



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
GUAUTILAN

ESTUDIO DE LA COPOLIMERIZACION EN SUSPENSION
DEL ESTIRENO-DIVINILBENCENO

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el título de

QUIMICO

presenta

GUSTAVO FALCON CAZARES

México, D. F.

1982



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

C O N T E N I D O

INTRODUCCION

CAPITULO I.- Generalidades

- a) Polimerización en Suspensión.
- b) Teoría de la Copolimerización.
- c) Tipos de copolímeros formados.
- d) Características de un copolímero como intercambiador iónico.
- e) Intercambio Iónico.

CAPITULO II.- Copolimerización Estireno-Divinilbenceno.

- a) Generalidades.
- b) Condiciones de la Copolimerización
- c) Factores Físicos y Químicos que influyen en la Copolimerización.
- d) Sulfonación del Copolímero
- e) Factores Físicos y Químicos que influyen en la Sulfonación.

CAPITULO III.- Parte Experimental.

- a) Materias primas empleadas.
- b) Proceso empleado en la Copolimerización.
- c) Proceso empleado en la Sulfonación.
- d) Métodos (Técnicas de Análisis).

CAPITULO IV.- Resultados Obtenidos.

Capitulo V.- Conclusión.

Bibliografía.

I N T R O D U C C I O N

En la actualidad, las resinas de intercambio iónico han llegado a ser más eficientes y usadas más ampliamente en Química Analítica, Bioquímica, etc. Durante el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de resinas de intercambio iónico de tipo catiónico, mediante una reacción de sulfonación usando el copolímero estireno-divinilbenceno.

El copolímero de estireno-divinilbenceno se usa como matriz en la síntesis de resinas de intercambio iónico que son sustancias sólidas que tienen la capacidad de captar cierta cantidad de iones contenidos en una solución y dar a la misma solución otros iones con los cuales fueron cargadas anteriormente.

La gran demanda de las resinas intercambiadoras de iones y su extensa aplicación industrial, por ejemplo, en tratamiento de aguas, en la purificación de reactivos, la recuperación y purificación de metales valiosos, en la separación de elementos, recuperación y purificación de antibióticos, en catálisis, etc.; Todo esto aunado al alto precio y a la fuga de divisas por la importación de las mismas, son las principales razones que han llevado al desarrollo de este trabajo.

CAPITULO I.- GENERALIDADES

POLIMERIZACION EN SUSPENSION.

La polimerización en suspensión es el método más ampliamente usado en la obtención de resinas termoplásticas del tipo intercambiadora de iones. La composición del sistema de suspensión en términos del tipo y cantidad de agentes de estabilización y suspensión, es el factor esencial en este tipo de polimerización.

La polimerización por suspensión es un tipo de polimerización en masa en el cual pequeñas gotas de monómero líquido son dispersadas en agua y producen al polimerizarse partículas esféricas sólidas, es por esta razón que este tipo de polimerización se le conoce como Polimerización en Perla, por la formación de perlititas de polímero.

El principal problema en la polimerización en suspensión está en la formación y mantenimiento de una suspensión uniforme de las gotas de monómero, ya que son lentamente transformadas de un líquido inmiscible altamente móvil, en una dispersión altamente viscosa, hasta un sólido rígido granular, sin coalescencia o aglomeración de las partículas en una masa de conglomerado. Además la operación requiere el uso de agitación y agentes estabilizantes para mantener la

suspensión de las gotas o perlas, con un mínimo de interacción unas con otras.

La polimerización en suspensión presenta ventajas tales como que es el método más económico de polimerización, usando agua casi siempre como medio de suspensión. En la condición dispersa, con agua como medio de transferencia de calor, la eliminación del calor excesivo de la polimerización no presenta problema y el control de la temperatura es relativamente simple. Otra ventaja es la calidad del polímero obtenido, muy poca contaminación ocurre, con solamente trazas de catalizador y agentes de suspensión y dispersión en la resina, puesto que solamente mínimas cantidades son empleadas en la polimerización y mucho de esto es removido en los pasos siguientes de purificación.

Las desventajas que presenta son que se requiere de una agitación continua, además de que el polímero pueda contener pequeñas cantidades de agentes de estabilización y suspensión que no son removidos por un buen lavado y secado del polímero.

Los procedimientos usados en la polimerización en suspensión generalmente envuelven la dispersión del monómero principalmente como un líquido en pequeñas gotas, dentro de un medio estabilizante agitado que usualmente consiste de

agua conteniendo pequeñas cantidades de agentes de suspensión y dispersión. El catalizador o iniciador se disuelve en el monómero o en la mezcla de monómeros. Esencialmente el único factor encubierto en el control del proceso es el agente de suspensión el cual es muy protegido y considerado muy confidencial por muchos productores de resinas. A fin de dispersar el monómero en el sistema de suspensión, debe ser inmisible o claramente insoluble en el medio de reacción.

En algunos casos se usan polímeros polimerizados parcialmente o prepolimerizados para decrecer la solubilidad y también incrementar el tamaño de partícula de la resina.

El control de calidad de los ingredientes es muy importante para una calidad uniforme del polímero. Primero que todo el agua debe ser desmineralizada, no conteniendo materia orgánica y sales minerales. El monómero asimismo es purificado, generalmente por destilación fraccionada a baja temperatura, o con lavados con sosa al 20 % , para remover restos de inhibidores o impurezas.

Los catalizadores empleados para iniciar la polimerización son principalmente del tipo peróxido orgánico, aunque algunos compuestos Azo y catalizadores iónicos son también usados. Estos catalizadores incluyen peróxidos de benzoilo,

diacetilo, lauroilo, caproilo, ter-butilo, y algunos de los peróxidos más exóticos tales como diisopropil peroxidicarbo-nato. El Azoisobutironitrilo (AIBN) es uno de los catalizado-res Azo más comunmente usados.

Las cantidades de catalizador empleadas dependen so-bre todo de la reactividad del monómero y el grado de polime-rización deseado. Varía del 0.1 al 1 % del peso del monómero o monómeros en la mayoría de los casos. Un exceso debe ser evitado a causa de efectos indeseables tales como: formación de bajos pesos moleculares, debido a la terminación de cade-na; difícil control de la temperatura, debido al incremento de la velocidad de reacción y el calor exotérmico que da co-mo resultado formación de gel y aglomeración; y disminución de la estabilidad térmica del polímero, debido a la presen-cia del exceso del peróxido causando degradación del produc-to a la temperatura del proceso.

El ingrediente más importante en la polimerización en suspensión además del monómero mismo es el agente de suspensión. Aunque relativamente es usado en pequeñas canti-dades, es la clave para el buen control del proceso y la uni-formidad del producto obtenido. Hay muchos tipos de agentes de suspensión accesibles, tales como metil celulosa, ácidos poliacrílicos y sus sales, alcohol polivinílico, gelatinas, almidones, gomas y caseína. También están incluidos los

compuestos inorgánicos insolubles como carbonato de calcio, carbonato de magnesio, fosfato de calcio, óxido de titanio, óxido de aluminio, silicatos, arcillas, bentonitas y talco. De todos estos agentes, el alcohol polivinílico, la gelatina y los éteres de celulosa son los más comunmente usados.

Las propiedades físicas de una resina intercambiadora de iones terminada tal como porosidad, densidad y peso molecular depende de una relación compleja de los factores controlables de polimerización. En la polimerización, estos consisten de: (1) composición del sistema de suspensión, tipo y cantidad de agente estabilizante o de suspensión; (2) grado de agitación, el tamaño de la partícula esta determinado principalmente por la velocidad de agitación; (3) radio medio del monómero en la suspensión; (4) sistema catalizador, tipos y cantidad; (5) temperatura; (6) presión; (7) presencia de algunas impurezas.

TEORIA DE LA COPOLIMERIZACION.

Por copolimerización se entiende la polimerización conjunta de dos o varios monómeros, por lo que la macromolécula del copolímero obtenido contiene como unidades estructurales los monómeros participantes. La copolimerización entre dos monómeros ha sido objeto de muchos estudios, mientras las mezclas de tres o más monómeros polimerizables, provocan

grandes dificultades debido al número de variables, sin embargo el caso más general es el de dos monómeros.

En la copolimerización de una mezcla de dos o más monómeros a menudo se forman macromoléculas en las cuales están contenidos los monómeros en un ordenamiento estadístico. De esta manera se producen polímeros que tienen nuevas propiedades.

Un aspecto interesante de este tipo de reacciones es por ejemplo, la producción de polímeros con enlaces de entrecruzamiento mediante la copolimerización de compuestos vinílicos y divinílicos (resinas intercambiadoras de iones así como geles para la cromatografía de permeación en gel, derivados de la copolimerización del estireno con divinilbenceno). Los copolímeros en las que el orden de las unidades monoméricas siguen las leyes estadísticas, se diferencian de los copolímeros de Graft ó de inserción en el aspecto cinético mecánico, así como en sus posibilidades de aplicación.

Algunos resultados experimentales de la copolimerización son a primera vista difíciles de entender. Igualmente difícil de comprender es el hallazgo de que la composición del copolímero es a menudo muy distinta de la composición de la mezcla de monómeros, por ejemplo, una mezcla de estireno y acetato de vinilo da primeramente poliestireno casi puro a

pesar que el acetato de vinilo por si mismo se polimeriza con una velocidad mucho mayor que el estireno.

Por otra parte los monómeros por si solos son difíciles de polimerizar o que no son polimerizables dan a menudo buenos copolímeros. Sin embargo conociendo el mecanismo de la copolimerización y las relaciones cinéticas los hallazgos mencionados pueden ser interpretados correctamente. Con ayuda de párametros obtenibles experimentalmente, es posible dominar la copolimerización.

La copolimerización de dos o más monómeros es muy importante desde el punto de vista técnico. Mediante la polimerización intercalada de una pequeña cantidad de un segundo monómero, se puede mejorar, de manera específica, una propiedad determinada de un polímero. En las copolimerizaciones de monómeros en cantidades proporcionales de aproximadamente 9:1 hasta 1:9 pueden obtenerse polímeros con nuevas propiedades las cuales son totalmente distintas de las de un homopolímero.

Para que la copolimerización pueda efectuarse, las reactividades de los extremos crecientes no deben diferir mucho. Por esta razón, y por el hecho de que las copolimerizaciones por radicales libres son menos específicas que las copolimerizaciones por mecanismos iónicos, la copolimerización

radical es más fácil de efectuar que la iónica. En la copolimerización radical se obtiene por regla general copolímeros estadísticos:

-A-B-A-A-A-A-B-B-A-B-B-A-A-

Es raro el caso en que se obtenga una composición al ternante, la cual se produce en un caso extremo para relaciones específicas de reactividades:

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

El hecho de que dos monómeros formen entre sí productos copolimerizados, depende de una parte de la naturaleza de las cadenas poliméricas crecientes y por la otra, de la naturaleza de los monómeros. La cadena polimérica creciente puede almacenar a los monómeros en la cadena principal o bien almacenarlos en la forma de una poli-inserción.

El caso más sencillo se presenta en la polimerización por radicales libres. Se puede obtener una estimación cuantitativa de las reactividades relativas de los monómeros si se hacen las siguientes suposiciones, las cuales han sido constatadas experimentalmente:

- 1) La capacidad de reaccionar de la cadena polimérica depende solo de su concentración y de su reactividad. La reactividad esta dada a su vez por el

último miembro de la cadena creciente.

- 2) La capacidad de reaccionar del comonomero depende únicamente de su concentración, su relación de concentraciones y su reactividad.
- 3) No existen equilibrios de polimerización entre las cadenas crecientes y los monómeros.
- 4) Las velocidades de asimilación del monómero 1 al miembro terminal 2 y aquellas de 2 a 1 son de la misma magnitud, una terminación de la adición de 1 significa al mismo tiempo un crecimiento para 2.
- 5) La polimerización se desarrolla en forma casi estacionaria, esto es, la concentración de radicales queda constante. En la unidad de tiempo se forman tantos radicales nuevos como los que desaparecen.
- 6) La longitud cinética de la cadena es grande, esto es, el consumo de monómeros a través del comienzo, terminación y transferencia es muy pequeño comparado con el consumo originado por la reacción de crecimiento.

La composición de los copolímeros se regula a través de la ecuación de la copolimerización que es deducida bajo las condiciones anteriores:

$$\frac{d|M_1|}{d|M_2|} = \frac{|M_1|}{|M_2|} \cdot \frac{r_1|M_1| + |M_2|}{r_2|M_2| + |M_1|} \quad (1)$$

En donde $|M_1|$ y $|M_2|$ son las concentraciones de los monómeros 1 y 2 respectivamente.

r_1 y r_2 son los parámetros de la copolimerización definidos a través de las relaciones de velocidades K :

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}} \quad (2)$$

$$r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}} \quad (3)$$

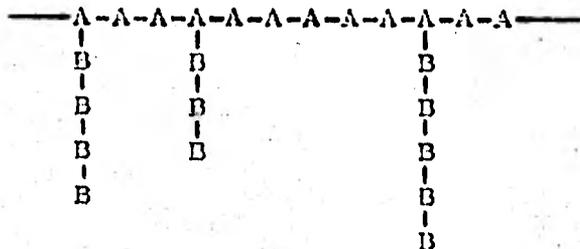
K_{12} es la constante de velocidad para adicionar al monómero 2 al radical creciente con el grupo terminal 1.

La ecuación (1) dice algo sobre la composición del copolímero como función de la composición original del monómero, sin embargo nada menciona acerca de las velocidades de la copolimerización ni de la composición a una conversión dada de los monómeros.

TIPOS DE COPOLIMEROS FORMADOS.

A) Copolímeros Injertados.

Estos copolímeros se obtienen fijando sobre la cadena macromolecular de un homopolímero -A-A-A-A-A-A-A-A- cadenas laterales de un homopolímero -B-B-B-B-B-



La preparación de los copolímeros injertados se puede realizar utilizando medios químicos, fotoquímicos o radioquímicos, o incluso mecánicos, para crear, sobre una cadena macromolecular lugares reactivos que serían utilizados para fijar las cadenas laterales del segundo polímero.

A-1.- Injerto por Transferencia de Cadenas.

El procedimiento consiste en presencia de una macromolécula (A), un iniciador y un monómero vinílico (B). La especie radical macromolecular procede del desprendimiento de un átomo móvil (generalmente un hidrógeno o un halógeno), sea por un radical debido a un catalizador o también por de-

A-4.- Injerto por Peróxidos.

El empleo de los peróxidos sirve para originar sobre una cadena macromolecular centros radicales que inicien polimerizaciones vinílicas dando lugar a cadenas laterales. Este tipo de reacciones se ha utilizado para injertar cadenas de poliestireno o de polimetacrilato de metilo sobre caucho natural. El mecanismo del injerto es del tipo radical libre, inicialmente intervienen los radicales libres fenil u oxi - benzoyl procedentes de la descomposición del peróxido de benzoylo.

Un aspecto interesante de este tipo de reacciones es la producción de enlaces de entrecruzamiento mediante la copolimerización de compuestos vinílicos y divinílicos para la síntesis de resinas intercambiadoras de iones, derivadas de la copolimerización del estireno con divinilbenceno.

B) Copolímeros en Bloque.

Se ha visto que si en una copolimerización las cadenas macromoleculares formadas contienen secuencias más o menos importantes de cada una de las unidades monoméricas, pero las secuencias así conseguidas raramente son homogéneas y tienen pequeña longitud.

La preparación de copolímeros con secuencias largas del tipo :

- A A A A A A - B B B B B - A A A A A A - B B B B -
está basada en los mismos principios que la de los polímeros injertados, pero tiene lugar al crearse centros reactivos a lo largo de una cadena macromolecular, forzando a que aparezcan solamente en los extremos de las cadenas. Estos centros pueden ser radicales libres o grupos funcionales terminales reactivos.

CARACTERISTICAS DE UN COPOLIMERO COMO INTERCAMBIADOR IONICO.

Para que un copolímero actúe en procesos de intercambio iónico deberá básicamente: 1) contener grupos funcionales o sitios activos, 2) ser insoluble en agua y en otros disolventes. Hay otras propiedades que el copolímero debe presentar para ser útil en aplicaciones comerciales.

- 1) Los grupos funcionales deberán estar presentes en número razonable por unidad de peso o por unidad de volumen. Esta propiedad está dada en términos de capacidad de intercambio iónico y expresada en miliequivalentes de ión intercambiable por gramo de resina seca o por mililitro de resina húmeda.

- 2) Los grupos funcionales deben ser afines a los iones en solución. Deben permitir a la solución penetrar a través de su estructura; de otro modo los iones no son capaces de aprovechar los sitios activos aunque ellos estén presentes. Esta propiedad es conocida como porosidad de la estructura.
- 3) Los grupos funcionales deben ser iónicos o ser capaces de orientarse en una estructura ionizable.
- 4) El copolímero que funcionará como intercambiador de iones debe ser física y químicamente estable en un rango amplio de condiciones como son: no ser afectado por ácidos fuertes, bases fuertes, soluciones concentradas, sustancias oxidantes o reductoras, o temperaturas extremas.
- 5) El copolímero debe tener un rango de partícula de 0.3 a 1.0 mm. de diámetro.

Una resina sintética de intercambio iónico debe proporcionar matriz entrecruzada, tridimensional, de cadenas de hidrocarburos que contienen grupos iónicos. Los monómeros orgánicos pueden polimerizarse de tal manera que formen una estructura entrecruzada. Como alternativa la matriz puede constituirse de monómeros no iónicos y los grupos iónicos son

entonces introducidos por otra reacción a la estructura, también es posible introducir grupos iónicos mientras la copolimerización está en proceso.

La resina debe ser insoluble pero capaz de dilatarse dentro de un límite. Esto requiere ajustar el grado de entrecruzamiento, polielectrolitos lineales presentan la propiedad de solubilizarse, por otra parte, polímeros que son altamente entrecruzados no son susceptibles de dilatarse. Por lo tanto, la copolimerización debe ser llevada de una manera tal que el grado de entrecruzamiento se forme a intervalos apropiados.

Desde un punto de vista sintético hay dos métodos de obtener una resina de intercambio iónico. El primero consiste en la formación de los grupos iónicos en el interior de la estructura durante la copolimerización de los monómeros. En el segundo método se forma el copolímero y subsecuentemente se introduce el grupo iónico en la estructura del copolímero. La principal desventaja en el primer método es que la resina resultante presenta una matriz homogénea, sin embargo, la investigación desarrollada en éste método ha sido el soporte para el avance del segundo método en la mayoría de las resinas de intercambio iónico comerciales.

INTERCAMBIO IÓNICO

El intercambio iónico se descubrió en la naturaleza, donde se observaron ciertas arcillas que tenían la capacidad de intercambiar iones, a los cuales se les podía dar ciertos usos.

Los primeros estudios se extendieron a diversos silico aluminatos del grupo de las Zeolitas. El método más antiguo usado fué la arena verde o glauconita, que ya se utilizaba a fines del siglo pasado para eliminar la dureza del agua. Estos minerales son cristales de estructura laminar y podía suponerse que los iones móviles se localizaban en sus intersticios. La preparación de silico aluminatos sintéticos coloidales activos es el primer ejemplo del gel intercambiador de iones. Desgraciadamente, los intercambiadores de iones inorgánicos minerales se descomponen en soluciones ácidas, así, su empleo se limita al cambio de cationes que no sea el hidrógeno.

El uso de esta propiedad estuvo limitado durante mucho tiempo a quitar la dureza del agua y de algunos líquidos industriales como el jugo de remolacha. Aún ahora es su principal aplicación, pero sus posibilidades han sido grandemente extendidas debido al descubrimiento de intercambiadores

orgánicos estables en medio ácido y básico y virtualmente capaces de intercambiar los más diversos iones. Actualmente puede considerarse el intercambio iónico como un proceso básico de la química.

Con respecto a la teoría, el conocimiento del equilibrio y cinética del intercambio iónico se ha mejorado en los últimos años; a continuación se explica el funcionamiento de una resina catiónica :

Si se considera una columna intercambiadora con resina catiónica la reacción será:



Al principio, la resina contiene solamente cationes B^+ .

Una solución conteniendo solamente cationes A^+ se hace pasar por la columna, y los cationes A^+ se adsorben en la columna de la resina y reemplazan al catión B^+ de acuerdo con la constante de equilibrio K_a :

$$K_a = \frac{[B^+ \cdot A^+ \text{ resina}]}{[A^+ \cdot B^+ \text{ resina}]}$$

A medida que la solución fluye hacia abajo de la columna, se agota en cationes A^+ , y se va enriqueciendo en cationes B^+ ; si el equilibrio es favorable y la columna suficientemente larga, el efluente contendrá solamente cationes

Hasta que la columna llega a saturarse con cationes A^+ los cuales, llegado este momento, empezarán a detectarse en el efluyente.

La siguiente etapa en este proceso es la regeneración de la resina por elución. La etapa de elución involucra la utilización de una solución concentrada de un electrolito que desplazará eficientemente el ión de la resina en un tiempo mínimo.

Tipos de Resinas Intercambiadoras de Iones.

El grupo más importante de intercambiadores catiónicos es el de las resinas producidas del copolímero de estireno-divinilbenceno, (Figura 1).

Los intercambiadores catiónicos ácidos son extremadamente durables y resistentes química y térmicamente, y son producidos a partir del copolímero estireno-divinilbenceno con ácido sulfúrico concentrado y caliente.

Los intercambiadores aniónicos básicos son preparados por clorometilación del copolímero, seguido por una aminación. Las resinas de bases fuertes se producen usando aminas terciarias, resultando en la formación de resinas de amonio cuaternarias, (Figura 2). Las resinas de base débil se

pueden preparar con poliaminas , (Figura3).

Las resinas intercambiadoras de iones del tipo catiónico de ácido fuerte y aniónico de base fuerte son de las más utilizadas en la actualidad.

Las resinas intercambiadoras de iones catiónicas, sulfonadas del copolímero estireno-divinilbenceno tienen aceptación universal debido a su alta capacidad y estabilidad térmica y química. Se utilizan en la suavización y tratamiento de agua aún con valores altos de pH y temperaturas superiores a 120°C con buenos resultados.

La resina estándar para tratamiento de agua contiene 8 % de divinilbenceno, pero se pueden obtener resinas de 4 % a 20 % de divinilbenceno. Incrementando esta proporción a 10 % ó 12 % la vida útil de la resina, en su medio ambiente oxidante puede incrementarse.

Las resinas intercambiadoras de iones conteniendo el 8 % de divinilbenceno, se les denomina resinas tipo Gel y las resinas conteniendo un 20 % de divinilbenceno, se les denomina, resinas tipo Macrorreticular.

Figura 1 : Resina de Intercambio Catiónico.

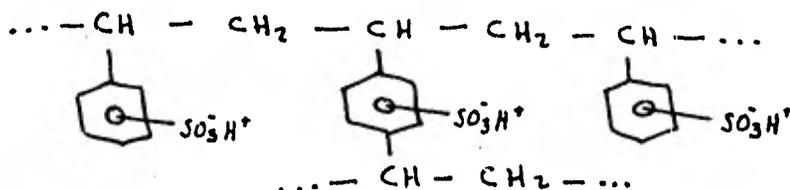


Figura 2 : Resina de Intercambio Aniónico Base Fuerte.

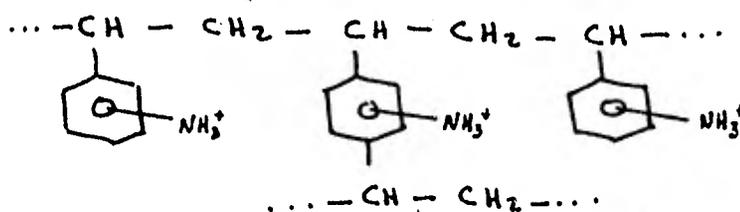
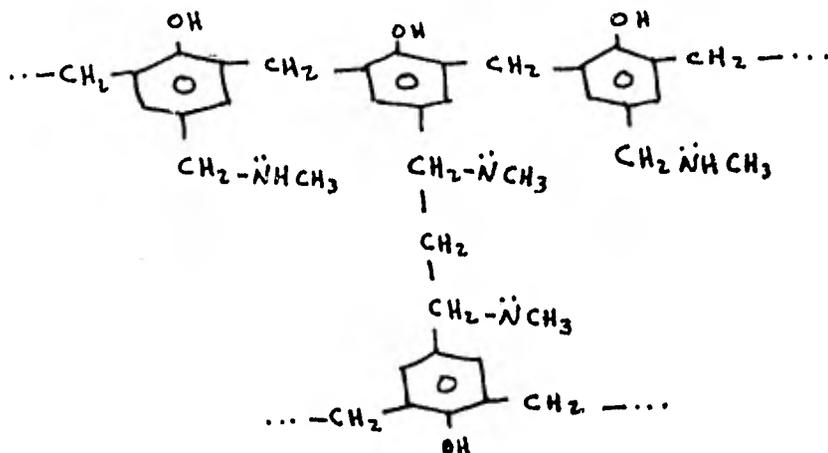


Figura 3 : Resina de Intercambio Aniónico Base Débil.



CAPITULO II.- COPOLIMERIZACION ESTIRENO- DIVINILBENCENO.

GENERALIDADES.

La copolimerización del estireno con divinilbenceno en suspensión es típica de un sistema conteniendo un compuesto polifuncional que produce polímeros de cadena larga entre cruzados en una estructura tridimensional. Cuando se somete a la polimerización una mezcla de estos dos monómeros su viscosidad aumenta lentamente a medida que se produce el copolímero. Sin embargo, cuando la copolimerización continúa, en un dado momento, se produce una brusca transición y la viscosidad del líquido aumenta rápidamente hasta no fluir más. En este momento el producto gelifica en una masa mecánicamente débil pero coherente y contiene sólo 5-10 % de copolímero en el monómero.

Continuando la copolimerización, aumenta la complejidad de la red estructural y la gel se vuelve mecánicamente más fuerte, dando finalmente un copolímero rígido. En este momento se puede considerar la muestra como una molécula gigante que es insoluble en todos los solventes e infusible aún a temperaturas elevadas, (Figura 1).

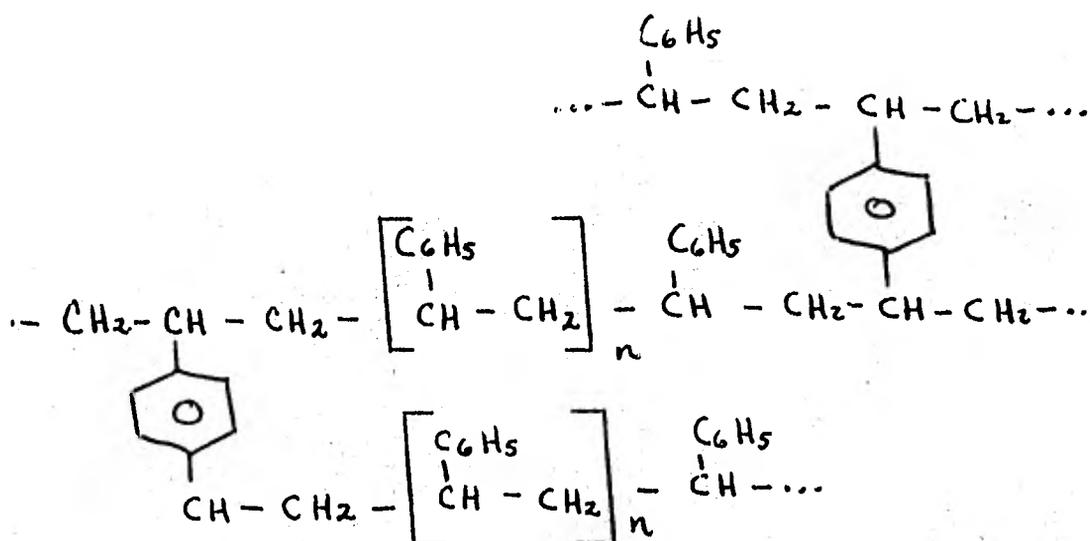


Fig. 1 Copolímero estireno-divinilbenceno.

Las fuerzas de contracción durante la copolimerización dan como resultado tensiones internas en la molécula. Muchas veces estas fuerzas son lo bastante fuertes como para romper el material. Un período de gelificación lento tiende a disminuir este efecto permitiendo al gel adecuarse a estas fuerzas de contracción con un mínimo de tensión interna en la masa polimerizada.

La curva de la velocidad de copolimerización para el copolímero estireno-divinilbenceno es la misma que la de los sistemas de adición típicos. La reacción inicial es lenta,

seguramente por la presencia de inhibidores y otras impurezas, luego sigue un período de polimerización rápida durante el cual la velocidad es exponencialmente dependiente de la temperatura. Finalmente cuando la reacción se acerca a su fin, la velocidad otra vez disminuye.

CONDICIONES DE LA COPOLIMERIZACION.

La relación de monómeros a fase dispersante, la naturaleza reactiva de los monómeros, la naturaleza y tipo de los agentes dispersantes, el tipo de catalizador, la temperatura de polimerización, la velocidad y tipo de agitación, la naturaleza adhesiva de la solución polímero en monómero intermedio, las viscosidades de ambas fases y la tensión interson los factores que deben considerarse en las preparaciones de polímeros por suspensión.

La agitación mecánica, los agentes de suspensión, la viscosidad y la tensión interfacial ejercen gran efecto sobre la distribución última de tamaños de partículas o perlas, tamaño medio de la perla y grado de aglomeración en el producto final.

El tipo de velocidad de agitación empleado en el proceso es de importancia. En general, fuerte velocidad de agi-

tación de productos de perlas más finas pero hay mayor peligro de coalescencia y obtención de perlas deformadas.

Por el empleo de agentes de suspensión efectivos y en cantidades correspondientes, se obtienen perlas finas aún a bajas velocidades de agitación. La velocidad de agitación se regula hasta obtener el tamaño deseado de perlas, en éste caso se busca el orden de 0.25 a 0.30 mm. de diámetro de las perlas (entre mallas U.S. 20-50) con un máximo de retención en malla 30 con 0.60 mm. de diámetro de las perlas, conveniente para su empleo como resinas de intercambio iónico. El diámetro de las perlas de copolímero depende, en especial, de la velocidad de agitación, el estabilizador y las viscosidades.

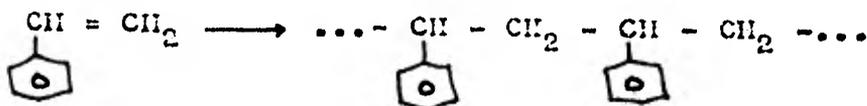
FACTORES FISICOS Y QUIMICOS QUE INFLUYEN EN LA COPOLIMERIZACION DE ESTIRENO-DIVINILBENCENO.

Los factores más importantes son:

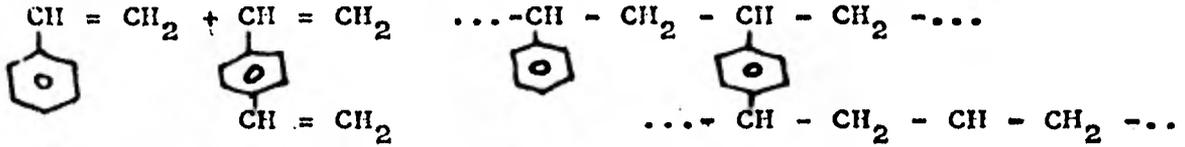
1) Concentración de Monómero Divinílico.

(Divinilbenceno)

Los polímeros no entrecruzados son solubles, por ejemplo, si solo se hace reaccionar estireno obtenemos:



Sin embargo si el divinilbenceno es adicionado se obtiene un copolímero entrecruzado:



El grado de entrecruzamiento varía con la concentración del divinilbenceno. Si la concentración del divinilbenceno es alta la resina es dura, no puede dilatarse y la movilidad de los iones intercambiables es poca por lo cual la capacidad de intercambio es baja.

Intercambiadores de iones para propósitos generales contienen entre 8 y 12 % de divinilbenceno. Para propósitos especiales, se usan resinas conteniendo 0.25 % de divinilbenceno las cuales son suaves y gelatinosas. Variando la concentración del divinilbenceno se obtienen resinas con diversas capacidades de intercambio.

2) Concentración del Estabilizante.

La concentración del estabilizante afecta el tamaño y forma de la partícula, pero también la claridad, transparencia y distribución del peso molecular.

Si la cantidad del estabilizante es pequeña se tienen problemas de aglomeración de las partículas de monómero

produciéndose dificultad en la transferencia de calor, y por límeros de alto peso molecular, si la cantidad de estabilizante es excesiva encontramos que el monómero se solubiliza en el agua dando como resultado esferas de diámetro muy pequeño, las cuales no son útiles en procesos de intercambio. Por lo que es necesario encontrar el tipo y relación adecuada para tener un producto final como el requerido en estos procesos.

3) Catalizador.

La selección del catalizador depende de la temperatura de polimerización y de la velocidad de descomposición del mismo. El tipo de catalizador tiene influencia en la velocidad de reacción, dependiendo de la concentración de catalizador la reacción es acelerada o en algunos casos inhibida.

Los catalizadores más utilizados en este tipo de reacciones son los peróxidos orgánicos.

4) Temperatura de Reacción.

La temperatura de reacción es uno de los factores más importantes debido a que de ella depende el tipo de polímero y el grado de conversión. Cuando la temperatura es baja provoca la formación de polímeros lineales, lo que da como resultado resinas demasiado blandas, por ciento de monómero

libre alto y por lo tanto baja conversión, si la temperatura es alta existen perdidas por evaporación, gran cantidad de enlaces entrecruzados, lo que provoca resinas quebradizas, si la reacción se lleva a cabo a una temperatura conveniente se obtendrá alta conversión y resinas de alta resistencia mecánica.

5) Tiempo de Reacción.

Debido al tiempo dependerá el grado de conversión y la pureza del producto final lo cual afecta la capacidad de intercambio iónico. A mayor tiempo de reacción la resina presenta gran cantidad de impurezas provocando una difusión lenta debida a ellas.

Cuando el tiempo de reacción es insuficiente se encuentra variación en la distribución del peso molecular, resinas más blandas de menor resistencia mecánica.

6) Agitación.

La velocidad de agitación es un factor que influye en el tamaño y forma de la partícula. Velocidades de agitación de más de 200 rpm. dan como resultado una solubilización del monómero lo cual significa tamaño de partícula pequeño, peso molecular bajo, no siendo útiles para los procesos de intercambio iónico.

Velocidades de agitación abajo de las 100 rpm. provocan aglomeración de las partículas de monómeros y altas viscosidades con sus consiguientes problemas en la transferencia de calor y por ello poco control de la reacción.

7) Presión.

Existe una presión que es provocada por los vapores del monómero. Esta diferencia de presiones nos ayuda a saber como va la reacción, debido a que la existencia de estos vapores disminuye conforme avanza la reacción hasta desaparecer al término de ella y con esto la presión disminuye. Siendo por esto otra de las posibles formas de controlar la reacción.

SULFONACION DEL COPOLIMERO ESTIRENO-DIVINILBENCENO.

Las propiedades físicas de las perlas de copolímero son tan importantes como la técnica de sulfonación usada. Los principales agentes sulfonantes empleados en la sulfonación del copolímero estireno-divinilbenceno para la obtención de resinas intercambiadoras de iones de tipo catiónico son el ácido sulfúrico concentrado y el oleúm (ácido sulfúrico fumante).

La técnica diseñada para minimizar el rompimiento de

las perlas, consiste en que éstas son previamente hinchadas a la sulfonación. Los copolímeros convencionales (8 % de divinilbenceno) incrementan su volúmen en aproximadamente 70 % cuando son sumergidos en un hidrocarburo clorado como cloruro de metileno, dicloroetano y tricloro etileno. Estas perlas hinchadas son más fáciles de penetrar por el agente sulfonante, que las que no lo son, lo que permite que el tiempo de reacción pueda ser reducido.

La velocidad de sulfonación decrece con el incremento del tamaño de partícula y el entrecruzamiento, los grupos de intercambio iónico son distribuidos a través del volumen de la resina y no sobre la superficie. La sulfonación llega a ser más difícil con el incremento del grado de entrecruzamiento debido a que el agente sulfonante se ve más impedido a penetrar en la estructura interna de la resina.

Los copolímeros sulfonados de estireno-divinilbenceno comerciales son de color café sin embargo pueden ser fabricadas resinas más claras por sulfonación a bajas temperaturas.

FACTORES FISICOS Y QUIMICOS QUE INFLUYEN EN LA SULFONACION.

Los productos resultantes de las reacciones de sulfonación

nación dependen de muy diversos factores que no sólo afectan el grado, sino que también el curso de la sulfonación, los factores más importantes son:

1) Concentración del Agente Sulfonante.

Cuando se emplea ácido sulfúrico en una sulfonación se sabe que la reacción se detiene cuando se alcanza una concentración determinada de SO_3 . Esto indica que en los métodos ordinarios se consume una cantidad de ácido excesiva.

Si se emplea ácido sulfúrico del 100 % solamente el 55 % del SO_3 se aprovecha en la reacción y empleando ácido sulfúrico del 94 %, el SO_3 que reacciona es tan solo el 40 %. Por estas razones se hace preciso utilizar un exceso de ácido.

El oleúm (ácido sulfúrico fumante) se emplea en vez del ácido sulfúrico en aquellos casos en que la sulfonación es difícil aún con ayuda de calor.

2) Temperatura de Reacción.

Al aumentar la temperatura de trabajo se aumenta la velocidad y grado de sulfonación. Puesto que la tendencia a la polisulfonación aumenta al elevar la temperatura. La temperatura de sulfonación puede desempeñar un papel importante en la orientación de los grupos sulfónicos.

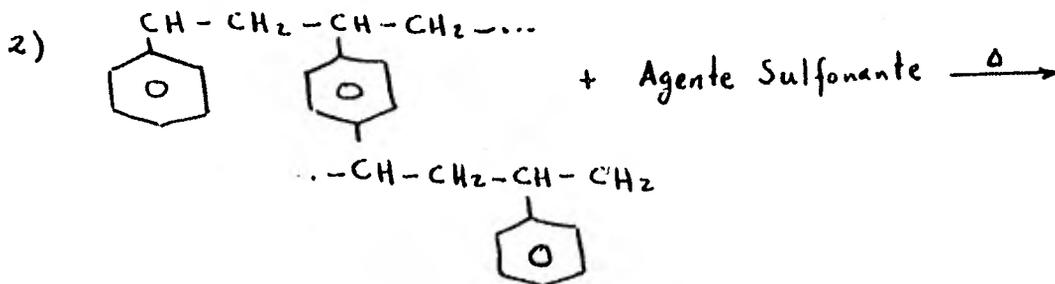
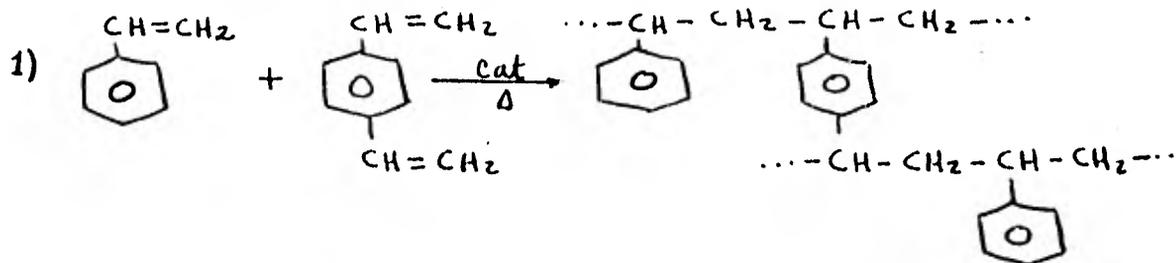
3) Tiempo de Reacción.

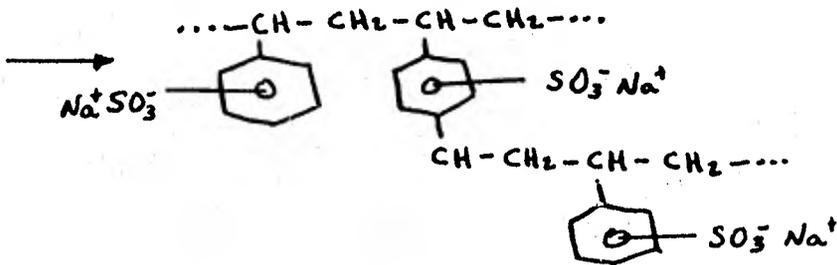
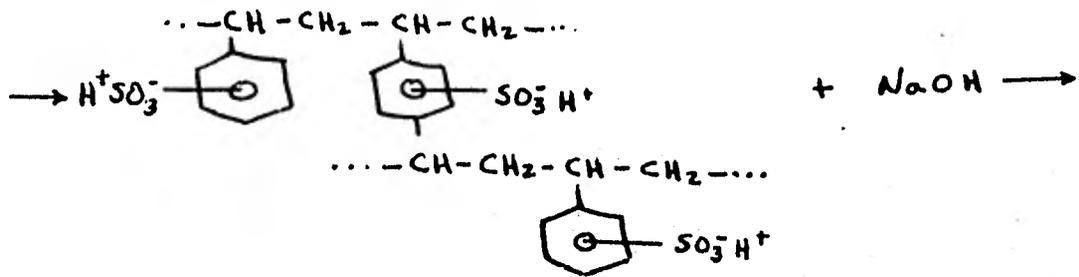
A este respecto puede decirse en general que siempre que se prolonga la reacción por más tiempo del necesario, se forman impurezas, que si bien no son muchas en cantidad, pueden resultar difíciles de separar del producto principal. Es importante observar el tiempo de reacción para evitar la obtención de perlas fragmentadas de copolímero.

CAPITULO III.- PARTE EXPERIMENTAL.

Las resinas de intercambio catiónico más importantes son obtenidas por la sulfonación del copolímero estireno-divinilbenceno (entre 8 y 12 % de divinilbenceno). El grado de entrecruzamiento varía la capacidad de intercambio de la resina.

Las principales reacciones que se llevan a cabo durante la obtención de una resina de intercambio iónico de tipo catiónico ácido fuerte son las siguientes :





ANALISIS DE LAS MATERIAS PRIMAS.

Monómero Monovinílico.- Estireno (vinil benceno, estírol, cinameno) $C_6H_5CH = CH_2$ es el nombre más común y el más simple de una serie de monómeros aromáticos insaturados.

Propiedades.- Las propiedades físicas del monómero de estireno están dadas en la tabla 3-1 . Las reacciones de polimerización y copolimerización son las de mayor interés comercial. El estireno puede ser polimerizado por todos los métodos comunmente empleados, aunque los más usuales son la polimerización en bloque y la polimerización en suspensión.

Tabla 3-1

Propiedades Físicas del Estireno

punto de ebullición °C a 760 mm Hg	145.2
" 100mm Hg	82.0
" 20 mm Hg	46.0
punto de congelación, °C	-30.6
gravedad específica a 25°C, g/cm ³	0.905
índice de refracción	1.5439
viscosidad a 25°C, cps	0.73
punto de inflamación, °C	31.0
solubilidad, monómero en agua %	0.033
agua en monómero %	0.070

El análisis químico del estireno comercial usado en este trabajo está dado en la tabla 3-2 .

Tabla 3-2

Análisis Químico del Estireno

pureza	99.6 %
polímero	no
aldehídos como CHO	10 ppm
peróxidos como H ₂ O ₂	5 ppm
cloruros como Cl ₂	10 ppm
p-terbutil catecol	12 ppm

Monómero Divinílico.- Divinilbenceno $C_6H_4(CH = CH_2)_2$ es un monómero especial para producir resinas poliestireno con enlaces entrecruzados. El monómero es producido por deshidrogenación de una mezcla de isómeros del dietilbenceno. El monómero comercial generalmente consiste de una mezcla de m y p divinilbenceno.

Las propiedades y análisis del divinilbenceno al 55% estan dados en las tablas 3-3 y 3-4 respectivamente. El divinilbenceno es facilmente polimerizado dando resinas insolubles. Para evitar la reacción de polimerización el producto es inhibido con p-terbutil catecol y vendido en una mezcla diluida de etilvinilbenceno.

Tabla 3-3

Propiedades Físicas del Divinilbenceno al 55 %

punto de ebullición a 760 mm Hg, °C	195.0
punto de congelación °C.	-45.0
punto de inflamación °C.	165.0
viscosidad a 25°C, cps	1.007
índice de refracción a 25°C	1.5585
densidad a 25°C, g/cm ³	0.9126
solubilidad, monómero en agua %	0.0052
agua en monómero %	0.054

Tabla 3-4

Análisis Químico del Divinilbenceno al 55 %

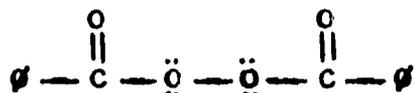
polímero	100 ppm
aldehidos como CHO	40 ppm
peróxidos como H ₂ O ₂	5 ppm
p-terbutil catecol	100 ppm
m-dietil benceno	0.57 %
p-dietil benceno	0.57 %
m-etil vinil benceno	26.21 %
p-etil vinil benceno	9.74 %
m-divinil benceno	38.94 %
p-divinil benceno	16.28 %
otros	6.99 %

Catalizadores.- Los catalizadores fueron seleccionados en base a la temperatura de polimerización. Para estireno en suspensión, la temperatura de polimerización es de 35 a 105°C, siendo los catalizadores para este rango, el peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo y el azoisobutironitrilo.

La reacción que se presenta con los peróxidos es una reacción de formación de radicales libres.



Peróxido de benzoilo, (peróxido de dibenzoilo, super peróxido de benzoilo, benzoxil, lucidol) $C_{14}H_{10}O_4$ δ - $(C_6H_5CO)_2O_2$, es explosivo, potencialmente detonante, produce irritación en ojos, nariz, piel y garganta.

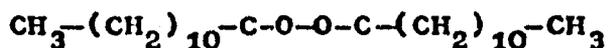


El peróxido de benzoilo granular presenta los siguientes tiempos de vida media:

Temperatura	Tiempo de Vida Media
50°C	158 Hrs.
70°C	8 Hrs.
85°C	1.1 Hrs.

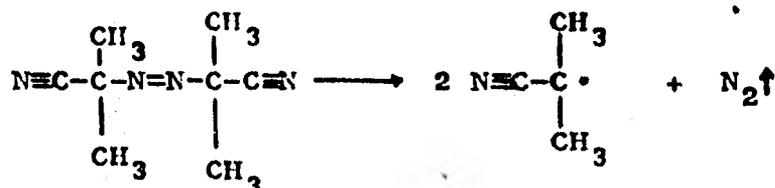
Peróxido de lauroilo, $C_{24}H_{46}O_4$ δ $(C_{12}H_{23}CO)_2O_2$,

es explosivo, produce irritación a los ojos, nariz, piel y garganta. En forma granular presenta los siguientes tiempos de vida media.



Temperatura	Tiempo de Vida Media
60°C	13 Hrs.
70°C	3.4 Hrs.
85°C	0.5 Hrs.

Azoisobutironitrilo, (2,2' azoisobutironitrilo, 2 me til propanonitrilo) AIBN , $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$, es obtenido por oxidación del alfa ácido hidrazobutirico dinitrilo ó 2 amonoisobutironitrilo y cloruro de sodio. Cristaliza en etanol agua a 107°C, es explosivo sobre todo en acetona, es inflamable, produce irritación en piel, ojos y garganta. Presenta un tipo de reacción por formación de radicales libres en presencia de calor.



Agente Estabilizante.- Alcohol Polivinilico, sólido granular o en forma de polvo de color blanco a crema, presen

ta las siguientes características: Tabla 3-5

gravedad específica, g/cm ³	1.26-1.31
índice de refracción a 25°C	1.49-1.53
calor específico, cal/g°C	0.4
índice de hidroxilo	92-99

Agente Hinchante.- Cloruro de Metileno, CH₂Cl₂, es un líquido incoloro, con ligero olor a cloroformo.

Tabla 3-6

Propiedades Físicas del Cloruro de Metileno.

punto de ebullición, °C	39.6
densidad a 25°C, g/cm ³	1.176
índice de refracción	1.4163
viscosidad a 25°C, cps	0.430

Agente Sulfonante.- Acido Sulfúrico al 98 %

Tabla 3-7

Características

densidad a 25°C, g/cm ³	1.8357
máximo de impurezas	
ácido clorhídrico, %	0.0005
ácido nítrico, %	0.0005
dióxido de azufre, %	0.015
amoníaco, %	0.001
trióxido de arsenico, %	0.0005

fierro, %	0.015
plomo, %	0.005
no volatiles, %	0.05
color	parduzco
turbidez	ligera turbidez

PROCESO EMPLEADO EN LA COPOLIMERIZACION

El proceso empleado en la obtención del copolímero de estireno-divinilbenceno se llevó a cabo en dos pasos; el primero que consiste en la selección de la velocidad de agitación más adecuada para la obtención de perlas de copolímero de un solo tamaño, conveniente para su empleo como resinas de intercambio iónico, y el segundo variando la concentración del catalizador desde 0.1 a 1.0 % .

El material que se empleó en el proceso es el siguiente :

- a) Matraz reactor de vidrio, de un litro de capacidad y tapa con 4 bocas 2 $\frac{1}{4}$ /40, fondo plano, 10 cm. de diámetro y 16 cm de fondo.
- b) Termopozo con glicerina como líquido transmisor del calor.
- c) Termopar y registrador digital de temperatura.
- d) Agitador de vidrio con cuatro paletas mutuamente perpendiculares.
- e) Agitador mecánico de velocidad variable.

- f) Refrigerante recto.
- g) Baño térmico, con recirculación y control de temperatura.
- h) Tacómetro, para medición de la velocidad de agitación (rpm).

El sistema empleado en este proceso fué el siguiente:

Materias Primas	Cantidad
Estireno	171 g
Divinilbenceno (8 %)	29 g
Agua Desmineralizada	600 g
Alcohol Polivinilico	2 g
Catalizador	0.1-1 %

La concentración de divinilbenceno empleada en la obtención del copolímero fué del 8 %, ya que si se usan concentraciones muy altas produce resinas tan cerradas en su estructura que difícil se llega a efectuar un buen intercambio iónico. Por el contrario, si la concentración de divinilbenceno es muy baja produce resinas demasiado blandas que se comprimen fácilmente.

La cantidad de agente estabilizante (alcohol polivi-

nilico) que se usó fué del 1 % cantidad suficiente para evitar los problemas de aglomeración que se presentan durante la formación de las perlas de copolímero.

La relación de los monómeros con el medio dispersor que se empleó en este proceso fué de 1:3, ya que las propiedades del copolímero final son dependientes de la concentración de los monómeros en la solución.

Se llevaron a cabo varias reacciones de polimerización a diferentes velocidades de agitación con el objeto de determinar la velocidad de agitación más adecuadas para la obtención de las perlas de un solo tamaño, convenientes para su empleo como resinas intercambiadoras (0.60 mm de diámetro).

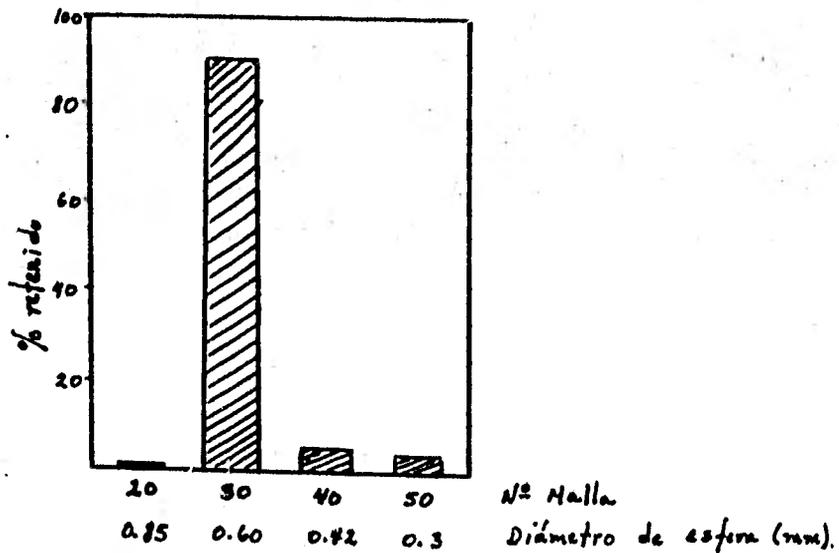
Se encontró que para el sistema empleado a una velocidad de agitación de 140 rpm, se obtuvieron las perlas del tamaño deseado con un máximo de retención en malla 30 (0.60 mm). La distribución del tamaño de perla se hace por medio de tamices estándar (U.S.).

La distribución granulométrica a esta velocidad de agitación estan dadas en la siguiente tabla :

Velocidad de Agitación; 140 rpm.

Nº Malla U.S.	% Retenido	% Acumulado
20	0.9	0.9
30	91.5	92.4
40	3.4	95.6
50	4.4	100.0

La figura 1 muestra la distribución granulométrica:
tamaño de tamiz o malla - % retenido.



Se encontró en la literatura (patentes) que las cantidades de catalizador para este tipo de copolimerización varían de 0.1 a 1.0 % en peso de los monómeros.

Una vez fijadas las cantidades de monómeros, medio dispersor, estabilizador y velocidad de agitación, se realizan pruebas con los siguientes catalizadores; peróxido de benzoilo y azoisobutironitrilo, variando su concentración desde 0.1 a 1.0 % siendo los resultados presentados en la tabla 3-8 y 3-9 respectivamente.

La técnica empleada en el proceso es la siguiente:

- 1) Disolución del alcohol polivinílico en agua desmineralizada calentando a 70°C hasta su disolución completa.
- 2) Se prepara la mezcla de monómeros y el catalizador, los cuales son mezclados previamente, disolviendo en ellos el catalizador (peróxido de benzoilo y azoisobutironitrilo).
- 3) Una vez preparada la solución de alcohol polivinílico se enfría a 25-30°C, se le agrega la mezcla de monómeros y se procede a fijar la velocidad de agitación que es de 140 rpm.

- 4) La mezcla bajo agitación continua se calienta lentamente cuidando que la temperatura no ascienda a más de 30°C, ya que en este período (etapa de gelado) la situación es crítica para la obtención de la esfera como partícula individual. Inmediatamente viene la polimerización que es una reacción exotérmica, procurando que no suba la temperatura a más de 35°C.

- 5) Se incrementa la viscosidad, pasando por diferentes etapas, hasta lograr la polimerización final, las perlas de copolímero formadas que contienen aún monómero libre son calentadas hasta 105°C para la eliminación total del monómero y lograr una conversión del orden del 90 % en base a la cantidad de monómeros.

- 6) Una vez terminada la reacción, las perlas son filtradas, lavadas con agua y secadas.

SULFONACION DEL COPOLIMERO ESTIRENO-DIVINILBENCENO

Una vez obtenido el copolímero estireno-divinilbenceno, el siguiente paso es la sulfonación, la cual se lleva a cabo sometiendo la resina a un tratamiento con cloruro de metileno que nos sirve para disminuir el rompimiento y aumentar el volumen o hinchamiento de las perlas a aproximadamente un 70 %, con lo cual se facilita la sulfonación y se reduce el tiempo de reacción.

El sistema empleado en la sulfonación fué el siguiente :

Materias Primas	Cantidad
Copolímero estireno-divinilbenceno	20 g
Acido Sulfúrico 98 %	100 g

Una vez establecido el sistema empleado en la sulfonación, se seleccionan dos resinas de las pruebas efectuadas con los diferentes catalizadores, las que se considera que reúnan las mejores características para la obtención de una resina intercambiadora de iones.

Para la copolimerización con peróxido de benzoilo, la que se considera que reunía las mejores características fué en la que se empleó 0.7 % de catalizador. Para el caso

de la copolimerización con azoisobutironitrilo fué del 0.6 % de catalizador. Los datos obtenidos en la sulfonación son presentados en la tabla 3-10.

Proceso empleado en la Sulfonación:

- 1) Las perlas de copolímero de aproximadamente 0.60 mm de diámetro (malla 30), se transfieren a un matraz de tres bocas.
- 2) Se adiciona una pequeña cantidad de cloruro de metileno (agente hinchante) y se deja en reposo por un tiempo hasta que las perlas se hinchen.
- 3) Una vez que las perlas han aumentado su volúmen o se han hinchado, se desecha el exceso de cloruro de metileno.
- 4) Se adiciona a las perlas el ácido sulfúrico concentrado al 98 % y se agita lentamente permitiendo que todas las perlas de copolímero estén en contacto con el ácido.
- 5) Se calienta lentamente hasta una temperatura de 80°C (reacción exotérmica), es necesario controlar la temperatura para evitar el rompimiento de las perlas.

- 6) Para terminar la sulfonación se eleva la temperatura a 100°C. La sulfonación se completa cuando el análisis muestra que hay un grupo ácido sulfónico por cada núcleo aromático, o una capacidad de intercambio iónico de 4.6 meq/g de resina seca.

- 7) Las perlas sulfonadas son lavadas con soluciones con concentraciones de ácido cada vez más bajas, teniendo cuidado para evitar el rompimiento y fragmentación de las perlas. Finalmente la resina se lava con bastante agua destilada y se procede a secar y determinar la capacidad de intercambio iónico.

Una vez obtenidas las perlas sulfonadas se determina la capacidad de intercambio iónico, porcentaje de sólidos totales, porcentaje de humedad y distribución del tamaño de partícula y se comparan con la resina Amberlite IR-120 del tipo estireno-divinilbenceno (8 %) catiónica ácido fuerte, obteniéndose los resultados expresados en la tabla 3-11.

MÉTODOS DE ANÁLISIS.

Determinación de la Capacidad de Intercambio Iónico.

Principio.- Se neutraliza la forma ácida del intercambiador catiónico por contacto de la resina con un exceso conocido de alcali estandarizado, el alcali residual es titulado con ácido estandarizado.

Reactivos.- NaOH 0.1 N preparado en NaCl al 5 %.

HCl 0.1 N .

Fenofaleína como indicador.

Agua desmineralizada.

Procedimiento.- a) Se pesan con exactitud 2 g de resina y se colocan en un matraz erlenmeyer.

b) Se adicionan 100ml. de una solución estandarizada de NaOH 0.1 N preparada en NaCl al 5 %, se mezclan y se deja en reposo toda la noche.

c) Se toman alícuotas de 25ml. de la solución sobrenadante y se titula

con HCl 0.1 N utilizando fenoftaleína como indicador, se debe tener la precaución de no tomar con la pipeta resina sedimentada.

Cálculo de la Capacidad de Intercambio Iónico;

$$\text{C.I.I.} = \frac{(100 \times N_{\text{NaOH}}) - (\text{ml. HCl} \times N_{\text{HCl}})}{\text{Peso de la muestra seca} \times \frac{\% \text{ sólidos}}{100}}$$

C.I.I. = meq/g. de resina seca

Determinación de Sólidos totales y % de Humedad.

- 1) La resina húmeda se pasa a un embudo Büchner para eliminar el exceso de agua y se seca la muestra al vacío durante 30 minutos.
- 2) Se pesan con exactitud 5 g. de la resina en un pesafiltro previamente tarado.
- 3) Se pesa nuevamente y se llevan a peso constante en una estufa a 110°C durante 10 horas aproximadamente.

- 4) Posteriormente se enfría la muestra en un desecador se pesa nuevamente y se determina por diferencia de pesos el contenido de sólidos totales y el % de retención de agua (% humedad).

$$\% \text{ sólidos} = \frac{\text{resina seca (peso final)g}}{\text{resina húmeda (peso inicial)}} \times 100$$

$$\% \text{ humedad} = 100 - \% \text{ sólidos}$$

Determinación de la distribución del tamaño de partícula.

La distribución del tamaño de partícula de las resinas de intercambio iónico es determinada por medio de tamices estándar. Los resultados son expresados generalmente en porcentaje del total de la muestra la cual es retenida, o sea por el paso a través de las aberturas específicas en los tamices.

La distribución del tamaño de partícula es algunas veces expresado en términos de tamaño efectivo y coeficiente de uniformidad; ambos se obtienen del análisis del tamizado.

El tamaño efectivo es definido como aquella abertura

en milímetros la cual retenga el 90 % del total de la muestra de la resina. El coeficiente de uniformidad es el valor numérico obtenido dividiendo la abertura del tamiz, en milímetros, la cual retiene el 40 % de la muestra entre la que retenga el 90 % de la muestra de resina.

CAPITULO IV.- RESULTADOS OBTENIDOS

T A B L A 3 - 8

DATOS OBTENIDOS DE LA COPOLIMERIZACION CON PEROXIDO DE BENZOILO COMO CATALIZADOR

% Catalizador	Condiciones de reacción	Observaciones
0.1	$\phi = 10$ hrs. $\phi = 70$ %	La perla es pegajosa, debido al tiempo de reacción largo.
0.2	$\phi = 10$ hrs. Rc= 75 %	La resina presenta aglomerados, tamaño de partícula irregular.
0.3	$\phi = 16$ hrs. Rc= 70 %	La resina es blanda y presenta aglomerados.
0.4	$\phi = 14$ hrs. Rc= 70 %	Las perlas continúan siendo blandas y se rompen.
0.5	$\phi = 12$ hrs. Rc= 70 %	Las perlas son blandas, su hinchamiento es menor, durante el lavado.
0.6	$\phi = 12$ hrs. Rc= 80 %	El tamaño de partícula es homogéneo, existen pérdidas durante el lavado.

T A B L A 3 - 2

DATOS OBTENIDOS DE LA COPOLIMERIZACION CON
RESISTOL-TERCIBUTILENO COMO CATALIZADOR

% Catalizador	Condiciones de reacción	Observaciones
0.1	$\phi = 10$ hrs. Rc= 70 %	Tamaño de partícula irregular.
0.2	$\phi = 15$ hrs. Rc= 70 %	Adhesividad de las perlas y tamaño de partícula irregular
0.3	$\phi = 14$ hrs. Rc= 70 %	Su resistencia mecánica es mala.
0.4	$\phi = 12$ hrs. Rc= 70 %	La resina tiene ligera adhesividad.
0.5	$\phi = 9$ hrs. Rc= 80 %	Tamaño de partícula homogéneo, pero hay pérdidas durante el lavado.
0.6	$\phi = 7$ hrs. Rc= 92 % PRUEBA OPTIMA	Las perlas son translúcidas homogéneas en su tamaño, buena hidratación y pocas pérdidas durante el lavado.
0.7	$\phi = 7$ hrs Rc= 75 %	Presentan las perlas polímeros lineales, lo que ayuda a la difusión externa.

0.8	$\phi = 7$ hrs. Rc= 75 %	El tamaño de partí- cula disminuye, la resina se hace más dura y su tamaño se reduce
0.9	$\phi = 7$ hrs. Rc= 75 %	La resina es más dura.
1.0	$\phi = 7$ hrs. Rc= 78 %	Tamaño de particu- la pequeño y no es adecuado para pro- cesos de intercam- bio iónico

Temperatura de reacción constante (70-105 °C)

Velocidad de agitación contante (140 rpm)

ϕ = Tiempo de copolimerización.

Rc= Rendimiento durante la copolimerización.

T A B L A 3 - 10

DA TOS OBTENIDOS EN LA SULFONACION

Condiciones de reaccion	Observaciones	Capacidad de Inter cambio Iónico
Ts= 100°C Rf= 90 % Resina (a)	Las perlas son uniformes en ta maño y al lavar y sulfonar pre sentan poco rom pimiento.	4.2 meq/g
Ts= 100°C Rf= 85 % Resina (b)	Las perlas son pequeñas y uni formes, presen tan muy poco rompimiento en el lavado y sulfonación.	4.1 meq/g

Ts= Temperatura de sulfonación

Rf= Rendimiento final

Tiempo de sulfonación= 6 hrs.

Resina (a); 0.7 % de peróxido de benzoilo

Resina (b); 0.6 % de Azoisobutironitrilo

T A B L A 3 - 11

DATOS COMPARATIVOS DE LAS PROPIEDADES DE LA RESINA
AMBERLITE IR-120 Y LAS RESINAS OBTENIDAS

Propiedades	Amberlite IR-120	Resina (a)	Resina (b)
Capacidad de intercambio (meq/g)	4.6	4.2	4.1
Humedad (%)	44-48	48	47
Tamaño de Tamiz (U.S.)	20-50	20-50	20-50
Tamaño efectivo (mm)	0.60	0.59	0.58
Coefficiente de uniformidad	0.415	1.430	1.492
pH (ciclo hidrógeno-sodio)	1-14	1-14	1-14
Temperatura máx. de trabajo (°C)	150	150	150

Discusión de los resultados obtenidos.

En base a los datos obtenidos en la tabla 3-11, en la que se puede ver los datos de análisis comparativos de las resinas óptimas y la resina Amberlite IR-120.

	Amberlite IR-120	Resina(a)	Resina(b)
Capacidad de intercambio (meq/g)	4.6	4.2	4.1

En la que no existe una diferencia marcada en cuanto a su capacidad de intercambio iónico, en lo referente a la apariencia el problema que se presenta es el de fragmentación de la resina sulfonada, esto depende mucho de las propiedades físicas del copolímero y de las condiciones a las cuales se lleva a cabo la sulfonación.

CAPITULO V.- CONCLUSIONES

El copolímero de estireno-divinilbenceno se usa como matriz en la síntesis de resinas de intercambio iónico, las resinas catiónicas ác. fuerte son producidas por la sulfonación del copolímero estireno-divinilbenceno con ácido sulfúrico concentrado.

Durante el desarrollo de este trabajo se llevó a cabo la síntesis de resinas de intercambio iónico de tipo catiónico empleando como matriz el copolímero de estireno-divinilbenceno, obteniéndose resinas con buena capacidad de intercambio con poca fragmentación de la resina sulfonada, esto depende de las propiedades físicas del copolímero obtenido y de las condiciones a las cuales se lleva la sulfonación.

Las resinas de intercambio iónico del tipo estireno-divinilbenceno son empleadas en un sinnúmero de industrias dependiendo del uso que se les da.

Actualmente se han dirigido investigaciones en la síntesis de resinas de intercambio de alta selectividad usando como matriz el copolímero de estireno-divinilbenceno.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- ABRAMS I.M., U.S. Pat. 3,122,514 (CHEM. PROCESS), (1954).
- 2.- ALFREY T., DOHNER J., MARK H.
"COPOLYMERIZATION"
Interscience Publish., New York 1965 Cap. I-IV.
- 3.- AMBERLITE ION EXCHANGE RESINS LABORATORY GUIDE.
ROHM & HAAS CO. Philadelphia, Pa. 19105.
- 4.- ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARD WATER.
ASTM-D-2187 Part 31.
- 5.- ARDEN T.V.
ION EXCHANGE RESINS
Chem. & Ind. P. 1391-3 1967.
- 6.- BACHMAN R., Ger. Pat. 54,100 (Feb.1967).
- 7.- BAUMAN W., U.S. Pat. 2,466,675 (DOW CHEMICAL CO),(1949).
- 8.- BAUMAN W., ROTH H., Ger. Pat. 1,051,502 (1956).

- 9.- BOUNDY R.H., BOYER F.R.
STYRENE & IT'S COPOLIMERS
Reinhold Publish. New York, 1952 Cap.16.
- 10.- BOYER R.F., U.S. Pat. 2,500,149 (DOW CHEMICAL CO).
- 11.- CHURCH J.M.
SUSPENSION POLIMERIZATION
Chem. Eng. p. 79-82 Aug.1, 1966 .
- 12.- D'ALELIO G.F., Brit. Pat. 654,487 (DOW CHEMICAL). (1950).
- 13.- D'ALELIO G.F., U.S. Pat. 2,631,127 (KOPPERS CO). (1953).
- 14.- D'ALELIO G.F., U.S. Pat. 2,834,819 (KOPPERS CO) (1958).
- 15.- FREEDMAN D.H., AIYAR A.S.
STUDIES ON ION EXCHANGE MATERIALS, SULFONATION OF COPOLI
MERS OF STYRENE AND DIVINYLBENZENE.
Anal. Chem. 39: 1141-4, 1967.
- 16.- GUCCISNE E.
LOOK AT SYNTHESIS OF ION EXCHANGE RESINS FROM STYRENE-
DIVINYLBENZENE COPOLIMERS.
Chem. Eng. 70: 138-140 1963.

17.- IAN G.E.

COPOLIMERIZATION

Interscience Publish., New York 1965 Cap. 8 .

18.- HAUPKE, HAUPTMANN, Ger. Offen 2,015,206 (Nov. 1971).

19.- HELFFERICH F.

ION EXCHANGE RESINS

Mc. Graw Hill Book Co. New York 1962 Cap. I a IV.

20.- HILGEN H., JONG J., SEDEREL W.

STYRENE-DIVINYLBENZENE COPOLYMERS, COPOLYMER MATRICES &
DERIVED ION-EXCHANGE RESINS.

J. Appl. Polymer Science Vol.19 p.2647-54 1975.

21.- HUNTER M. J. , U.S. Pat. 2,471,818 (1949).

22.- HWA H.C., U.S. Pat. 2,597,492 (ROHM AND HAAS) (1952).

23.- KIRK-OTMER

ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY 2a. Ed.

Vol. 11 p. 871-897

Vol. 16 p. 232-243

Vol. 19 p. 55-77

24.- KUNIN R.

ION EXCHANGE RESINS

Reinhold Publish. Co. 1972 Cap. I a VI.

25.- KUNIN R.

ELEMENTS OF ION EXCHANGE

Reinhold Publish. Co. 1970 Cap . I a VII.

26.- KUNIN R.

ION EXCHANGE (ANUAL REVIEW)

Ind. Eng. Chem. 56: 53-55 (1964).

27.- KUNIN R., KUN K.

FORMATION OF MACRORETICULAR STYRENE-DIVINYLBENZENE COPO
LIMERS.

J. Polymer Sci. Part A-1 Vol.6 N.10, p.2689-2701 (1968).

28.- KRAUSS U., Rom. Pat. 49,891 (1968).

29.- MARK, GAYLORD, BIKOLES

ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY

Interscience Publishers

Vol.2 p. 278-642

Vol.3 p. 550

Vol.4 p. 165-242

Vol.5 p.301

Vol.9 p.814-817

Vol.10 p.145-151

Vol.13 p.116-552

30.- MICHALSON A.W.

WHAT'S NEW PRACTICAL AND IMPORTANT IN ION EXCHANGE

Chem. & Eng. 70: 166-69 1963.

31.- MILES D.C., BRISTON J.H.

POLYMER TECHNOLOGY

Chemical Publish. Co. New York 1965 p. 9-11, 182-95.

32.- MILLAR J.R.

FUNDAMENTALS OF ION EXCHANGE

Chem. & Ind. p.409-13 1973.

33.- MILLAR J.R., Brit. Pat. 849,122 (PERMUTIT CO) (1960).

34.- MIZUTANI Y., Japan Pat. 7,416,553 (1974).

35.- ODIAN G.

PRINCIPLES OF POLYMERIZATION

Mc. Graw Hill 1970 p. 268-70, 279-35, 291, 432-33.

36.- PEPPER W.K.

SULFONATED CROSS-LINKED COPOLYMERS STYRENE-DIVINYLBEN -
ZENE, A MONOFUNCTIONAL CATION EXCHANGE RESIN.

J. Appl. Chem., Vol.1 p. 124-130 1951.

37.- REUTER H., Brit. Pat. 1,151,480 (1969).

38.- ROHM AND HAAS TOUGHENS ION EXCHANGE RESINS

Chem. & Eng. N.38: 61-66 1960.

39.- ROTH H.H., U.S. Pat. 2,809,959 (DOW CHEMICAL CO).

40.- SEDEREL W., JONG.J.

STYRENE-DIVINYLBENZENE COPOLYMERS, COPOLYMER MATRICES
AND DERIVED ION EXCHANGE RESINS.

J. Appl. Polymer Science Vol.17 p.2835-46 1973.

41.- STOREY B.T.

COPOLYMERIZATION OF STYRENE AND DIVINYLBENZENE

J. Appl. Polymer Science Vol.3 p.265-82 1965.

42.- VIRASORO E., CAPELETI R., VARNIACKAS M.

STYRENE-DIVINYLBENZENE COPOLYMERIZATION IN SUSPENSION

J. Appl. Chem. Vol.14 N.8 , p.5-21 1964.

43.- WATERS C.J., TECDORE G.S.

PILOT-SCALE OF STYRENE-DIVINYLBENZENE COPOLYMERS

Ind. Eng. Chem. Process Vol.18, N.4, p. 591-4 1979.

44.- WILEY H.R., VENTAKATACHALAM K.T.

SULFONATION OF COPOLYMERS STYRENE-DIVINYLBENZENE

J. Polymer Science Part A, p.1063-67 1965.

45.- WISLOW F.H., MATREYEK W.

PARTICLE SIZE IN SUSPENSION COPOLYMERIZATION

Ind. Eng. Chem. Vol.43, N.5. p.1108-1112 1951.

46.- WOLF F., Brit. Pat. 1,020,907 (1966).

47.- WOLF F., Ger. (East) Pat. 69,929 (1969).