BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

PREPARACIÓN, ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE IONÓMEROS BASADOS EN POLIESTIRENO COMO UNA ALTERNATIVA A LOS ELASTÓMEROS TERMOPLÁSTICOS CONVENCIONALES

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:

LICENCIADA EN QUÍMICA

P R E S E N T A :

PAMELA GARCÍA PERALTA

ASESOR:

Dr. Jorge Raúl Cerna, Facultad de Ciencias Químicas BUAP

Dr. Juan José Benvenuta Tapia, Departamento de Desarrollo de Productos y Procesos, Resirene, S.A. de C.V.

PUEBLA, PUEBLA.

CONTENIDO DE LA TESIS

I. ANTECEDENTES

I.1 Introducción 5

I.2 Contexto 6

II. MARCO TEÓRICO

II.1 Consideraciones Generales 8

II.2 Elastómeros termoplásticos, termoestables y hules convencionales entrecruzados 9

II.3 Tipos de elastómeros termoplásticos 10

II.4 Ionómeros 11

II.4.1 Definición 11

II.4.2 Aspectos históricos del desarrollo de ionómeros 11

II.5 Rutas de reacción para la preparación de ionómeros 12

III. Objetivos

III.1 Objetivos 15

III.2 Justificación 15

III.3 Hipótesis 15

III.3.1 Hipótesis nula 15

IV. Materiales y Reactivos

IV.1 Definición y preparación del sistema de reacción 17

IV.2 Reactivos 17

IV.3 Instrumentación 18

IV.4 Metodología 18

IV.4.1 Sulfonación de polímero base estireno

IV.4.2 Neutralización de ionómeros

IV.5 Caracterización analítica de los ionómeros 20

IV.5.1 Determinación de la composición mediante espectroscopia de infrarrojo

IV.5.2 Caracterización térmica de los ionómeros usando análisis por calorimetría diferencial de barrido

IV.5.3 Determinación de la composición de los materiales obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de protón ^{1}H RMN

V. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

V.1 Preparación de muestras 23

V.2 Análisis de sulfonación 24

V.3 Análisis Infrarrojo 25

V.4 Análisis de las propiedades térmicas 28

V.5 Análisis de Resonancia Magnética Nuclear 35

V. CONCLUSIONES 41

VI. BIBLIOGRAFÍA 42

CAPÍTULO I
ANTECEDENTES

I.1 Introducción

I.2 Contexto

I. ANTECEDENTES

I.1 Introducción

Elastómeros termoplásticos (TPE)

Los elastómeros termoplásticos (TPE por sus siglas en inglés), son una clase de copolímeros que combinan las propiedades de los termoplásticos y elastómeros, incluyendo en su matriz polimérica reticulaciones, las cuales son un factor crítico que contribuye a incrementar propiedades elásticas. La reticulación resulta de entrecruzamientos covalentes a lo largo de las cadenas poliméricas formando así una red tridimensional la cual conlleva a un mejoramiento de las propiedades mecánicas con ciertas limitaciones de procesamiento.

El mejor ejemplo de reticulación se lleva a cabo durante la vulcanización, proceso propuesto en 1839 por Goodyear [1,2].

Un TPE debe cumplir las siguientes tres características esenciales:

- La capacidad de regresar a su forma original tras ser sometido a esfuerzos.
- Fácilmente procesable a temperatura elevada.
- No fluyen.

Las desventajas de TPE son costos elevados, incapacidad general para realizar mezclas o adicionar rellenos tipo cargas minerales o colorantes de bajo costo (talco, como negro de humo, etc.), baja resistencia química y pérdida de comportamiento elástico en temperaturas elevadas.

Además, el reprocesamiento de los polímeros entrecruzados actuales es poco posible ya que se requiere de una fractura selectiva de las reticulaciones. Esto ha llevado a diversos esfuerzos por sintetizar materiales capaces de entrecruzarse con eficiencia a temperatura ambiente, pero además que, durante su procesamiento a altas temperaturas pierdan estas reticulaciones; es decir, inducir reticulaciones “termorreversibles” en el material [3,4].

Estas reticulaciones termorreversibles incluyen los enlaces por puente de hidrógeno y los enlaces iónicos.

Ionómeros

Un ionómero es un polímero que contiene un ion (átomo que posee una carga eléctrica, ya sea positiva o negativa). Los grupos iónicos constituyen menos del 15% del polímero. A diferencia de los sistemas poliméricos homogéneos, los grupos iónicos presentes a lo largo de la cadena, interaccionan para formar agregados iónicos en la matriz polimérica no polar, los cuales pueden actuar como entrecruzamientos para proveer al material de la capacidad de conducir electrones, retener agua en su estructura o aumentar su dureza [5].

El estudio de los ionómeros tuvo su auge principal lo tuvo entre las décadas de 1960 - 1990 con extensas publicaciones siendo los ionómeros de vidrio (un tipo de cemento dental) y los copolímeros los más famosos, estos últimos con aplicaciones como aplicaciones de células de combustible [6].

Los métodos de síntesis son muy variados como se muestra en la referencia [7].

I.2 Contexto

Existe un amplio interés en la industria por desarrollar nuevos materiales usando técnicas que permitan mejores propiedades termo-mecánicas así como, condiciones de reacción no "rigurosas", para poder facilitar su escalamiento a nivel industrial.

Dentro de la amplia gama de polímeros, los ionómeros estirénicos resultan particularmente interesantes a nivel comercial y tecnológico debido a su estructura "reversible", lo que permite su procesabilidad a altas temperaturas y un comportamiento elastomérico a bajas temperaturas.

CAPÍTULO II Marco Teórico

II.1 Consideraciones Generales

II.2 Elastómeros termoplásticos, termoestables y hules convencionales entrecruzados

II.3 Tipos de elastómeros termoplásticos

II.4 Ionómeros

II.4.1 Definición

II.4.2 Aspectos históricos del desarrollo de ionómeros

II.5 Rutas de reacción para la preparación de ionómeros

II.6 Caracterización analítica de ionómeros

II. MARCO TEÓRICO

II.1 Consideraciones Generales

La palabra polímero proviene de los vocablos griegos πολι (poli) y μεροσ (meros) que significan muchas y partes respectivamente.

Los polímeros son macromoléculas constituidas por la unión de un gran número de moléculas más pequeñas conocidas como monómeros, y las reacciones por las cuales se logran combinar dichos grupos se denominan polimerización.

En la actualidad existe una enorme cantidad de monómeros y en su mayoría se sabe que cuentan con pesos moleculares elevados, desde cientos a miles de unidades repetidas en cada molécula de polímero [8].

Diversas maneras de clasificar a los polímeros pueden ser utilizadas, sin embargo no se tiene alguna que pueda tomarse como universal por lo que se presentan a continuación varias de ellas.

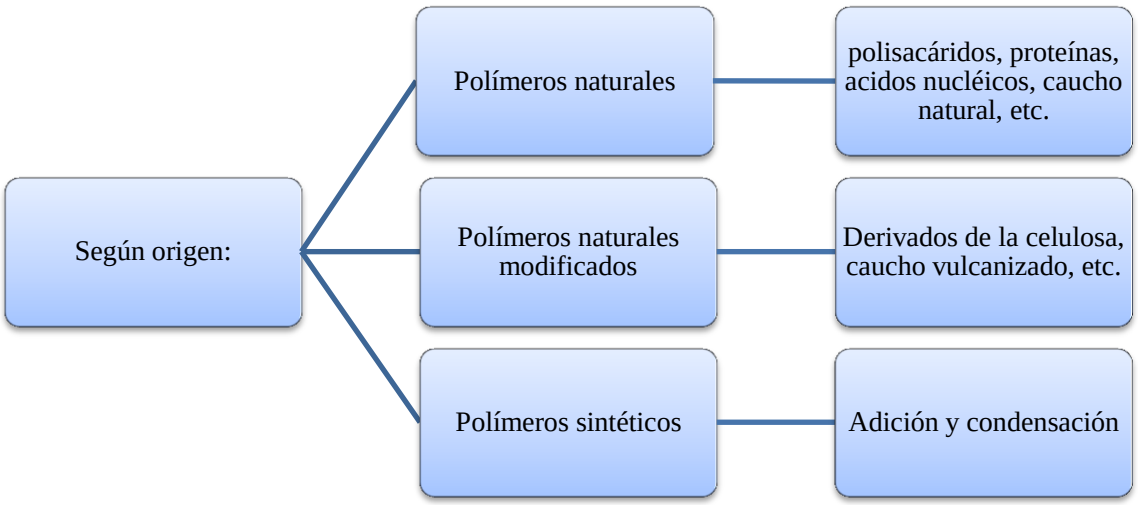


Figura 1. Clasificación de polímeros según su origen [9]

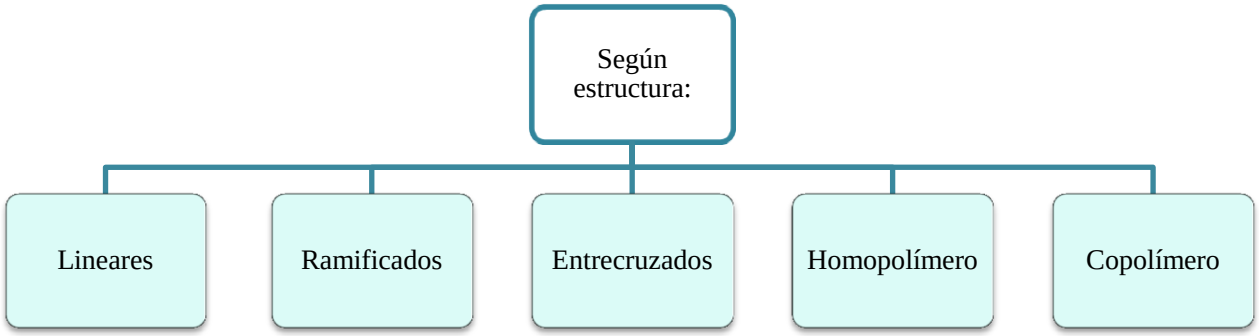


Figura 2. Clasificación de polímeros según su estructura [9]

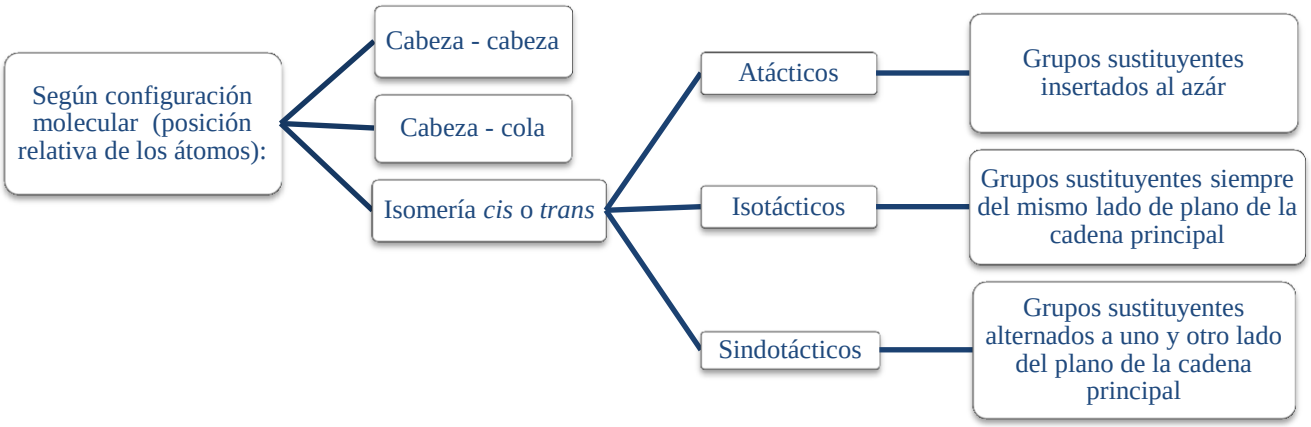


Figura 3. Clasificación de polímeros según su configuración molecular [9]

II.2 Elastómeros termoplásticos, termoestables y hules convencionales entrecruzados

Otra clasificación posible es mediante sus propiedades físicas y químicas específicas de cada material y para el presente estudio resulta de suma importancia el comportamiento frente a distintas temperaturas por lo que se separaron los elastómeros termoplásticos, termoestables y los hules entrecruzados.

Los elastómeros (hule) suelen ser normalmente polímeros termoestables pero pueden ser también termoplásticos. Los termoplásticos son moléculas bidimensionales que pueden ablandarse con el calor y volver a su estado inicial al enfriarse, mientras que los plásticos

termoestables son polímeros de red tridimensional que no pueden moldearse por calentamiento.

Todos los polímeros lineales como los ramificados son termoplásticos, sin embargo, los polímeros con enlaces cruzados tridimensionales o en red son polímeros termoestables [10]. Por tanto el hule natural y caucho vulcanizado al tener entrecruzamientos ya sean naturales o sintéticos, pertenecen a la clasificación de termoestables.

II.3 Tipos de Elastómeros termoplásticos

Los elastómeros termoplásticos son aquellos materiales plásticos que al elevar la temperatura se vuelven blandos y moldeables.

Este tipo de materiales se divide en 6 familias principales:

Tabla 1. Elastómeros plásticos más comunes [10]

Nombre	Siglas	Usos
Estirénicos	SBCs	Material para calzado, modificación de asfalto, adhesivos sensibles a la presión, adhesivos y componentes del pañal aerosol, resistencia UV, temperatura de servicio de alta aplicaciones médicas, etc.
Olefínicos	TPOs	Retardante de flama, alta estabilidad frente a la degradación de la luz ultravioleta, resistencia a microbios y hongos, y la sensación de vinilo flexible.
Vulcanizados termoplásticos	TPVs	Juntas y sellos, botas, tubos, tapones de uso médico, equipos deportivos, juntas de automoción y almohadillas de amortiguación.
Poliuretano termoplástico	TPUs	Recubrimiento de cables especiales, mangueras, tubos y para máquinas, fibra elástica textil, empleadas en ropa (deportiva y de baño), láminas y películas, para impermeabilizaciones de ropa y colchones, suelas de calzado, artículos para agricultura, ganadería y pesca.
Copoliésteres	COPEs	Material de envasado, recipientes, cosméticos, ruedas de bicicletas, etc.
Copoliamidas	COPAs	Adhesivos de alto rendimiento, como material para telas, calzado y en la industria automotriz.

II.4 Ionómeros

II.4.1 Definición

Un ionómero se puede definir como aquél polímero compuesto en su mayoría por un esqueleto hidrocarbonado que contiene pequeñas cantidades de grupos ácidos (usualmente menos de 10 mol%) los cuales son neutralizados parcial o totalmente para formar sales [11].

II.4.2 Aspectos históricos del desarrollo de ionómeros

El interés en el tema de los polímeros iónicos ha sido desarrollado desde el descubrimiento de las resinas orgánicas de intercambio iónico alrededor de 1940 debido a una variedad de propiedades y aplicaciones en áreas tan diversas como alternativa a elastómeros (cauchos), membranas permeables selectivas, membranas de microencapsulamiento, etc.

Históricamente, la palabra ionómero fue usada para hacer referencia a los polímeros basados en olefinas conteniendo una cantidad relativamente pequeña de grupos iónicos [12]. Además se hizo notar que la preparación de un ionómero se consideró una técnica diferente para introducir entrecruzamientos termorreversibles en un polímero.

Esta técnica fue desarrollada por Dupont, iniciando con la preparación de una familia de elastómeros basados en estructuras sulfonadas obtenidas de polietileno clorados con un nivel sustancial de interacción iónica. Estos materiales fueron entrecruzados con diferentes óxidos metálicos mostrando una combinación de entrecruzamientos iónicos y covalentes. Posteriormente, Dupont dio a conocer la síntesis de copolímeros aleatorios de etileno y ácido metacrílico parcialmente neutralizados a una sal iónica con óxidos de zinc o sodio. El producto demostró tener una gran claridad y mejores propiedades en tensión, en comparación al producto polietileno convencional. Este exitoso producto todavía es disponible con el nombre de Surlyn (introducido en 1964), el cuál enfatiza la versatilidad de la estructura

ionomérica y las propiedades obtenidas mediante la modificación de la estructura de copolímero [13].

II.5 Rutas de reacción para la preparación de ionómeros

A diferencia de los sistemas poliméricos homogéneos, los grupos iónicos presentes a lo largo de la cadena, interaccionan para formar agregados iónicos en la matriz polimérica no polar, los cuales pueden actuar como entrecruzamientos. Los entrecruzamientos iónicos son fuertes a temperatura ambiente pero tras el calentamiento se debilitan, a un mayor aumento en la temperatura, la movilidad de los agregados ricos en iones aumenta y el material se vuelve procesable, cuando la temperatura disminuye los entrecruzamientos reaparecen, en un proceso que puede ser repetido (Figura 4).

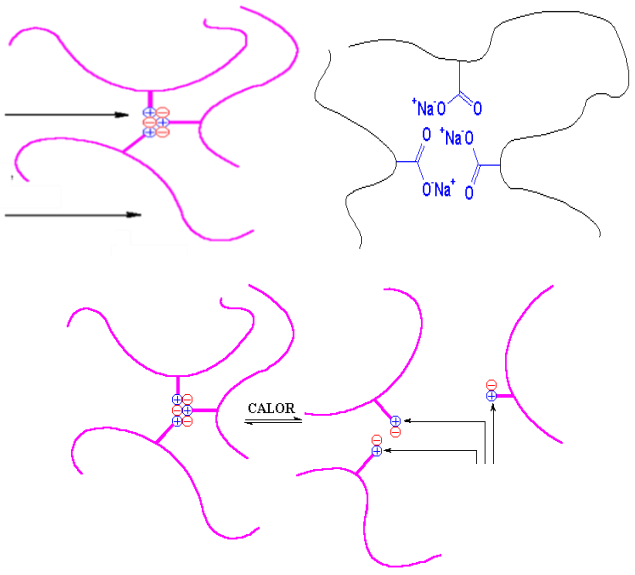


Figura 4. Principio de entrecruzamiento reversible en los ionómeros

Esto ha llevado a la idea de que tales entrecruzamientos iónicos pueden ser usados para producir materiales con entrecruzamientos termorreversibles y de esta forma obtener una novedosa clase de elastómeros termoplásticos.

Dentro de las tecnologías reportadas para la obtención de ionómeros se tienen la reacción de copolimerización [14, 15, 16] y sulfonación para introducir grupos funcionales que pueden ser posteriormente neutralizados mediante reacciones de post-polimerización.

1. Copolimerización con monómeros conteniendo en su estructura grupos sulfónicos. Por ejemplo, sales de ácido sulfónico de estireno pueden ser copolimerizadas usando iniciadores con una amplia variedad de termoplásticos a base de estireno, t-butil estireno, cloroestireno y similares.

2. Sulfonación directa de homopolímeros. Pueden introducirse grupos ácidos sulfónicos en homopolímeros aromáticos como poliestireno, poli alfa metil estireno, poli-t butil estireno y similares mediante la reacción directa con un agente sulfonante. Generalmente se usan agentes sulfonantes como tales como el ácido sulfúrico, el ácido clorosulfónico, el sulfato de acetilo y complejos de trióxido azufre.

3. Sulfonación directa de polímeros modificados. Es posible introducir mediante copolimerización grupos funcionales capaces de reaccionar con agentes sulfonantes. Los dos más deseables grupos funcionales para este propósito son dobles enlaces y grupos aromáticos y grupos carboxílicos (Figura 5).

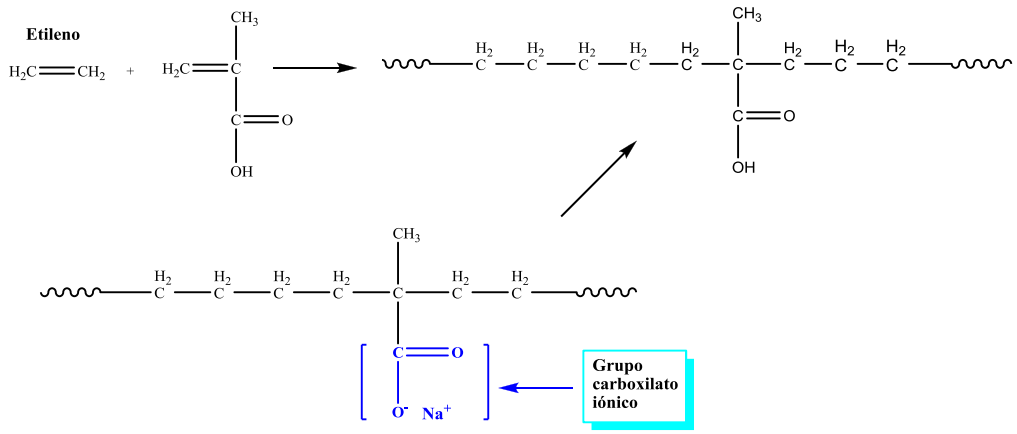


Figura 5. Ruta de reacción para la preparación de ionómeros a partir de un copolímero funcionalizado

CAPÍTULO III Objetivos

III.1 Objetivos

III.2 Justificación

III.3 Hipótesis

III.4.1 Hipótesis nula

III.1 Objetivo

Preparar una serie de ionómeros base poliestireno, utilizando el método de sulfonación aromática – neutralización, así como su caracterización de los nuevos materiales.

III.2 Justificación

El interés reside en transformar una materia prima simple y accesible como el poliestireno grado reactor (HH103) en un producto de alta ingeniería que ha demostrado tener una versatilidad importante y una gama de potenciales aplicaciones como: membranas semipermeables selectivas de iones, superplastificante de cemento, para la fabricación de suelas de zapatos y cubiertas de pelotas de golf, en celdas de combustible o como polielectrolitos en baterías secas, por mencionar algunas.

Además de poder establecer relación entre la estructura y sus propiedades térmicas principalmente.

III.3 Hipótesis

Será viable la obtención de ionómero estirénico mediante el proceso de sulfonación – neutralización. Quedará evidencia mediante caracterización por FT-IR y Resonancia Magnética Nuclear (H^1 RMN) y se determinará su comportamiento térmico con Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

III.3.1 Hipótesis nula

No será posible obtener un ionómero mediante la técnica seleccionada o posiblemente no quede evidencia con las técnicas de caracterización FTIR, DSC y RMN.

CAPÍTULO IV Materiales, Reactivos y Caracterización

III.1 Definición y preparación del sistema de reacción

III.2 Reactivos

III.3 Instrumentación

III.4 Metodología

- III.4.1 Sulfonación de polímeros base estireno
- III.4.2 Neutralización de ionómeros

III.5. Caracterización analítica de los ionómeros

- III.5.1 Determinación de la composición mediante espectroscopia de infrarrojo
- III.5.2 Determinación de la composición de los materiales obtenidos mediante resonancia magnética nuclear de protón (^{1}H RMN)
- III.5.3 Caracterización térmica de los ionómeros usando análisis por calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico

III.MATERIALES Y REACTIVOS

III.1 Definición y preparación del sistema de reacción

Se entenderá como sistema de reacción a todo aquel equipo necesario para la preparación de ionómeros.

Para el presente trabajo fueron utilizados:

1. Matraz de bola con 3 bocas (250ml, 500ml y 1000ml)
2. Sensor de temperatura (termopar)
3. Baño recirculador THERMO SCIENTIFIC
4. Motor para agitación con agitador de aspas
5. Pinzas
6. Corchos
7. Teflón
8. Válvula de nitrógeno
9. Vasos de precipitados (100ml, 250ml, 500ml, 1000ml)

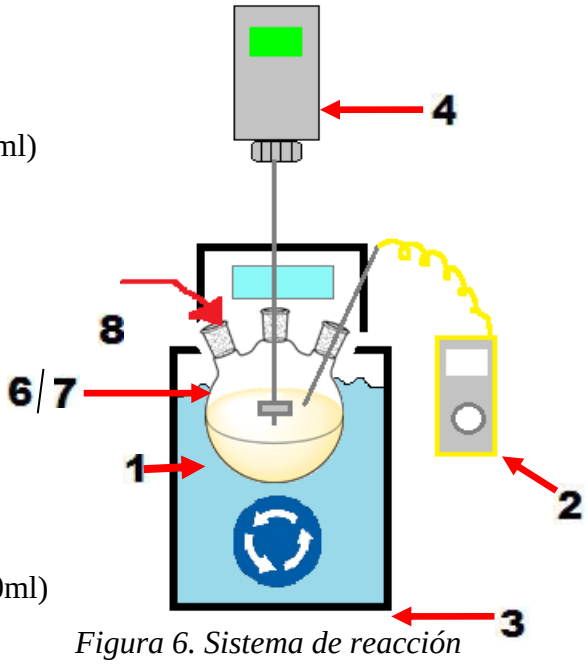


Figura 6. Sistema de reacción

III.2 Reactivos

- 1,2 – dicloroetano, $C_2H_4Cl_2$: grado reactivo usado para disolver el poliestireno cristal HH103 durante la sulfonación.
- Andhídrido acético, $(CH_3CO)_2O$: grado reactivo usado junto con el H_2SO_4 para realizar agente sulfonante H_2SO_3.
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4: grado reactivo y usado para sulfonar poliestireno cristal HH103.
- Hidróxido de sodio, NaOH: grado reactivo usado en la neutralizacion del poliestireno sulfonado y la formación del ionómero correspondiente.
- Metanol, CH_3OH: grado reactivo utilizado para preparar solución alcohólica de NaOH.

- Isopropanol, C_3H_8O : grado reactivo para detener la reacción de sulfonación, primera etapa en la síntesis de ionómeros.

- Poliestireno cristal HH103, polímero propio de la empresa Resirene® para su modificación iónica.

III.3 Instrumentación

- **Espectrofotometría Infrarroja (FT-IR):** Espectrofotometro Varian Scimitar 1000 FT – IR, usado en el rango de frencuencia de onda de 400 a 4000 cm^{-1}.
- **Calorimetría Diferencial del Barrido (DSC):** El análisis de muestras se llevaron a cabo en TA Instruments DSC Q1000 calorímetro; en rangos de temperatura de los 0 a 400°C a un rampa de velocidad de calentamiento de 10°C/min en un proceso de 3 etapas: calentamiento – enfriamiento – calentamiento.
- **Análisis termogravimétrico (TGA):** El análisis se llevó a cabo en un TA Instruments TGA 500, en una sóla etapa de calentamiento desde 0 a 800°C a una rampa o velocidad de calentamiento de 10°C/min.
- **Resonancia Magética Nuclear (RMN):** Se realizaron pruebas de ^1H en un equipo Varian XL RMN 400 MHz con la finalidad de determinar la estructura o hasta el posible grado de sulfonación de ionómeros.

III.4 Metodología

III.4.1 Sulfonación de polímeros base estireno

La sulfonación se define como una reacción de sustitución utilizados para fijar el grupo – SO_3 en una molécula de un compuesto orgánico a través de enlace químico de carbono o con menor frecuencia a un átomo de nitrógeno de los compuestos orgánicos. Compuestos tales como H_2SO_4, SO_3 y sus complejos (acil y alquilsulfatos y/o ácido clorosulfónico) se utilizan comúnmente como agentes de sulfonación.

Dicha reacción es la primera etapa de la obtención de ionómeros, caracterizada por una reacción de sulfonación electrofílica del anillo aromático presente en el estireno utilizando un reactivo conocido como acetil sulfato (ver figura 8), dicho producto es un excelente intermediario para la obtención de colorantes, productos farmacéuticos y modificación de materiales [17].

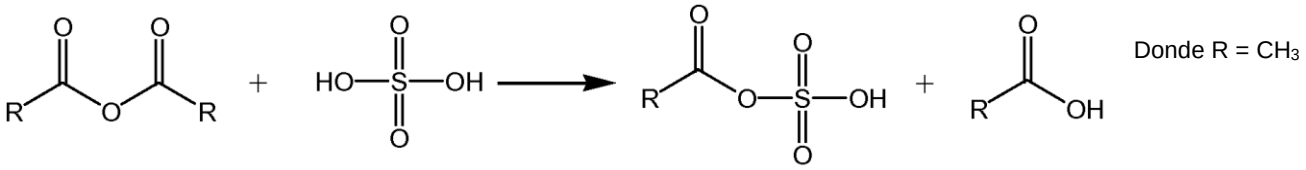


Figura 7. Preparación del agente sulfonante (acetil sulfato).

III.4.2 Neutralización de ionómeros

Consta de la segunda y última etapa importante de la reacción para obtener un ionómero, consiste en tras haber introducido grupos sulfónicos a la estructura del poliestireno, se elimina dicha acidez remanente en el material mediante la formación de una sal metálica gracias al uso de una base, en éste caso hidróxido de sodio (ver figura 9).

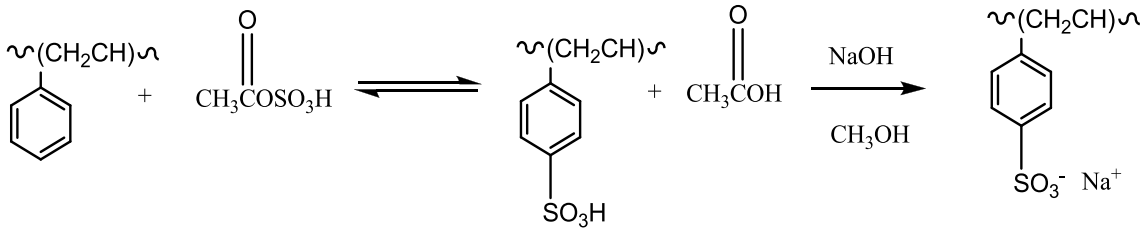


Figura 8. Reacción completa para obtención de ionómero de poliestireno

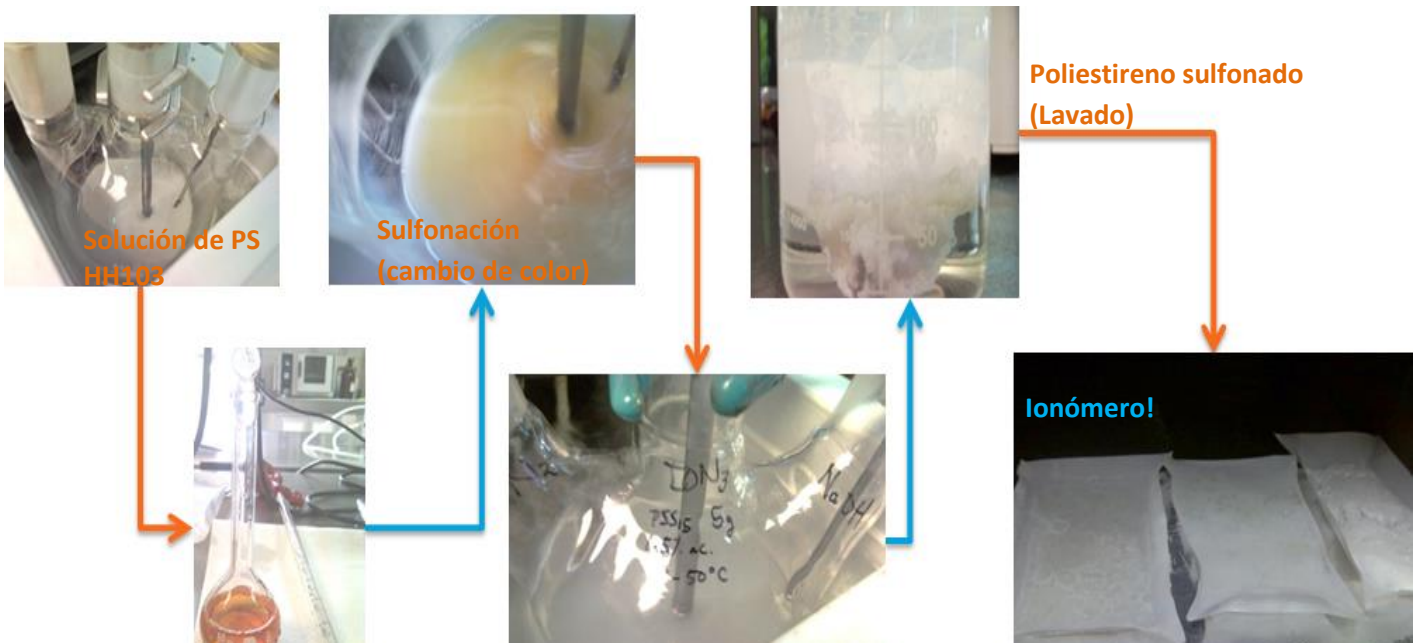


Figura 9. Esquema de proceso completo de obtención de un ionómero

III.5 Caracterización analítica de los ionómeros

La caracterización de materiales, se realizó usando las siguientes técnicas analíticas:

III.5.1 Composición química mediante Análisis Infrarrojo

La composición química cualitativa de los polímeros se obtendrá mediante análisis por espectroscopia de Infrarrojo (Espectrofotómetro de FTIR Varian 640 con interfaz para TGA), dicha técnica consiste en el estudio de las interacciones entre la energía electromagnética y la materia en la región media del espectro de infrarrojo (frecuencias electromagnéticas aproximadamente en el rango 400 a 4000 cm^{-1}), es decir, identificar las vibraciones específicas (estiramientos y flexiones simétricas/asimétricas en el plano así como fuera del plano) mediante el equipo adecuado que las transforma gracias a modelos matemáticos en un espectro o diseño de picos llamados bandas de absorción a determinadas longitudes de onda características de los diversos grupos funcionales presentes en la muestra estudiada.

III.5.2 Composición química mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La composición química de los polímeros se obtendrá también mediante la técnica de resonancia magnética nuclear usando un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Varian de 400 MHz.

Mediante dicha técnica espectroscópica se espera determinar los protones, especialmente los ácidos de las especies insertadas (sulfónicas $–SO_3H$) en el polímero mediante la aplicación de un campo magnético y pulsos de radiación electromagnética que alineará los protones para posteriormente mandarlos como señales a interpretar por un software para obtener el espectro de RMN ^1H.

III.5.3 Caracterización térmica

Se medirá la estabilidad térmica de los materiales mediante análisis termogravimétrico en un equipo TGA Q500, de TA Instruments. Para determinar las transiciones térmicas de los materiales se usará calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando un equipo Q1000 TA Instruments.

El análisis térmico nos dará la medida de los cambios físicos o químicos que ocurren en las muestras como función de la temperatura. DSC como técnica de calorimetría de desequilibrio nos permitirá obtener el flujo de calor hacia y desde el polímero en función del tiempo o la temperatura con el cual se pueden determinar un número importante de propiedades (*calor de transición, calor de reacción, pureza de la muestra, diagrama de fase, calor específico, porcentaje de incorporación de una sustancia, velocidad de reacción, velocidad de cristalización o fusión, retención de disolventes, energía de activación, entre otras*), en el caso del presente trabajo se enfatizará la propiedad de temperatura de transición vítrea (Tg).

En el análisis termogravimétrico (TGA) se usa una balanza muy sensible para seguir la variación de peso de un polímero en función del tiempo y de la temperatura. El TGA también tiene múltiples propósitos (*pureza de la muestra, retención de disolvente, velocidad de reacción, energía de activación y calor de reacción*), de igual manera se enfatizará la posibilidad de identificación de grupos sulfónicos $–SO_3H$ presentes en el poliestireno cristal HH103 tras su modificación y en qué porcentaje de peso se encuentran [10].

CAPÍTULO IV Presentación y discusión de resultados

IV.1 Preparación de las muestras

IV.2 Análisis de sulfonación

IV.3 Análisis Infrarrojo

IV.4 Análisis de las propiedades térmicas

IV.5 Análisis de Resonancia Magnética Nuclear

IV. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El material seleccionado para su modificación al introducir grupos iónicos en su matriz polimérica mediante la técnica de sulfonación de anillos aromáticos lleva por nombre comercial poliestireno cristal (PS) HH103. Se estableció una serie de pruebas con variaciones en las propiedades controlables como el tiempo, la temperatura y la concentración de reactivo sulfonante para sustentar la obtención del ionómero (figura 10).

El experimento consta de 3 fases: exploración, obtención y caracterización del producto.

En la primera fase del proceso se realizaron un número limitado de pruebas con la finalidad de familiarizarse con la reacción de sulfonación y su posterior neutralización, logrando así determinar los rangos de trabajo para las principales variables (volumen, temperatura, concentración, etc).

IV.1 Preparación de las muestras

En la etapa exploratoria se pesan 15g de PS y se disuelven en 150 ml de 1,2-dicloroetano guardando entre ellos una relación de 1:10. Se agrega en distintas proporciones molares del agente sulfonante (acetil sulfato), con la finalidad de determinar la concentración adecuada de trabajo y el porcentaje de sulfonación.

En posteriores escalamientos se utilizaron el doble y hasta cuatro veces el gramaje de PS conservando las proporciones en el resto de los reactivos.

La solución se mezcla en tres diferentes rangos de temperatura que van de 30 a 39°C, 40 a 49 º C y 50 a 60° C durante 1 hora, se detiene la reacción agregando isopropanol y finalmente se vierte en agua desionizada hasta neutralización. El poliestireno sulfonado (PSS) se seca al vacío a temperatura ambiente hasta peso constante [18].

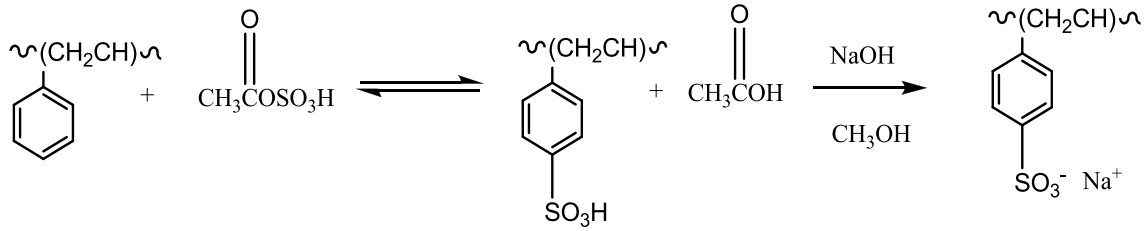


Figura 10. Diagrama de reacción del proceso de sulfonación del poliestireno cristal HH103.

IV.2 Análisis de la Sulfonación

El análisis de la etapa de sulfonación en el proceso de obtención de ionómeros se abocará al cálculo de las concentraciones de ácido necesarias para obtener diferentes porcentajes de grupos sulfonados en las cadenas poliméricas teniendo en cuenta que en la sulfonación de poliestireno hipotéticamente se alcanza un 80% de rendimiento, se puede calcular teóricamente en qué porcentaje se introdujeron los grupos sulfónicos en las muestras más representativas de una serie de 10 experimentos previamente considerados.

La temperatura óptima para la reacción se fijó en 45 a 50°C ya que se encontró que a mayores temperaturas la viscosidad aumenta y decrece el poder de la agitación evitando una reacción homogénea y provocando un deficiente tratamiento (lavado) del producto para caracterizar. Contrario a esto, a menores temperaturas (<50°C) se cuenta con registros de sulfonación de poliestireno en diferentes concentraciones, como se apreciará más adelante en espectros de IR y su impacto en las respectivas Tg que igualmente se analizarán más adelante.

El porcentaje de sulfonación teórica se llevó a cabo mediante la siguiente ecuación:

$$mol\% = \left(\frac{moles\ de\ acido\ sulfúrico\ en\ el\ acetil\ sulfato}{moles\ de\ estireno}\right) 100$$

Se resume en la tabla 2 el cálculo de sulfonación teórica al usarse diferentes concentraciones molares de H_2SO_4, fijando ciertos parámetros de reacción como tiempo y temperaturas.

Tabla 2. Determinación teórica de sulfonación

Muestra	**Tiempo de reacción (min)**	**Temperatura de reacción (°C)**	**Sulfonación teórica (%)**	**Concentración de H_2SO_4 (mol)**
PSS9	60	45 -50	83.20	0.200
PSS11	60	45 -50	20.80	0.050
PSS12	60	45 -50	4.500	0.012
PSS14	60	45 -50	2.500	0.006
PSS16	60	45 -50	1.250	0.003

Dichos resultados dieron la pauta a cómo debía llevarse a cabo la fase determinante y crítica del ionómero, el cual en ésta primera etapa mostró cambios evidentes como pasar de incoloro a un tono amarillento debido a la inserción de fracciones sulfonadas ó mayor dureza después del secado de la humedad (sin poder secar aquella adquirida en los agregados internos de las cadenas poliméricas (clusters) por afinidad hidrofílica [18]). Además se descubrió su límite de ácido permitido para la reacción antes de su degradación y casi imposible recuperación (alrededor de un 0.2 molar de ácido sulfúrico).

Se procedió entonces a la caracterización del ionómero vía espectroscopia infrarroja (IR).

Las evidencias tanto de grupos sulfonados en la matriz del poliestireno así como la posterior neutralización con una base metálica para garantizar presencia de un metal en la misma quedan demostrados en las técnicas que a continuación son citadas.

IV.2 Análisis Infrarrojo

El espectro de infrarrojo de poliestireno sulfonado PS-SO_3H fue tomado en un rango de longitudes de onda desde 400 a 4000 cm^{-1}, pero para apreciar mejor el análisis de grupos sulfónicos se redujo la escala, y se presenta de 600 a 1800 cm^{-1}.

Cuando se comparan los resultados obtenidos del PSS contra el PS cristal HH103 con diferentes grados de sulfonación, algunas de las bandas características de la sulfonación se superponen con las del polímero base, sin embargo se pueden resumir las vibraciones en la tabla 3.

Tabla 3. Bandas características para PS y PSS. [10]

Poliestireno cristal HH 103		**Poliestireno sulfonado**	
678 cm^{-1}	Flexión de C – H del anillo aromático, fuera del plano	907 cm^{-1} 1040 cm^{-1}	Tensión simétrica de S – O
906 cm^{-1}	Tensión de C – H del anillo aromático	1120 cm^{-1}	Vibración por sulfonación sobre el anillo aromático
2920 cm^{-1} 2850 cm^{-1}	Tensión asimétrica del CH_2 Tensión simétrica del CH_2	1150 cm^{-1} 1250 cm^{-1}	Tensión asimétrica de S – O
1602 cm^{-1} 1492 cm^{-1} 1453 cm^{-1}	Vibración en el plano del C – C	1670 cm^{-1} 1000 cm^{-1}	Tensión del anillo aromático para – sustituido

Los próximos espectros servirán de prueba de la sulfonación pues se logra aprecia de manera clara las bandas correspondientes a la sulfonación (figura 11 y 12) puesto que a inicios del proyecto se utilizaron cantidades molares de ácido muy elevadas, alrededor 0.05 – 0.06 mol del H_2SO_4 a dos horas de reacción, lo que llevó a la degradación del material y la búsqueda de niveles óptimos para el desarrollo del ionómero, así mismo, sirvió como referente a posteriores análisis.

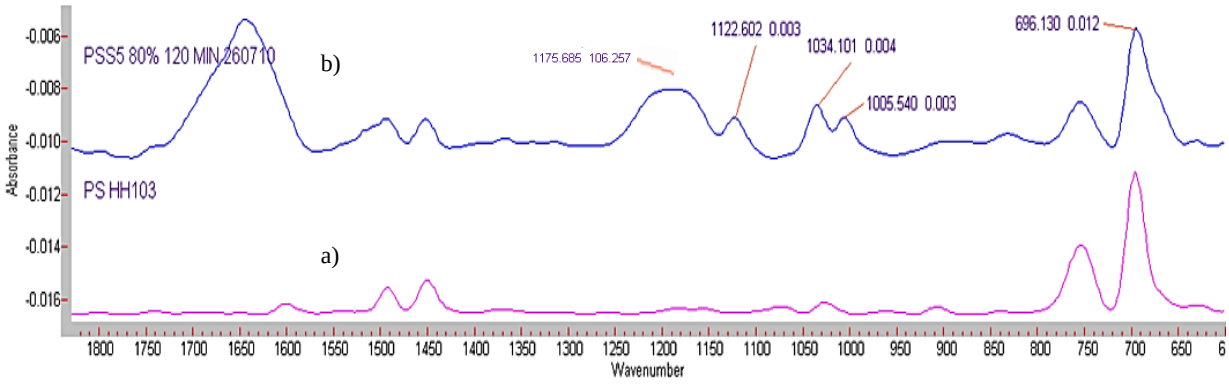


Figura 11. Espectros infrarrojos en absorbancia de (a) Poliestireno cristal <PS>, b) Poliestireno al 80% de sulfonación, con alto contenido de grupos – SO_3H se aprecia en las intensidades de bandas infrarrojas entre los 1000 y 1200 cm^{-1}.

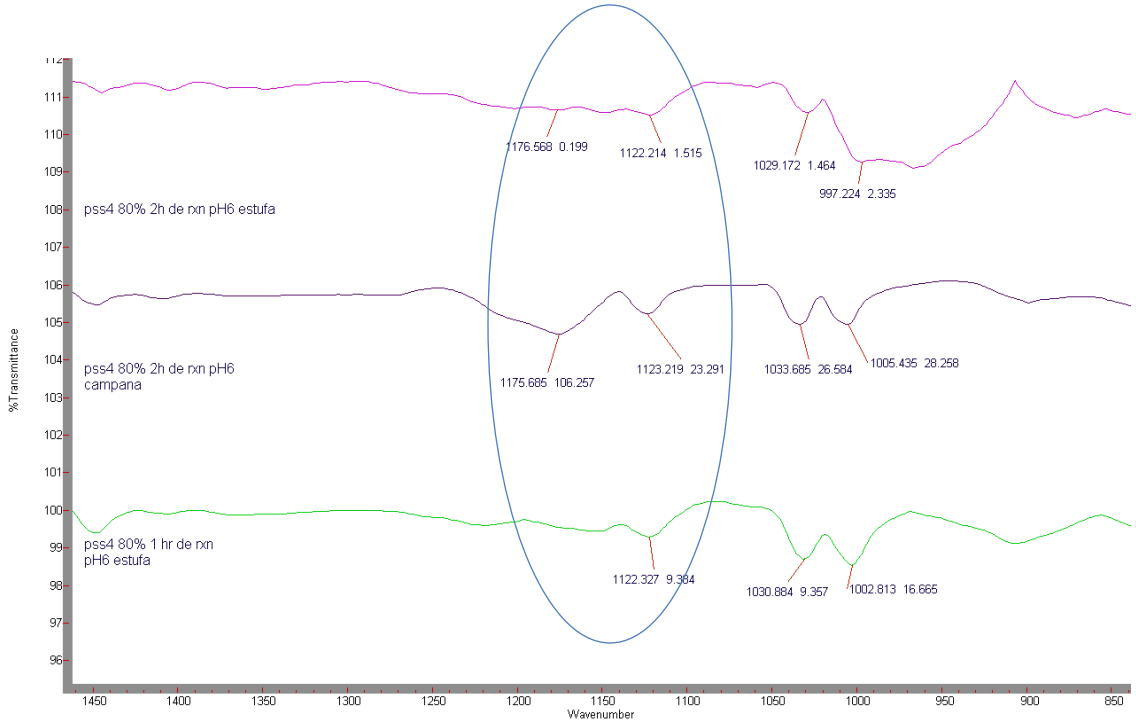


Figura 12. Espectros infrarrojos en transmitancia de Poliestireno altamente sulfonado <PS – SO_3H> al 80% tras una y dos horas de reacción.

Una vez logrado lo anterior en la fase exploratoria, se escaló al doble de poliestireno cristal HH103 con concentraciones en un rango de entre 0.012 – 0.005 mol de H_2SO_4 y se observaron

las mismas bandas, confirmando que la reacción de sulfonación es viable en estos materiales, la única variación fue en las intensidades de las banda en el espectro IR (figura 13).

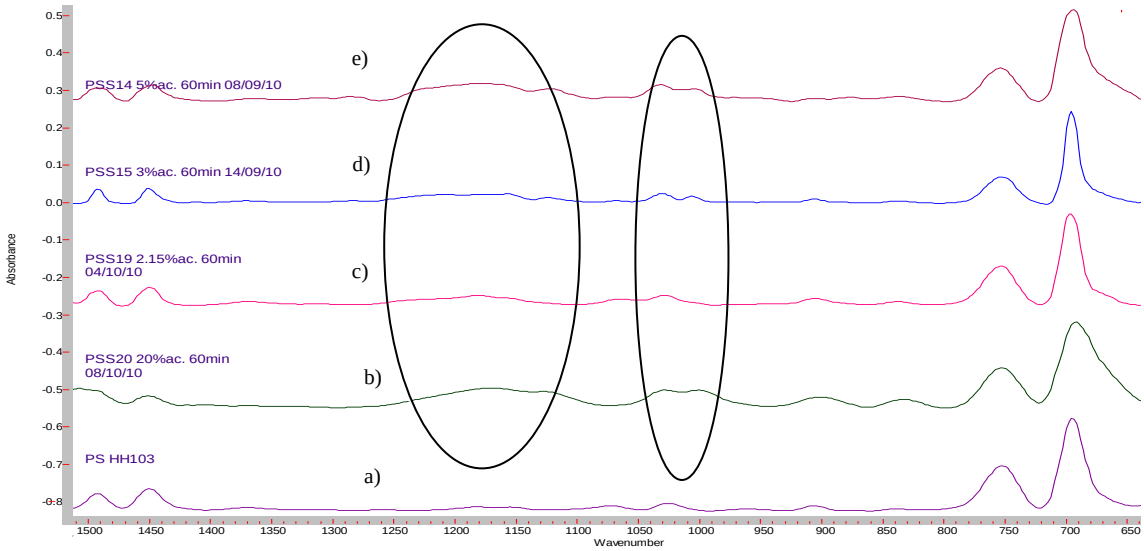


Figura 13. Espectro infrarrojo en absorbancia de Poliestireno sulfonado a distintas concentraciones de mediana (b y c) a ligeramente sulfonado (d y e) comparado con el poliestireno cristal base (a).

Después de obtener la evidencia de sulfonación se debe proceder a neutralizar los grupos ácidos $–SO_3H$ para finalmente sintetizar el producto deseado, el **Ionómero**.

Dentro del experimento se contemplaron diferentes concentraciones de grupos $–SO_3H$ para ser incorporados en la matriz polímerica, dentro de los parámetros más bajos encontramos entre 0.012 y 0.005 mol de H_2SO_4, donde se aprecian muy leves las bandas de IR en el rango de 1000 a 1200 cm-1 y se incrementan de manera proporcional a la sulfonación

Al proceder a la neutralización, observamos que las bandas IR relacionadas al SO_3H permanecen como era de esperarse, en las mismas longitudes de onda entre los 1000 y 1200 cm^{-1}, ahora con sustitución del hidrógeno ácido por el metal alcalino Na^+ (figura 14), se enfatizan las bandas IR y su resolución (figura 15).

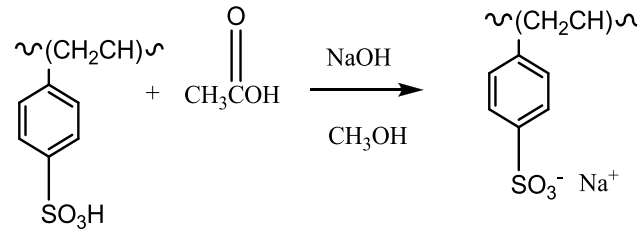


Figura 14. Obtención de ionómero de sodio

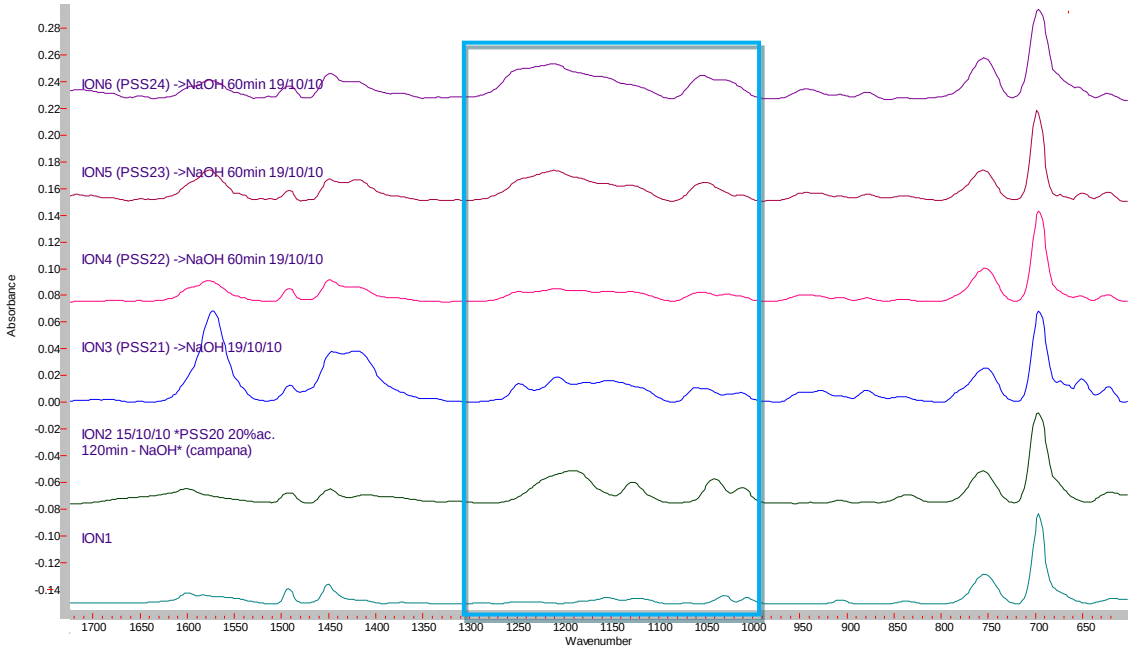
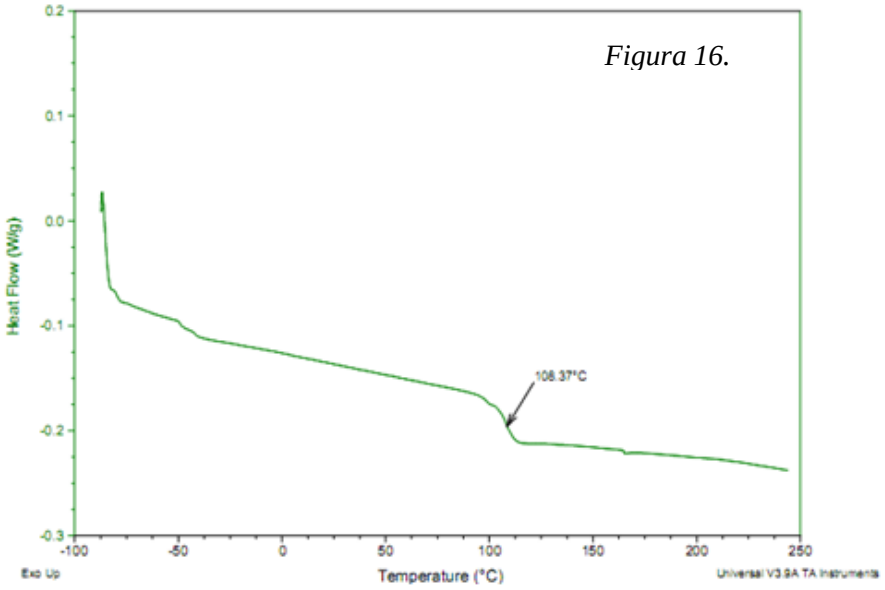
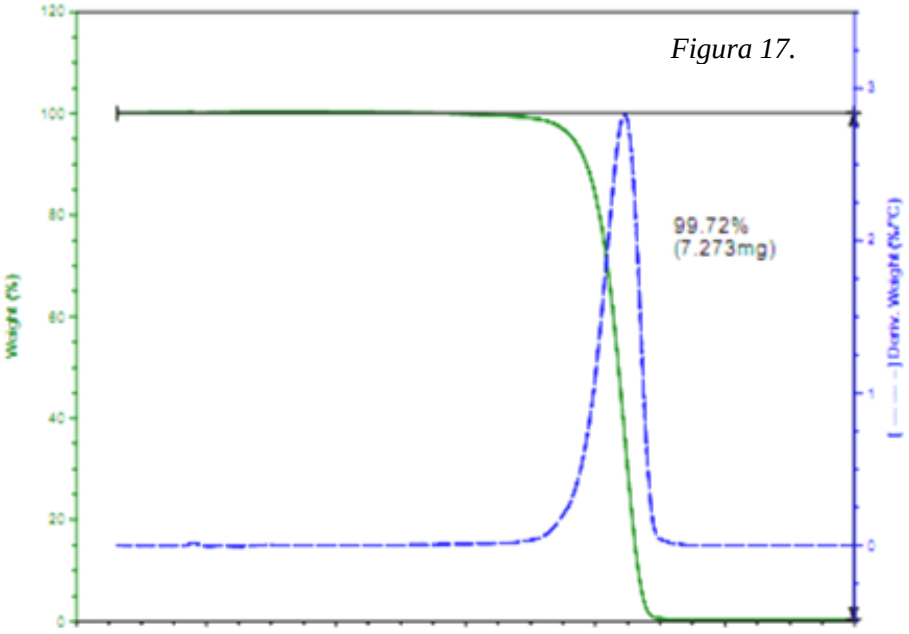


Figura 15. Espectro infrarrojo en absorbancia de Ionómeros de diferentes grados de poliestireno sulfonado.

IV.3 Análisis de propiedades térmicas

En las figuras 16 y 17 muestran los termograma DSC y TGA nos proporciona datos sobre estabilidad térmica, con su temperatura de transición vítrea y las pérdidas de peso de la materia prima (poliestireno cristal HH103) respectivamente.





Figuras 16 y 17. Curvas termogravimétricas DSC y TGA para el poliestireno HH103.

En la tabla 4 se resume el comportamiento más relevante de la estabilidad térmica, temperaturas de transición vítrea, del poliestireno cristal HH103 en diferentes grados de sulfonación correspondientes a las etapas exploratoria y de escalamiento.

Tabla 4. Comportamiento de temperaturas de transición vítrea a distintas concentraciones de H_2SO_4.

ETAPA	CONCENTRACIÓN MOLAR DE H_2SO_4	GRADO DE SULFONACIÓN	TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA POLIESTIRENO SULFONADO
Exploratoria	4.23 mol	Altamente sulfonado	153°C
Exploratoria	1.06 mol	Altamente sulfonado	136 °C
Escalamiento	0.13 mol	Medianamente sulfonado	126°C
Escalamiento	0.08 mol	Ligeramente sulfonado	117°C
Escalamiento	0.005 mol	Ligeramente sulfonado	112°C

TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA POLIESTIRENO CRISTAL HH103: 109°C

A pesar de contar con temperaturas de transición vítrea muy llamativas arriba de los 130°C (figura 18), no es viable mantener dicha condición de reacción puesto que el material se degrada a un polvo fino tras los lavados correspondientes debido a su alta acidez y reduce los rendimientos para obtener el ionómero correspondiente.

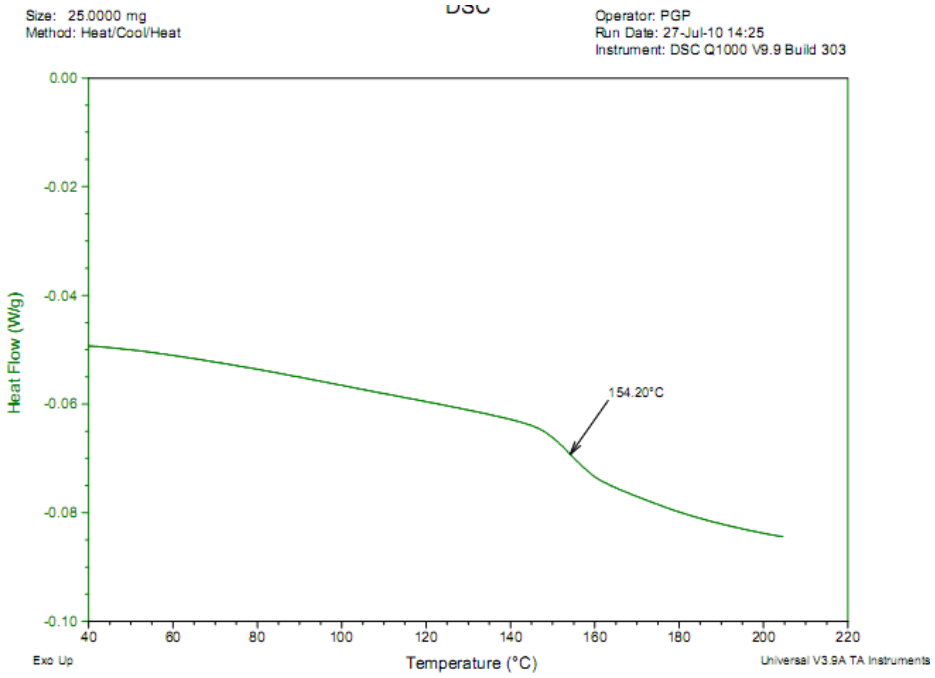


Figura 18.Termograma DSC para el poliestireno altamente sulfonado.

Como resultado de la introducción de grupos con carga, en éste caso grupos ácidos al anillo aromático de la estructura del poliestireno. Se destaca que conforme se aumenta la concentración de grupos sulfónicos en la muestra, ésta recorre su capacidad de

ablandarse con la temperatura desde 109°C para el poliestireno puro hasta 136°C para el poliestireno sulfonado (figura 19).

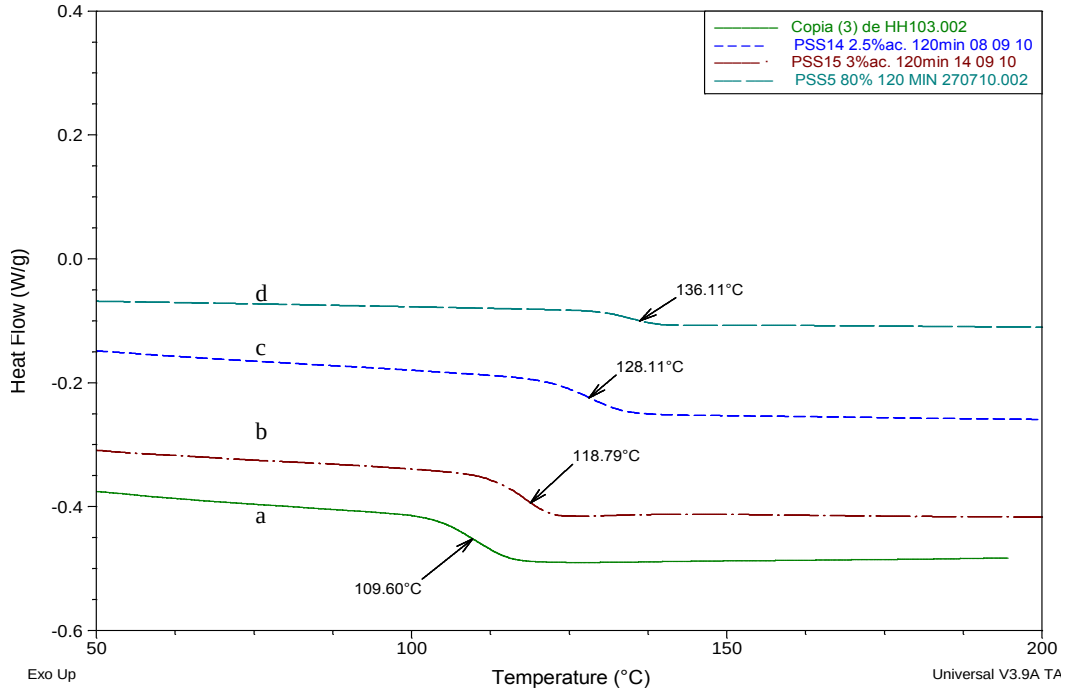


Figura 19. Temperaturas de transición vítrea para diferentes concentraciones de grupos sulfónicos(b,c,d) comparado con el poliestireno(a) respectivamente.

Posteriormente se seleccionó un experimento que nos permitiera mantener los 128°C como temperatura de transición vítrea conveniente para proseguir a neutralizarlo con NaOH y obtener el ionómero correspondiente de sodio además de buscar el menor tiempo, variable importante en la industria, que fuera capaz de brindar los resultados esperados, la siguiente cinética (figura 20) nos indica que desde muy temprano se logra el objetivo y no existe una variación considerable conforme pasa más tiempo.

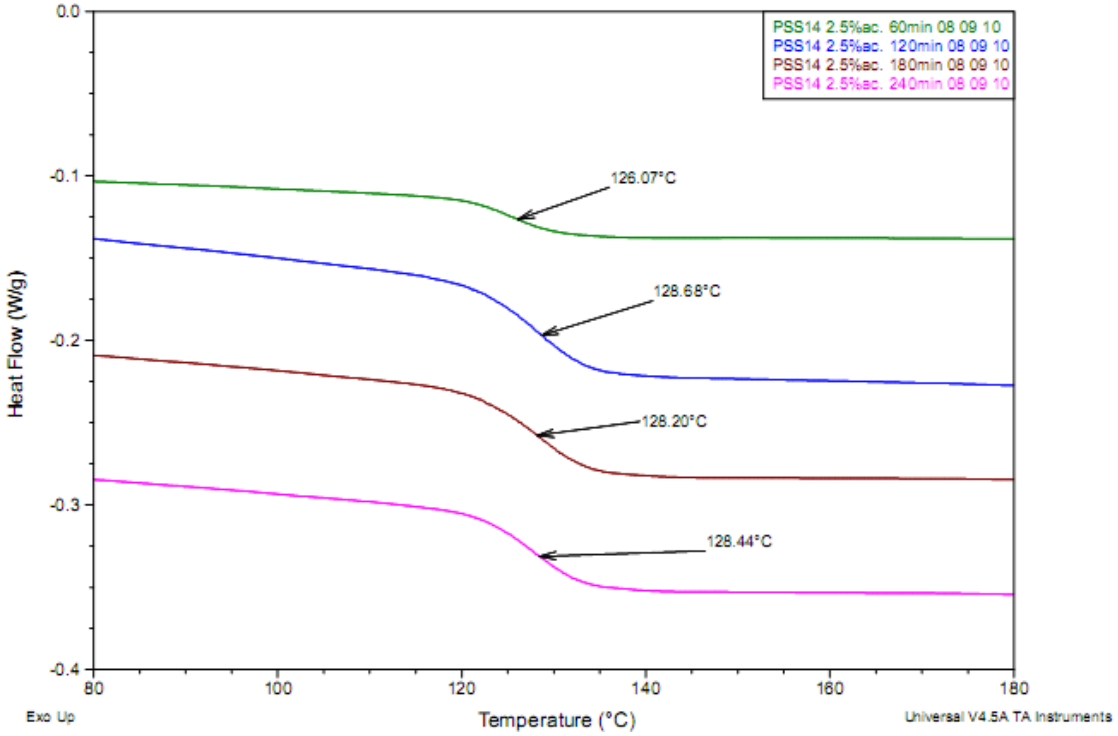


Figura 20. Cinética de sulfonación, poliestireno medianamente sulfonado.

Teniendo en cuenta el comportamiento de la sulfonación respecto a la concentración molar de H_2SO_4 (figura 21) y su impacto en las temperaturas de transición vítrea, se considera como mejores condiciones de trabajo: *0.08 – 0.13 molar de H_2SO_4, 60 min en tiempo de reacción y 45 – 50° C de temperatura* con la cual permitió hacer un último escalamiento a 4 veces el gramaje de poliestireno cristal HH103 inicial sin alterar los resultados hasta ahora presentados, aproximadamente 60 gramos manteniendo las relaciones de solvente y reactivo sulfonante.

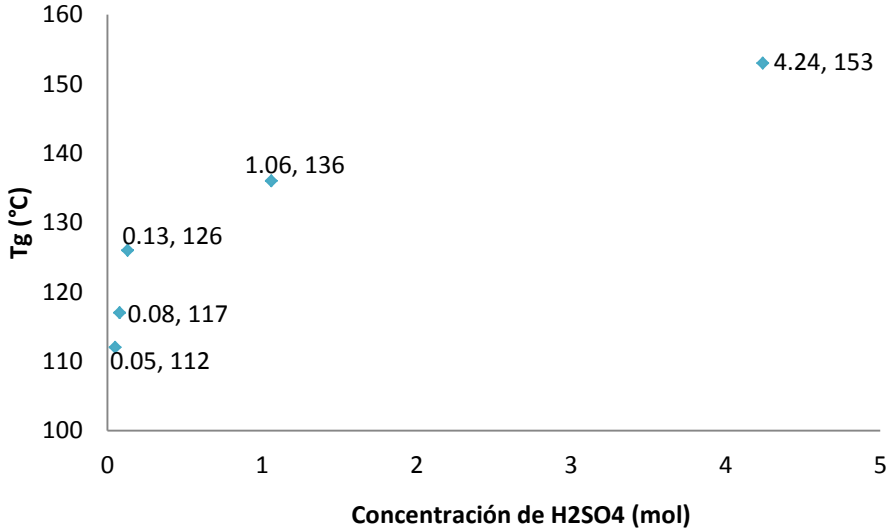


Figura 21.Comportamiento de la Tg respecto a la concentración del reactivo limitante

A continuación se muestra el comportamiento de las muestras sulfonadas en relación a su pérdida progresiva de peso al aplicar una rampa de temperatura entre 0 a 800°C, en los termogramas TGA, las gráficas en color verde corresponden a muestras altamente sulfonadas y las azules a aquellas medianamente sulfonadas (figuras 22 y 23),donde queda denotada la degradación del material respecto a la temperatura aunque en general presentan una forma similar se aprecia claramente la pérdida de peso de la parte ácida.

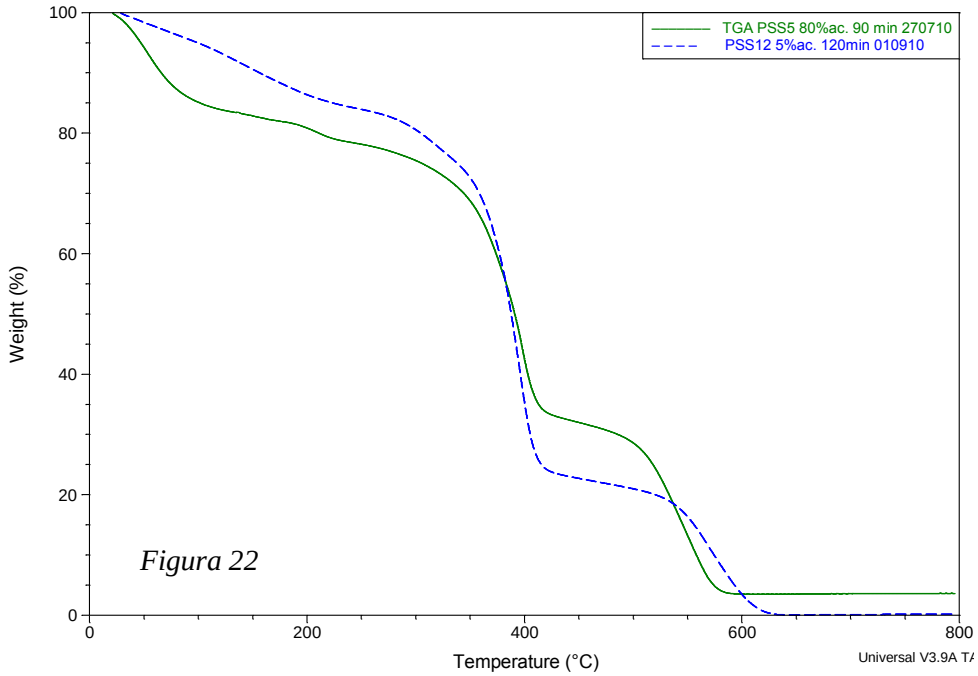


Figura 22

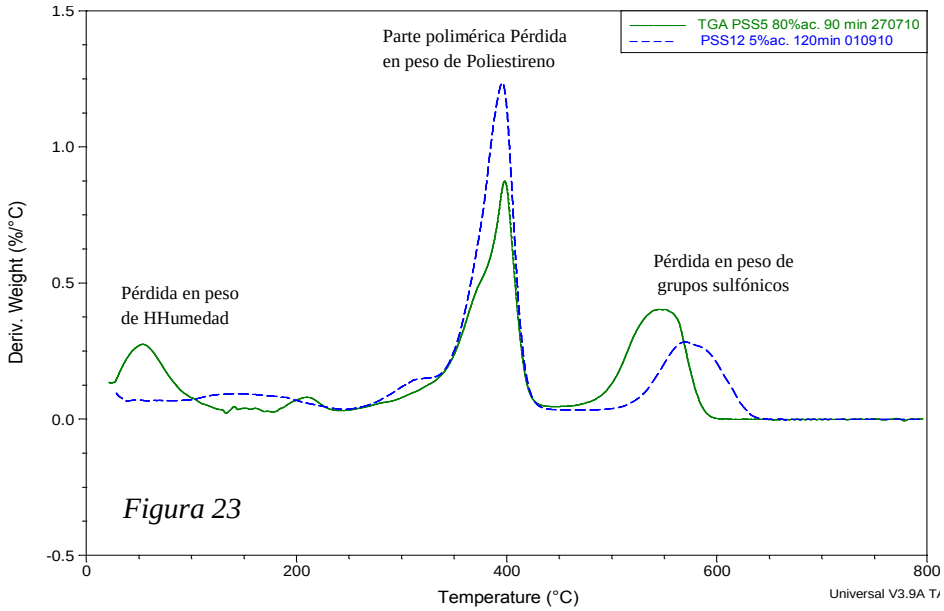


Figura 23

Las pérdidas de peso que nos competen ocurren en tres regiones específicas (figura 24): 50 a 200°C la primera pérdida de peso corresponde a la humedad retenida por la muestra puesto que investigaciones de películas sulfonadas de polímeros debido a la carga iónica de los grupos ácidos provocan una fuerte interacción con el agua, por lo que se recorre la pérdida de humedad hasta los 200°C. La siguiente pérdida apreciada es entre 250 y 400 °C se considera la región de la descomposición del poliestireno. Por último se tiene una una tercera pérdida de peso entre 450 – 600°C asociados a los grupos sulfonados asociados al poliestireno, el desempeño de dichos grupos es muy importante pues le confieren al ionómero la propiedad de resistir temperaturas de hasta 200°C, por encima de lo que inicialmente el poliestireno cristal resistía antes de degradarse en su totalidad.

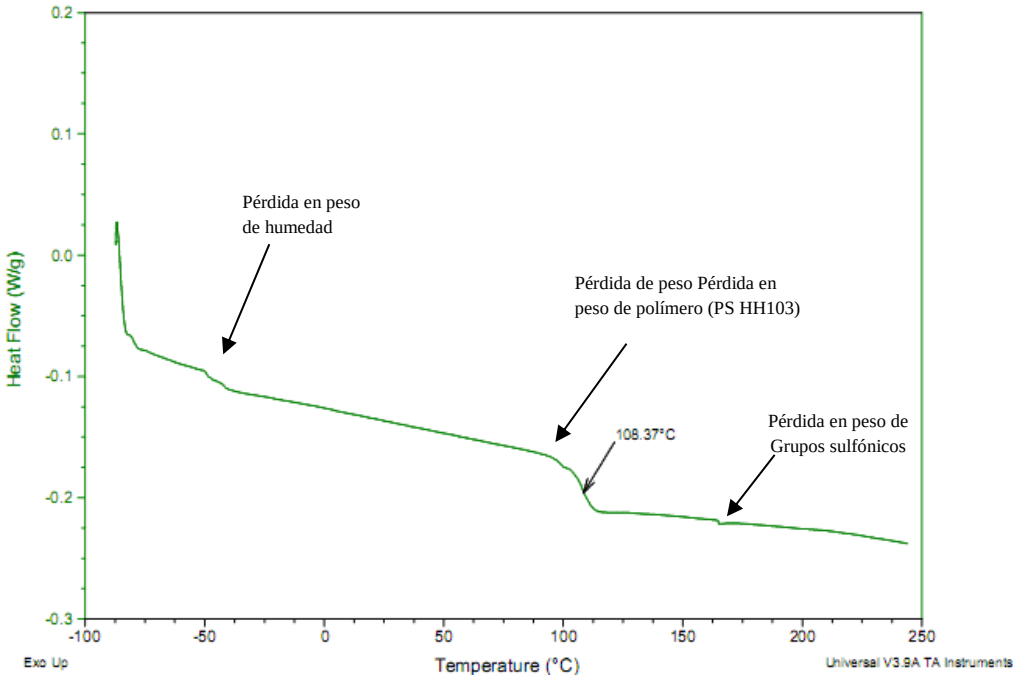


Figura 24.Relación de las variaciones de la Tg por pérdida de peso en el material

Una vez caracterizada la parte sulfonada, se procede a analizar el ionómero neutralizado con una base, como lo fue el hidróxido de sodio (NaOH) obteniendo los siguientes resultados:

En las figuras 25 y 26 se observa que se logra un aumento de la temperatura de transición vítrea del material inicial (poliestireno) primero en su fracción sulfonada y un poco más cuando se neutraliza y se forma el ionómero de sodio.

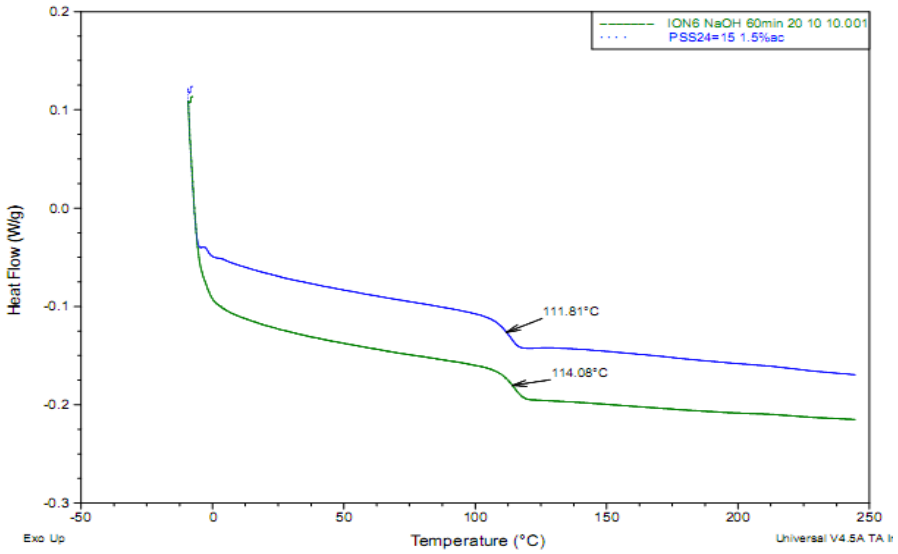


Figura 25. Comparativa de termogramas DSC entre poliestireno ligeramente sulfonado con su respectiva neutralización para la formación de ionómeros de sodio.

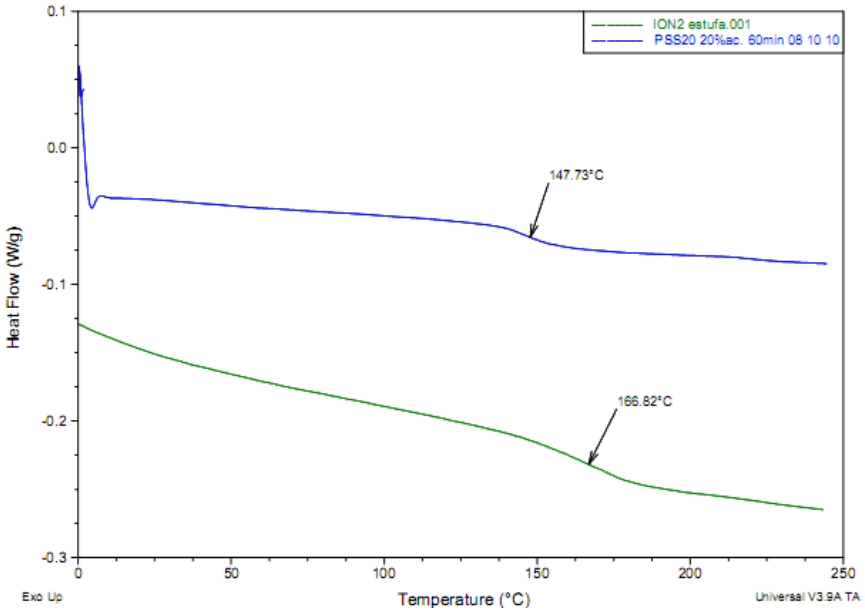


Figura 26. Comparativa de termogramas DSC entre poliestireno altamente sulfonado con su respectiva neutralización para la formación de ionómeros de sodio.

La estabilidad y resistencia térmica mostradas en las figuras anteriores se debe a que los enlaces iónicos al formar químicamente una sal (ionómero de sodio) requiere mucha más energía para romper su tipo de enlace.

IV.4 Análisis de Resonancia Magnética Nuclear

La caracterización se realiza exclusivamente a la parte sulfonada para poder calcular la sulfonación de manera teórica y además porque no es posible ya detectar el protón ácido de los grupos sulfónicos una vez neutralizado y formado el ionómero donde sólo se podrían leer los protones vinílicos.

En el poliestireno, existen dos tipos de sitios reactivos: Las unidades aromáticas y los enlaces C=C de tipo olefínicos que se muestran junto con su espectro de resonancia para el PS HH103 (figura 26).

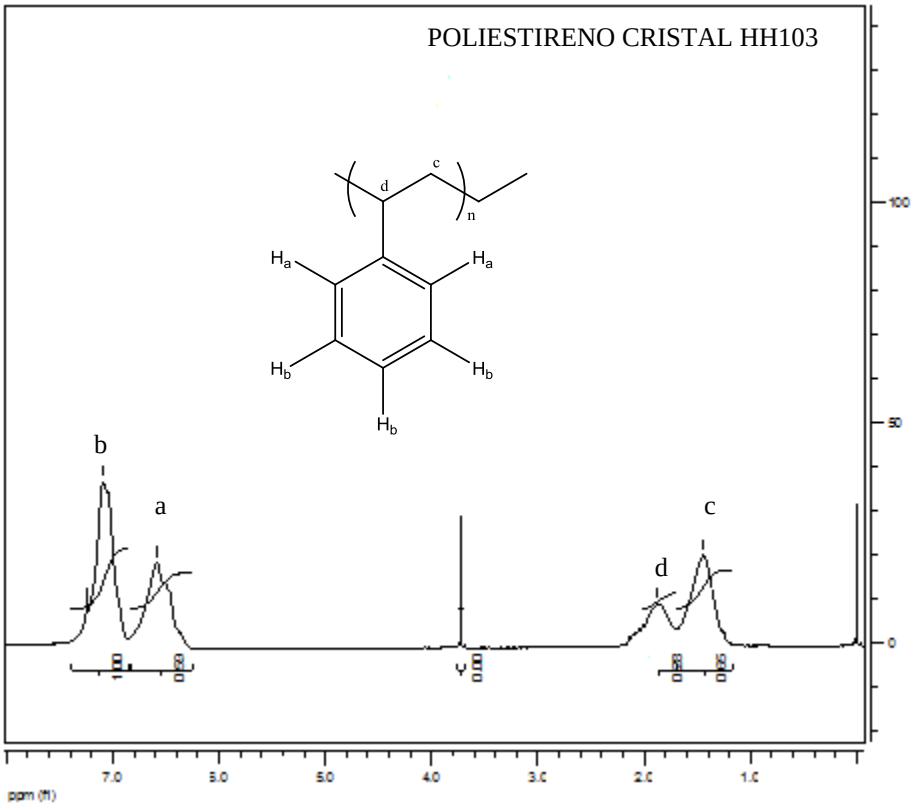


Figura 26. Espectro de RMN ^{1}H correspondiente a poliestireno cristal HH103.

A pesar de que la insaturación de tipo olefínico es más reactiva que el benceno, para el acetilsulfato el gran exceso de anillos aromáticos en la muestra (hasta un 52% de la misma) favorece la sulfonación [14]. Gracias a que se da una sustitución electrofílica aromática y teniendo el sustituyente olefínico (considerado como activador de orientaciones orto– y para– por su efecto inductivo donador de electrones débiles), los grupos SO_3H se injertan en posición –para (figura 27).

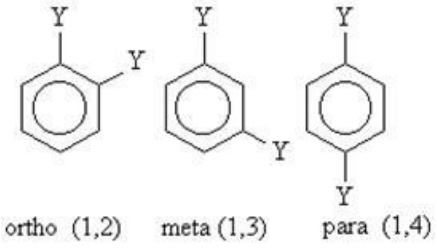


Figura 27. Ejemplo de posiciones del grupo sustituyente dentro del anillo aromático [2a].

A continuación se presentan dos espectros de RMN (figuras 28 y 29) para protón, correspondientes a experimentos de la primera etapa de escalamiento pues la etapa exploratoria se degradó el material y fue imposible realizarle RMN. En dichos espectros se observan 3 señales importantes: los protones adyacentes a los grupos sulfónicos SO_3H a) protones aromáticos meta, adyacentes al grupo sulfónico; b) y c) corresponden protones aromáticos en posiciones orto/para en unidades tanto sulfonadas y no sulfonadas.

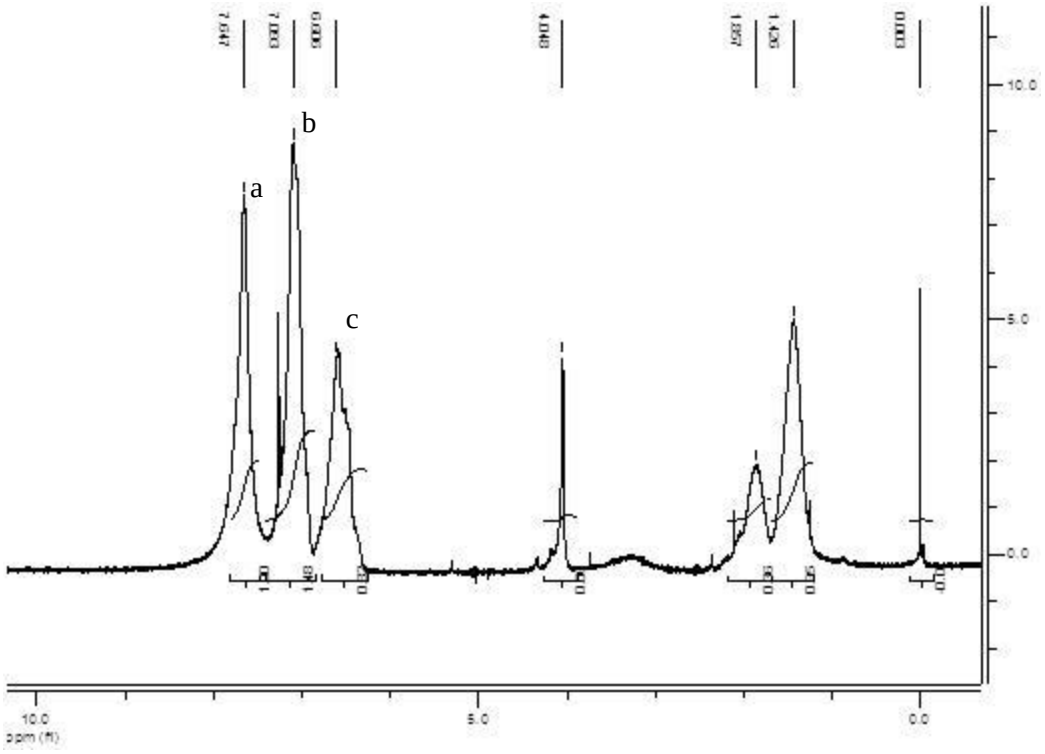


Figura 28. Espectro de RMN ^{1}H correspondiente a muestra medianamente sulfonada.

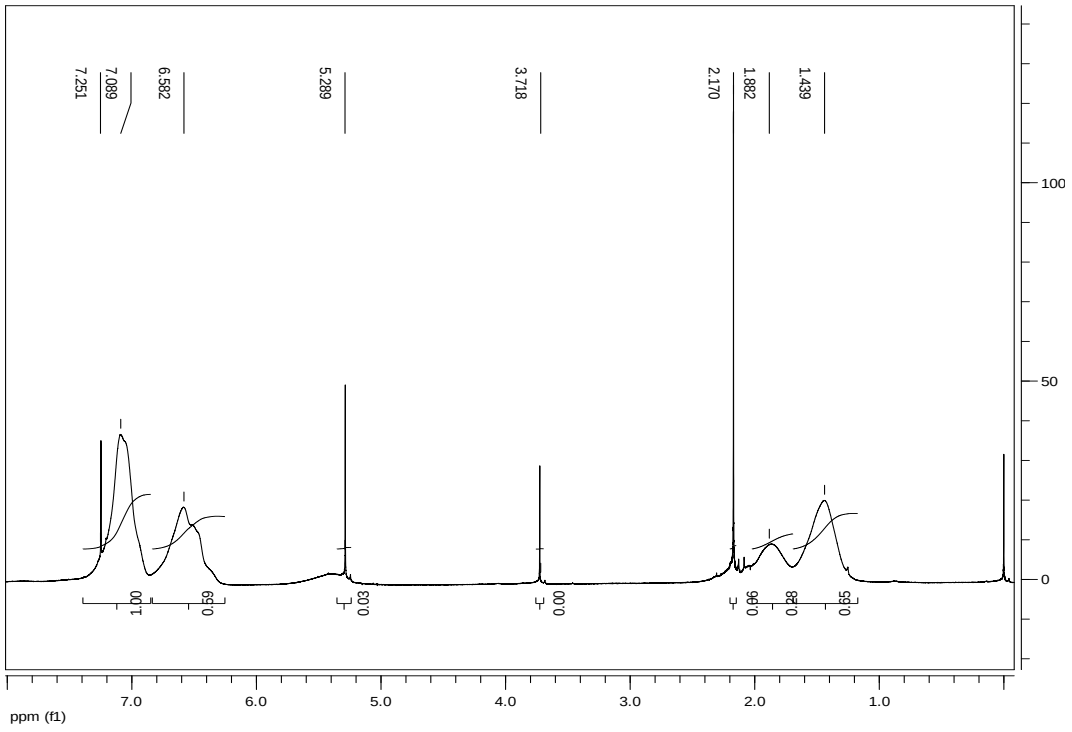
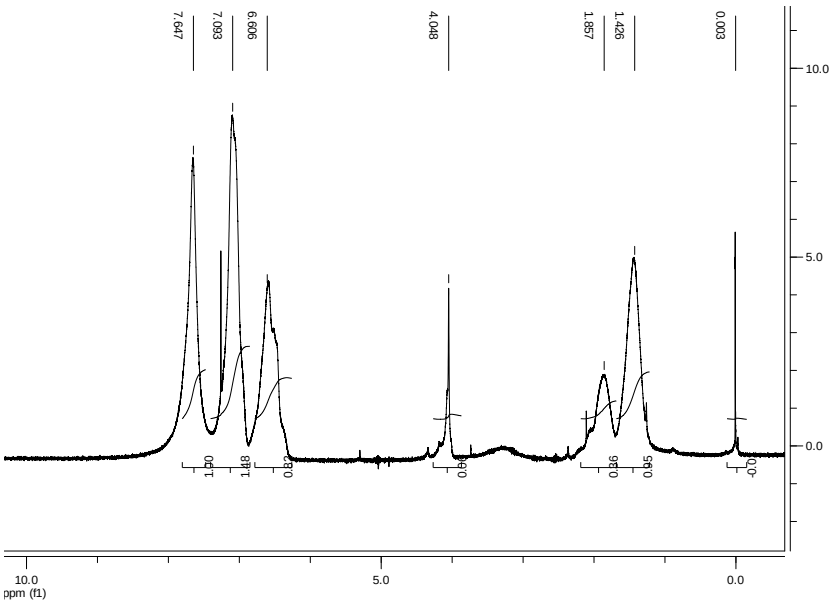


Figura 29. Espectro de RMN ^{1}H correspondiente a muestra ligeramente sulfonada.

Una vez que se contó con dichos resultados se procedió a calcular el grado de sulfonación experimental al que se llegó en ambas muestras y hubo una notoria diferencia teórica con la práctica, adjudicada a una posible dificultad de integración del acetil sulfato con el poliestireno cristal HH103 disuelto en CH_2Cl_2 puesto que aumenta considerablemente la viscosidad y por el escalamiento resultaba para el motor mecánico más difícil homogeneizar la mezcla (tabla 6).

El cálculo del porcentaje de sulfonación se llevará a cabo usando la siguiente ecuación [18]:



$$X = 100 - \{[200(I_2+I_2 - I_1)]/[3I_1 +2(I_2+I_3)]\}$$

X… grado de sulfonación (mol% de unidades estirénicas sulfonadas)

I_1, I_2, I_3…Área de integración de las señales a, b, c respectivamente

Tabla 6. Cálculo de sulfonación de experimental de poliestireno cristal HH103 mediante RMN ^1H.

Muestra	**Sulfonación teórica (mol)**	**Sulfonación experimental mediante RMN (mol)**	**Temperatura de transición vítrea (Tg) en °C**
Poliestireno ligeramente sulfonado	0.08	0.17	117
Poliestireno altamente sulfonado	1.06	0.89	136

No se presentan espectros de RMN para los ionómeros obtenidos pues se pierde el protón ácido al formase la sal sódica y al necesitarse una proximidad de tres núcleos para afectar la aparición de las señales de protones en el anillo aromático, detectados en campos bajos del campo, por lo que se determina sólo monitorear el paso crítico en la obtención del ionómero; la sulfonación del poliestireno cristal HH103.

V. CONCLUSIONES

La presente tesis contiene los intentos realizados hasta la obtención y la síntesis de ionómeros de sodio mediante una metodología sencilla soportada en los análisis espectroscópicos correspondientes.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir lo siguiente:

1) Las condiciones de trabajo óptimas son: 0.07 – 0.13 mol de H_2SO_4, 60 min y 40 – 45°C.

2) La espectroscopía infrarroja confirma bandas específicas de grupos sulfónicos durante la sulfonación y se mantienen en la obtención del ionómero de sodio.

3) La temperatura de transición vítrea es sensible al porcentaje de grupos sulfónicos como la interacción iónica del sodio, pero no así a tiempos prologados de reacción o temperaturas menores a las establecidas.

4) El poliestireno sulfonado retiene más humedad al ser mayor el grado de sulfonación por lo que se prefieren menores concentraciones ácidas como las propuestas en el presente documento para escalamientos importantes.

5) Los grupos metilos del poliestireno activan sustituciones aromáticas en posiciones orto y para pero por efecto estérico los voluminosos grupos sulfónicos se introducen en posición para siendo confirmado por RMN.

El trabajo realizado en esta tesis es el inicio de una línea de investigación mucho más amplia y con mucho futuro hacia los ionómeros de sodio para mejoras propiedades de los polímeros base (grado reactor).

VI. BIBLIOGRAFÍA

[1] Fried, J. (1995). **Polymer Science and Technology.** Prentice Hall. New Jersey

[2] Hunt, J. y James, M.I. (1993). **Polymer Characterization**. Edited by Blackie Academic and Professional. Champman and Hall, Glasgow

[3] Mark, M.F. (1985). **Encyclopedie of polymer science and engineering**. 2a Edit. Wiley Interscience, New York

[4] Pawan K., Makowoski H., et. al. (1980). **Viscoelastic Behavior of Sulfonated Polymers: Sulfonated Ethylene – Propylene Terpolymer**. Macromolecules,

[5] Yossef, A.E. (2004). **Sulfonation and Characterization of Poly(styrene – isobutyle-styrene) triblock copolymers at high ion-exchange.** Polymer 45

[6] S. Mulijani, K. Dahlan, y A. Wulanawati (2014). **Sulfonated Polystyrene Copolymer: Synthesis, Characterization and Its Application of Membrane for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)**. Vol. 2, No. 1, International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing, Singapore.

[7] F. Kucera y J. Jancár (1996). **Preliminary Study of Sulfonation of Polystyrene by Homogeneous and Heterogeneous Reaction**. IMC, Faculty of Chemistry, Technical University. Czech Republic

[8] Odian G.(2004), **Principles of polimerization.** 4ta Edit. Wiley. New York

[9] Alvarez S., et. al. (2006). **Ciencia y Tecnología de Polímeros.** Ed. UPV. Valencia

[10] Seymour R.(2002), **Introducción a la Química de los Polímeros.** Ed. 2ª reimp. Reverté. España

[11] Weiss, R.A. et al.(1986). **Structure and Applications of Ion Containing Polymers**, ACS Symposium Series vol.302; American Chemical Society, Washington DC.

[12] Nagata T.K., et. al.(1998) **High Styrene–Rubber Ionomers, an Alternative to Thermoplastic Elastomers.** Macromolecules**.**

[13] Eisenberg, A. (1982). **Ion-Containing Polymers**; Ed.; Wiley, New York, Advances in Chemistry 187; American Chemical Society: Washington DC.

[14] Eisenberg, A., Bazuin G. (1981) **Modification of Polymer Properties through Ion Incorporation**. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.

[15] McGrath, J.E. (1981). **Anionic Polymerization: Kinetics, Mechanisms, and Synthesis**, ACS Symposium Series, vol.166; American Chemical Society, Washington DC.

[16] Martins C., Ruggeri G., et. al.(Sept./Oct.2003) **Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene.** Soc. Vol.14, no.5, J. Braz. Chem. São Paulo

[17] Mc Murry, J.(2004), **Química Orgánica.** 6ta Edit. Thomson. México

[18] Bazuin C. G., Eisenberg A.(1981), Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20, 271-286

REFERENCIAS DE PÁGINAS WEB

[1a]http://www.npl.co.uk/advanced-materials/measurement-techniques/thermal-analysis/differential-scanning-calorimetry

[2a] http://www.chem.latech.edu/~deddy/chem121/Alkene_Alkyne_Aromatic.htm