

Copolimerización de estireno-divinilbenceno en dióxido de carbono en condiciones supercríticas

García Morán, P. R; Jaramillo Soto, G; Vivaldo Lima, E.
Facultad de Química, UNAM, Av. Universidad 3000, C.P. 04510, Del. Coyoacan
e_mail: pedrogarciamoran@yahoo.com.mx, vivaldo@servidor.unam.mx

1.-Resumen

El potencial de los fluidos supercríticos (FSC) como disolventes es de gran interés. Debido a sus propiedades fisicoquímicas el CO₂ a condiciones supercríticas (scCO₂) ha llamado la atención como medio de reacción y de extracción en los círculos industriales y académicos. Así, la síntesis de poli(estireno-co-divinilbenceno), P(S-DVB) en scCO₂ es atractiva debido al potencial tecnológico de éste copolímero. El P(S-DVB) presenta una excelente estabilidad mecánica a la temperatura y a los esfuerzos físicos. Tiene aplicaciones en columnas cromatográficas, en resinas de intercambio iónico, en inmovilización de enzimas, es aplicable en un amplio intervalo de pH, es posible modificar su superficie químicamente, puede usarse como soporte catalítico, sirve como vehículo para liberar medicamentos, entre otras aplicaciones. En este trabajo se analizará el efecto de la concentración de divinilbenceno, tensoactivo, temperatura y presión sobre la aparición del punto gel, cantidad de gel, tamaño y distribución de tamaño de partícula del P(S-DVB).

2.-Introducción

La importancia de los disolventes en la tecnología química es bien conocida, ya que están involucrados en los procesos químicos en las etapas de síntesis o de separación. De ahí surge la necesidad de explorar nuevas opciones para tomar ventaja de las propiedades que algunas sustancias exhiben a ciertas condiciones de temperatura y presión; una de estas sustancias es el CO₂ en su forma líquida o en condiciones supercríticas [1]. El CO₂ es abundante, ya que se obtiene como subproducto de los procesos de fermentación y combustión, por lo que resulta relativamente barato. Es químicamente estable, no es inflamable y no tóxico. Se considera menos agresivo al ambiente que los disolventes orgánicos. Su densidad (≈ 0.2 a 1.09 g/cc) es parecida a la de un líquido a condiciones normales; además, puede ser ajustada a través de la manipulación de la presión y la temperatura [2]. Su difusividad ($10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$) es parecida a la de un gas lo que le permite introducir sustancias al interior de algún medio poroso. Su viscosidad (10^{-4} a 10^{-5} Pa-s) es del orden de la de un gas.

Uno de los copolímeros que ha sido sintetizado en scCO₂ es el poli(estireno-co-divinilbenceno), P(S-DVB) [3-5]. Este copolímero presenta una excelente estabilidad mecánica a la temperatura y a los esfuerzos físicos. Tiene aplicaciones en columnas cromatográficas, en resinas de intercambio iónico, inmovilización de enzimas, es aplicable en un amplio intervalo de pH, es posible modificar su superficie, puede usarse como soporte catalítico, sirve como vehículo para liberar medicamentos, entre otras aplicaciones.

La copolimerización de P(S-DVB) se realiza por dispersión, la cual pasa por tres etapas. En la primer etapa la reacción empieza como una reacción homogénea en solución, a medida que avanza la reacción las cadenas

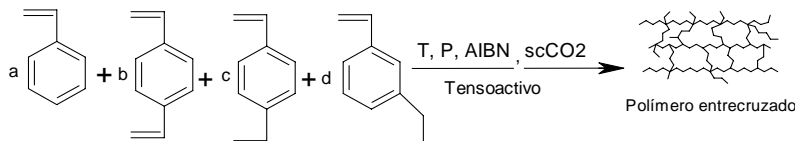
de polímero crecen hasta un tamaño crítico en el que se vuelven insolubles en scCO_2 , por lo que se separan formando una fase dispersa. En esta segunda etapa la necesidad de un tensoactivo se hace evidente, ya que de lo contrario las partículas se aglomerarían. El tensoactivo rodea las partículas de polímero recién formadas permitiéndoles conservar su individualidad a lo largo de la reacción. La reacción prosigue en la fase continua y en el interior de las partículas, con el monómero que se difunde al interior de éstas. En la tercera etapa el monómero se ha agotado en la fase continua, por lo que la reacción sólo sigue en el interior de las partículas [6].

Los tensoactivos que tienen actividad superficial en scCO_2 son copolímeros fluorados amorfos, copolímeros con uno de sus bloques formado por polidimetilsiloxano, así como los copolímeros con un bloque formado por éteres, éteres cíclicos o policarbonatos.

3. Condiciones experimentales

El tratamiento previo que se dio a las sustancias químicas fue el siguiente. El estireno (Sigma Aldrich 99% SA972-4L), fue lavado, secado y destilado a vacío a una temperatura de 22°C ; el 2,2'-Azobisisobutiro nitrilo (AIBN, Akzo Novel Chemicals) fue recrystalizado dos veces en metanol. El divinilbenceno (Sigma Aldrich 55%) se utilizó como se recibió. El tensoactivo poli(estireno-b-dimetilsiloxano), P(S-DMS) utilizado fue sintetizado vía polimerización aniónica.

La síntesis del copolímero se realizó por la vía de radicales libres utilizando CO_2 , como medio de dispersión a condiciones supercríticas. Como monómeros se emplearon estireno, divinilbenceno el cual viene diluido en una mezcla de isómeros 3 y 4-etilvinilbenceno.



La figura I muestra un esquema simplificado del sistema experimental a utilizar. Se compone de un tanque de CO_2 al 99.99% de pureza. El CO_2 se pasa por una bomba de jeringa ISCO dual 260D en donde se comprime a la presión deseada. Sobre la línea se tiene un medidor de presión marca Precisión Digital modelo PD765 con una precisión de ± 10 psi. La reacción se realiza en una celda de acero inoxidable con capacidad de 38 cm^3 ; dicha celda es sumergida en un baño de calentamiento. La temperatura de la celda es monitoreada a través de un termopar colocado en un termopozo sobre la celda y un indicador de temperatura Cole Parmer. El calentamiento del baño es logrado por un serpentín calentado por medio de un recirculador de calentamiento Polyscience. La agitación se realiza con una barra magnética y un plato de agitación. Se van a explorar temperaturas de alrededor de 65 a 80°C y presiones de 2500 a 4500 psi.

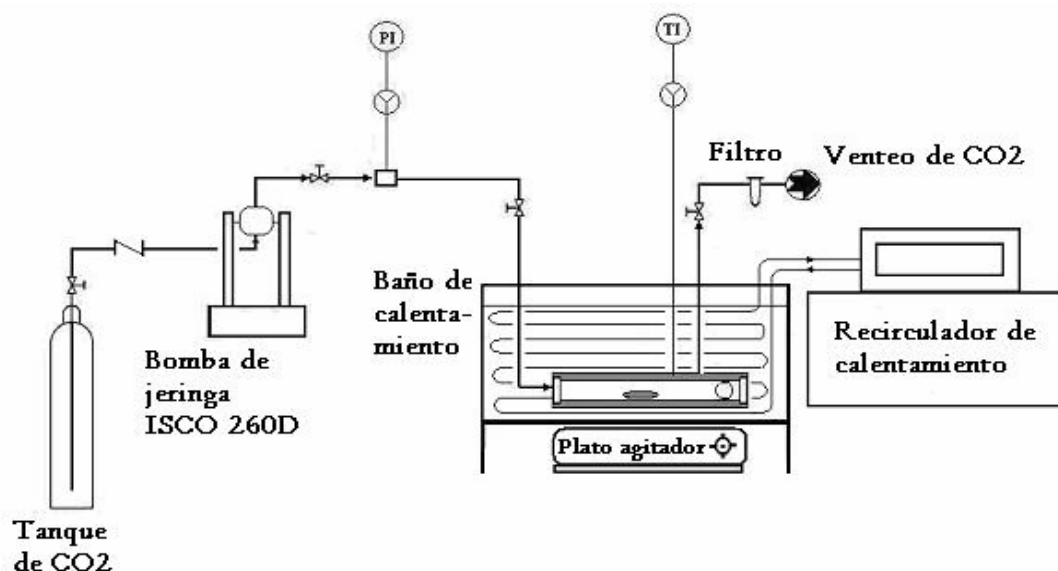


Fig. 1.- Esquema del sistema de reacción utilizado para la síntesis de P(S-DVB) en scCO₂.

4. Resultados y discusión

A continuación se presentan algunos de los resultados obtenidos. Se ha explorado el efecto de la concentración de divinilbenceno (DVB55) en la conversión alcanzada, la figura 2 presenta una curva de conversión contra concentración de DVB55, esta exploración fue hecha a 2500 psi y 65°C. Se observa un valor en el cual la conversión alcanza un máximo, después la conversión disminuye a medida que la concentración de estireno baja. Se cree que la disminución de la conversión se debe a la diferencia de reactividades de los monómeros.

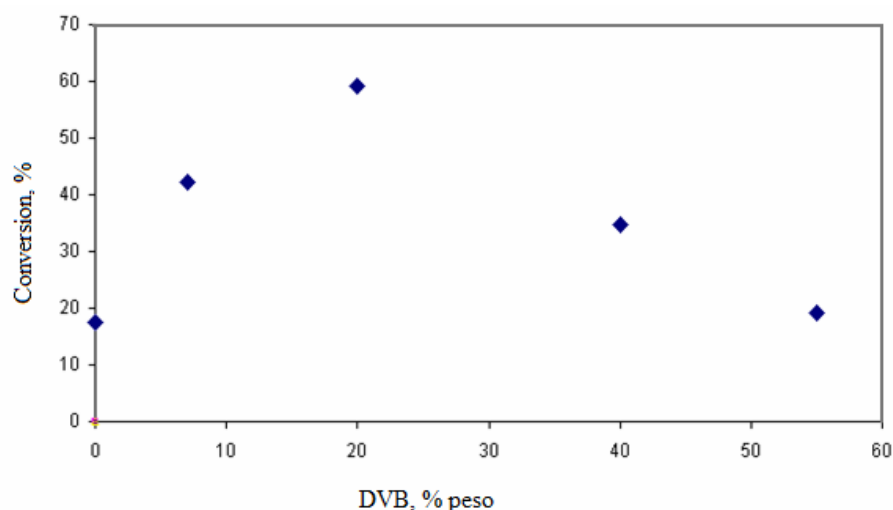


Fig.2.-Efecto de la concentración de divinilbenceno sobre la conversión, corridas realizadas a 2500psi y 65°C.

Con base en las corridas de exploración se eligió una formulación que nos permita alcanzar la más alta conversión en el menor tiempo posible. La figura 3 presenta un conjunto de datos experimentales a 2500 psi y 65°C.

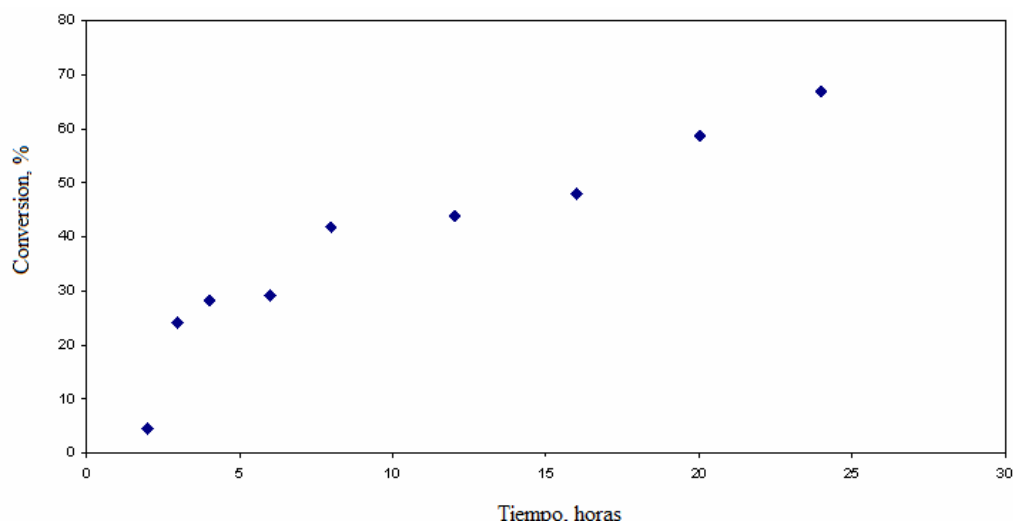


Fig.3.-Estudio cinético de la copolimerización de estireno y divinilbenceno a 2500psi y 65°C.

La formulación parece ser adecuada en cuanto a concentración de iniciador y tensoactivo ya que la conversión presenta un comportamiento estable a lo largo del tiempo.

5. Conclusiones

El empleo de scCO_2 como medio para realizar reacciones de polimerización por dispersión es adecuado. Es posible alcanzar altas conversiones al sintetizar P(S-DVB) a presiones relativamente bajas cuando se emplea el tensoactivo adecuado. Cuando se requiera P(S-DVB) sin residuos de disolventes orgánicos es recomendable sintetizarlo en scCO_2 .

Se agradece el apoyo económico de CONACYT por las becas de estudiante de G. J. S. y P. R. G. M. y del proyecto CIAM U40259-Y cuyo responsable es el Dr. Eduardo Vivaldo Lima, así como del apoyo de DGAPA-UNAM (PAPIIT IN104107).

6. Referencias

- [1] Hyatt J. A. Liquid and supercritical carbon dioxide as organic solvents. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 5097-5101.
- [2] Kendall, J. L., Canelas, D. A., Young, J. L., DeSimone, J. M. Polymerization in supercritical carbon dioxide. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 543-563.
- [3] Cooper, A.I; Hems, W. P; Holmes, A. B. Synthesis of cross-linked polymer microspheres in supercritical carbon dioxide. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19, 353-357.
- [4] Cooper, A. I; Hems, W. P; Holmes, A. B. Synthesis of highly cross-linked polymers in supercritical carbon dioxide by heterogeneous polymerization. *Macromolecules* **1999**, 32, 2156-2166.
- [5] Cooper, A. I. Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 20-234
- [6] Kiparissides, C; Daskalakis, G; Achilias, D. S; Sidiropoulou, E. Dynamic simulation of industrial poly(vinylchloride) batch suspension polymerization reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1253-1267.