

Effect of the sulphonating reagent during proton exchange ionomeric polymer synthesis.

L. Melo¹, R. Benavides^{1*}, M.G. Méndez¹, G. Martínez¹, M.M.S. Paula², L. Da Silva².

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., México.

²Laboratorio de Síntesis de Complexos Multifuncionais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC,
Brasil

Tel : (844)4389830, fax: (844)4389839, Mail : roberto.benavides@ciqa.edu.mx

ABSTRACT

A Proton Exchange Membrane in fuel cells must have acid groups with low pK_a to guarantee proton dissociation and their conductivity across such electrolyte. The $-SO_3H$ chemical group is an excellent option for polymers containing aromatic rings; however, such groups must be incorporated by sulphonating reactions under specific conditions and by selecting an appropriate sulfonating reagent. The latter in order to avoid unwanted secondary reactions like sulphone crosslinking or intramolecular cyclization reactions. Copolymers of polystyrene-co-acrylic acid were prepared by random radical polymerization reactions in solution and then sulphonated by using concentrated sulphuric acid (98%) or freshly prepared acetyl sulphate. Sulphonating reagents were added at molar ratios of 20 – 60 % of aromatic rings and left during 1 and 2 hours of reaction times. FTIR, GPC, calorimetry (DSC) evaluations and soxhlet extractions indicate the existence of different chemical species in the sulphonated materials, which could explain their mechanical behavior. Results are important to make decisions to prepare the basic copolymer structure consisting of styrene and acrylic acid to continue with the attempt to make low cost membranes for fuel cells.

1. Introducción

Las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC) son una tecnología emergente que muestra gran potencial para un amplio campo en la industria. Su escalabilidad, baja temperatura de operación y relativa simplicidad en los requerimientos del sistema las vuelven ideales para aplicaciones en la industria aeroespacial, defensa, automotriz y telecomunicaciones. En las PEMFC, la membrana polimérica intercambiadora de protones (PEM) funciona como un electrolito a través del cual deben pasar los iones. Para mantener esta tarea de forma eficiente, las membranas requieren agua: primero para disociar los protones y formar los iones hidronio y segundo, para formar una vía continua para el transporte de la totalidad de los protones [1].

Sin embargo, se ha visto una vez que las PEMFC que se encuentran en operación muestran ciertos problemas respecto al agua dentro de la membrana, estos problemas son causados por la baja temperatura de operación (menor a 100 °C) y por las características del electrolito (polímero) empleado. Este problema se puede dividir en dos partes: 1) inundación de la capa difusora y de los canales de flujo de los gases, 2) secado de la PEM.



El secado de la PEM sucede cuando las moléculas de agua migran con la conducción protónica desde el ánodo hasta el cátodo, lo cual genera una disminución de el contenido de agua especialmente cerca del ánodo. Una vez que la PEM se seca, la resistencia iónica incrementa y el voltaje de la celda disminuye [2]. Para poder difundir el uso de las PEMFC, es indispensable corregir las fallas que hasta ahora se presentan.

Existen diversos procedimientos y agentes sulfonantes, entre ellos se encuentran el ácido clorosulfónico [3], trióxido de azufre [4], complejos basados en trióxido de azufre [5], el trimetilsililclorosulfonato [6], $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Ag}_2\text{SO}_4$ [7] y el sulfato de hexanoílo [8]. Sin embargo los agentes más empleados son el H_2SO_4 [9] y el sulfato de acetilo [10].

Para optimizar las membranas es imperativo que una PEM cuente con grupos ácidos de bajo pKa, es decir, elevada acidez. Entre los grupos ácidos más empleados en la síntesis de PEM se encuentran los grupos sulfónicos [11] cuyo pKa es igual o menor a 1 [12]. Existen otros grupos ácidos que también se utilizan en la síntesis de ionómeros, un ejemplo es el poliacido acrílico cuyo pKa se encuentra entre 4.7 y 4.9 [13 y 14], es decir, es menos ácido aunque posee una elevada capacidad de formar puentes de hidrógeno [15] que imparte un elevado carácter hidrofílico al material, lo cual es ideal en una PEM para evitar su deshidratación.

En este trabajo se plantea la síntesis de un copolímero que contenga ambos grupos ácidos mencionados, mediante el uso de monómeros fácilmente disponibles y de bajo costo, como son el ácido acrílico y el estireno, el cual puede ser sulfonado para impartirle el carácter de ácido fuerte.

2. Sección Experimental

2.1. Reactivos

El estireno (St, 99%, Aldrich) fue purificado mediante un lavado inicial con una solución acuosa de NaOH (J.T.Baker) al 20% y posteriormente con agua destilada para eliminar el NaOH remanente, para finalmente dejarlo en contacto con CaCl_2 durante toda la noche y destilarlo a presión reducida. El ácido acrílico (AA, 99%, Aldrich) se puso en agitación con fenotiazina (Aldrich) y posteriormente se destiló a presión reducida. El peróxido de benzóilo (BPO) se disolvió en etanol hasta formar una solución saturada, la cual se filtró posteriormente y se dejó evaporar alcohol a temperatura ambiente hasta obtener su forma cristalina. Tanto el St, AA y BPO, una vez purificados se almacenaron en frío hasta su uso. El divinilbenceno (DVB, Aldrich), el dietilbenceno (DEB, Aldrich), el ácido sulfúrico (H_2SO_4 , J.T.Baker), el anhídrido acético ($\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$, Aldrich), el tetrahidrofurano (THF, Aldrich) y el diclorometano (DCM, J.T.Baker) se utilizaron sin tratamiento previo.

2.2. Reacción de Copolimerización

El copolímero de PS-PAA utilizado para las reacciones de sulfonación se obtuvo mediante polimerización radicalica convencional en solución utilizando DEB como disolvente, BPO como iniciador (0.045% molar), DVB como agente entrecruzante (0.25% molar) y manteniendo una relación molar St:AA de 94:6. La reacción se llevó a cabo en un reactor

de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno. Se utilizó una velocidad de agitación de 200 rpm, una temperatura de reacción de 90° C y un tiempo de reacción de 2 horas. La reacción de copolimerización se detuvo por la adición de metanol al medio de reacción. La purificación del copolímero se realizó disolviendo en acetona y recuperando por precipitación en metanol. Finalmente el copolímero fue secado a vacío por 48 h a 65-70° C.

2.3. Sulfonación del copolímero

Para llevar a cabo la sulfonación del copolímero se utilizaron 2 tiempos de reacción, 1 y 2 horas, así como 2 agentes sulfonantes: H_2SO_4 y $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$. El grado de sulfonación del copolímero se controló mediante la adición de un 20, 40 y 50 o 60% de agente sulfonante con respecto a la concentración molar de anillos aromáticos. En todos los casos se utilizó un reactor de vidrio con agitación mecánica y propela de teflón, atmósfera de nitrógeno, una velocidad de agitación de 200 rpm y una temperatura de reacción de 40 °C.

En la tabla 1 se presentan las cantidades de reactivos utilizados para 110 g de copolímero PS-PAA (1 mol teórico de anillos a sulfonar) disuelto en 330 mL de DCM. Cabe mencionar que se utilizó un exceso de anhídrido acético para eliminar el agua presente en el H_2SO_4 al 98% y la humedad del medio de reacción.

Tabla 1. Cantidad de reactivos empleados para obtener un grado de sulfonación teórico de 20, 40 y 50 o 60%.

Grado teórico de sulfonación (%)	H_2SO_4 (moles)	Anhídrido acético (moles)	Sulfato de acetilo formado (moles)	H_2SO_4 (mL)	Anhídrido acético (mL)
20	0.2	0.22	0.2	10.93	21.10
40	0.4	0.45	0.4	21.85	42.20
50	0.5	0.56	0.5	27.32	52.57
60	0.6	0.67	0.6	32.78	63.30

La reacción de sulfonación fue terminada adicionando agua destilada helada al medio de reacción y el polímero se lavó con agua destilada hasta pH neutro. Finalmente los polímeros sulfonados se secaron a presión reducida durante 72 h a 40° C.

2.3.1. Preparación del Sulfato de acetilo

Par la preparación del sulfato de acetilo se utilizó la técnica schlenk, que evita la humedad en el medio de reacción y asegura que la cantidad de sulfato de acetilo formada es la calculada.

Primero se mezcló el anhídrido acético con el DCM y esta mezcla se colocó en un baño de hielo de agua, una vez que la mezcla estaba fría, se adicionó el H_2SO_4 y se agitó por unos minutos para permitir que se formara el $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$. En todas las reacciones de sulfonación con $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$, este se preparó unos minutos previos al proceso de sulfonación para asegurar la calidad del mismo.

2.4. Caracterización

La temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros se determinó por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Se llevó a cabo un ciclo de calentamiento – enfriamiento - calentamiento en un DSC modelo 2920 (TA Instruments) a presión constante, en un intervalo desde temperatura ambiente hasta 250 °C, una rampa de temperatura de 10 °C/min y se utilizó atmósfera de nitrógeno.

Para la obtención de los espectros de IR, cada muestra se disolvió en THF y se colocó en un portaobjetos. Una vez que el THF se evaporó por completo, las películas de copolímero se despegaron y se obtuvieron sus espectros en un espectrofotómetro Nicolet Avatar 320, empleando 32 scans, resolución de 4 cm^{-1} y ganancia de 8. A los espectros se les aplicó una corrección automática de la línea base y para poder realizar una comparación cualitativa y semicuantitativa de las bandas se hizo una normalización de los espectros tomando como base la señal que se encuentra en 1601 cm^{-1} y que corresponde a la tensión C=C del anillo aromático [16], considerando que ésta estructura química es de las más estables dentro del copolímero ya que no sufre rompimiento durante las reacciones de sulfonación.

La masa molecular se determinó por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) empleando un cromatógrafo Hewlett Packard, partiendo de soluciones preparadas con THF a una concentración de 1mg/1mL y pasadas por un filtro con un tamaño de poro de 0.45 μm .

Para conocer el contenido de material insoluble de las muestras (relacionado con el entrecruzamiento) se realizaron extracciones por reflujo con THF en un sistema soxhlet hasta por 12 horas.

3. Resultados y discusión

La espectroscopía FTIR permitió dar seguimiento a las reacciones de sulfonación; se observó que las señales de los espectros de infrarrojo siguen ciertas tendencias de variación de intensidad y/o desplazamiento correspondientes a los diferentes grupos químicos presentes en el copolímero antes y después de ser sulfonados. Un condensado de las señales más importantes se encuentra en la tabla 2.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Tabla 2. Señales correspondientes a los grupos químicos presentes en el copolímero PS-PAA antes y después de ser sulfonado

Frecuencia (cm-1) reportada	Asignación	Referencia
3100-3000	Estiramiento C-H (de PS)	[17]
2000-1650	Grupo de sobretonos (de PS)	[18]
1600, 1580, 1500, 1450	Vibraciones en el plano C-H (de PS)	[17]
1070	Flexion en el plano C-H (de PS)	[19]
1050-1020 o 1031	Flexion en el plano C-H (de PS)	[20]
910, 760, 703	Flexion fuera del plano C-H (de PS)	[21]
540	Flexion fuera del plano de anillo aromático (de PS)	[22]
3400	Estiramiento O-H (libre de PAA)	[23]
3000-2500	Estiramiento O-H (H-unido de PAA)	[24]
1700-1730	Estiramiento C=O (de PAA)	[25]
1350-1200	Flexion en el plano O-H (de PAA)	[19]
1000-900	Flexion fuera del plano O-H (de PAA)	[19]
902	Flexion fuera del plano O-H	[26]
3450	Estiramiento O-H (de -SO ₃ H)	[27]
1287	Estiramiento asimétrico O=S=O (de -SO ₃ H)	[28]
1140-1050	RO-SO ₃ - (de -SO ₃ H)	[29]
1030	Estiramiento simétrico S-O (de -SO ₃ H)	[29]
675	Flexion S-O (de -SO ₃ H)	[28]
615	Flexion S-OH (de -SO ₃ H)	[28]
2926	Estiramiento asimétrico CH ₂	[30]
2853	Estiramiento simétrico CH ₂	[30]
1465	Tijereteo en el plano CH ₂	[19]
1350-1150	Aleteo (ω CH ₂) y torsión (τ CH ₂) fuera del plano	[31]
720	Balanceo en el plano (ρ CH ₂)	[21]
770	Estiramiento simétrico C-S-C (sulfona)	[21]
698	Vibración fuera del plano del anillo bencénico	[21]
756	Flexion fuera del plano de cinco grupos -C(H)- en el anillo bencénico (monosustitucion)	[21]

En la Figura 1 se presenta el comparativo de los espectros del copolímero PS-PAA antes y después de ser sulfonado con H₂SO₄ o CH₃COOSO₃H. Ambas reacciones de sulfonación se llevaron a cabo durante 1 hora y utilizando 60 % teórico de agente sulfonante.

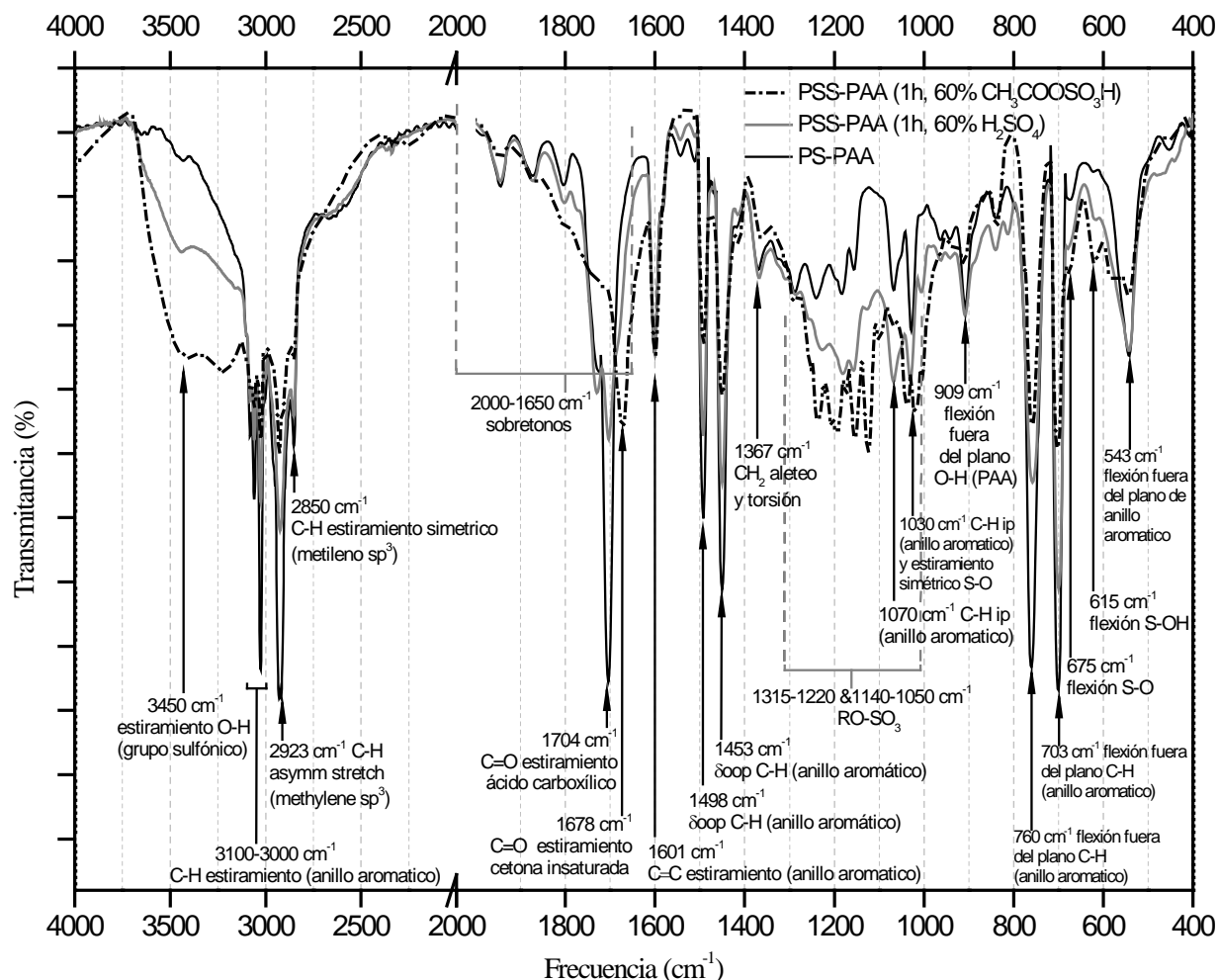


Figura 1. Espectros del copolímero PS-PAA sulfonado durante 1 hora con un 60% molar de agente sulfonante.

Se observa que en los copolímeros sulfonados PSS-PAA, las señales 703, 760, 1453, 1498 cm^{-1} y las que se encuentran entre 3100 a 3000 cm^{-1} correspondientes a vibraciones C-H del anillo aromático disminuyen, indicando que está sucediendo la sustitución de dichos protones por grupos sulfónicos. Por otro lado, en la región de 1300-1000 cm^{-1} se presentan las señales correspondientes a las flexiones C-H del anillo aromático, las cuáles son mayores para los copolímeros sulfonados y que en principio contradice lo anterior. Sin embargo, este incremento en las bandas puede deberse a la presencia del grupo RO-SO_3^- , que presenta sus señales en 1315-1220 cm^{-1} y 1140-1050 cm^{-1} . Debe mencionarse que al utilizar cualquiera de los dos agentes sulfonantes se incorporan grupos sulfónicos en las unidades de St del copolímero original, aunque considerando la intensidad de las señales, al utilizar $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$

se obtiene una mayor sustitución de protones por grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, además de generar un cambio en la estructura química del copolímero, lo cual se ve reflejado en lo siguiente:

- Las señales de flexión y vibración C-H del anillo aromático que se encuentran en 703, 760, 1453, 1498 y $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ son menores en comparación con el espectro del copolímero sulfonado con H_2SO_4 .
- Los copolímeros de $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$ son completamente solubles, mientras que los sulfonados con H_2SO_4 presentan una fracción considerable de material insoluble. La elevada solubilidad puede ser el resultado de una disminución del tamaño de cadena principal.
- Desplazamiento del grupo carbonílico después de la sulfonación. El copolímero PS-PAA sin sulfonar y el copolímero sulfonado con H_2SO_4 presentan esta banda en la misma frecuencia.

Una vez observados los cambios con diferentes agentes sulfonantes, se procedió a evaluar el tiempo y el nivel de sulfonación en los copolímeros. En las Figuras 2 y 3 se muestran los espectros de los copolímeros sulfonados por 1 y 2 horas con ambos agentes a 3 diferentes concentraciones molares.

Considerando las bandas observadas antes y después de los diferentes procedimientos de sulfonación, en la Figura 4 se proponen varias estructuras químicas para los copolímeros obtenidos. La estructura I corresponde a una posible representación del copolímero PS-PAA, el cual está formado de unidades de St y AA en su mayoría, así como de la presencia esporádica de unidades de DVB. Una vez que el copolímero PS-PAA experimenta una reacción de sulfonación se esperaría que la estructura resultante fuera del tipo II, donde únicamente el anillo aromático sufriera reacciones de sustitución de hidrógenos por grupos sulfónicos, sin embargo, al observar las bandas presentes en los espectros de las Figuras 2 y 3 podemos darnos cuenta que la estructura química de los copolímeros sulfonados no son del tipo II.

Una diferencia importante entre los espectros de los copolímeros sulfonados con H_2SO_4 (Figura 2) y los sulfonados con $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$ (Figura 3) es la intensidad de la señal en 3450 cm^{-1} , lo cual nos indica que al utilizar H_2SO_4 la cantidad de grupos O-H presentes es menor, de igual manera, la señal en 615 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace simple S-O del grupo sulfónico es de menor intensidad.

Otra diferencia notable entre los espectros de los copolímeros sulfonados con ambos agentes sulfonantes se encuentra en la señal correspondiente al grupo carbonilo del ácido carboxílico, la cual está sufriendo cambios en su intensidad y posición. Es bien sabido que el enlace $\text{C}=\text{O}$ de cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres, lactonas, haluros de acilo, anhídridos, amidas y lactamas muestran una fuerte banda de absorción por el estiramiento $\text{C}=\text{O}$ en la región de $1870\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$. Dentro de este intervalo la posición de la banda del grupo carbonilo está determinada por factores como los siguientes: el estado físico de la muestra, efecto electrónico de los sustituyentes vecinos, puentes de hidrógeno (intermolecular e intramolecular), así como por la presencia de anillos aromáticos [18].

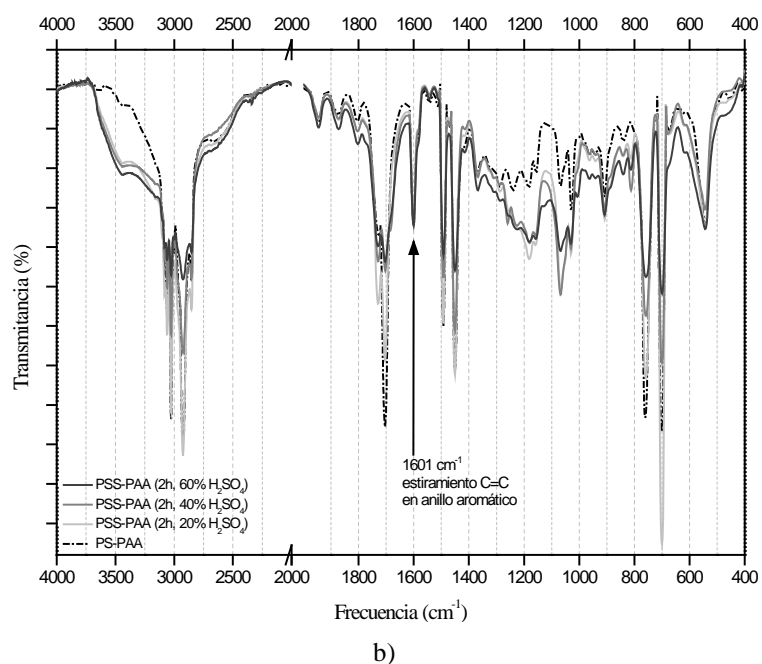
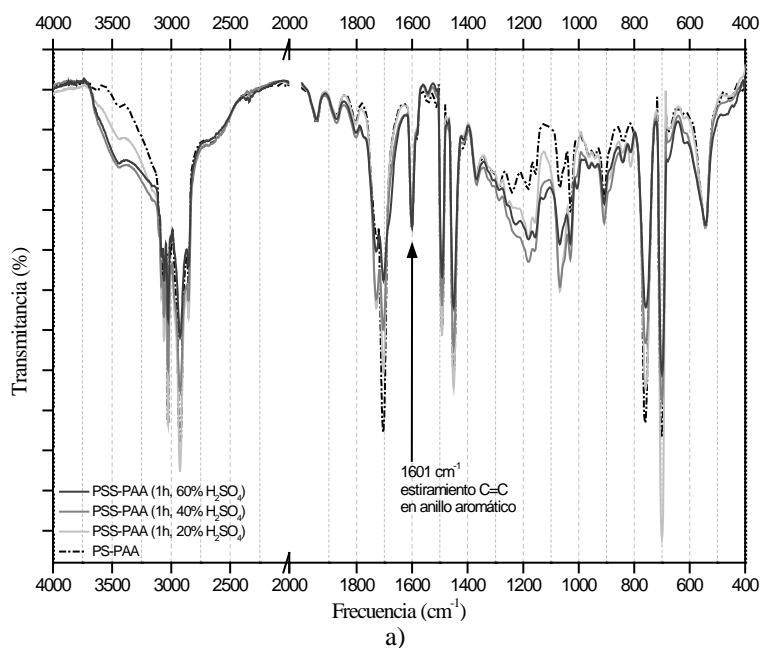


Figura 2. Comparativo de los espectros del copolímero PS-PAA con los copolímero sulfonados con H_2SO_4 al 20, 40 y 60% molar respecto a la cantidad de anillos aromáticos presentes en el copolímero. Reacciones llevadas a cabo por a) 1 hora y b) 2 horas.

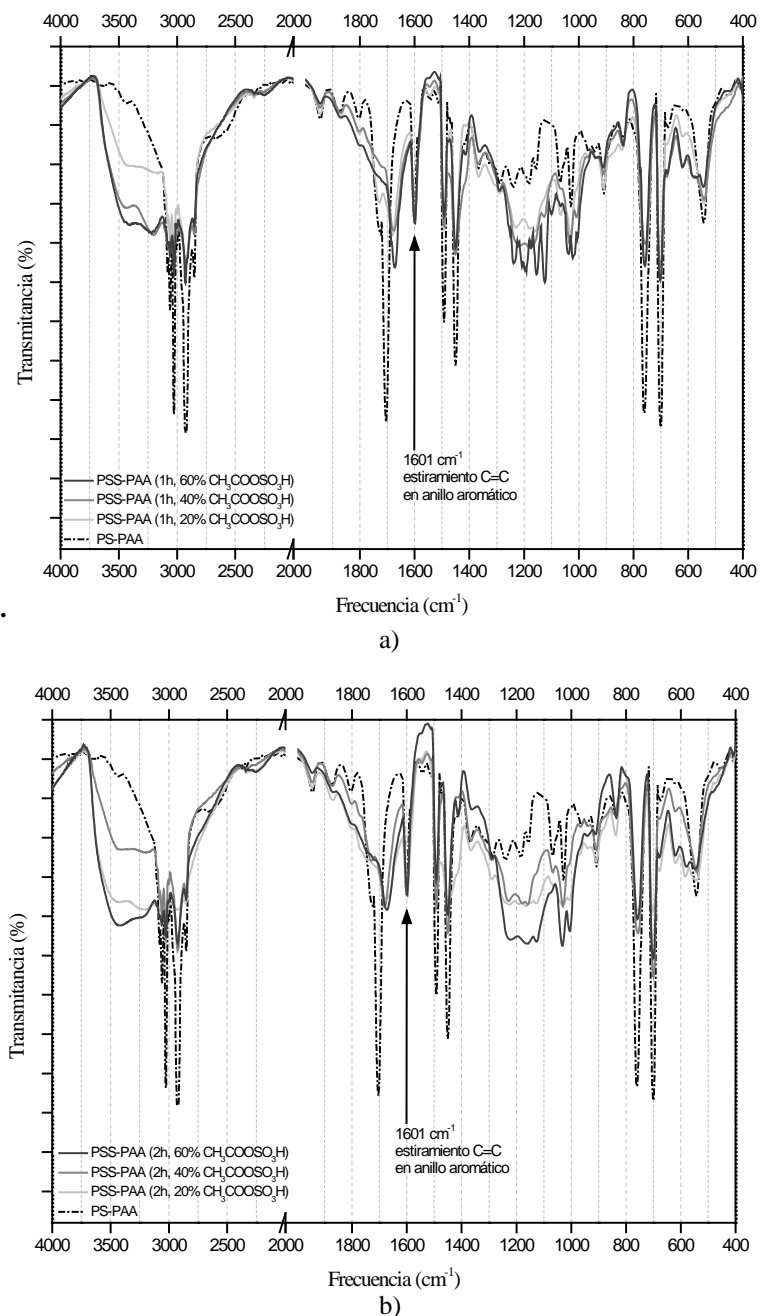
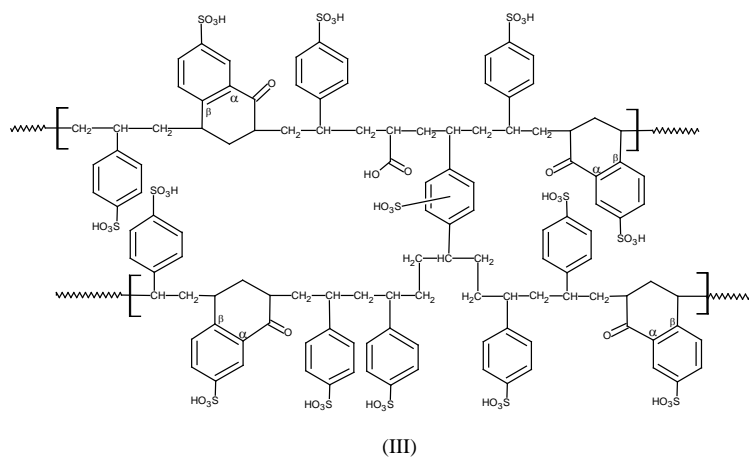
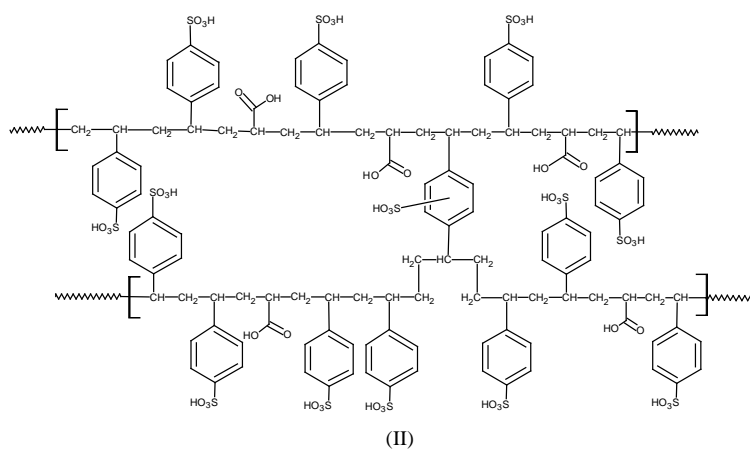
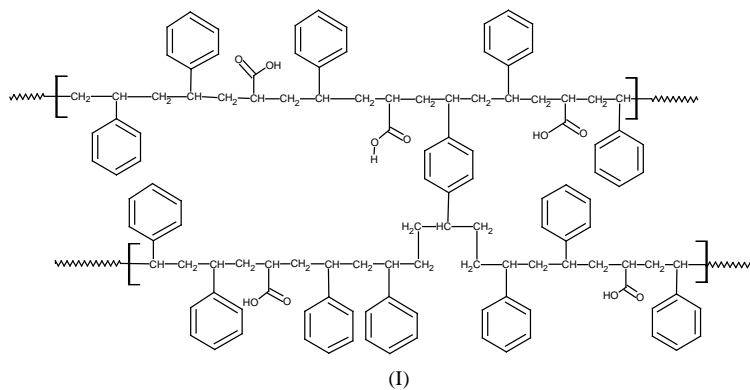


Figura 3. Comparativo de los espectros del copolímero PS-PAA con los copolímero sulfonados con $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$ al 20, 40 y 60% molar respecto a la cantidad de anillos aromáticos presentes en el copolímero. Reacciones llevadas a cabo por a) 1 hora y b) 2 horas.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013



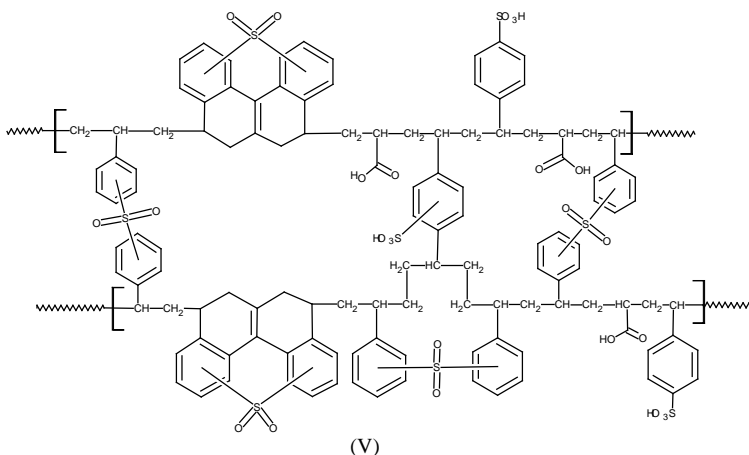
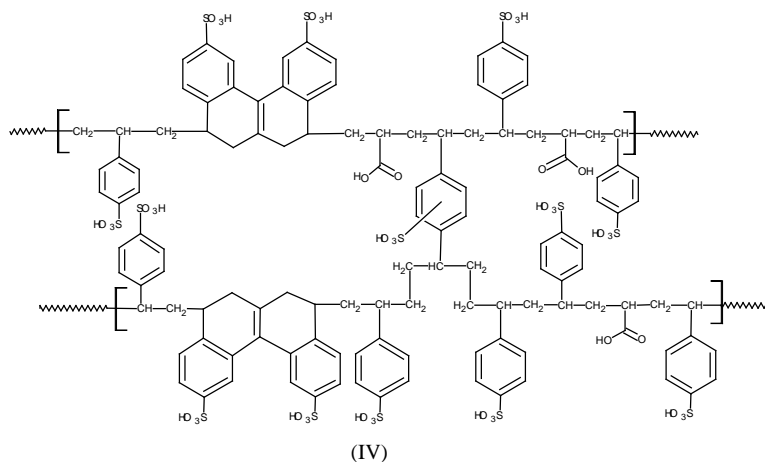


Figura 4. Posibles estructuras del copolímero base y el copolímero sulfonado. I) copolímero PS-PAA; II) Estructura química ideal del PS-PAA sulfonado; III) Posible estructura formada después de la sulfonación con $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$; Posibles estructuras químicas formadas después de la sulfonación con H_2SO_4 : IV) Descarboxilación y ciclización de la estructura, y (V) formación intramolecular e intermolecular de sulfonas.

En los espectros de las Figuras 2 y 3 se observa que el grupo carbonilo se encuentra en dos posiciones predominantes, en 1678 y 1704 cm^{-1} , estas posiciones podrían corresponder al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$ de una cetona α,β conjugada [32] así como de un grupo carboxílico [33] proveniente del copolímero base PS-PAA. Cuando se utiliza H_2SO_4 , la banda correspondientes al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$ permanece en la misma posición que en el copolímero sin sulfonar. Sin embargo, cuando se utiliza $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$, el estiramiento del grupo $\text{C}=\text{O}$ en el copolímeros sulfonado se desplaza a longitudes de onda mayores. Es bien sabido que el enlace $\text{C}=\text{O}$ de las cetonas

conjugado con un doble enlace C=C resulta en la deslocalización de los electrones π de ambos grupos insaturados. La deslocalización de los electrones π del grupo C=O reduce el carácter de doble enlace entre C-O, causando con ello una absorción a menores números de onda (longitud de onda mayores). Es decir, la conjugación con un grupo fenilo causa absorción en la región de entre 1685-1666 cm^{-1} [34].

Los cambios estructurales propiciados por el $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$ como agente sulfonante puede ser respaldada al observar el perfil e intensidades de las señales de los sobretonos aromáticos y de la banda en 909 cm^{-1} (la cual corresponde a la flexión del enlace O-H del grupo carboxílico de las unidades de ácido acrílico). Estas bandas son muy similares únicamente entre el copolímero PS-PAA y el sulfonado con H_2SO_4 . Una posible explicación a los cambios al usar $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$ es que se esté generando una estructura policíclica en donde el grupo carboxílico se transforma en una cetona α,β -insaturada (Figura 4 (III)). Por otro lado, al utilizar H_2SO_4 como agente sulfonante, a pesar de que la posición de la señal del grupo carbonilo no varía, si se observa una disminución considerable de la intensidad de esta señal, lo cual podría deberse a una descarboxilación y a la formación de una máxima ciclización en la estructura del copolímero, dando origen a una estructura como la que se presenta en la Figura 4 (IV).

Existen reportes de la reacción de descarboxilación a partir de unidades de ácido acrílico de copolímeros de PS-PAA al ser sometidas a temperaturas elevadas (250 – 400 $^{\circ}\text{C}$) donde además de la pérdida de CO_2 sucede una despolimerización oxidativa y una destrucción de la matriz polimérica [35]. A pesar de que la mayoría de las descarboxilaciones son reportadas a temperatura elevada, existe evidencia de que éste proceso también sucede a menor temperatura, tal es el caso reportado en resinas intercambiadoras catiónicas de PS-PAA [36] las cuales fueron sulfonadas con H_2SO_4 . Ferris reporta que cuando la temperatura del medio de reacción alcanza los 45 $^{\circ}\text{C}$ comienza la pérdida de grupos carboxílicos, y que éste proceso de incrementa rápidamente cuando la temperatura llega a los 60 $^{\circ}\text{C}$, pudiéndose perder hasta la mitad o incluso un porcentaje mayor de los grupos carboxílicos iniciales en el copolímero. Considerando que uno de los efectos de sulfonar el copolímero PSS-PAA con H_2SO_4 es que haya una menor cantidad de grupos OH provenientes del grupo sulfónico, y por lo tanto menor solubilidad, se realizaron experimentos de determinación de grado de entrecruzamiento mediante extracción con THF en sistema soxhlet. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 5, donde se puede ver que al usar H_2SO_4 (Figura 5 a y b) se incrementa la cantidad de material insoluble formado por entrecruzamientos químicos, los cuales concuerdan con la suposición de formación de enlaces tipo sulfona entre anillos aromáticos inter y/o intramoleculares y cuya estructura química bien podría estar representada en la Figura 4 (V).

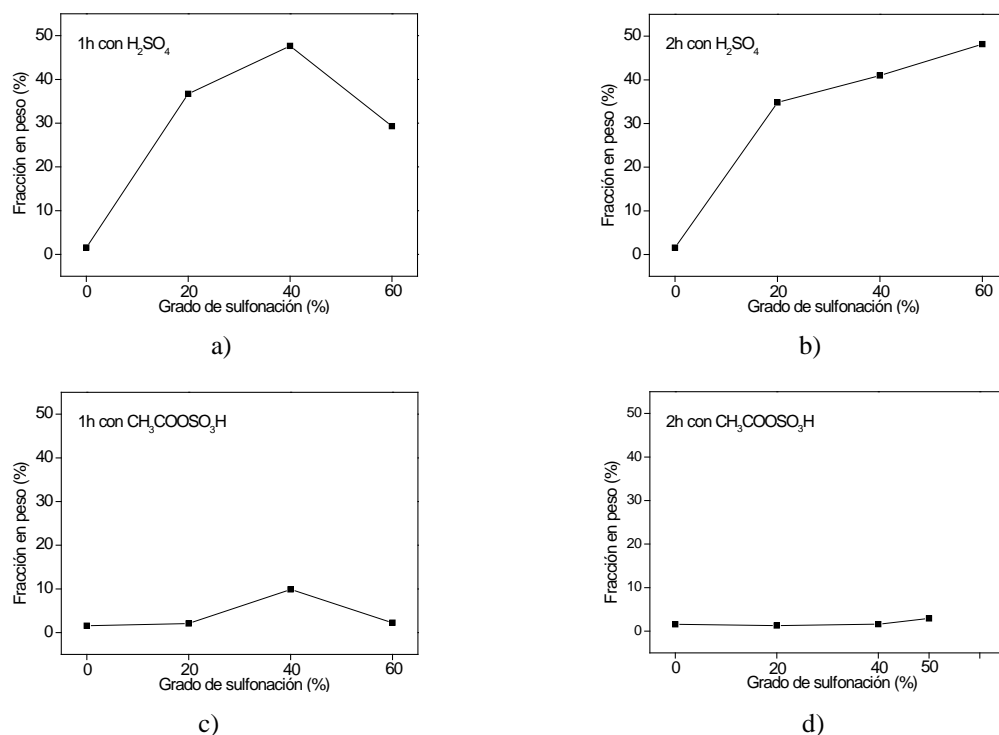


Figura 5. Comparación del material insoluble encontrado después de 12 horas de extracción en equipo soxhlet con THF en las muestras de PS-PAA (0%) y PSS-PAA's sulfonados (20, 40 y 50 o 60%) por 1 o 2 horas con diferentes porcentajes de agente sulfonante.

Puede observarse claramente que para el sistema sulfonantes del ácido sulfúrico los niveles de insolubles son muy altos, los materiales se solubilizan parcialmente y una gran mayoría solo se hinchan, tanto que al preparar membranas mediante casting, éstas son inapropiadas por poseer espesor muy heterogéneo. Por otro lado, con el sistema sulfonante del sulfato de acetilo no rebasa el 10% de insolubles (Figura 5 c y d), aunque al intentar formar las películas, las membranas se fracturan durante el secado.

Para poder explicar el cambio desfavorable en el comportamiento mecánico que sufre el copolímero después de sulfonarlo con CH₃COOSO₃H se obtuvieron los valores de peso molecular del copolímero antes y después de sulfonarlo y se muestran en la tabla 3. Para el copolímero inicial PS-PAA tenemos un peso molecular considerable, de 259,095 g/mol, sin embargo, cuando se obtuvieron los pesos moleculares de los copolímeros sulfonados con CH₃COOSO₃H, los valores fueron sumamente bajos.

Los cromatogramas de GPC (no mostrados aquí) de los PSS-PAA al utilizar CH₃COOSO₃H muestran claramente la presencia de dos poblaciones principales, una donde el Mw se encuentra entre 143-171 g/mol, y otra cuyos Mw se encuentran en un intervalo de 4,902-9,092 g/mol. Estas dos poblaciones nos indican que al utilizar este agente

sulfonante están sucediendo reacciones de descarboxilación de algunas unidades de ácido acrílico de copolímeros de PS-PAA así como la despolimerización y/o destrucción de la matriz polimérica, aún cuando en éste trabajo todas las reacciones de sulfonación se llevaron a cabo a 40° C, es decir, muy por debajo de la temperatura reportada para la iniciación de este tipo de degradación de la cadena polimérica.

Tabla 3. Propiedades físicas de los copolímeros sulfonados y su comportamiento mecánico.

Sulfonación ^a	Mn ^b	Mw ^b	MP ^b	PDI	Película ^c
1h, 20% de H ₂ SO ₄	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Heterogénea
2h, 20% de H ₂ SO ₄	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Heterogénea
1h, 40% de H ₂ SO ₄	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Heterogénea
2h, 40% de H ₂ SO ₄	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Heterogénea
1h, 60% de H ₂ SO ₄	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Heterogénea
2h, 60% de H ₂ SO ₄	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Heterogénea
1h, 20% de CH ₃ COOSO ₃ H	149	171	148	1.14	Frágil
2h, 20% de CH ₃ COOSO ₃ H	30921	9092	12566	2.94	Frágil
1h, 40% de CH ₃ COOSO ₃ H	-	-	-	-	Frágil
2h, 40% de CH ₃ COOSO ₃ H	142	162	148	1.14	NO
1h, 60% de CH ₃ COOSO ₃ H	1825	4902	5708	2.68	NO
2h, 50% de CH ₃ COOSO ₃ H	-	-	-	-	NO
Ninguna (PS-PAA)	107	143	151	1.34	NO
	1903	5498	6834	2.89	NO
	-	-	-	-	NO
	68012	259095	103405	3.8	SI

- Condiciones de reacción de sulfonación: tiempo de reacción, porcentaje de agente sulfonante y reactivo utilizado como agente sulfonante
- En las muestra sulfonadas son H₂SO₄ fue imposible llevar a cabo los análisis de GPC debido al alto contenido de material insoluble presente en cada muestra (N.D.= valor no disponible).
- Obtención de película con el copolímero mediante casting en THF

Para complementar el análisis hecho hasta el momento, se obtuvieron los termogramas de los copolímeros sulfonados mediante DSC, los cuales nos revelan ciertas tendencias en el desplazamiento de la Tg de cada uno de ellos con respecto a la Tg del copolímero PS-PAA (120.4 °C), los valores y tendencias se muestran en la Figura 6.

Es claro observar que cuando se utiliza CH₃COOSO₃H, sin importar que concentración o el tiempo en que se deja transcurrir la reacción de sulfonación, la Tg de los copolímeros sulfonados resultantes es mayor a la Tg del copolímero inicial. Mientras que al utilizar H₂SO₄, bajo cualquier condición, la Tg de los copolímeros resultantes disminuye, es decir, se obtienen tendencias contrarias dependiendo del agente sulfonante utilizado. Estas tendencias parecen estar fuertemente relacionadas con la cantidad de grupos ácidos presentes en las muestras.

Se sabe que los polímeros iónicos forman agregados de regiones polares (grupos ácidos) llamados clústeres, los cuales actúan como entrecruzamientos que generan cierta rigidez en el material, que se ve reflejado en el desplazamiento de Tg a temperaturas mayores [37], igual sucede con los copolímeros sulfonados con CH₃COOSO₃H donde se incorporan grupos sulfónicos en su estructura química.

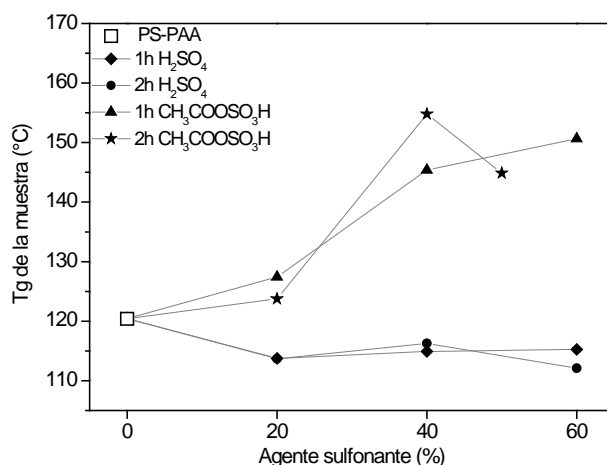


Figura 6. Tendencia de la variación en la Tg del copolímero PS-PAA sin sulfonar y de los copolímeros PSS-PAA sulfonados a 20, 40, 50 y 60% de H₂SO₄ o CH₃COOSO₃H por 1 o 2 horas.

Podemos observar que al utilizar H₂SO₄ la Tg de los materiales obtenidos se encuentran en temperaturas ligeramente menores, lo cual podría concordar con dos hechos: 1) al emplear H₂SO₄ no se incorpora una cantidad significativa de grupos sulfónicos, sino más bien de grupos sulfonas y 2) al ocurrir reacciones de descarboxilación en la cadena, se están perdiendo grupos ácidos del copolímero inicial que formaban ciertos dominios o entrecruzamientos iónicos existentes desde el principio, reduciéndose así la Tg de dichos materiales. Aunado a esto, se puede ver que la magnitud de la disminución de la Tg al utilizar H₂SO₄ es menor que la magnitud del incremento de la temperatura a la cual aparece la Tg de los copolímeros sulfonados con CH₃COOSO₃H. Lo anterior concuerda con la hipótesis de la disminución o aumento de clústeres en los materiales obtenidos. Es decir, la cantidad de grupos carboxílicos que se pierden en los copolímeros sulfonados con H₂SO₄ debe ser menor en comparación con la cantidad de grupos sulfónicos que se incorporan al emplear CH₃COOSO₃H; tomando en cuenta que el copolímero PS-PAA se sintetizó empleando una relación molar de monómeros 94:6 de St:AA, por lo que existe una baja cantidad de grupos carboxílicos que se pueden descarboxilar en comparación a la cantidad de anillos que se pueden sulfonar.

4. Conclusiones

Se observaron diferencias significativas en los espectros FTIR de los copolímeros PS-PAA, antes y después de reaccionar con dos diferentes agentes sulfonantes a diversos niveles molares de sulfonación, empleando dos tiempos de reacción. Las técnicas de caracterización utilizadas: GPC, DSC, extracción por soxhlet y pruebas de solubilidad, corroboran la veracidad de diversas hipótesis planteadas sobre la presencia y/o cambio de las señales observadas en

los espectros de IR de los copolímeros, que a su vez permitieron plantear diversas estructuras químicas posibles para los copolímeros que se obtienen después de la sulfonación del copolímero inicial PS-PAA.

Al utilizar H_2SO_4 como agente sulfonante se obtiene un material sumamente entrecruzado, prácticamente insoluble por la formación de grupos sulfonas entre anillos aromáticos; mientras que al utilizar $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$ como agente sulfonante no se obtienen geles, pero si la destrucción de la matriz polimérica que da como resultado cadenas de polímero tan pequeñas que poseen una estabilidad mecánica nula. Es evidente que para lograr una sulfonación eficiente del copolímero PS-PAA es necesario buscar alternativas de las condiciones de sulfonación, ya sean de operación o de agentes sulfonantes a emplear.

5. Agradecimientos

Se agradece al CONACyT por el apoyo financiero para el desarrollo de este proyecto y la beca de doctorado de L. Melo.

6. Referencias

- [1] W. Braff and C. Mittelsteadt, ECS Transactions, 16, 309 (2008).
- [2] S. Basu, Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology. Chapter 5. Springer London (2007).
- [3] Z. Rui, W. Rongqing, L. Xiaoning and L. Xian, CIESC Journal, 61, 1051(2010).
- [4] K. Kitano, "Sulfonation Method of Polystyrene", U. S. Patent 4 671 903, Junio 9, 1967.
- [5] Y. Inagaki, M. Kuromiya, T. Noguchi and H. Watanabe, Langmuir, 15, 4171 (1999).
- [6] H. Komber, S. Chakraborty, B. Voit and S. Banerjee, Polymer, 53, 1624 (2012).
- [7] A. E. Holboke and R. P. Pinnell, J. Chem. Edu., 66, 613 (1989).
- [8] E. B. Orler, R. V. Gummaraju, B. H. Calhoun and R. B. Moore, Macromolecules, 32, 1180 (1999).
- [9] X. Ji, M. Wang, D. Xu, X. Ge, H. Liu and T. Tang, Langmuir, 28, 5498 (2012).
- [10] A. F. Lima, C. R. E. Mansur, E. F. Lucas and G. González, Energy Fuels, 24, 2369 (2010).
- [11] C. H. Park, Lee C. H., Guiver M. D. and Y. M. Lee, Prog. Polym. Sci., 36, 1443 (2011).
- [12] D. Bhowmik and K. P. S. Kumar, T. Ph. Res., 4, 138 (2010).
- [13] M. Bocourt, N. Bada, W. Argüelles-Monal and C. Peniche, Revista CENIC Ciencias Químicas, 40, 81 (2009).
- [14] I. C. Rodríguez, A. Cerezo and I. I. Salem, Ars Pharmaceutica, 41, 115 (2000).
- [15] L. Baohui, X. Lu, W. Qiang, C. Tiehong, S. Pingchuan, J. Qinghua, D. Datong, W. Xiaoliang, X. Gi and S. An-Chang, Macromolecules, 40, 5776 (2007).
- [16] Z. Duerto De Pérez, J. Pérez, L. Gómez, J. Vivas and L. Orfila, Revista Facultad de Farmacia, 66, 67 (2003).
- [17] A. Sarbu, S. O. Dima, T. Dobre, I. Udrea, C. Bradu, S. Avramescu, N. Mihalache, A. L. Radu, T. V. Nicolescu, A. Lungu, S. Melinte, Rev. Chim., 60, 1350 (2009).
- [18] R. M., F. X. Webster and D. Kiemle, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed., Wiley (2005).
- [19] J. Ostrowska, A. Narebska, Colloid Polym. Sci. 257, 128 (1979).
- [20] J. M. Amarilla, R. M. Rojas, J. M. Rojo, M. J. Cubillo, A. Linares and J. L. Acosta, Solid State Ionics 127 133 (2000).



**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [21] J. C. Yang, M. J. Jablonsky, J. W. Mays, *Polymer* 43, 5125 (2002).
- [22] S. H. Yu, M. Yoshimura, J. M. Calderon, T. Fujiwara, T. Fujino and R. Teranishi, *Langmuir*, 17, 1700 (2001).
- [23] M. J. M. Abadie, *High Performance Polymers - Polyimides Based - From Chemistry to Applications*. Chapter 2. InTech (2012).
- [24] V. K. Ahluwalia and S. Dhingra, *Comprehensive Practical Organic Chemistry: Qualitative Analysis*. Universities Press (2004).
- [25] L. J. Kirwan, P. D. Fawell and W. van Bronswijk, *Langmuir*, 19, 5802 (2003).
- [26] J. Dong, Y. Ozaki and K. Nakashima, *Macromolecules*, 30, 1111 (1997).
- [27] P. Akkaramongkolporn, T. Ngawhirunpat and P. Opanasopit *AAPS PharmSciTech*, 10, 641 (2009).
- [28] R. León and M. Ramírez, *Rev. Iberoamer. Polím.*, 8, 112 (2007).
- [29] D. Ratna, V. Dalvi, B. C. Chakraborty, P. C. Deb, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 2166 (2003).
- [30] I. Bekri-Abbes, S. Bayoudh and M. Baklouti, *Desalination* 204, 198 (2007).
- [31] C. Fonseca, M. L. Cerrada, J. M. Pereña, *Polym Bull* 41, 311 (1998).
- [32] J. F. Casale and P. A. Hays, *Microgram Journal*, 9, 33 (2004).
- [33] K. Suchocka-Gałas, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 55 (2003).
- [34] B.K. Sharma, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, Krishna Prakashan Media (2000).
- [35] A. Srivasta, V. Mishra, P. Singh, A. Srivasta and R. Kumar, *J Therm Anal Calorim*, 107, 211 (2012).
- [36] A. F. Ferris, "Carboxysulfonic Cation-Exchange Resins", U. S. Patent 2 678 306, Mayo 11, 1954.
- [37] B. Li, L. Xu, Q. Wu, T. Chen, P. Sun, Q. Jin, D. Ding, X. Wang, G. Xue and A. C. Shi, *Macromolecules*, 40, 5776 (2007).

