

SÍNTESIS DE UN COPOLÍMERO DE ESTIRENO-DIVINILBENCENO (EST-DVB) Y SU FUNCIONALIZACIÓN CON ÁCIDO SULFÚRICO PARA LA OBTENCIÓN DE UNA RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO

DILIANA CAPITILLO, CARLOS CHINEA

Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Laboratorio de Polímeros
e-mails: diliana.capitillo@ciens.ucv.ve, carlos.chinea@ciens.ucv.ve

Recibido: mayo 2015

Aprobado para publicación: febrero 2017

RESUMEN

La obtención del copolímero de estireno-divinilbenceno y su posterior funcionalización a través de una reacción de sulfonación, mediante la incorporación de grupos funcionales tipo sulfónicos (HSO_3), le otorga propiedades ácidas fuertes, lo que permite que sea utilizado en diferentes aplicaciones en química orgánica. Para la caracterización de este copolímero se utiliza la técnica de microscopía electrónica para el estudio de la morfología y Espectroscopia de Infrarrojo para seguir la incorporación de los grupos funcionales; para determinar la capacidad de intercambio de la resina se utiliza una solución estandarizada de NaOH.

Palabras clave: síntesis, copolímero estireno-divinilbenceno, resina de intercambio iónico catiónica fuerte HSO_3 , capacidad de intercambio de resina

SYNTHESIS OF A STYRENE-DIVINYLBENZENE COPOLYMER AND THEIR FUNCTIONALIZATION WITH SULFURIC ACID TO OBTAIN AN ION EXCHANGE RESIN

ABSTRACT

The production of the styrene-divinylbenzene copolymer and its subsequent functionalization through a sulfonation reaction, by the incorporation of sulfonic-type functional groups (HSO_3) gives it strong acid properties, allowing it to be used in different applications in organic chemistry. For the characterization of this copolymer, the technique of electron microscopy is used in order to study the morphology and, the Infrared Spectroscopy to follow the incorporation of the functional groups; to determine the exchange capacity of the resin a standardized solution of NaOH is used.

Keywords: synthesis, styrene-divinylbenzene copolymer, strong cationic resin ion exchange, resin exchange capacity

INTRODUCCIÓN

Los soportes poliméricos son macromoléculas que tienen una amplia variedad de aplicaciones. Debido a sus características físico-químicas, como la inercia, la estabilidad en un amplio rango de temperaturas de trabajo, así como el que sean a menudo regenerables y de baja toxicidad, permiten su uso en la síntesis de una gran variedad de compuestos orgánicos con aplicación biológica. Estos soportes pueden clasificarse en macromoléculas lineales, ramificadas o agregados micelares que envuelven las partículas en solución para prevenir la aglomeración y la precipitación. También pueden considerarse como un material insoluble (una resina) consistente de un polímero en forma de esfera, formado de cadenas entrecruzadas

física o químicamente. En este sentido, se pueden preparar soportes que, dependiendo de los monómeros utilizados y de las condiciones de reacción en la síntesis de la resina, posean distintas propiedades físicas y químicas, tales como porosidad permanente (polímero macroporoso), porosidad en presencia de disolvente (polímeros microporosos), grado de entrecruzamiento y grado de funcionalización, las cuales determinan su uso posterior. La porosidad del polímero y su interacción con los solventes pueden generar hinchamiento debido a su afinidad termodinámica con el soporte, haciendo que los centros activos sean más o menos accesibles y se absorba selectivamente uno de los reactivos o productos, por lo que en líneas generales, el soporte para su posterior aplicación debe ser fácil de separar de los intermediarios, de los reactantes y de los solventes.

El diseño y la preparación de polímeros funcionalizados y su uso en química orgánica no han dejado de desarrollarse y, en los últimos años, trabajarse en numerosas aplicaciones como soportes de catalizadores para su uso en síntesis orgánica (síntesis en fase sólida), polímeros receptores en procesos de formación de complejos y mecanismos de reacción, incluso enzimas, enfocando en muchos casos su empleo a escala industrial. (Scott, 2012; Zaragoza, 2002; Barve y Chung-Ming, 2012).

La resina macroporosa del copolímero de estireno-divinilbenceno producida por polimerización por suspensión fue reportada por primera vez en 1960. Históricamente, los soportes poliméricos están dominados por resinas obtenidas a partir de monómeros de estireno y divinilbenceno (DVB), donde la cantidad de DVB en la mezcla monomérica tiene un efecto decisivo en las propiedades físicas y mecánicas del polímero resultante, debido a que determina el grado de entrecruzamiento del mismo. Para generar los poros necesarios para este tipo de soportes es necesario adicionar un porógeno (puede ser un polímero como el poliestireno) que se agregará en el momento de la polimerización; una vez conseguido el producto final, es removido por acción de un solvente, para formar así unas especies de canales o “poros” que no colapsan en la resina final (Figura 1). La ventaja de este tipo de resinas es que se obtiene fácilmente a partir de sus monómeros y su funcionalización resulta factible a través de los anillos aromáticos (Martinelli, Froimowicz, Calderon, Strumia, 2003).

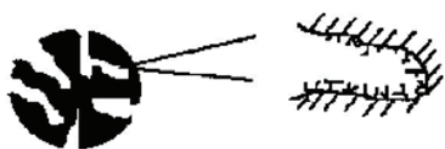


Figura 1. Formación de la estructura macroporosa de una matriz polimérica de estireno-divinilbenceno

La polimerización en suspensión (Figura 2) consiste en un sistema bifásico; formado por la fase de monómero y la fase acuosa, y la utilización de estabilizantes como aditivos, los cuales consisten normalmente en una mezcla de sales inorgánicas sencillas o especies orgánicas polares de gran tamaño (por ejemplo, el alcohol polivinílico. Estas se emplean con la finalidad de reducir la tensión superficial de las pequeñas gotas y evitar así su agregación, ya que permiten la formación de micelas. La polimerización tiene

lugar dentro de las partículas de polímero ya formadas; El producto final consiste en esferas casi perfectas obtenidas mediante la formación de gotitas del monómero en la fase acuosa por acción de agitación mecánica. La ventaja de este método es que la reacción ocurre en un sistema que tiene una excelente velocidad de transferencia de calor y que la dispersión del monómero en gotitas es controlado por la agitación producida por un equipo convencional o reactor. Por tanto, combinar ambos factores con la utilización de estabilizantes solubles en agua permite obtener resinas con la forma esférica deseada. En general, la polimerización en suspensión posee un bajo costo y un control de temperatura relativamente simple. (Brooks, 2010; Toro, Rodrigo y Cuellar, 2008).

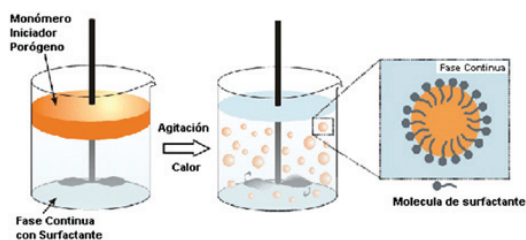


Figura 2. Descripción básica de la técnica de suspensión

La resina de intercambio iónico catiónica fuerte, portadora de un grupo $-HSO_3$, es uno de los productos comerciales más importantes producidos con resinas de estireno-divinilbenceno, la cual se puede obtener haciendo reaccionar el copolímero Est-DVB con ácido sulfúrico concentrado, a una temperatura aproximada de 100 °C. La eficiencia del proceso de funcionalización de la matriz polimérica depende de dos procesos: la difusión del agente sulfonante en el polímero y la reacción de este agente con la matriz; por lo que se hace importante el grado de entrecruzamiento de la resina. El porcentaje de anillos aromáticos disponibles del copolímero de Est-DVB para la incorporación del grupo del ácido sulfúrico decrece con el incremento del entrecruzamiento. No obstante, durante la reacción de modificación del copolímero es posible afectar o, incluso, destruir completamente la morfología del material debido a la acción del agente sulfonante o de las condiciones de reacción. Las resinas sulfonadas basadas en Est-DVB se utilizan ampliamente como catalizadores ácidos en reacciones en fase líquida, ya que ofrecen ventajas en relación con la facilidad de manejo, uniformidad estructural y abundancia de sitios ácidos. Sin embargo, están limitadas por la temperatura; es así que en la mayoría de los casos su estructura se descompone por encima de 140°C – 150°C. Igualmente, los sitios ácidos son más débiles que los encontrados en zeolitas o catalizadores

ácidos similares (Arif Malik, Wasim y Ahmed, 2010; Freeman y Aiyar, 1967; Kucera y Jancár, 1998; Oliveira, Palermo, Marques y Santa Maria, 2005).

Por otro lado, el grado de sulfonación y, por lo tanto, la capacidad de intercambio constituyen una característica importante de las resinas de intercambio catiónico porque el cambio en el rendimiento y en sus operaciones catalíticas depende de este parámetro de intercambio de cationes. La capacidad catalítica generalmente se mide a través de H^+/Na^+ , que, a su vez, depende solo ligeramente del grado de reticulación del polímero. Es por esta razón que la mayoría de las resinas macroporosas tienen valores menores o bajos de capacidad de intercambio, en comparación con otro tipo de resinas. (Kucera y otro, 1998; Oliveira y otros, 2005).

MONTAJE EXPERIMENTAL

Síntesis de la Resina Est-DVB

La técnica que se empleó para la síntesis de la resina fue la polimerización por suspensión, bajo las siguientes condiciones:

- Monómeros: Estireno y Divinilbenceno
- Agente Emulsificante: una solución de Polivinilalcohol
- Iniciador: Peróxido de Benzoilo
- Solvente: agua

La polimerización se llevó a cabo en un reactor y el proceso de polimerización fue vía radicales libres. Las condiciones de reacción en el reactor fueron: temperatura constante de 70°C y agitación constante durante el tiempo de reacción, el cual fue aproximadamente de seis horas. A la mezcla del estireno y el divinilbenceno, se le adicionó aproximadamente 1 g de poliestireno, para producir una resina porosa. De la resina obtenida fue extraído el poliestireno utilizando un equipo tipo soxhlet con tolueno caliente como solvente y un dedal de extracción poroso con la finalidad de obtener los poros de la misma.

Síntesis de la resina de intercambio iónico

Para la posterior sulfonación del copolímero, este se colocó en contacto con diclorometano con el fin de promover su hinchamiento por treinta minutos. Las esferas hinchadas fueron sulfonadas con ácido sulfúrico concentrado en un baño de aceite para mantener una temperatura constante de 70°C. La suspensión se agitó periódicamente durante la sulfonación. El grado de sulfonación se reguló mediante el tiempo de reacción, siendo este igual a tres horas. La resina sulfonada se filtró y se lavó con un exceso de agua

desionizada hasta obtener pH neutro y finalmente se secó a 50°C durante seis horas y a presión reducida, en un balón con llave y una bomba de vacío. Para determinar la capacidad de intercambio de la resina iónica, fue pesada una cantidad exacta de la resina y se añadió a un matraz que contenía 125 mL de una solución de cloruro de sodio 2N; la solución se agitó periódicamente y se dejó por tres horas para permitir el desplazamiento de H^+ de la resina hacia la solución. Finalmente, la suspensión se tituló con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1 N, utilizando fenolftaleína como indicador. La capacidad de intercambio iónico de la resina (CIRII, meq/g) se calculó por la ecuación siguiente:

$$CIRII = \frac{c \times v}{w} \quad (1)$$

Donde c es la concentración del NaOH estandarizado, v es el volumen en mL consumido en el punto final de la titulación y w es el peso en gramos de la resina utilizada. La obtención del valor de la capacidad de intercambio se hizo por triplicado (Akkaramongkolporn, Ngawhirunpat y Opanasopit, 2009).

RESULTADOS

La resina obtenida fue caracterizada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Para ello se prepararon tres muestras que corresponden a las diferentes fases de la reacción: 1) resina sin extraer el poliestireno, 2) resina después de extraer el poliestireno y 3) resina sulfonada sintetizada. Las muestras a estudiar son polvos finos sueltos, lo que determinó el método de preparación. Una pequeña cantidad de cada muestra fue dispersada en seco sobre una placa circular de metal (porta muestra) con la superficie previamente cubierta con un adhesivo de carbón. Como las muestras no son conductoras, fueron cubiertas con Oro (Au) utilizando un cubridor iónico marca Eiko Engineering, modelo IB-2 y realizadas las micrografías en un Microscopio Electrónico de Barrido Marca FEI, modelo Inspect F50. Se observó, en primer lugar, que la morfología de la resina es simétrica, bien definida y completamente esférica. Con respecto a su tamaño se observó una distribución homogénea y estrecha, con un tamaño promedio entre 80 y 60 μm aproximadamente, lo que coincide con lo reportado en la bibliografía para la técnica de polimerización en suspensión, el cual es entre 30 y 300 μm de diámetro, lo que permite a la resina sintetizada ser mecánicamente estable, completamente insoluble en los solventes usados y fácilmente separada por la filtración (ver Figura 3).

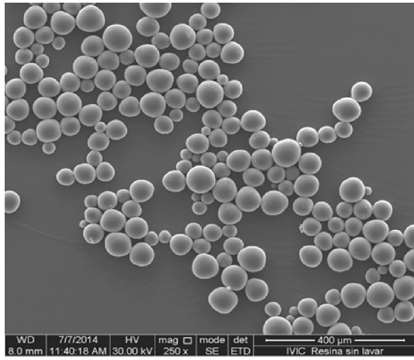


Figura 3. Resina de Est-DVB sintetizada

Para generar los poros de la resina, se realizó la extracción selectiva del poliestireno agregado, caracterizando el material por MEB. Se observó la superficie a mayor aumento y se pudo apreciar la superficie del polímero antes y después de la extracción; al ser comparadas, se aprecia la naturaleza porosa de la misma, posterior a la remoción del poliestireno. La formación de poros le permite a la resina seca hincharse con mayor facilidad y, por efecto de difusión, permite que los reactivos lleguen a todos los sitios de reacción, permitiendo que al encontrarse el soporte polimérico suspendido en un solvente, no se comporte de forma rígida, sino que la solvatación le confiere movilidad a las cadenas poliméricas; este efecto se debe a la forma y tamaño de la misma. Por otro lado, la presencia de poros en la resina permite un mayor grado de funcionalización, favoreciendo una distribución más uniforme de los grupos funcionales presentes en la resina funcionalizada (ver Figura 4).

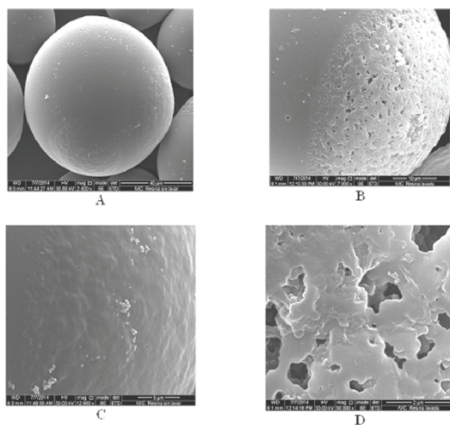


Figura 4. Comparación de la superficie de la resina mediante MEB antes (A y C) y después (B y D) de extraer el poliestireno

Condiciones de las imágenes:

- A) HV: 12500 KV, 2800x, micromarca 40 µm
- B) HV: 30.000 KV, 7000x, micromarca 10 µm
- C) HV: 30.000 KV, Mag.: 12800 x, micromarca 5 µm
- D) HV: 30.000 KV, Mag.: 50000 x, micro

Resina de intercambio iónico

La resina funcionalizada fue caracterizada por espectroscopia de infrarrojo. Al ser comparada con la resina sin sulfonar, se observan cambios en el espectro (ver Figura 5), aparecen nuevos picos significativos, alrededor de 1.126 y 1.217 y 3.450 cm^{-1} , en el espectro IR después de la sulfonación. Estos picos se atribuyeron a las vibraciones de estiramiento del S=O y O-H del grupo sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$), lo que demuestra la introducción del grupo sulfónico a la resina.

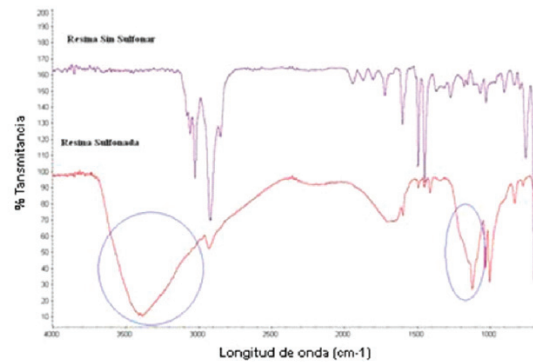


Figura 5. Espectro de IR de la resina sin sulfonar y sulfonada

Los estudios por MEB permitieron observar (ver Figura 6) que la morfología de la resina se ve parcialmente afectada (cambios en la estructura, grietas, fisuras, etc.) por el proceso de incorporación de los grupos sulfónicos a la resina. Esto puede deberse a las condiciones de reacción y al uso de ácido sulfúrico como agente sulfonante, el cual puede ser un agente muy agresivo para la resina.

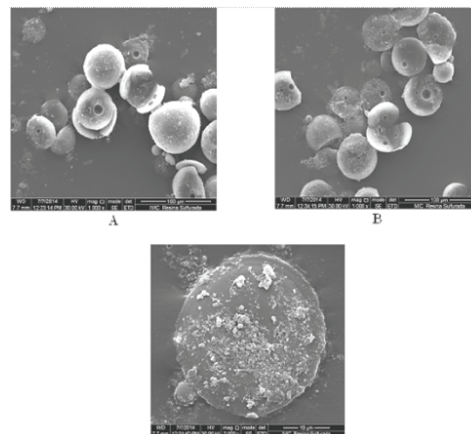


Figura 6. Micrografía obtenida por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de la resina sulfonada A y B) Mode HV: 30.00 KV, Mag.: 1000 x, micromarca 100 µm.
C) HV: 30.000 KV, Mag.: 7000 x, micromarca 10 µm

La capacidad de intercambio obtenida para la resina fue de $0,0026 \pm 0,0003$ meq/g, el cual es un valor en el rango reportado para las resinas macroporosa de este tipo, según lo reportado en la literatura.

CONCLUSIONES

El copolímero Est-DVB obtenido tiene las características morfológicas esféricas consistentes con el método de polimerización, además el tamaño de esta esfera se encuentra en el rango esperado. Luego de la funcionalización con ácido sulfúrico, la comparación de los espectros de infrarrojo confirma la incorporación del grupo HSO_3 al polímero y la microscopía electrónica arroja daño en la estructura esférica de la resina, debido a las fuertes condiciones de reacción. En cuanto a la capacidad de intercambio, el valor obtenido se encuentra entre los reportados para las resinas de este tipo

REFERENCIAS

- AKKARAMONGKOLPORN, P., NGAWHIRUNPAT, T. y OPANASOPIT, P. (2009). Preparation and Evaluation of Differently Sulfonated Styrene-Divinylbenzene Cross-linked Copolymer Cationic Exchange Resins as Novel Carriers for Drug Delivery. *AAPS PharmSciTech*, 10(2), 641-648.
- ARIF MALIK, M., WASIM, S. y AHMED, I. (2010). Sulfonated Styrene-Divinylbenzene Resins: Optimizing Synthesis and Estimating Characteristics of the Base Copolymers and the Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 2608-2612.
- BROOKS, B.W. (2010). Suspension Polymerization Processes. *Chemical Engineering and Technology*, 33(11), 1734-1737.
- FREEMAN, D. y AIYAR, A.S. (1967). Studies of Ion Exchange Materials: Homogeneous Fractional Sulfonation of Copolymers of Styrene and Divinylbenzene. *Anal. Chem*, 39(10), 1141-1144.
- KUCERA, F. y JANCÁR, J. (1998). Homogeneous and Heterogeneous Sulfonation of Polymers: a Review. *Polymer Engineering and Science*, 38(5), 783-792.
- MARTINELLI M., FROIMOWICZ P., CALDERON M. y STRUMIA M. (2003). Materiales poliméricos funcionalizados. Parte I: Síntesis y polimerización de monómeros funcionalizados. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4(4), 30-47.
- OLIVEIRA, A.J.B., PALERMO, A., MARQUES, M. y SANTA MARIA, L. (2005). How to Maintain the Morphology of Styrene-Divinylbenzene Copolymer Beads During the Sulfonation Reaction. *Materials Letters*, 59(8-9), 1089-1094.
- SCOTT, P. (2012). Linker Strategies in Modern Solid-Phase Organic Synthesis. En *Solid-Phase Organic Synthesis: Concepts, Strategies, and Applications* (pp. 1-82). Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc.
- TORO, C.A., RODRIGO, R. y CUELLAR, J. (2008). Sulfonation of Macroporous Poly(styrene-codivinylbenzene) Beads: Effect of the Proportion of Isomers on their Cation Exchange Capacity. *Reactive and Functional Polymers*, 68(9), 1325-1336.
- BARVE, I. y CHUNG-MING, S. (2012). Solid-Supported Synthesis. En *Green Techniques for Organic Synthesis and Medicinal Chemistry* (pp. 469-508). Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc.
- ZARAGOZA, F. (2002). *Supports for Solid-Phase Organic Synthesis*. Organic Synthesis on Solid Phase: Supports, Linkers, Reactions (pp. 17-37). Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc.

