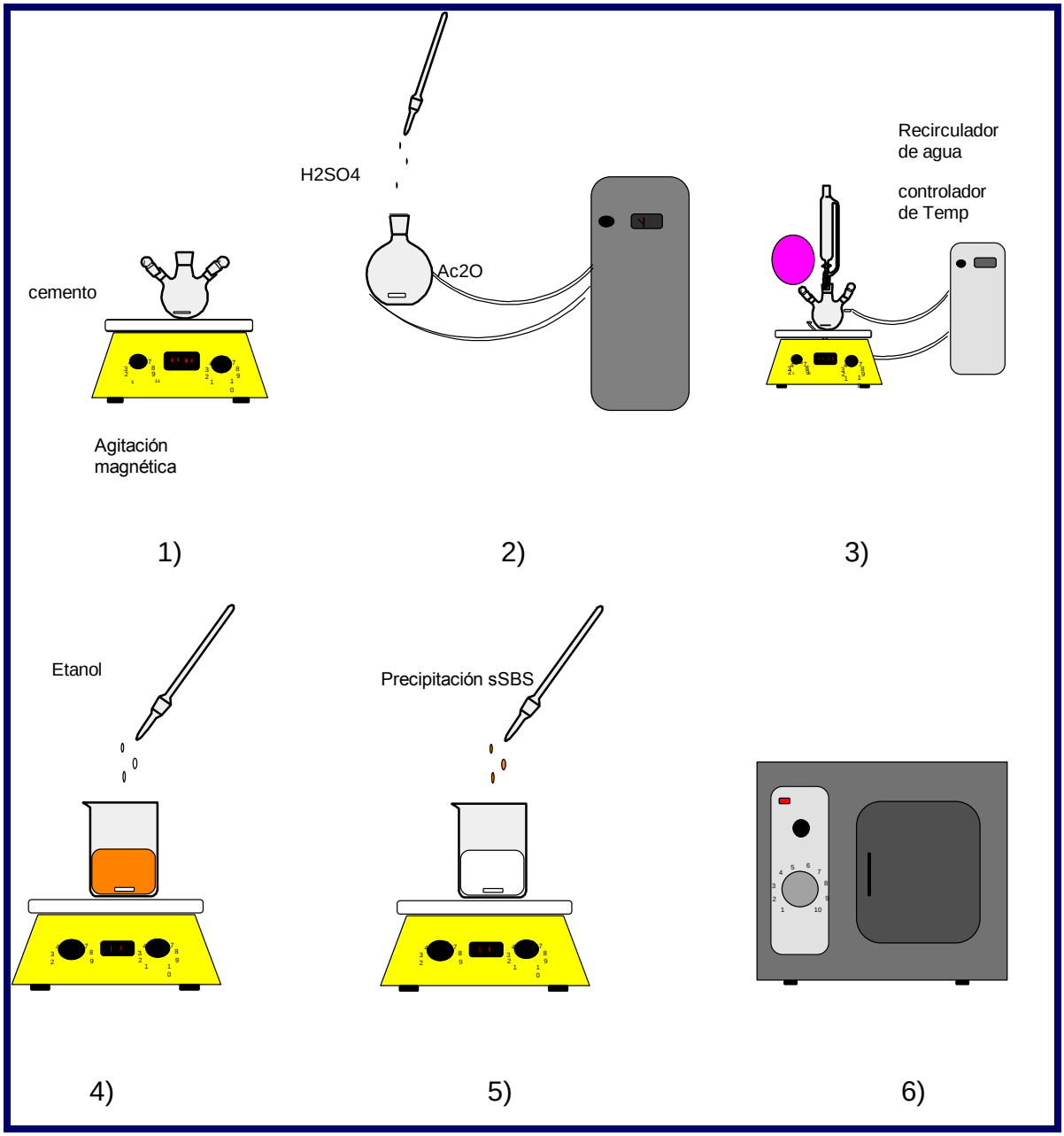

Figura 3.2 Diagrama de flujo de la metodología experimental utilizada en la ruta II. 1) Disolución del polímero. 2) Preparación del agente sulfonante. 3) Reacción de sulfonación. 4) Terminación de la reacción. 5) Precipitación y neutralización. 6) Secado al vacío.

En la Tabla 3.2 se presenta las condiciones de reacción utilizadas, en ella se incluyen cada uno de los parámetros que se variaron con la finalidad de obtener la ruta que favorezca altos niveles de sulfonación.

Tabla 3.2 Condiciones de reacción utilizadas para la sulfonación de SBS usando acetil sulfato como agente sulfonante.

Polímero	Estructura	SBS (g)	A.S. (mL)	T (°C)	Tiempo (min)	Solv/cetona (mL)
Solprene 4301	Lineal	10	6.88	10	15	90/10
Solprene 4301	Lineal	10	6.88	10	30	90/10
Solprene 4301	Lineal	10	6.88	10	45	90/10
Solprene 4301	Lineal	10	6.88	10	60	90/10
Solprene 4301	Lineal	10	6.88	10	180	90/10
Solprene 4318	Lineal	10	6.67	10	15	90/10
Solprene 4318	Lineal	10	6.67	10	30	90/10
Solprene 4318	Lineal	10	6.67	10	45	90/10
Solprene 4318	Lineal	10	6.67	10	60	90/10
Solprene 4318	Lineal	10	6.67	10	180	90/10
Solprene 416	Radial	10	6.26	10	15	90/10
Solprene 416	Radial	10	6.26	10	30	90/10
Solprene 416	Radial	10	6.26	10	45	90/10
Solprene 416	Radial	10	6.26	10	60	90/10
Solprene 416	Radial	10	6.26	10	180	90/10
Calprene 411	Radial	10	6.26	10	15	90/10
Calprene 411	Radial	10	6.26	10	30	90/10
Calprene 411	Radial	10	6.26	10	45	90/10
Calprene 411	Radial	10	6.26	10	60	90/10
Calprene 411	Radial	10	6.26	10	180	90/10

En el cuadro experimental presentado anteriormente se variaron únicamente el tipo de estructuras de SBS y tiempos de reacción, los demás parámetros se mantuvieron constantes.

Nota: Las cantidades de agente sulfonante utilizadas fueron calculadas en forma estequiométrica de acuerdo al contenido de estireno, debido a esto es que se observan diferencias entre las cantidades agregadas. El contenido de estireno varía entre 30-33%.

CAPÍTULO 4

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados de las diferentes técnicas de caracterización obtenidos. Además se discuten y analizan los resultados alcanzados en este trabajo de maestría. La funcionalización de elastómeros de bloque SBS se llevo a cabo mediante el uso de agentes sulfonantes como el ácido clorosulfónico y el acetil sulfato. En este capítulo se tiene como objetivo evaluar la influencia de la estructura y peso molecular del polímero sobre el grado de sulfonación. Además de identificar la ruta que más favorece dicha reacción.

4.1 Resultados empleado la Ruta 1

El mecanismo de sulfonación con ácido clorosulfónico, se describe a continuación:

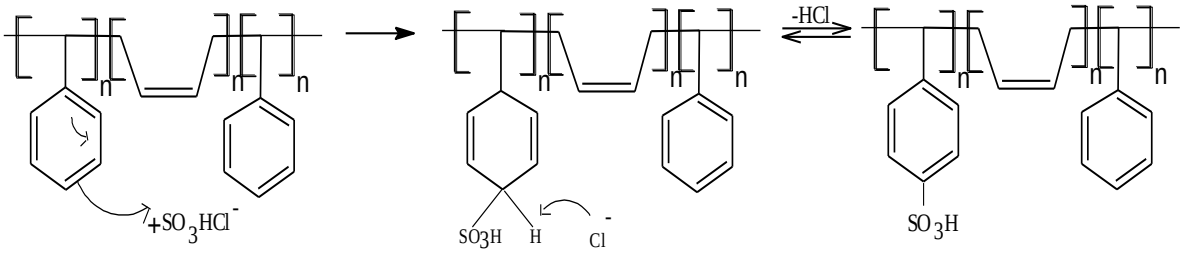

Figura 4.1 Mecanismo de la reacción de sulfonación de SBS con ácido clorosulfónico

La Figura 14 presenta la reacción entre el SBS y el ácido clorosulfónico. La sulfonación de SBS implica una reacción de sustitución aromática electrofílica empleando una cantidad equimolar de ácido clorosulfónico en presencia de hidrocarbonos aromáticos, para obtener productos arilsulfónicos [47,48]. Como subproducto de esta reacción se obtiene ácido

clorhídrico. Si este último se produce en exceso, podría causar la inhibición o reversibilidad de la reacción y así provocar la desulfonación de la molécula aromática.

El primer paso en el mecanismo de reacción, inicia con el ataque de un grupo electrófilo fuerte (SO_3H) al anillo aromático rico en electrones. Como consecuencia de dicho ataque, se produce un carbocatión. Este carbocatión es inestable y genera además inestabilidad en la molécula con la pérdida de aromaticidad temporal, esta carga positiva es parcialmente estabilizada por resonancia, distribuyéndose en los tres átomos de carbono de los que se compone el anillo [49,50].

La segunda etapa de la reacción el Cl^- reacciona con un átomo de hidrógeno abstraído del anillo, y los electrones compartidos por el hidrógeno regresan al sistema π, y así se restaura la aromaticidad en el anillo, consequentemente, este se desactiva para futuras reacciones. La densidad electrónica extra usualmente se concentra en las posiciones orto y para. La más alta densidad electrónica está localizada en ambas posiciones, aunque podría ser compensada por impedimento estérico. Muchos estudios realizados acerca de la sulfonación de aromáticos, muestran que la sulfonación se lleva a cabo en la posición para. Esto podría ser debido a que la primera posición para del anillo, ya se encuentra ocupada por el grupo C_2H_3.

En este trabajo en primera instancia se asume que solo la parte aromática está siendo sulfonada, aunque los resultados obtenidos podrían demostrar que también la sección butadiénica esté siendo modificada.

4.1.2 Identificación de señales en Estireno- Butadieno-Estireno

En la Figura 4.2 se muestran los espectros de IR con las señales más importantes correspondientes a los bloques de polibutadieno y poliestireno las cuales se describen a continuación:

Aproximadamente entre 696-699 cm^{-1} aparecen las flexiones fuera del plano de los grupos CH de anillos aromáticos, los 5 carbonos oscilando en fase, es una vibración característica de anillos aromáticos monosubstituidos, por lo que es una evidencia clara de la presencia de poliestireno en copolímeros [67,68]. Entre 700-726 cm^{-1} aparecen señales correspondientes a vibraciones de flexión (wagging), de los grupos CH en unidades de cis-PB [68,69]. A 911 cm^{-1} flexiones fuera del plano de vibraciones del grupo CH_2 cercanos al doble enlace de las unidades de PB, evidencia fuerte y bien conocida en todos los copolímeros que contienen este bloque. A 966 cm^{-1} vibraciones de los grupos CH cercanos al doble enlace de unidades de trans-PB. Entre 992-994 cm^{-1}, aparecen vibraciones fuera del plano de los grupos –CH= en las unidades vinílicas de PB [67-70]. De 1028-1181 cm^{-1}, aparecen vibraciones características de los bloques de PS. A 1238 cm^{-1} cis-PB. Entre 1266-1310 cm^{-1} torsiones de PS ó CH_2 en unidades de trans-PB o cis-PB [70]. A 1451 cm^{-1} es una fuerte evidencia en la identificación de copolímeros, esta puede ser atribuida a vibraciones de deformación de los grupos CH_2 en unidades de cis-PB y trans-PB, esta banda puede estar también asignada los grupos vinil-PB en CH_2=CH, además esta banda en conjunto con otra a 1493 cm^{-1}, puede ser también atribuida a las vibraciones de estiramientos de los carbonos en el anillo aromático, así como también las señales que aparecen entre 1583-1600 cm^{-1} atribuidas a estos mismos carbonos [67]. Otras señales más en la región entre 2848-2920 cm^{-1}, estas atribuidas a vibraciones de estiramientos simétricos de los grupos CH_2 en unidades de PB. A 2978 cm^{-1} vibraciones simétricas en vinil-PB. Entre 3005-3025 cm^{-1} estas bandas están asociadas a las vibraciones de estiramiento de los grupos CH_2 en PB y grupos CH de anillos aromáticos. Debido al traslape entre estas últimas bandas existe dificultad para asignarlas a cada uno grupo. Por últimos otra señal más a 3080 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de estiramientos simétricos de las unidades vinil-PB [70].

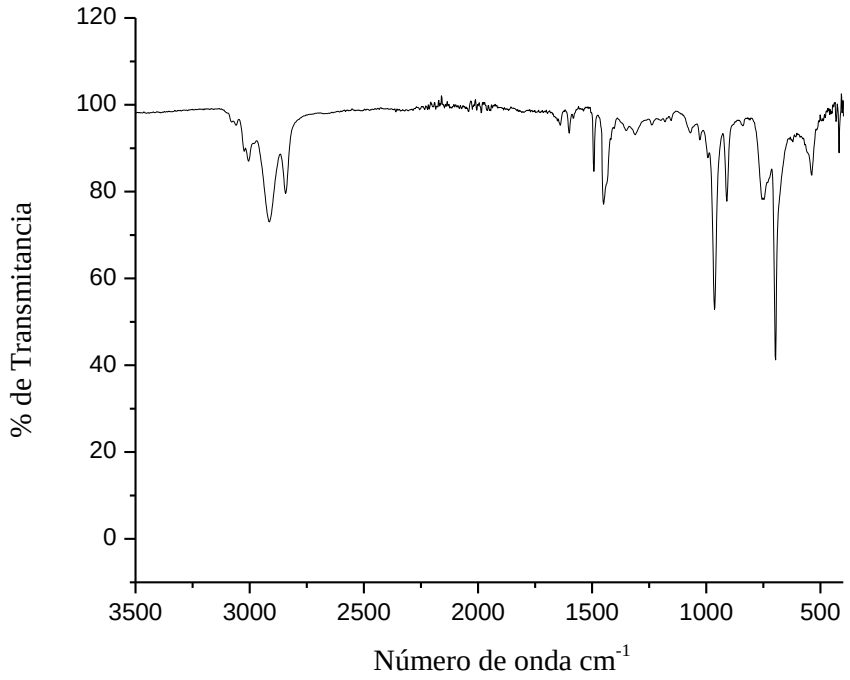

Figura 4.2 Espectro infrarrojo de SBS virgen

La Figura 4.3 es la correspondiente a la caracterización de los hules de partida, el primer espectro corresponde al polímero virgen sin ningún tratamiento (SBS V), el segundo al polímero virgen purificado (SBS VP).

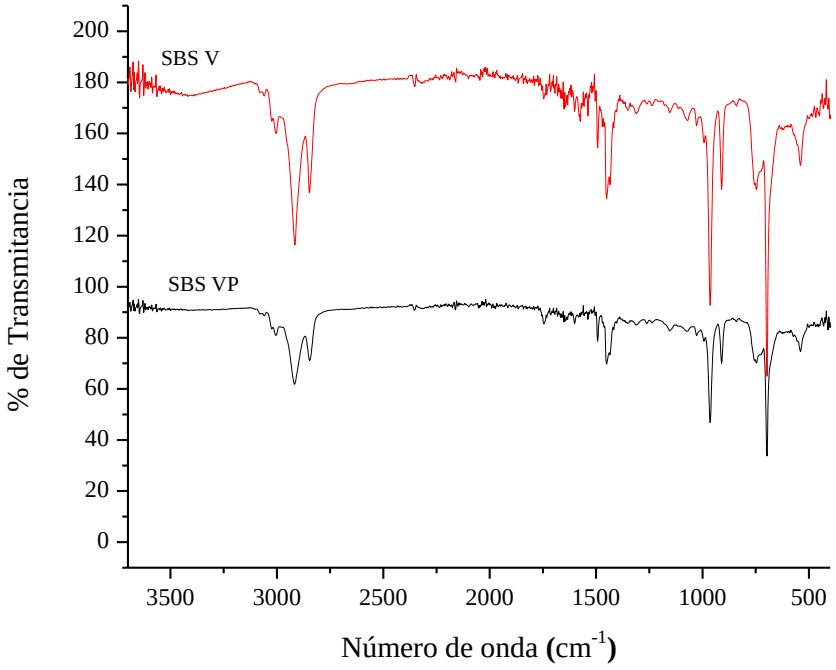

Figura 4.3 Espectro infrarrojo de SBS virgen y virgen purificado

La Figura 4.3 corresponde al espectro FT-IR de dos muestras de SBS. SBS VP fue purificada, con la finalidad de eliminar los antioxidantes que se agregaron durante el proceso de producción del SBS, los cuales en algunas ocasiones, impiden que puedan ser modificados químicamente. Para lograr esto, el hule se disolvió en THF y posteriormente fue recuperado en metanol. Este procedimiento se repitió dos veces. El espectro SBS V corresponde a una muestra de SBS virgen, con la finalidad de identificar los picos que desaparecen una vez que los antioxidantes fueron retirados. La banda más significativa encontrada en esta caracterización, es la localizada entre 3000 y 3500 cm^{-1}, una banda muy ancha, y aunque se desconoce el antioxidante utilizado, podría ser uno que contenga enlaces O-H en su estructura, por su localización en el espectro.

Cabe mencionar que en todos los experimentos realizados, el hule fue utilizado sin purificación previa, ya que en el experimento realizado con hule purificado, el SBS sulfonado presentó un alto grado de entrecruzamiento. El cual no es muy deseado, ya que este entrecruzamiento dificulta el procesamiento de estos hules.

4.1.3 Evidencia cualitativa de la sulfonación de SBS con ácido clorosulfónico vía FTIR

Espectros de todas las muestras fueron colectados para identificar las nuevas señales correspondientes a los grupos sulfónicos insertados. En la Figura 4.4 aparecen los espectros de SBS V y sSBS (SBS sulfonado), aquí se pueden identificar los picos correspondientes a los grupos sulfónicos. Entre 1000 y 1200 cm^{-1}, aparecen las vibraciones del anillo aromático sustituido con el grupo SO_3H, así como también los estiramientos simétricos y asimétricos del enlace S=O. En la región entre 600-700 cm^{-1}, aparece la vibración del enlace C-S, este enlace es muy variable en su posición e intensidad. En los resultados de la ruta 2, se describen con más detalle todas las señales que aparecen en el espectro de sSBS ya que la sulfonación fue más efectiva por dicha ruta según los resultados obtenidos por ICP.

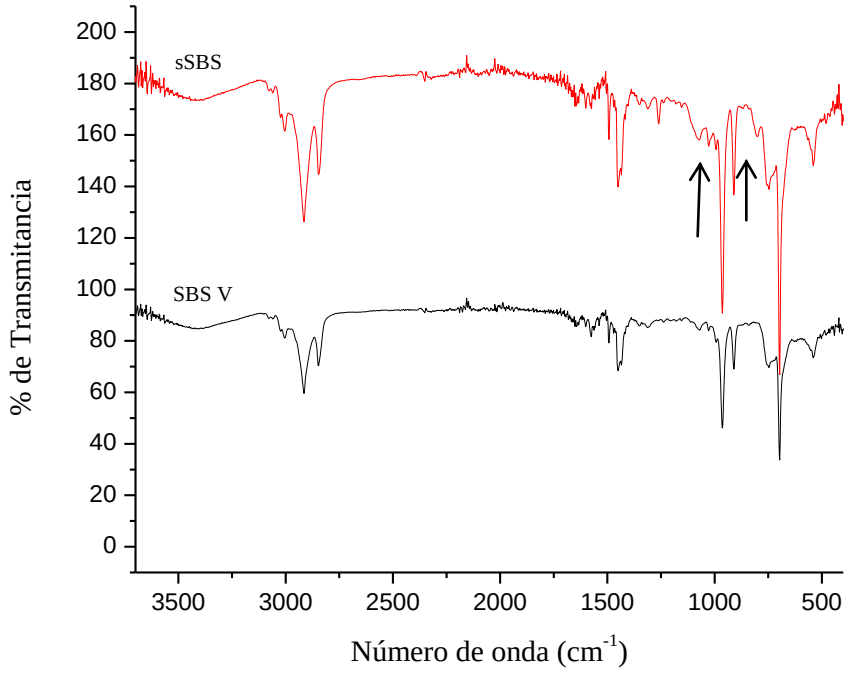

Figura 4.4 Espectro de SBS virgen (SBS V) y SBS sulfonado (sSBS).

En el caso de los Solprene Lineal 4301 y 4318 no se encontró evidencia suficiente para comprobar la efectividad de la sulfonación. Esto podría ser debido a los bajos niveles de sulfonación obtenidos que más adelante se muestran con los resultados obtenidos por la técnica de ICP.

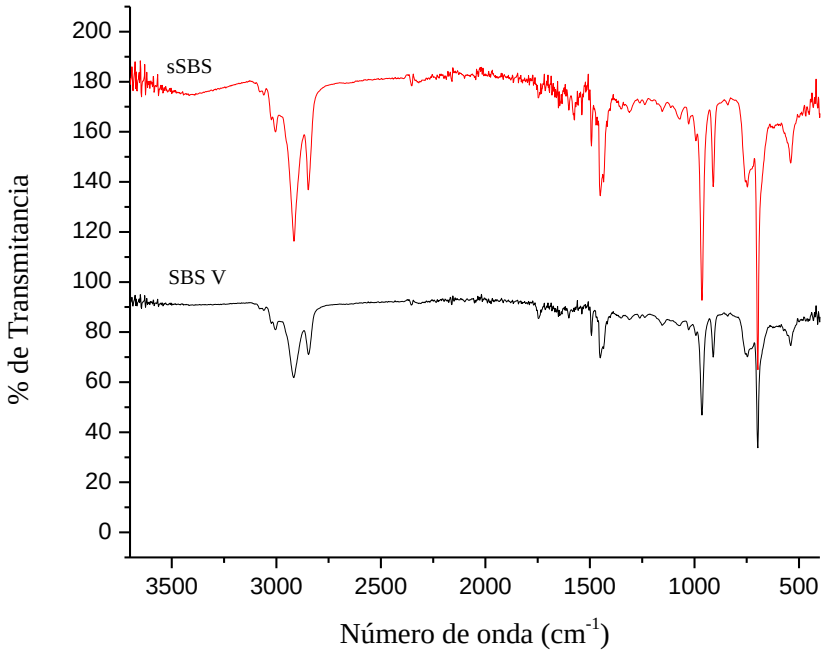

Figura 4.5 Solprene Lineal 4301 virgen (SBS V) y Solprene Lineal 4301 sulfonado (sSBS).

En la Figura 4.5 se muestran los espectros de SBS virgen y el espectro del hule en el que se llevó a cabo la reacción de sulfonación, sin embargo no se encontró evidencia por esta técnica de que los polímeros de estructura lineal estuvieran siendo sulfonados. Se asume que esto fue debido a que como se observa en la Figura 4.1, la reacción de sulfonación es una reacción reversible, las unidades de estireno sulfonadas están más libres en los polímeros de estructura lineal, por lo tanto son más susceptibles a la desulfonación.

4.1.4 Análisis de cromatografía de permeación en gel ruta 1

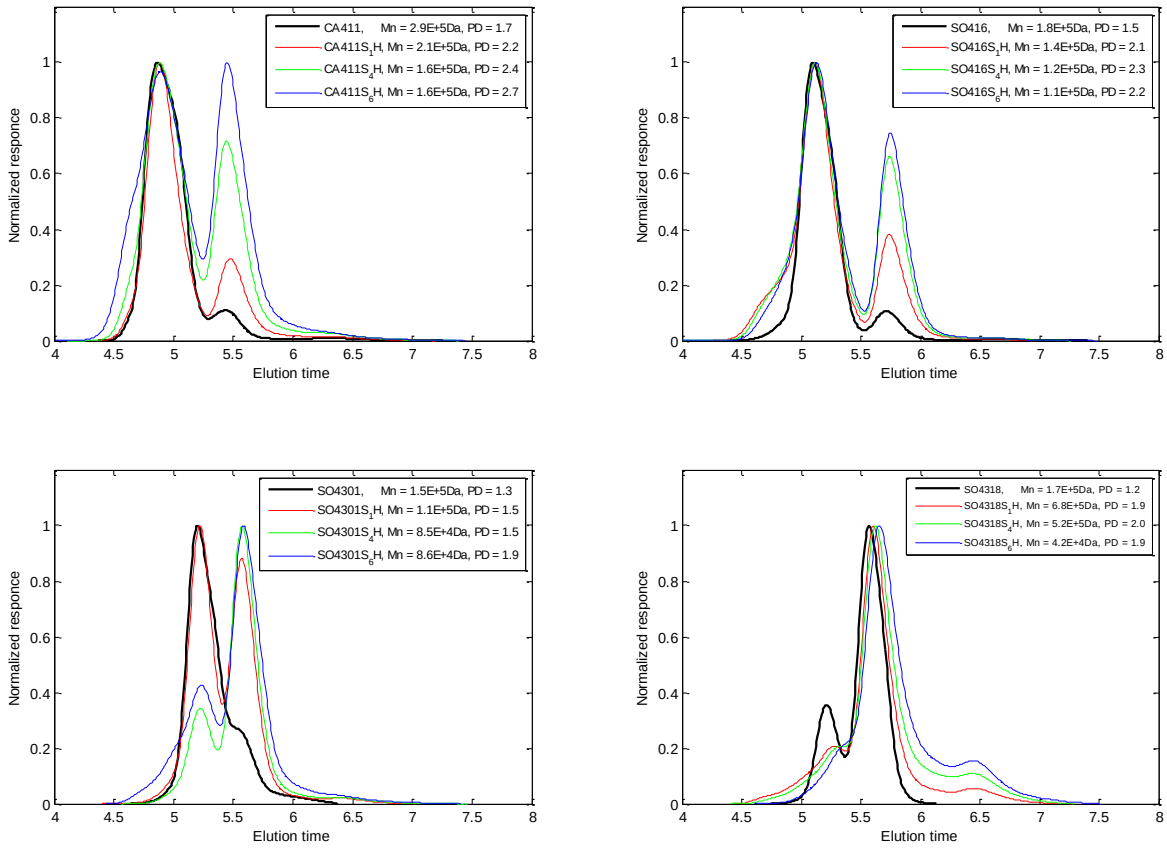

Figura 4.6 GPC de 1) CA411, 2) SO416, 3) SO4301 y 4) SO4318

La Figura 4.6 muestra los resultados obtenidos de la caracterización de cromatografía de premiación en gel, en ella se observa que los polímeros vírgenes tienen un peso molecular promedio en número relativamente alto ($2.9x10^5$, $1.8X10^5$, $1.5X10^5$ y $1.7X10^5$, para CA411, SO416, SO4301 y SO4318 respectivamente), según los resultados arrojados por análisis de GPC. Y además otra pequeña distribución de pesos moleculares, correspondiente a moléculas de menor tamaño, esta segunda distribución se ve favorecida conforme el tiempo de sulfonación va aumentando, de lo anterior se podría concluir que las cadenas de polímero están siendo fragmentadas por efecto de la reacción de sulfonación. Esta fragmentación también está relacionada con el tiempo de exposición del polímero a la solución utilizada como agente sulfonante.

El mismo efecto se observó en los tres primeros polímeros, no fue así para el caso del Solprene 4318, debe señalarse que las condiciones no fueron las mismas en este caso, ya que el análisis para este se llevó a cabo únicamente en la fracción soluble de la muestra.

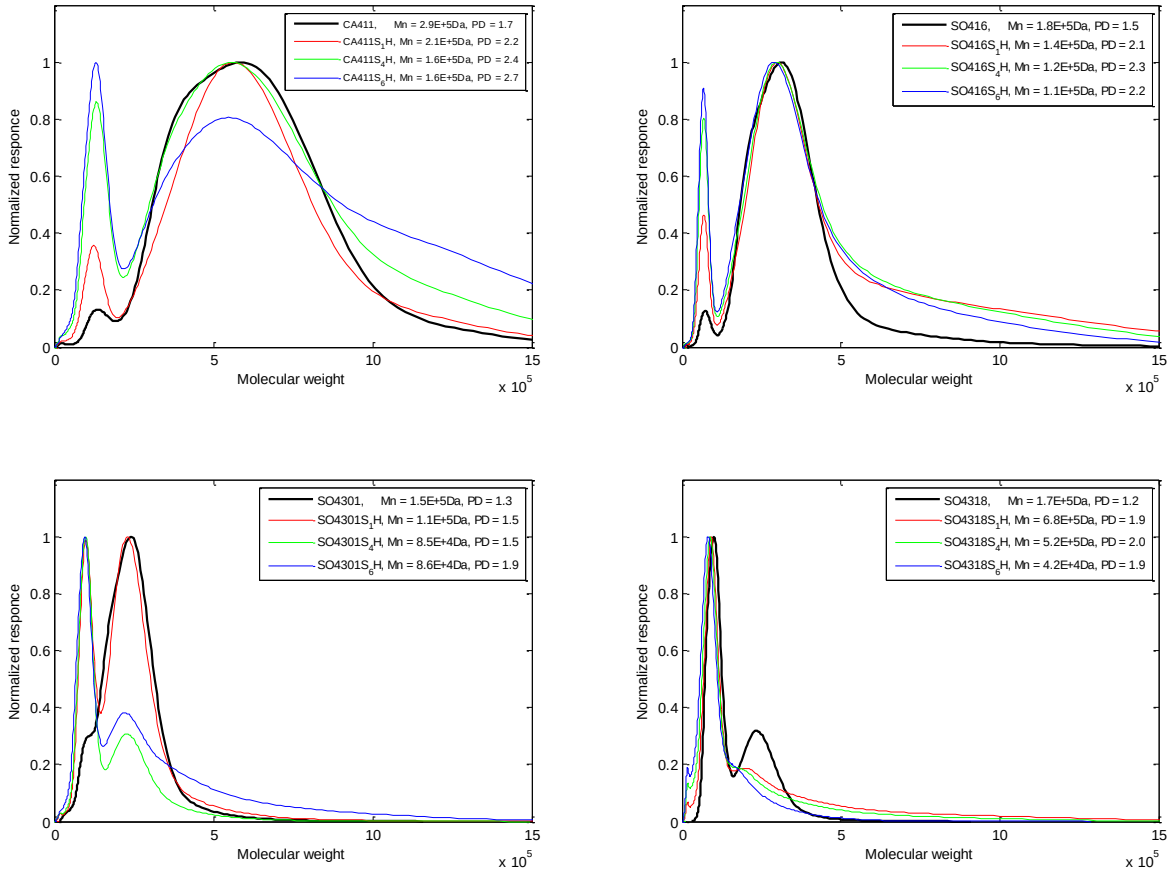

Figura 4.7 GPC de 1) CA411, 2) SO416, 3) SO4301 y 4) SO4318

En la Figura 4.7 es posible analizar el efecto que tiene la estructura a la reacción de sulfonación, ya que las dos primeras gráficas corresponden a polímeros radiales, mientras que las últimas dos a polímeros de estructura lineal. En el caso de las estructuras radiales, se aprecia también el aumento en la cantidad de moléculas de bajo peso molecular conforme el tiempo de sulfonación transcurre, además de que el coleo de las curvas también va siendo mayor este efecto se le atribuye a que aumenta la cantidad de grupos sulfónicos agregados a la cadena, y al aumentar estos aumentan también las interacciones

entre ellos generando así un bajo grado de entrecruzamiento ya que el polímero sulfonado continua siendo soluble en THF. Por lo que se concluye que las interacciones son mayores en los polímeros de estructura radial con respecto a aquellos que son lineales estructuralmente.

Además también en las gráficas mostradas en la Figura 4.7 las curvas correspondientes a los polímeros lineales (SO4318 y SO4301), se aprecia que el entrecruzamiento en este tipo de estructura es mucho menor, sin embargo el rompimiento de las cadenas aparece de manera inmediata incluso a la primer hora de reacción, que se aprecia en el aumento de las curvas de bajo peso molecular con respecto al tiempo.

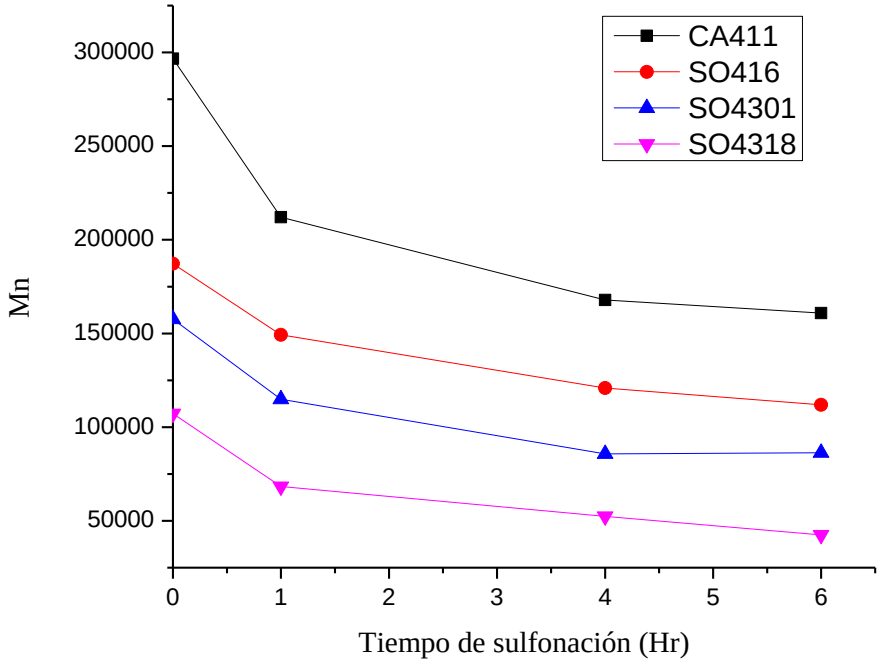

Figura 4.8.1 Efecto del tiempo de sulfonación sobre el peso molecular en número.

Estas últimas Figura 4.8.1 y 4.8.2 nos ayudan a confirmar lo concluido anteriormente ya que el Mn se ve más afectado por las fracciones de bajo peso molecular, y el Mw por las

fracciones de alto peso molecular y de las gráficas se aprecia un cambio importante en los Mn´s y no es así para los Mw´s.

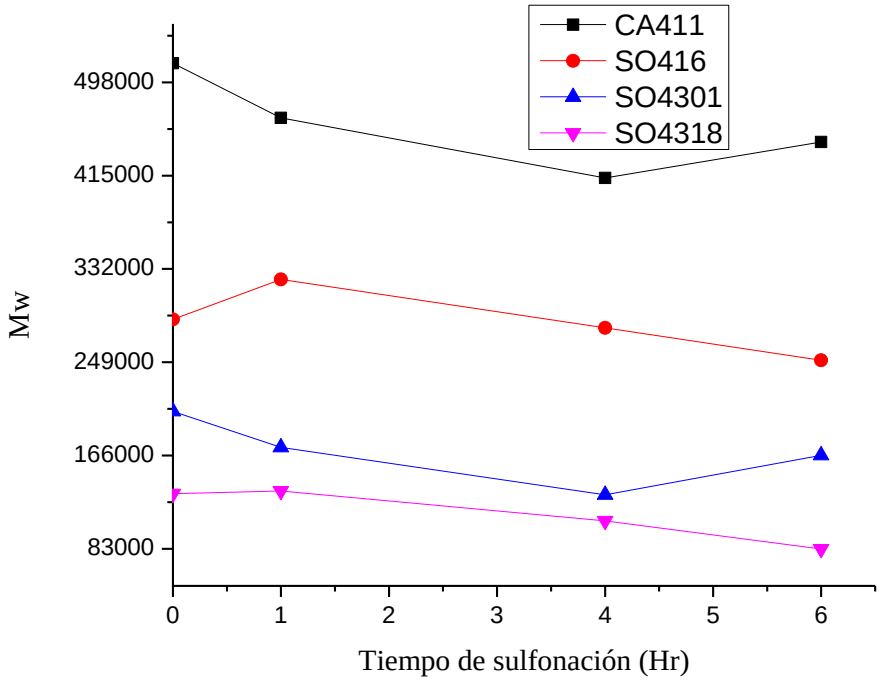

Figura 4.8.2 Efecto del tiempo de sulfonación sobre el peso molecular en masa

Aunque en las caracterizaciones anteriores se soportan firmemente la hipótesis de que se da la sulfonación del SBS, los porcentajes en peso de azufre encontrados por análisis químico en la técnica de espectrometría de plasma con detector de masas (ICP) fueron demasiado bajos (.3%-.4%), con estos valores los grados de sulfonación obtenidos mediante esta ruta están por debajo de los reportados en la literatura, por lo que se decidió trabajar con una segunda ruta de sulfonación, para alcanzar valores mayores, lo que favorece también la conductividad protónica.

4.2 Resultados empleando la Ruta 2

El mecanismo de reacción entre el anhídrido acético y el ácido sulfúrico, reactivos a partir de los cuales se preparó el agente de la segunda parte se describe a continuación:

La formación de acetil sulfato a partir de anhídrido acético y ácido sulfúrico, puede ser representado con la siguiente reacción:

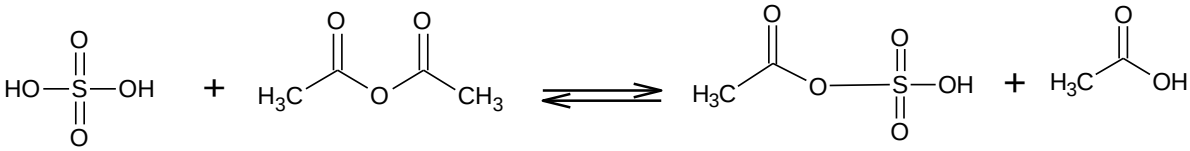

Figura 4.9 Reacción entre ácido sulfúrico y anhídrido acético, para la preparación del agente sulfonante.

En presencia de agua el sulfato de acetilo se descompone rápidamente dando una molécula de ácido acético y una de ácido sulfúrico por lo que es necesario llevar a cabo

la reacción a bajas temperaturas.

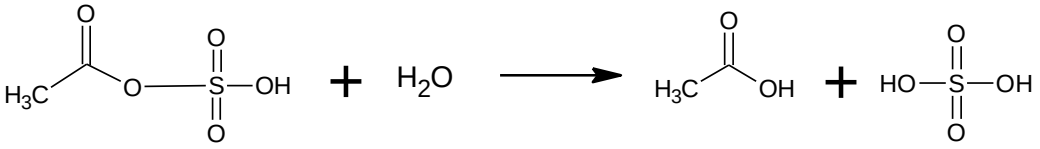

Figura 4.10 Reacción de descomposición del acetil sulfato en presencia de agua

La sulfonación del polímero en la parte estirénica con acetil sulfato se lleva a cabo a partir del siguiente mecanismo:

1.- Adición del electrófilo al anillo aromático

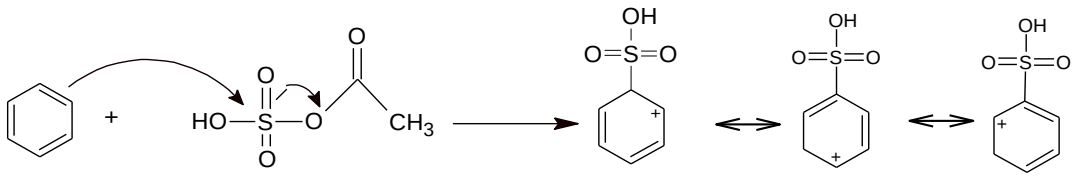

Figura 4.11 Mecanismo de reacción de sulfonación

2.- Pérdida de protón en el complejo sigma y recuperación de la aromaticidad.

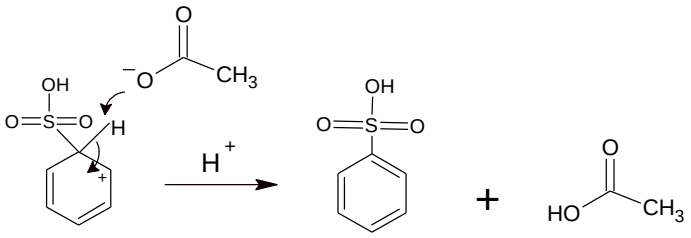

Figura 4.12 Reacción de sulfonación en la parte estirénica del polímero

El mecanismo de reacción que se presentó anteriormente, es el descrito por Makowski *et al* [34], es el que se presenta para los polímeros que contienen bloques aromáticos. A continuación se escribe el mecanismo propuesto para la reacción en el caso específico de poli(estireno-butadieno-estireno).

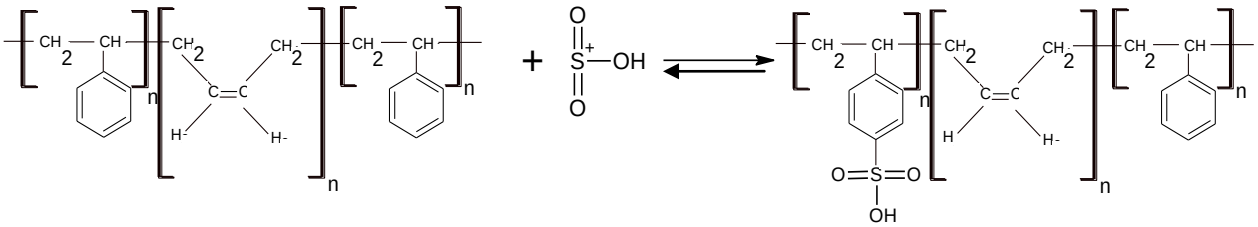

Figura 4.13 Reacción de sulfonación de SBS

Nótese que la reacción de sulfonación puede ser reversible si se produce $C_2H_4O_2$ en grandes cantidades, en ese caso ocurrirá la desulfonación y el acetil sulfato se podría descomponer en anhídrido acético y ácido sulfúrico nuevamente.

En la Figura 4.13, se presentó el mecanismo de sulfonación, bajo la suposición de que únicamente la parte estirénica del copolímero está siendo susceptible a la reacción. Sin embargo existe también la posibilidad de que la sección del los bloques de polibutadieno reaccione con el agente sulfonante, sin embargo como describe Kiucera *et al* [38], la sulfonación procede fácilmente para los aromáticos, aún y cuando la energía de disociación del enlace C-H en el anillo es más alta (428 kJ/mol) que en compuestos alifáticos (374-384 kJ/mol). Se supone que este fenómeno es causado por un mecanismo de reacción de dos pasos, donde la velocidad de inserción de HSO_3 a hidrocarbonos no controla la velocidad de reacción. Además de la sulfonación en anillos aromáticos se generan carbocationes más estables en comparación con aquellos formados como producto de la adición a alquenos y estos requieren forzosamente la presencia de bases para poder ser neutralizados. Sin embargo, no se descarta que la sulfonación pueda llevarse a cabo en los bloques alifáticos aunque en menor medida y se especula que de llevarse a cabo la reacción de sulfonación en los segmentos butadiénicos, los productos de la reacción obtenidos en ese caso corresponderán a hules reticulados es decir que se generen enlaces químicos entre sus cadenas y como resultado de esta reticulación el producto final será insoluble y se hinchará en presencia de solventes.

La siguiente Tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos al hacer las pruebas de solubilidad de las muestras:

Tabla 4.1 Resultados de pruebas de solubilidad de muestras sulfonadas

Polímero	Estructura	Mn (Da)	TCB	DCE	Tolueno	Cloroformo
Solprene 4301	Lineal	157600	X	X	X	X
Solprene 4318	Lineal	107200	✓	X	X	X
Solprene 416	Radial	296700	X	X	X	X
Calprene 411	Radial	192000	✓	X	X	X

Nota: TCB Triclorobenceno, DCE Dicloroetano, X Muestra insoluble, ✓ Muestra soluble

4.2.1 Evidencia cualitativa de la sulfonación de SBS con acetil sulfato vía FTIR

Espectros de FT-IR de SBS sulfonado utilizando acetil sulfato fueron colectados para evidenciar la efectividad de la reacción, los resultados se muestran a continuación**.**

4.2.2 Evidencia cualitativa de sulfonación de SBS de estructura radial

Los espectros de infrarrojo de SBS virgen y sulfonado fueron analizados cualitativamente por FT-IR y en la Figura 4.14 se evidencia la aparición de las vibraciones correspondientes a los grupos sulfónicos.

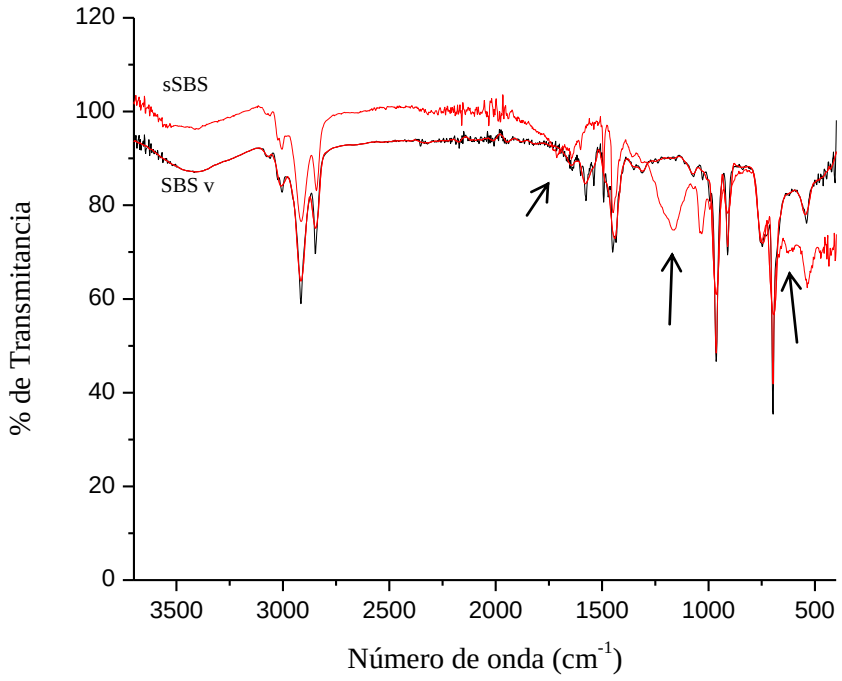

Figura 4.14 SBS radial Solprene 416 virgen (SBS v) y SBS radial Solprene 416 sulfonado (sSBS).

En la Figura 4.14 aparecen señalados con una flecha los cambios en el espectro de SBS sulfonado con respecto al virgen, los que aparecen en la región entre 1600 - 1750 cm^{-1} son los correspondientes a las vibraciones del anillo aromático disustituído. Además aparecen vibraciones entre 1000 y 1200 cm-1 son los corresponden a las vibraciones de los grupos sulfónicos que en la Figura 4.14 se describen con mayor detalle.

En la Figura 4.14 se muestran las nuevas señales que aparecieron en los espectros del sSBS. Estás bandas observadas a 1101, 1127, 1172 y 1192 cm^{-1} son las correspondientes a las vibraciones de estiramiento asociadas con la sulfonación [51,52], todas estas vibraciones al encontrarse muy cerca una de la otra no se aprecian claramente de manera individual en el espectro, si no que se traslapan y se aprecian como una sola banda ancha entre estas regiones. Las vibraciones de flexión del anillo aromático (en poliestireno) para-sustituido con grupos sulfónicos aparecen a 1470, 1530 y 1570. Mientras que las vibraciones a 1172 y 1192 cm^{-1}, representan las vibraciones simétricas y asimétricas del enlace S=O [46]. También señalado con una flecha aparece entre 600-700 cm^{-1} el enlace C-S, este enlace siempre es de una intensidad muy pequeña y es muy variable en su posición por lo que no se utiliza mucho en la identificación de estructuras [46]. Además de estas bandas que corroboran la presencia de los grupos sulfónicos, en el espectro de SBS sulfonado, debe aparecer aproximadamente a 3500 cm^{-1} otra banda más que representa la vibración del grupo O-H del grupo ácido sulfónico, que en este caso no se aprecia debido a que en esa región ya existía una señal, probablemente correspondiente a los antioxidantes que ya contenía el polímero antes de la reacción de la sulfonación.

Por último, del espectro del SBS sulfonado se puede corroborar que los grupos sulfónicos se encuentran ligados químicamente al hule y no únicamente como impurezas presentes en la muestra, ya que no se presentan fuertes absorciones entre 1540-1870 cm-1, correspondientes al grupo carbonilo del acetil sulfato que debieran aparecer si este no

hubiera sido removido completamente con los lavados que se realizaron para purificar la muestra.

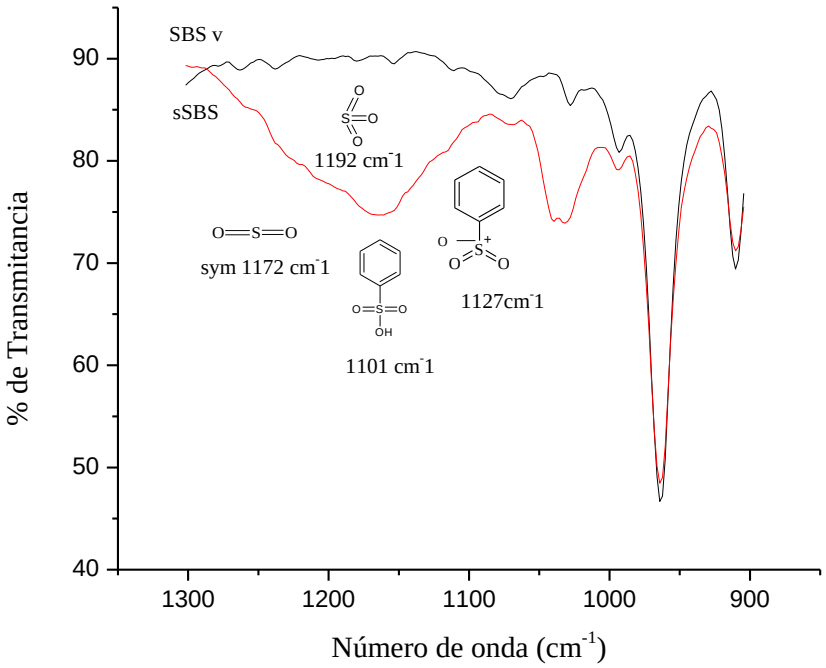

Figura 4.14 Espectro de FT-IR de SBS y sSBS

4.2.3 Evidencia cualitativa de sulfonación de SBS de estructura lineal

Se incluyen los espectros de los SBS de estructura lineal para evidenciar que la reacción de sulfonación fue efectiva también en los polímeros con esta estructura.

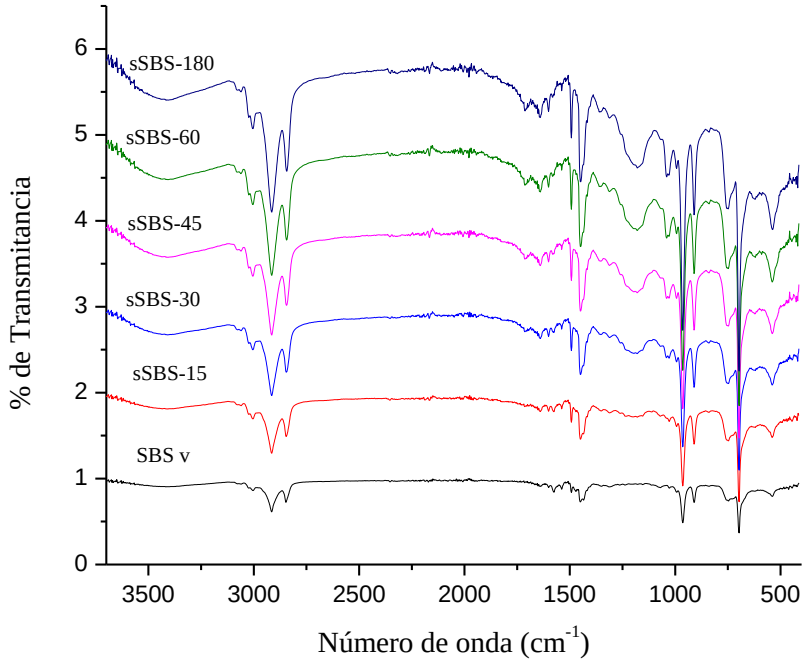

Figura 4.15 SBS estructura lineal virgen y sulfonados por 15 (sSBS-15), 30 (sSBS-30), 45 (sSBS-45), 60 (sSBS-60) y 180 minutos (sSBS-180).

Por FT-IR se logra demostrar que en todos los casos, tanto en los polímeros de estructura tanto aquellos que son de estructura radial, la sulfonación fue efectiva.

4.2.4 Evidencia cuantitativa de la sulfonación de SBS vía ICP

Con la ayuda del Espectrómetro de Emisión por plasma inductivamente acoplado, se llevó a cabo el análisis para conocer los porcentajes en peso de S los cuales están directamente relacionados con la concentración de grupos sulfónicos presentes.

De los valores obtenidos en esta técnica se hicieron los siguientes cálculos de IEC y DS utilizando las Ecuaciones 2.1 y 2.3 respectivamente.

Tabla 4.2 Cálculo de valores de IEC y DS a partir de los valores obtenidos de % peso S.

Polímero	Tiempo (min)	% p S	IEC mEq H^+/g	%DS (SBS)	%DS (SB)	%DS (S)
SO4301	30	1.276	0.40	10.8	6.5	4.3
SO4301	45	1.058	0.33	8.9	5.4	3.5
SO4301	60	0.657	0.20	5.5	3.3	2.2
SO4301	180	0.557	0.17	4.6	2.8	1.8
SO4318	15	1.713	0.53	14.6	8.8	5.8
SO4318	30	1.485	0.46	12.6	7.6	5.0
SO4318	45	1.665	0.52	14.2	8.6	5.6
SO4318	60	0.973	0.30	8.2	4.9	3.2
SO4318	180	1.381	0.43	11.7	7.1	4.6
SO416	15	1.203	0.38	10.1	6.1	4.0
SO416	30	1.514	0.47	12.9	7.8	5.1
SO416	45	2.1	0.66	18.1	10.9	7.2
SO416	60	1.641	0.51	14.0	8.4	5.6
SO416	180	2.639	0.82	23.1	13.9	9.2
CA411	15	2.239	0.70	19.4	11.7	7.7
CA411	30	1.229	0.38	10.4	6.3	4.1
CA411	45	1.87	0.58	16.0	9.7	6.4
CA411	60	1.831	0.57	15.7	9.5	6.2
CA411	180	2.988	0.93	26.4	15.9	10.5

Como se puede analizar de la Ecuación 2.3, el grado de sulfonación está en función de la unidad repetitiva, por lo que los cálculos de la tabla anterior están realizados considerando que la unidad es estireno-butadieno-estireno (%DS (SBS)), estireno-butadieno (SB %DS (SB)) y solo estireno (%DS (S)).

La Figura 4.16 muestra la influencia de la estructura en el grado de sulfonación, siendo los SBS´s con estructura radial aquellos en los que la reacción fue más efectiva. Además también se aprecia como el grado de sulfonación no aumenta linealmente con el tiempo de reacción.

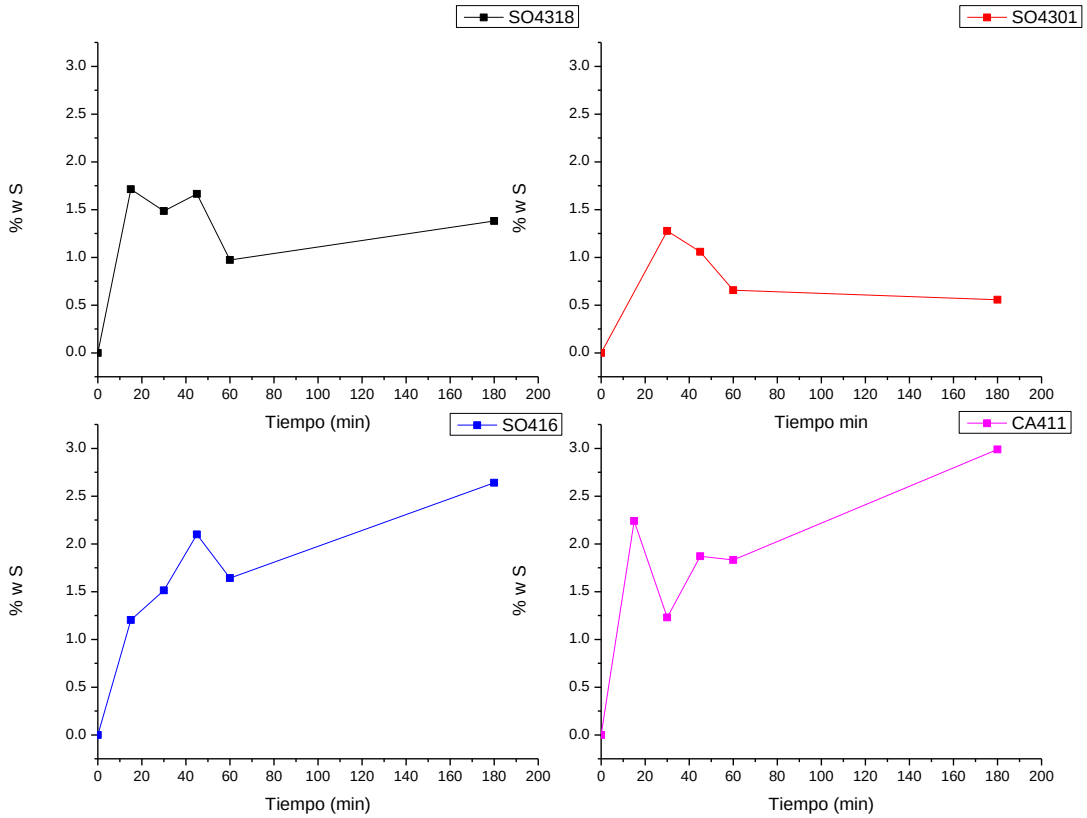

Figura 4.16 % de S como función del tiempo de reacción 1) SO4318, 2) SO4301, 3) SO416 y 4) CA411

En la Figura 4.16 se muestra el efecto que tiene el tiempo de sulfonación con respecto al porciento en peso S obtenido. El % peso de S está relacionado directamente con la concentración de grupos sulfónicos. De esta misma Figura se puede observar que para los polímeros lineales (SO4318 y SO4301), la sulfonación es más efectiva en tiempos cortos ya que como se describió anteriormente (Figura 4.13) la reacción de sulfonación puede ser reversible.

Además se espera que las interacciones entre grupos sulfónicos en los polímeros de cadena lineal sean menores ya que la mayoría de las interacciones existentes serán de tipo intermolecular (Figura 4.17) por lo que pueden ser más susceptibles a la desulfonación.

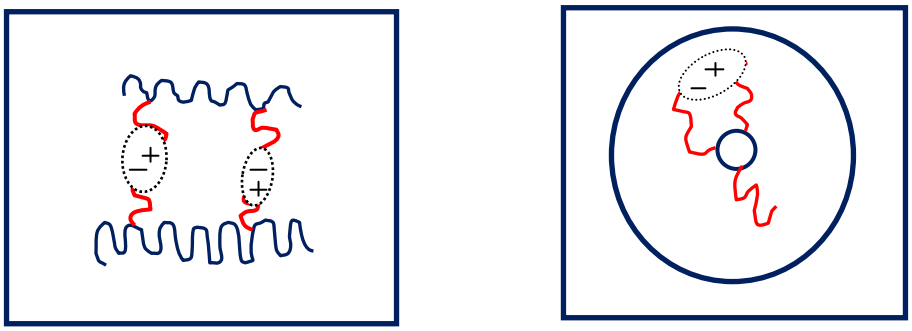

Figura 4.17 a) Interacciones entre sSBS de estructura lineal, b) Interacciones entre sSBS de estructura radial**.**

4.2.5 Influencia de la estructura sobre la eficiencia de la reacción

Se realizaron cálculos de las eficiencias de reacción en base a los porcentajes en peso de azufre obtenidos con respecto a las concentraciones cargadas inicialmente al reactor, con la finalidad de conocer en que tipo de arquitectura la reacción de sulfonación fue más eficiente.

Las gráficas ilustradas en la Figura 4.18 y 4.19 muestran el efecto de la estructura sobre la eficiencia de la reacción.

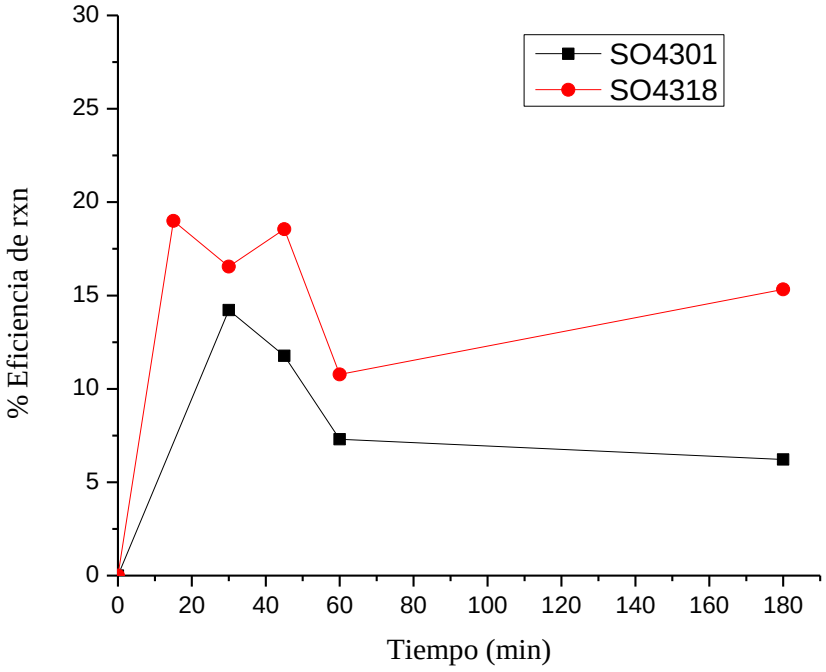

Figura 4.18 Efecto de la arquitectura lineal de SBS sobre la eficiencia de reacción de sulfonación.

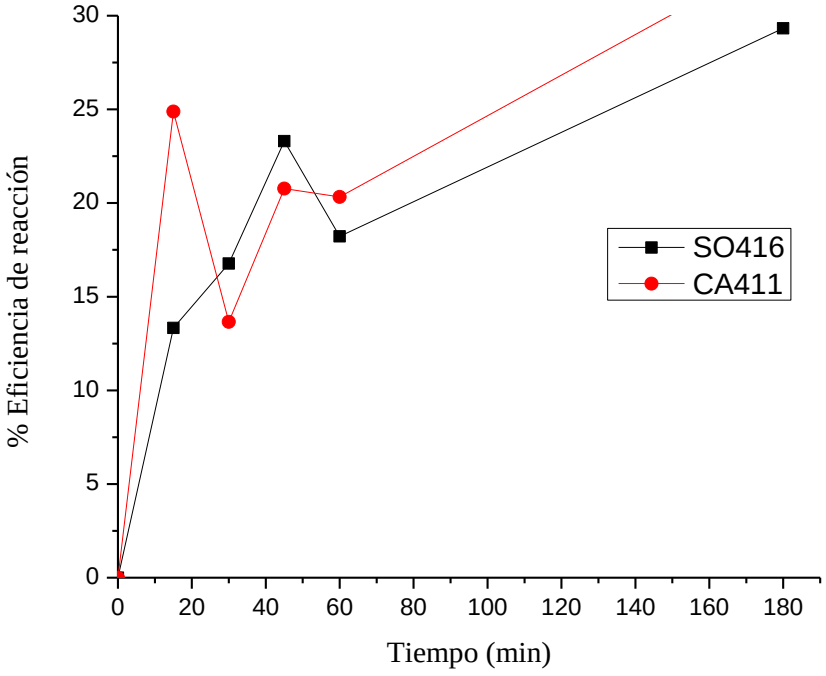

Figura 4.19 Efecto de la estructura radial de SBS sobre la reacción de sulfonación.

De estas gráficas se puede apreciar que si existe una influencia de la arquitectura original del polímero sobre la eficiencia de la reacción. En la Figura 4.18 que presenta eficiencias de reacción obtenidas en SBS de estructuras lineales se observaron eficiencias relativamente altas a tiempos de reacción muy cortos (15 min), se concluye de estos resultados que en los copolímeros de SBS que poseen este tipo de estructuras, el agente sulfonante se difunde con cierta facilidad y permite que la sulfonación se lleve a cabo de manera rápida, aunque también se puede apreciar que en estas estructuras la susceptibilidad a la desulfonación es mayor.

Por otra parte se aprecia también en el gráfico mostrado en la Figura 4.19 que para los polímeros con estructura radial (SO416 y CA411), la sulfonación es más efectiva en tiempos más largos, se puede asumir que el agente sulfonante requiere de tiempos más largos para difundir a través de estas estructuras más complejas.

4.2.6 Influencia de la Temperatura en el grado de Sulfonación

En la Figura 4.20 se puede apreciar el efecto que tiene la temperatura sobre el grado de sulfonación alcanzado. El contenido de grupos sulfónicos aumenta a temperaturas menores a los 20° C. Temperaturas muy elevadas pueden causar reacciones secundarias, gelación y descomposición del polímero. Adicionalmente a comprobar el efecto de la temperatura sobre la efectividad de la reacción de sulfonación, se estudió el efecto de la temperatura ahora sobre la reacción de preparación del agente sulfonante que como se mencionó anteriormente se hizo en un proceso ex-situ a la de la reacción de introducción de los grupos sulfónicos

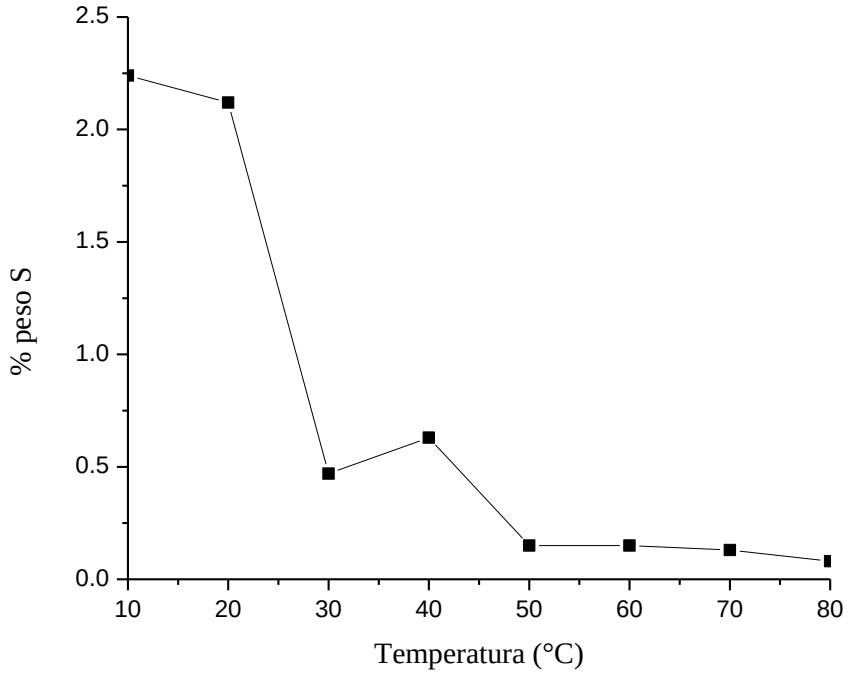

Figura 4.20 Efecto de la Temperatura en la reacción de sulfonación

.

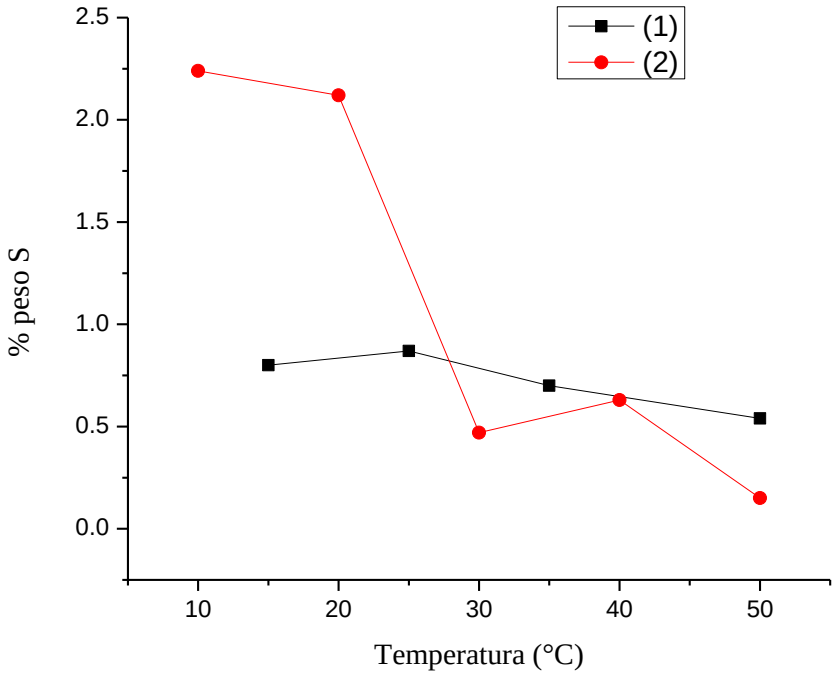

Figura 4.21 Efecto de la temperatura de reacción del agente sulfonante. 1 Corresponde a los datos obtenidos por Quan Xie *et al* [44]. 2 Datos obtenidos en este trabajo.

La Figura 4.21 muestra que no solo la temperatura de la reacción de sulfonación influye sobre la eficiencia de la reacción, sino que también la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción entre el ácido sulfúrico y el anhídrido acético, es decir la temperatura de preparación del agente sulfonante, juega un papel importante en la obtención de altos grados de sulfonación, ya que como se puede observar, el grado óptimo de sulfonación alcanzado por Quan Xie *et al* [44], donde el agente sulfonante fue preparado a 25°C los valores de azufre no alcanzan el 1%, mientras que los resultados obtenidos en este trabajo donde el agente sulfonante se preparó a 10°C, la concentración de azufre en la muestra se acerca al 3 % en peso, recordemos que la concentración de azufre en la muestra está relacionada con la cantidad de grupos sulfónicos agregados y a su vez el intercambio protónico se ve favorecido al incrementarse la cantidad de grupos iónicos presentes.

Esto podría especularse es debido a que se descompone rápidamente el acetil sulfato dando una molécula de ácido acético y una de ácido sulfúrico por lo que es necesario llevar a cabo la reacción a bajas temperaturas.

4.2.7 Evaluación de Temperaturas de descomposición de SBS virgen y SBS sulfonado vía análisis termogravimétrico (TGA) y (DSC).

Las estabilidades térmicas de los diferentes polímeros fueron analizadas por TGA como se muestra en las siguientes Figuras. Todos los termogramas exhiben el mismo patrón de descomposición térmica.

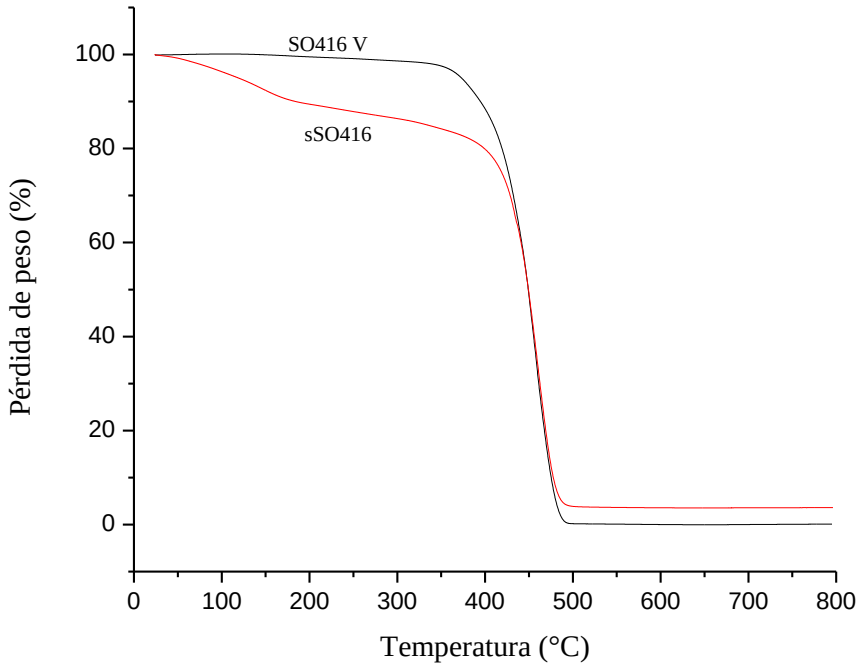

Figura 4.22 TGA de SBS virgen (SO416 V) y sulfonado por 180 minutos (sSO416).

En la Figura 4.22 la primer pérdida de peso que aparece antes de los 100 ° C, está relacionada con el agua absorbida físicamente debido a las propiedades higroscópicas del

polímero sulfonado. La hidrofilicidad aparece en el polímero una vez que fue modificado con grupos polares, ya que como se aprecia en el termograma, el polímero virgen no exhibe pérdida de peso alguna antes de la descomposición. Una segunda pérdida de peso fue observada entre 100-200 °C, esa podría estar relacionada con la pérdida de algunos O-H del grupo ácido sulfónico.

La tercer pérdida aproximadamente a 250 ° C, está relacionada con la pérdida de algunos grupos sulfónicos [53], principalmente aquellos que no estén interaccionando con otros grupos. Y la última caída relacionada con la descomposición térmica del polímero.

En los polímeros sulfonados se presentan interacciones entre grupos sulfónicos o fuerzas intermoleculares (puentes de hidrógeno). Estas interacciones iónicas podrían incluso generar un entrecruzamiento físico en las estructuras de SBS [52].

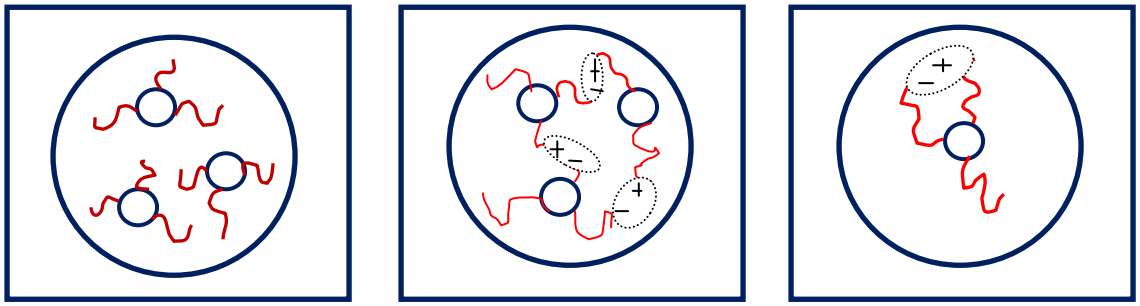

Figura 4.23 Representación esquemática de a) SBS radial, b) SBS radial con interacciones intermoleculares, c) SBS radial con interacciones intramoleculares.

Al tratarse de interacciones físicas y no de enlaces químicos, al aumentar la temperatura desaparecen, adquiriendo el material un comportamiento típico termoplástico. Estas propiedades hacen que los elastómeros termoplásticos puedan ser transformados como si de materiales termoplásticos se tratara, por ejemplo mediante extrusión, calandrado o moldeo, con la ventaja de que el material final se comporta como un elastómero.

4.2.8 Análisis termogravimétrico (TGA) de SBS radial

En la Figura 4.24 se observan las mismas transiciones de pérdida de peso que en el anterior. De acuerdo al análisis por ICP, el que presenta mayor contenido de azufre es el que aparece marcado como CA411 180, este contenido de azufre está directamente relacionado con la con concentración de grupos sulfónicos.

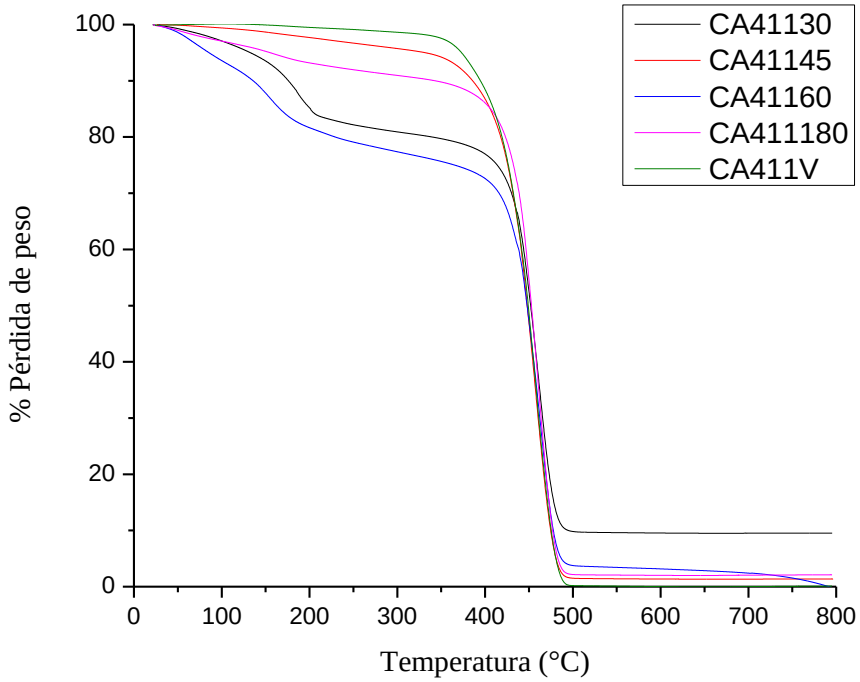

Figura 4.24 TGA de Calprene 411 virgen (CA411 V) y sulfonados 30 (CA411 30), 45 (CA411 45), 60 (CA411 60), y 180 minutos (CA411 180).

Analizando los termogramas correspondientes al CA411-180 (% S= 2.988) y CA411-45 (%S=1.870) que son los que presentan más altas concentraciones de grupos sulfónicos, con respecto al CA411- 60 y CA411-30. El CA411-180 y CA411-45 exhiben menores pérdidas de peso. Por lo que se asume que estás pérdidas de peso están relacionadas con los grupos sulfónicos que no interactúan con otros grupos. El resto de los grupos sulfónicos presentes

están teniendo interacciones tanto intramoleculares como intermoleculares lo que los hace permanecer unidos a la cadena principal hasta la degradación del polímero.

Tabla 4.3 Valores de % peso de azufre, capacidad de intercambio iónico y grado de sulfonación de SBS radial Calprene 411.

Etiqueta	% peso S	IEC mEq H^+/g	%DS (SBS)
CA411 V	----	----	----
CA411-15	2.24	0.70	19.4
CA411-30	1.23	0.38	10.4
CA411-45	1.87	0.58	16.0
CA411-60	1.83	0.57	15.7
CA411-180	2.99	0.93	26.4

El siguiente termograma corresponde al SO416, el cual aunque posee también estructura radial, se especula que los bloques se podrían encontrar dispuestos de una manera diferente en su estructura, o bien el comportamiento de pérdida peso frente a la temperatura, que es contrario al observado anteriormente para un SBS radial podría ser causado por efecto de la diferencia entre sus respectivos pesos moleculares

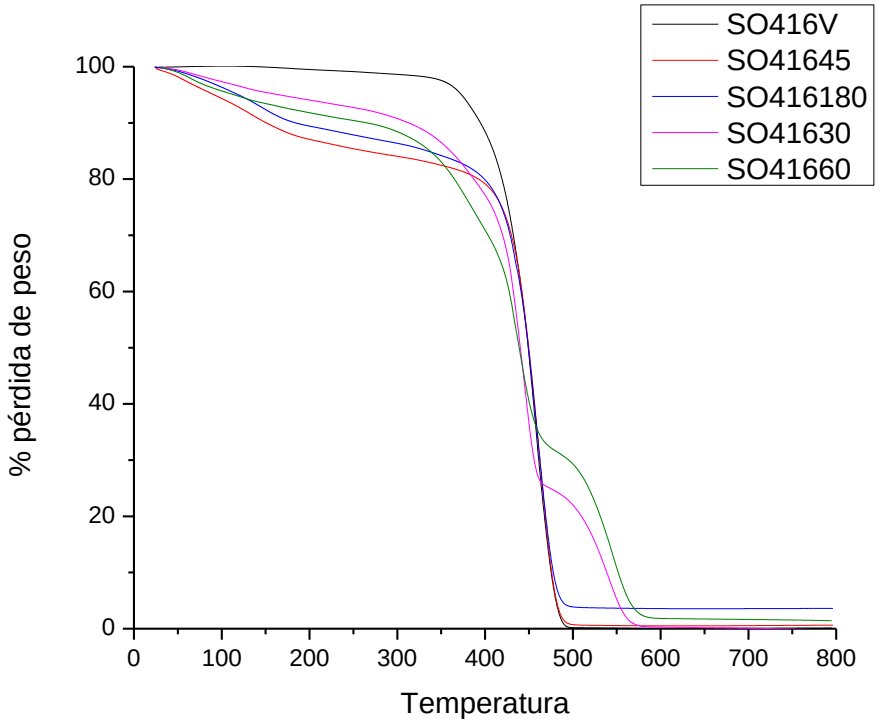

Figura 4.25 TGA de Solprene 416 virgen (SO416 V) y sulfonados 30 (SO416 30), 45 (SO416 45), 60 (SO416 60), y 180 minutos (SO416 180).

En la Figura 4.25 anterior se observa el mismo patrón de descomposición térmica, observada con anterioridad, pero en este caso aparecen mayores pérdidas de peso en aquellos que fueron sulfonados con mayor grado, estas caídas en el peso (entre 200-300 °C) se relacionan con pérdidas de grupos sulfónicos, por lo que asume que existen diferencias estructurales entre el SO416 y el CA411 aún y cuando ambos poseen arquitectura radial, ya que en el primero si hay un incremento en las pérdidas de peso conforme aumenta el contenido de grupos sulfónicos, lo que sugiere que también hay un menor número de interacciones entre ellos.

Tabla 4.4 Valores de % peso de azufre, capacidad de intercambio iónico y grado de sulfonación de SBS radial Solprene 416.

Etiqueta	% peso S	IEC mEq H^+/g	%DS (SBS)
SO416 V	----	----	----
SO416-15	1.2	0.37	10.1
SO416-30	1.51	0.47	12.8
SO416-45	2.1	0.66	18.1
SO416-60	1.64	0.51	14.0
SO416-180	2.64	0.82	23.1

4.2.9 Análisis Termogravimétrico de SBS lineal

Como ya se había concluido anteriormente, los grupos sulfónicos introducidos en un SBS de arquitectura lineal, tienen un menor número de interacciones entre ellos, por lo que pueden ser más fácilmente removidos o desprendidos de la cadena principal, por efecto de la temperatura**.**

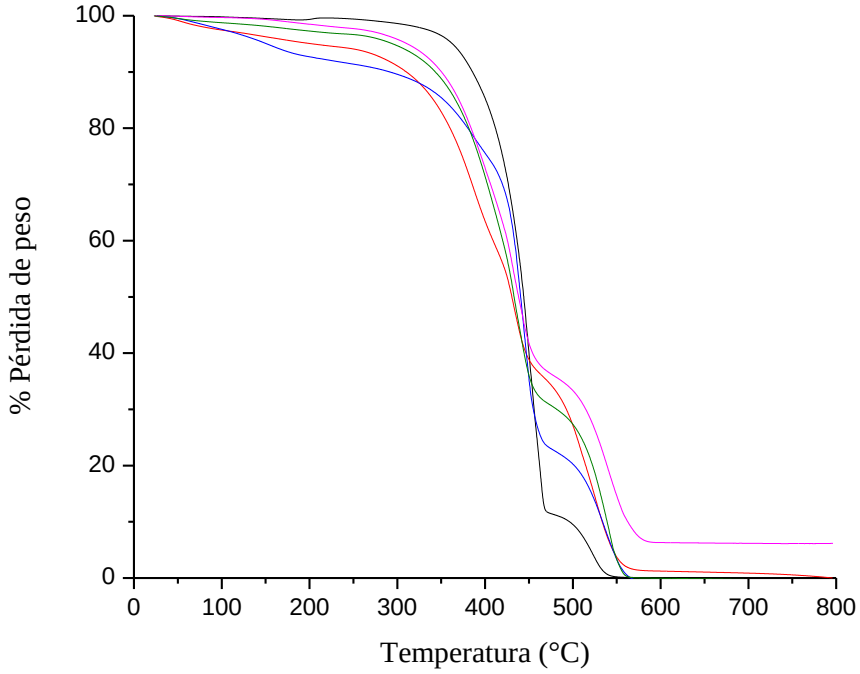

Figura 4.26 TGA de Solprene 4301 virgen (SO4301 V) y sulfonados 30 (SO4301 30), 45 (SO4301 45), 60 (SO4301 60), y 180 minutos (SO4301 180).

Por lo tanto, aquellos que tienen una mayor cantidad de grupos sulfónicos enlazados, exhiben mayores pérdidas de peso entre 200 y 300°C, temperatura a la cual se descomponen los grupos sulfónicos de la cadena principal.

Tabla 4.5 Valores de % peso de azufre, capacidad de intercambio iónico y grado de sulfonación de SBS Lineal Solprene 4301.

Etiqueta	% peso S	IEC mEq H^+/g	%DS (SBS)
SO4301 V	----	----	----
SO4301-30	1.27	0.40	10.80
SO4301-45	1.06	0.33	8.90
SO4301-60	0.67	0.20	5.50
SO4301-180	0.56	0.17	4.60

4.2.10 Evidencia de la sulfonación vía calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los resultados mostrados en las curvas de DSC comprueban lo concluido anteriormente en TGA ya que aparecen las curvas de descomposición correspondientes a las pérdidas de peso, la primera centrada en 100°C, esta está relacionada con la pérdida de agua absorbida físicamente por el polímero higroscópico sulfonado. Una segunda descomposición aparece centrada en 200 °C la cual se relacionó con la pérdida de algunos grupos hidroxilo del grupo ácido sulfónico.

Los grupos de poliestireno donde los SO_3H fueron agregados se debilitan y como resultado se descomponen de la cadena principal aquellos que no están interaccionando o formando puentes de hidrógeno con otros grupos sulfónicos. Esta descomposición en TGA y DSC aparece a partir de los 250 ° C [54]. La temperatura de descomposición para todas las muestras continúa estando por arriba de los 400 ° C, por lo que se puede demostrar que su uso en la fabricación de membranas de intercambio protónico es factible ya que estas operan a temperaturas de 120 ° C.

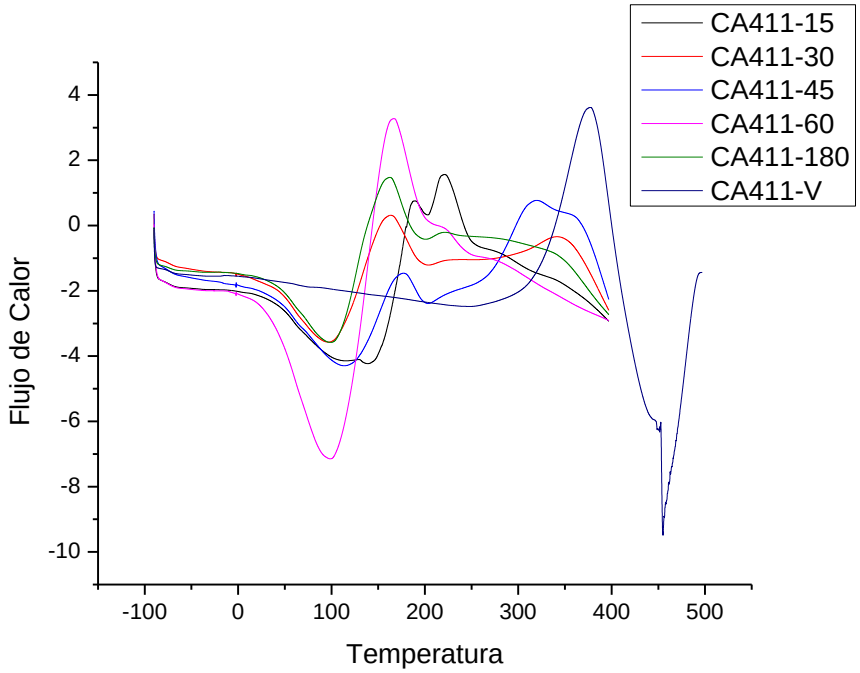

Figura 4.27 Curvas de DSC de SBS virgen y SBS sulfonado con diferentes grados de sulfonación.

4.2.11 Inspección visual

En esta parte de la sección experimental, algunas fotografías fueron tomadas para observar el cambio en la coloración conforme el tiempo de reacción avanzaba.

a) b) c)

Figura 4.28 Imágenes de la masa reaccionante recolectadas durante el curso de la reacción. a) Fotografía de la solución de polímero, antes de agregar el agente sulfonante, b) Fotografía después de transcurridos 15 min de reacción, c) Fotografía después de media hora de reacción.

Al inicio en el reactor se tiene el polímero disuelto, el cual antes de hacer contacto con el agente sulfonante, presenta un color blancuzco o transparente. Una vez que ha iniciado la reacción de sulfonación, la solución adquiere diferentes tonalidades de grises. Conforme el tiempo de reacción transcurre el producto sigue variando sus coloraciones desde amarillo, naranja y finalmente después de concluido el tiempo de reacción total, el tono final es un color vino.

4.2.12 Evidencia cuantitativa de la sulfonación vía UV- vis

La Figura 4.28 muestra los espectros electrónicos de los polímeros sulfonados. Hay una banda de absorción a 320 nm (3.8 eV). Los espectros de absorción electrónica son comparativos y proveen indicios de que existe un cambio en la geometría molecular de la cadena principal causada por la adición de grupos sulfónicos tal y como lo describe Hjertberg *et al* [55] en su estudio de resonancia de sólidos que los anillos aromáticos adyacentes a los anillos sulfonados no son coplanares y estos aumentan el ángulo de torsión para liberar algo de la tensión estérica. Esto afecta a las transiciones electrónicas del polímero. La banda de absorción a 320 nm es asignada a las transiciones π a π* según estudios teóricos y experimentales reportados por Ginder et al [56].

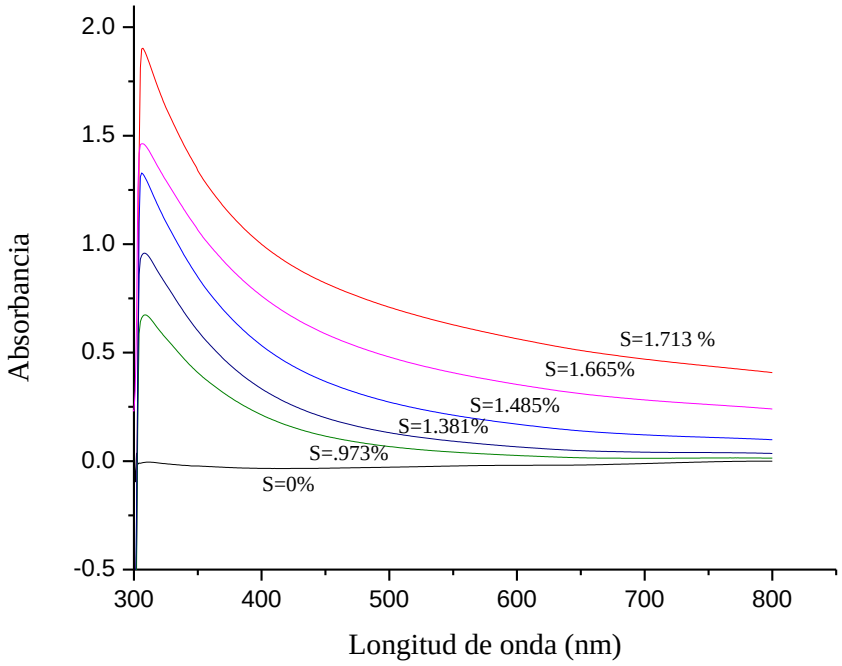

Figura 4.28 Espectrómetros de UV- vis de SBS sulfonados a diferentes grados.

En la Figura 4.28 se puede apreciar que la banda a 320 nm aumenta conforme el contenido de grupos sulfónicos aumenta. El incremento en esta señal se puede explicar debido a que

como ya se mencionó anteriormente un anillo aromático sulfonado provoca que los anillos adyacentes aumenten sus ángulos de torsión, y entre más anillos sulfonados se encuentren más movimientos habrá de este tipo, lo que generará un mayor número de transiciones electrónicas en el polímero. Estas transiciones electrónicas en el UV- vis se aprecian como bandas de absorción muy altas.

4.2.13 Caracterización de muestras sulfonadas vía Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se utilizó la Microscopía Electrónica de Barrido con la técnica de EDS.

La siguiente Micrografía corresponde a una muestra sulfonada (Solprene 4318), con relativamente alto grado de sulfonación (14.6%).

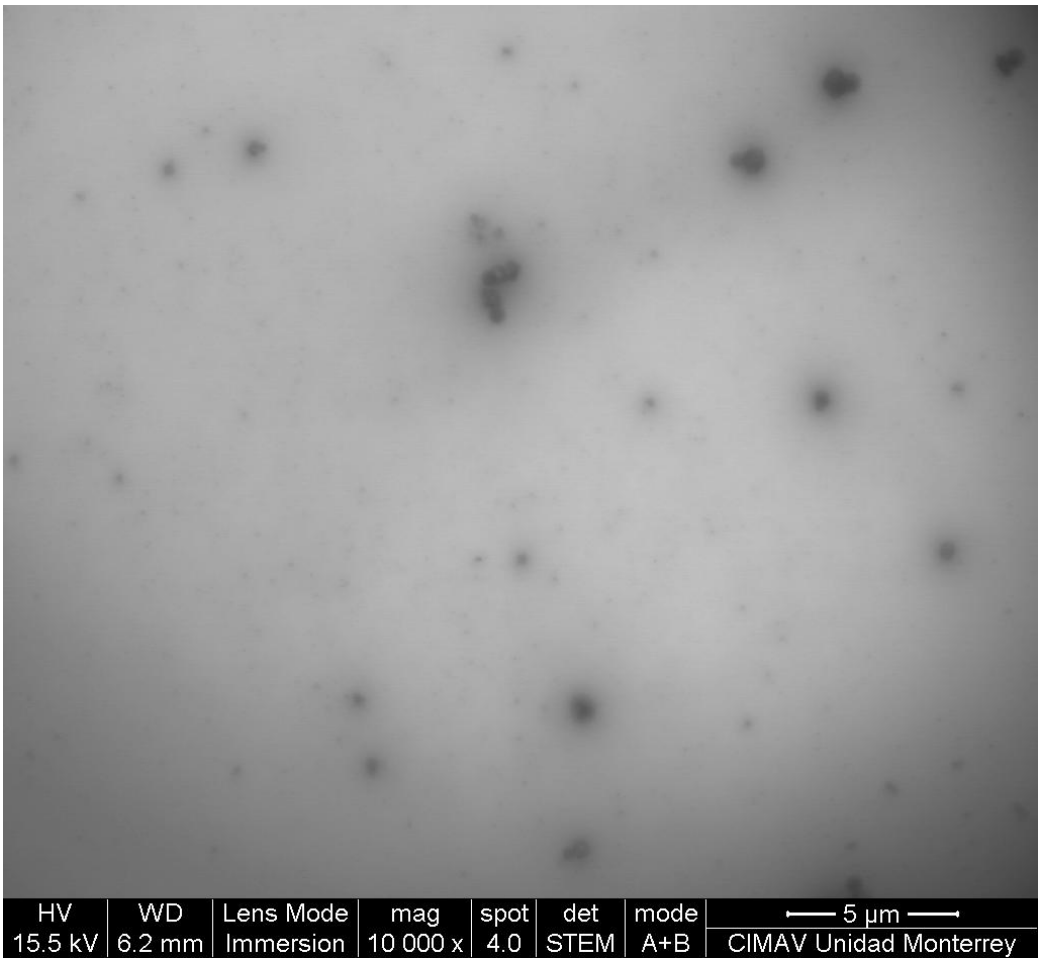

Figura 4.29 Micrografía de SEM de campo claro de SBS lineal 4318

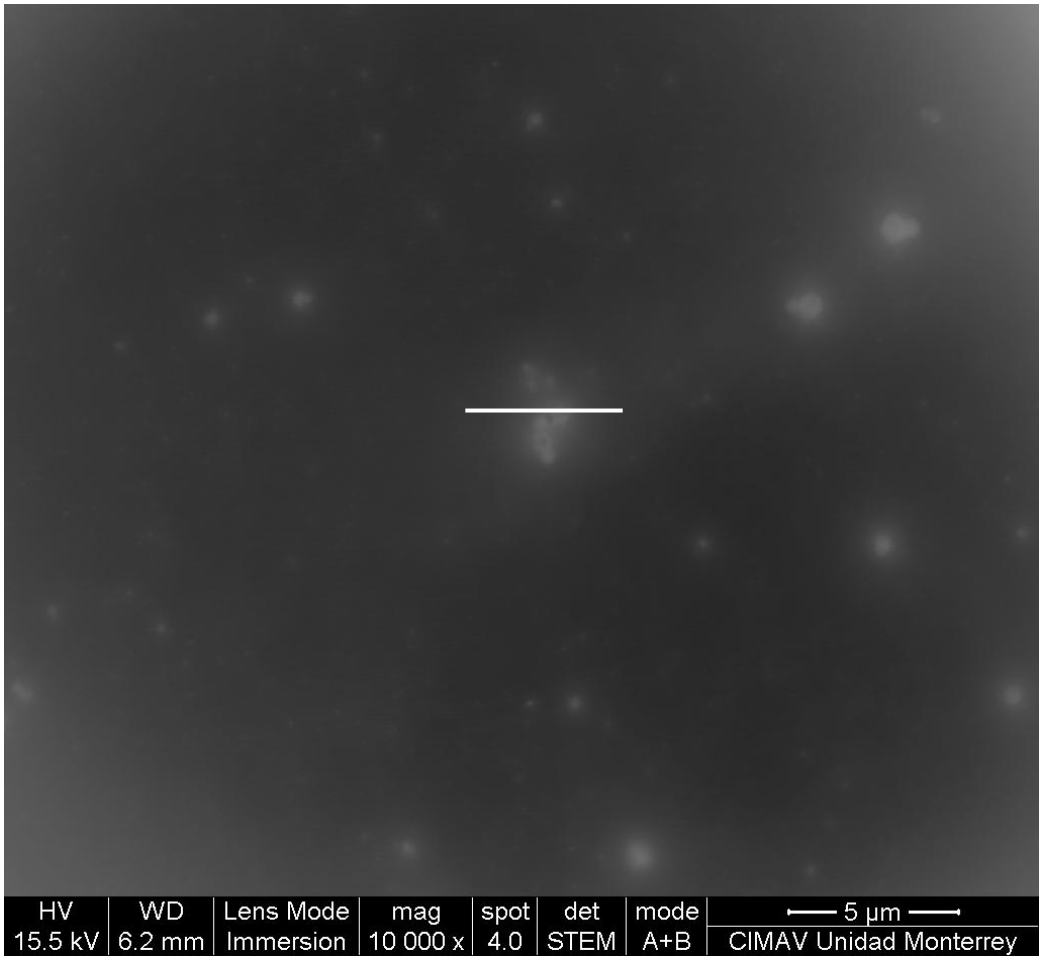

Figura 4.30 Micrografía de SEM de campo oscuro de SBS lineal 4318

En esta micrografía se puede apreciar la presencia de agregados de segmentos sulfonados formando dominios iónicos. Estos dominios contienen altas concentraciones de átomos de azufre y debido a que estos son más pesados y de un tamaño mayor con respecto al resto de los átomos contenidos mayoritariamente en la muestra (C e H) ellos pueden dispersar electrones y aparecer como puntos negros en una micrografía de campo claro [44].

En una micrografía de campo oscuro donde se invierte el contraste en la imagen, los agregados iónicos aparecen como puntos blancos y brillantes Figura 4.30.

Para corroborar lo que se concluyó anteriormente acerca de que los puntos brillantes corresponden a agregados iónicos se utilizó la técnica de EDS (Espectroscopía de energía

dispersiva), esta técnica permite determinar composición química puntual de pequeños volúmenes de muestras sólidas.

La composición química fue medida a lo largo de la línea que aparece en la micrografía (Figura 4.31) los espectros obtenidos de estas mediciones se presentan a continuación.

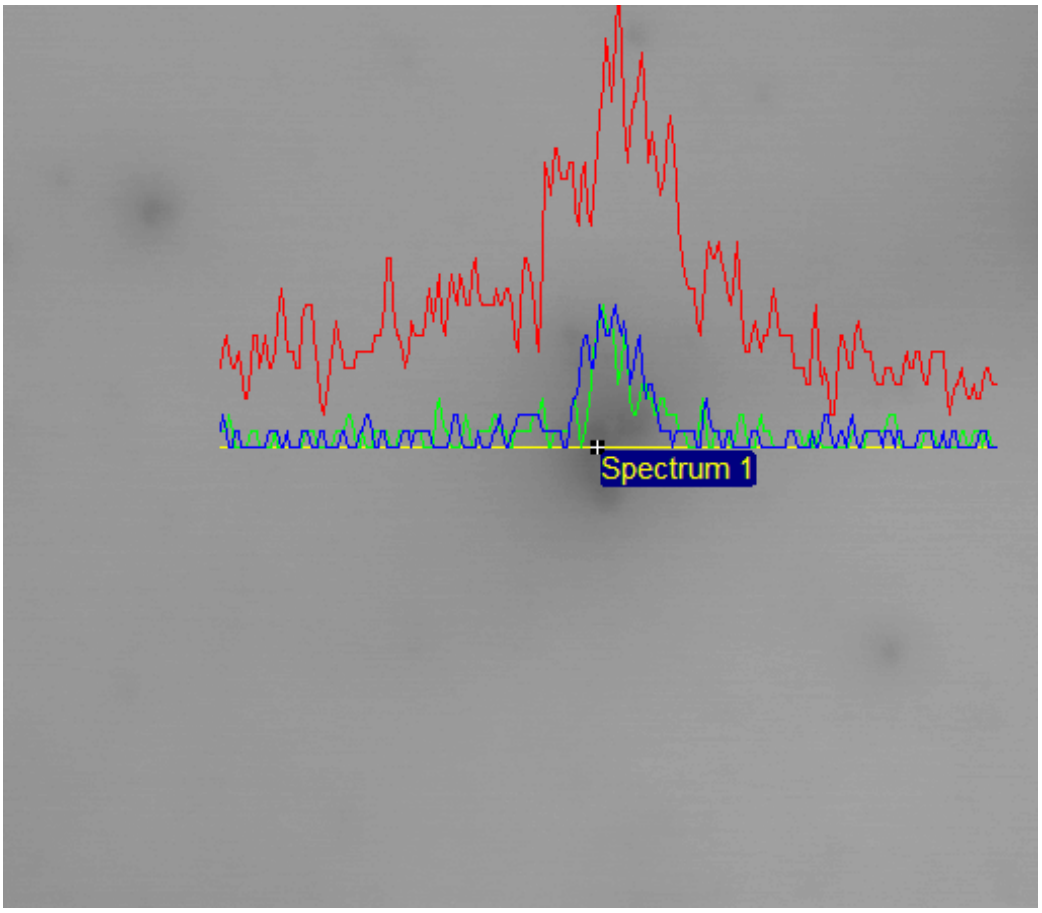

Figura 4.31 Fotomicrografía de SEM de SBS sulfonado

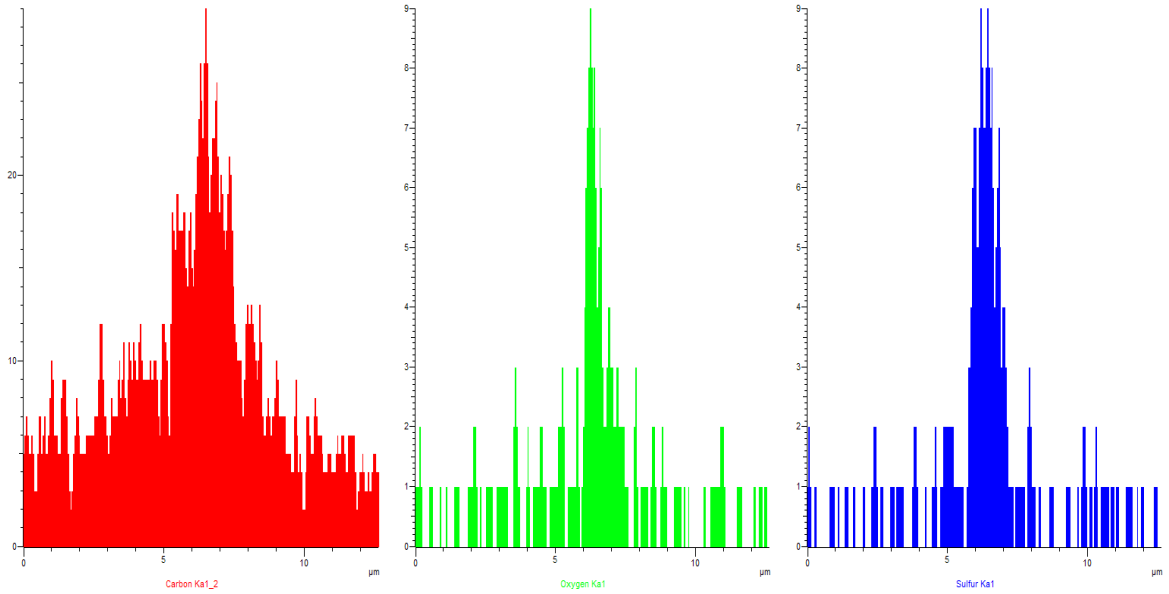

Figura 4.32 Espectros de EDS de SBS sulfonado

En estos espectros se puede apreciar como los puntos brillantes que aparecen en la micrografía si corresponden a aglomerados iónicos ya que a lo largo de la línea a través de la cual se va haciendo el barrido, inicialmente no aparecen indicios azufre, y al hacer el escaneo en el punto brillante se registra el crecimiento de la señal correspondiente a la aparición de S y de manera simultánea el O de los grupos sulfónicos.

Las composiciones químicas obtenidas a lo largo de la línea de escaneo fueron como se describe a continuación:

Tabla 4.6 Resultados de análisis elemental de SBS sulfonados obtenidos por EDS.

Elemento	% peso	% atómico
C K	66.56	74.88
O K	26.05	22
S K	7.39	3.11

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

1.- SBS con diferente grado de sulfonación fueron obtenidos utilizando dos rutas de reacción. Se demostró que la ruta en la que se utilizó acetil sulfato (Ruta 2) como agente sulfonante fue más efectiva, ya que se alcanzaron grados de sulfonación más altos, además de que se lograron obtener polímeros sin entrecruzamiento químico, por lo que siguen siendo elastómeros que pueden ser procesados fácilmente con los métodos convencionales.

2.- Se mostró evidencia cualitativa y cuantitativa de que la reacción de sulfonación fue efectiva.

3.- Se demostró que la estructura si influye en el grado de sulfonación y que dicha reacción se ve favorecida en polímeros de arquitectura radial, se especula que este resultado es atribuido a un fenómeno de estructura ya que en los copolímeros que presentan morfologías de tipo estrella, los segmentos de poliestireno se encuentran con mayor exposición al agente sulfonante aunque el tiempo requerido sea mayor debido a la alta viscosidad del sistema de reacción. Así mismo que los bloques de poliestireno en la estructura lineal tienen mucha movilidad por lo que tienen rápidamente contacto con los grupos sulfónicos y los tiempos de sulfonación requeridos son cortos, pero además como resultado de esta movilidad y del bajo número de interacciones físicas con respecto a los radiales, los copolímeros lineales son más susceptibles a la desulfonación y por esto el número de unidades monoméricas sulfonadas es menor.

4.- Se demuestra también que el peso molecular influye en la reacción de sulfonación ya que aquellos que tienen moléculas grandes (alto peso molecular) y de formas irregulares (estructura radial) son generalmente más viscosos que los que tienen moléculas pequeñas y

simétricas, y una viscosidad alta dificulta la difusión del agente sulfonante a través de dichas moléculas por lo que los tiempos de reacción requeridos son mayores.

5.- Se obtuvieron altos grados de sulfonación, el más alto valor alcanzado fue de 26.4 % en Calprene 411 de estructura radial, al que corresponde un IEC de .93 meqH^+/g, el valor más alto alcanzado para la sulfonación de SBS por lo que se cree que el uso del SBS en la fabricación de membranas de intercambio iónico podría ser factible.

6.- Se encontró también que la temperatura de preparación del agente sulfonante juega un papel muy importante en las reacciones de sulfonación, a la temperatura de 10 ° C los grados de sulfonación son considerablemente más altos que los valores obtenidos en otros trabajos reportados en la literatura, donde el agente sulfonante se prepara a temperatura ambiente. Además también se concluye que las temperaturas de reacción de sulfonación óptimas están por debajo de los 20 ° C.

7.- Se cumplió con los objetivos de definir la ruta que favorece la sulfonación, y con el presente trabajo de maestría se concluye que la sulfonación se lleva a cabo de manera más eficiente en polímeros de alto peso molecular, con arquitecturas radiales y utilizando bajas temperaturas tanto de reacción como de preparación del agente sulfonante.

TRABAJO A FUTURO

- ✓ Cuantificación del grado de sulfonación tanto en los bloques aromáticos como en las secciones alifáticas del SBS.
- ✓ Síntesis y caracterización de una membrana de intercambio protónico.
- ✓ Síntesis y caracterización de celdas de combustible a partir de las membranas fabricadas y medir las eficiencias de estas.

REFERENCIAS

1. F. Kiucera and J. Jancar *Polymer Engineering and Science*, May 1998, Vol.38, No.5
2. J. McMurry en *"Química Orgánica*" 5ta edición, Thomsons Editores, **2000**.
3. B. Guo, R. Wang, Y. Li, *Fuel Process. Technol*. 91 **(2010)** 1731–1735
4. A. Kara, B. Erdem, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **(2011)**
5. G. Morales, L. F. Bautista, J. A. Melero, J. Iglesias, R. Sánchez-Vázquez *Bioresource Technol.* 102 **(2011)** 9571–9578
6. G.M.O. Barra, R.R. Matins, K.A. Kafer, R. Paniago, C.T. Vasques, A.T.N. Pires, *Polym. Test.* 27 **(2008)** 886–892
7. 0. Ikkala, M. Tiitu, I. Tanner, I. Ruokolainen, *Synthetic Met.* 102 **(1999)** 1248-1249
8. C. A. Marquette, L. J. Blum, *Biosens. and Bioelectron.* 20 **(2004)** 197–203
9. A. S. Chandran, S. K. Narayanankutty, *Eur. Polym. J.* 44 **(2008)** 2418–2429
10. L. Paturzo, A. Basile, A. Iulianelli, J. C. Jansen, I. Gatto, E. Passalacqua, *Catal. Today.* 104 **(2005)** 213–218
11. B. Smitha, S. Sridhar, A.A. Khan, J. of Membrane Sci. 225 **(2003)** 63–76
12. C. A. Idibie, A. S. Abdulkareem, H. C. vZ. Pienaar, S. E. Iyuke, and L. Van Dyk, *Polym.-Plast. Technol*. 48 **(2009)** 1121–1129,
13. Ar. S. Abdulkareem, C. A. Idibie, H. C. Vz Piennar, L. Van Dyk and S. E. Iyuke, *Energ. Source., Part A.* 32 **(2010)** 591-606
14. C. A. Idibie, A. S. Abdulkareem, H. C. vZ. Pienaar, S. E. Iyuke, L. vanDyk, *J. Appl. Polym. Sci*. 116 **(2010)** 3473–3479
15. C. A. Idibie, A. S. Abdulkareem, H. C. vZ. Pienaar, S. E. Iyuke, L. vanDyk, *Appl. Polym. Sci*. 117 **(2010)** 1766–1771
16. G. Paul, D.L. Handlin, JR, C. Lesley W. US Patent Pub. No.:**2010**/0048817.
17. G. Odian. *Principles of Polymerization*. Wiley-Interscience. **(2004)** p. 464. ISBN 0-471-27400-3.
18. P. Painter. and M.M. Coleman, *Fundamentals of Polymer Science*, CRC Press **(1997)**, p 14

19. Polybutadiene, technical paper by International Institute of Synthetic Rubber Producers.
20. ChemSystems. New York: Nexant. ed.Styrene Butadiene Rubber / Butadiene Rubber**(2004)**
21. "How a Tire is Made". Retrieved 18 October **2007**
22. J. Maul, B. G. Frushour, J. R. Kontoff, H. Eichenauer, K.-H. Ott, C. Schade "Polystyrene and Styrene Copolymers" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2007** Wiley-VCH, Weinheim.
23. J.R. Wunsch. *Polystyrene – Synthesis, Production and Applications*. iSmithers Rapra Publishing. p. 15. ISBN 978-1-85957-191-0. Retrieved 25 July **2012.**
24. S.A. Baeurle, A. Hotta and A.A. Gusev, 'A new semi-phenomenological approach to predict the stress relaxation behavior of thermoplastic elastomers,' Polymer 46, 4344-4354 **(2005)**
25. S.A. Baeurle, T. Usami and A.A. Gusev, 'A new multiscale modeling approach for the prediction of mechanical properties of polymer-based nanomaterials,' Polymer 47, 8604-8617 **(2006)**
26. S.A. Baeurle, A. Hotta and A.A. Gusev, 'On the glassy state of multi-phase and pure polymer materials,' Polymer 47, 6243-6253 (**2006**)
27. Rheometry of Polymer Melts Annual Review of Fluid Mechanics Vol. 17: 45-64
28. S.M. Javaid Zaidi, The Arabian Journal of Sci and Engineering, Volume 28, Number 2B. p 185-194.
29. Hesse, Bradford, Moser, Richard *Health Information National Trends*, MI **2003.**
30. D Reichenberg - *Journal of the American Chemical Society*, **1953** - ACS Publications.
31. www.filecrop.com/quimica-organica-wade-pdf.html
32. P. Bébin, M. Caravanier, H. Galiano, *J. of Membr. Sci* 278 **(2006)**, 35-42.
33. J.F. Blanco, Q.T. Nguyen, P. Schaetzel *J. of Membr. Sci* 186 **(2001)** 267-279
34. H. S. Makowski, R. D. Lundberg, G. H. SingHall, US. Patent No. 3870841, **1975.**
35. K. Kitano, F. M. Toshimi, US Patent. No. 4671903, **1987**
36. R. Kahraman, K.A. Kahn, S.A. Ali, S.H. Hamid, and A.Z. Sahin, *J. of Mat. Eng. and Perf.* 7 **(1998)** 739

37. W.W. Sułkowski, K. Nowak, A. Sułkowska, A. Wolińska, W. M. Bajdur, D. Pentak, and B. Mikuła, Pure Appl. Chem., Vol. 81, No. 12, pp. 2417–2424,**(2009)**
38. F. Kucera, J. Jancar, *Polym. Eng. Sci*. 49 **(2009)** 1839
39. G.P. Dado, D.L. Handlin, C. Lesley Willis. *US patent* Pub. No. US 2010/0048817 A1.
40. R. A. Weiss,' J. J. Fitzgerald, and D. Kim *Macromolecules* **(1991)**,24, 1064-1070
41. F. Picchioni, I. Giorgi, E. Passaglia, G. Ruggeri and Mauro A. *Polym Int* 50: 714-721
42. H.S. Makowski, R.D. Lunderberg, L. Westerman, and J. Bock 1980, 0187
43. J.Won, H. Hun Park, Y. Jin Kim, S. Wook Choi, H. Yong Ha, In-Hwan Oh, H. Sik Kim, Y. Soo Kang, and Kyo Jin Ihn *Macromolecules* **(2003)**,36,3228-3234.
44. H.Q. Xie, D.G. Liu, D. Xie *J. of Appl Polym Sci, Vol.96,1398-1404.*
45. P. J. Larkin *IR and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation*, Page 175.
46. R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle. *Spectrometric Identification of organic compounds*, seventh edition
47. R. J. Cremlyn, Chlorosulfonic Acids A Versatile Reagent; Royal Society Chemistry: Great Britain, **(2002)**.
48. R. Adams Organic Reactions; John Wiley & Sons, Inc.; New York,**(2002)**; Vol.3.
49. A.P. Nick.; W.C. David M. New Strategies in Organic Catalysis: The First Enantioselective Organocatalytic Friedel-Crafts Alkylation. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 4370.
50. F. Bigi, G. Casiraghi, G Casnati, G. Sartori, G. Gasparri, G. F.;Belicchi, M. F. Asymmetric electrophilic substitution on phenols in a Friedel-Crafts hydroxyalkylation. Enantioselective ortho-hydroxyalkylation mediated by chiral alkoxyaluminum chlorides. *J. Org. Chem*. 1985, 50,
51. Weiss RA, Sen A, Willis CL, Pottick LA. Block copolymer ionómers: Polymer 1991;32:1867.
52. Yan Gao, Gilles P. Robertson, Michael D. Guiver, Sigao Jian, Serguei D. Mikhhailenko, Deping Wang, Serge Kalianguine, *J. of Membr Sci* 227 **(2003)** 39-50.

53. Dong Kyu Roh, Jong Kwan Koh, Won Seok Chi, Yong Gun Shul, Jong Hak Kim, J. of Appl Polym Sci Vol. 121, 3283-3291
54. Gu, S.; He, G.; Wu, X.; Li, C.; Liu, H.; Liu,C.; Li, X. *J. Memb. Sci* 2006, 21, 121-129.
55. J. Yue, t Zhao H. W. Keith R. Cromack,* A. J. Epstein, Alan G. Mac Diarmidl. *J. Am. Chem. SOC.* **(1991)**, *113,* 2665-2671
56. T. Hjertberg, **;** W. R Salaneck,.; I. Landstrom ; N.L.D. Somasiri,; A. G MacDiarmid.. *J. Polym. Sci., Polym. Ltf. Ed.* **(1985)**, *23,* 503-508.
57. F. Kunzler, "Hydrogels". Encyclopedia of Polym. Sci. and Technol. 2, John Wiley & Sons, Inc., **(2002)**, p. 691-722.
58. Chaterjia S, Keun Kwonb I, Park K. Prog. Polym. Sci. 32 **(2007)** 1083–1122
59. William Y. Hsu and Timothy D. Gierke, Ion Transport and Clustering in Nafion Perfluorinated Membranes" Journal of Membrane Science, **(1983)** 13, 307- 326.
60. "Handbook of elastomers" 2ª ed., E.K. Bhowmick, H.L.Stevens, Eds. Marcel Dekker, Inc., NY Busel, **2000**.
61. "Understanding thermoplastic elastomers" Geoffrey Holden, Hanser Gardner, 2000.
62. J. Royo, "Manual de tecnología del caucho", Consorcio Nacional de Industriales del caucho, **1985**.
63. Handbook of elastomers. New developments and Technology. Bohwmoick, Stephens Ed., New York **1988**.
64. "Handbook of thermoplastic Elastomers" Walker Ed., Van Nostiand, Reinhold Company **1979**.
65. Vargantwar P., Brannock M., Tauer K., Spontak R. *J. Mater Chem. A*, 1, 3430-3439, **(2013).**
66. Buonerba A., Speranza V., Grassi A., Macromolecules **(2013)**, 46, 778−784.
67. Avram M., Mateescu D., IR spectroscopy. Application in Organic Chemistry, Technical Publ. House, Bucharest (1966).
68. Masson J.F., Pelletier L., Collins P., J. of Appl. Polym. Sci. 79,1034 **(2001)**.
69. Guilment J., Bokobza L., Vibrational Spectroscopy 26, 133 **(2001)**.
70. Wang S.M., Chang J.R., Tsiang C., Polym. Deg. Stab. 52, 51 **(1996)**.

71. Carl Lesley W., Handlin Jr., Dale Lee ,. Scott Russell T., Douglas B., U.S Patent No. 7,919,565 **(2011).**
72. Handlin Jr., Dale L.,Scott Russell T., Dado Gregory P., US Patent No. 8012539 **(2008).**
73. Carl Lesley W., Handlin Jr., Dale Lee ., Scott Russell T., Douglas Mather B., US Patent No. 7737224 **(2010).**