

CÁLCULOS TEÓRICOS DE ESTRUCTURAS EN LAS ETAPAS INICIALES DE POLIMERIZACIÓN Y POSICIONES DE LOS PUENTES DVB EN LA SÍNTESIS DE UNA RESINA DE INTERCAMBIO CATIONICO

Jesús A. Cjuno H., Edda G. Pacheco O. y Roger Cubas C.

Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

RESUMEN

Se han estudiado diversas estructuras involucradas en las etapas iniciales de polimerización y de copolimerización con distintas posiciones de los puentes divinilbenceno (DVB) entre dos cadenas poliméricas de estireno. Las energías de las geometrías optimizadas y frecuencias vibracionales calculadas con métodos HF y PM3 han mostrado que las conformaciones sindiotáctica son las que presentan los mínimos de energía en relación a sus similares isotáctica y atáctica. En la resina de intercambio catiónica las estructuras con mínimos de energía corresponden a aquellas con puentes en posiciones intermedias frente a los de puentes cercanos o alejados.

Palabras clave: Ab initio, poliestireno, copolímero, intercambiador catiónico.

ABSTRACT

Diverse structures have been studied involved in the initial stages of polymerization and of copolymerization with different positions of the bridges divinilbenceno (DVB) between two styrene polymers chains. The energy of the optimized geometries and vibrational frequencies calculated with methods HF and PM3 have shown that the conformation syndiotactic present the minimum of energy in relation to their similar isotactic and atactic. In the resin of exchange cationics the structures with minima of energy correspond those with bridges in intermediate positions in front of those of near or far away bridges.

Key words: Ab initio, polystyrene, copolymer, cation-exchanger.

INTRODUCCIÓN

Para la síntesis y aplicaciones de las resinas de intercambio catiónico^(1,2,3), es fundamental el conocimiento de los mecanismos de formación del copolímero estireno (S)-divinilbenceno (DVB). La sulfonación de éste, conduce a la obtención del intercambiador catiónico fuertemente ácido⁽⁴⁾, ampliamente utilizado en procesos de purificación de aguas, electroforesis, separaciones cromatográficas, etc.

Si bien, existen mecanismos planteados^(5,6,7), éstos no muestran las posibles conformaciones que puedan adoptar las moléculas en una secuencia de pasos de la polimerización, situación que de resolverse, podría permitir explicar las estructuras más estables, así como la posible conformación final y propiedades del copolímero extensibles a las del intercambiador. En este sentido, aquí estudiamos teóricamente las estructuras de las etapas iniciales de formación del poliestireno y del copolímero con una relación

estequiométrica 10:2 (S:DVB); los resultados son utilizados para explicar las posibles estructuras del copolímero e intercambiador sintetizados experimentalmente.

METODOLOGÍA

Para los trabajos experimentales se considera que en la síntesis de un intercambiador catiónico a partir de poliestireno, la polimerización se inicia con el peróxido de benzoilo y que las etapas siguientes suceden según las reacciones mostradas en la figura-1a. En base a ello hemos estudiado todas las conformaciones que podrían presentarse en el curso de la polimerización lineal del estireno hasta con 6 monómeros (hexámero). Posteriormente, utilizando la estructura del pentámero con menor energía, se ha desarrollado los cálculos para las diversas conformaciones del copolímero PS-DVB. Para ello, se ha considerado 2 cadenas paralelas del pentámero, unidos por el agente reticulante DVB.

tes posiciones de enlace tipo puente. Esta situación ha conducido a definir una de las estructuras más estables correspondiente al copolímero con la relación de 10 moléculas de estireno: 2 moléculas de divinilbenceno (20% de DVB).

Los cálculos se han desarrollado utilizando PCs Pentium IV de 2.0 GHz, 1GB y 256MB en RAM implementados con el programa Gaussian 98/DFT⁽⁹⁾ y HyperChem 7.5/DFT⁽¹⁰⁾ para Windows.

Para los cálculos de energías electrónicas totales, optimización de geometría y de frecuencias vibracionales, hemos utilizado el método Hartree-Fock de espin restringido (RHF)⁽¹¹⁾, que se considera como un caso especial de la función UHF donde se usa un único conjunto de orbitales moleculares. El conjunto de funciones de base en todos los casos ha sido el 6-31G(d). Para complementar los cálculos más extensos, se ha utilizado el método semiempírico PM3 implementado en HyperChem.

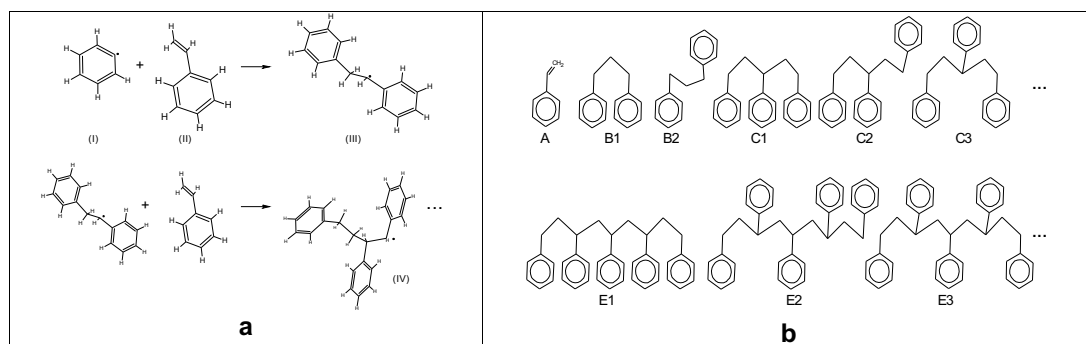


Figura N.º 1. a) Etapas iniciales de polimerización del PS: (I) Radical fenilo proveniente de la disociación del peróxido de benzoilo, (II) monómero de estireno (S), (III) ... (IV) ... propagación; b) Algunas de las posibles conformaciones en las etapas de polimerización lineal.

En la figura-1b se muestran las conformaciones propuestas para los cálculos en estado fundamental y en fase gaseosa, sin considerar los efectos del solvente.

Dos cadenas pentaméricas paralelas, unidas con dos moléculas de DVB, pueden adoptar diversas conformaciones según las diferen-

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla N.º 1, se muestra que las estructuras correspondientes a los mínimos de energía, están relacionadas a las conformaciones sindiotácticas. Aún cuando en un comienzo, parecía que se podía encontrar algunas conformaciones más estables dentro del grupo

Tabla N.º 1. Energías optimizadas y determinación de las estructuras con mínimo de energía

Estructura ^a	Denominación	RHF(Kcal/mol)	Min. de Energía ^b
A	Estireno (monómero)	-1744.9702	+
B1	Dímero (isotáct.)	-3362.3665	-
B2	Dímero (sindiotac)	-3364.6904	+
C1	Trímero (isotáctico)	-5124.9058	-
C2	Trímero (atáctico)	-5127.8965	-
C3	Trímero (sindiotá.)	-5138.7622	+
D1	Tetram. (isotácti.)	-6888.5684	-
D2	Tetram. (sindioti.)	-6894.1855	+
D3	Tetram. (atáctico)	-6888.1113	-
D4	Tetram. (atáctico)	-6890.4521	-
D5	Tetram. (atáctico)	-6891.3950	-
D6	Tetram. (atáctico)	-6889.2629	-
E1	Pentam. (isotáct.)	-8649.3242	-
E2	Pentam. (atáctico)	-8650.9551	-
E3	Pentam. (sindiot.)	-8656.9395	+
F1	Hexam. (isotáct.)	-10410.7715	-
F2	Hexam. (sinditác.)	-10423.3398	+
F3	Hexam. (atáctico.)	-10422.4326	-

^a Véase figura N.º 1b.

^b el signo «+» corresponde a la conformación más estable.

de las isotácticas o atácticas propuestas en la figura-1b, ahora se ve que en fase gaseosa las sindiotácticas muestran una alta estabilidad.

En una síntesis experimental podría pensarse en la presencia de estas configuraciones, situación que no es así, ya que los polímeros comerciales de PS son atácticos, amorfos y rígidos. Recién en los últimos años se han desarrollado métodos de obtención de polímeros sindiotácticos⁽¹²⁾, los que presentan propiedades muy interesantes tales como en cristalinidad, alto punto de fusión (alrededor de 543 K) y otras por lo que han recibido la denominación de «polímeros del futuro».

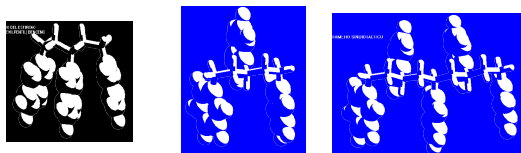


Figura N.º 2. Estructuras optimizadas de los trimeros iso/sindiotácticos y del pentámero sindiotáctico.

En la Figura N.º 2 se ven trimeros de estireno isotáctico y sindiotáctico y otra de un pentámero sindiotáctico, siendo estas últimas las más equilibradas.

La aproximación a las posibles estructuras en el proceso de copolimerización con DVB, se muestra en la figura N.º 3. Asumiendo que dos pentámeros lineales de estireno se han unido con dos moléculas de DVB en distintas posiciones; el conjunto corresponde a una relación de 10:2 ó al 20% de DVB. Según los datos experimentales, esta proporción conduce a un copolímero extremadamente rígido cuya sulfonación es dificultosa y el producto final presenta propiedades no satisfactorias para los usos como intercambiador .

Lo deseable es una alta capacidad de hinchamiento (porosidad e higroscopicidad) que refleja el mayor número de grupos $-SO_3H$ introducidos en el copolímero.

Las proporciones más adecuadas están entre 1 a 10% de DVB; sin embargo, un estudio teórico con la proporción del 10% implicaría aproximadamente dos decámeros (ca-

denas de 10 monómeros de estireno) unidos con 2 moléculas de DVB o la del 1% con dos cadenas de 100 monómeros y las dos de DVB. Evidentemente, estos copolímeros son estructuras muy grandes y demandan un gran esfuerzo computacional.

A partir de las estructuras planteadas en la figura N.º 3 se han propuesto las probables

configuraciones correspondientes a los copolímeros más grandes, así como a los derivados sulfonados (intercambiador catiónico).

Como se ve en la figura N.º 3, de los valores de energía y estructuras optimizadas, el de más baja energía corresponde a la estructura X8. Esto se ratifica en el gráfico N.º 1 que se ha

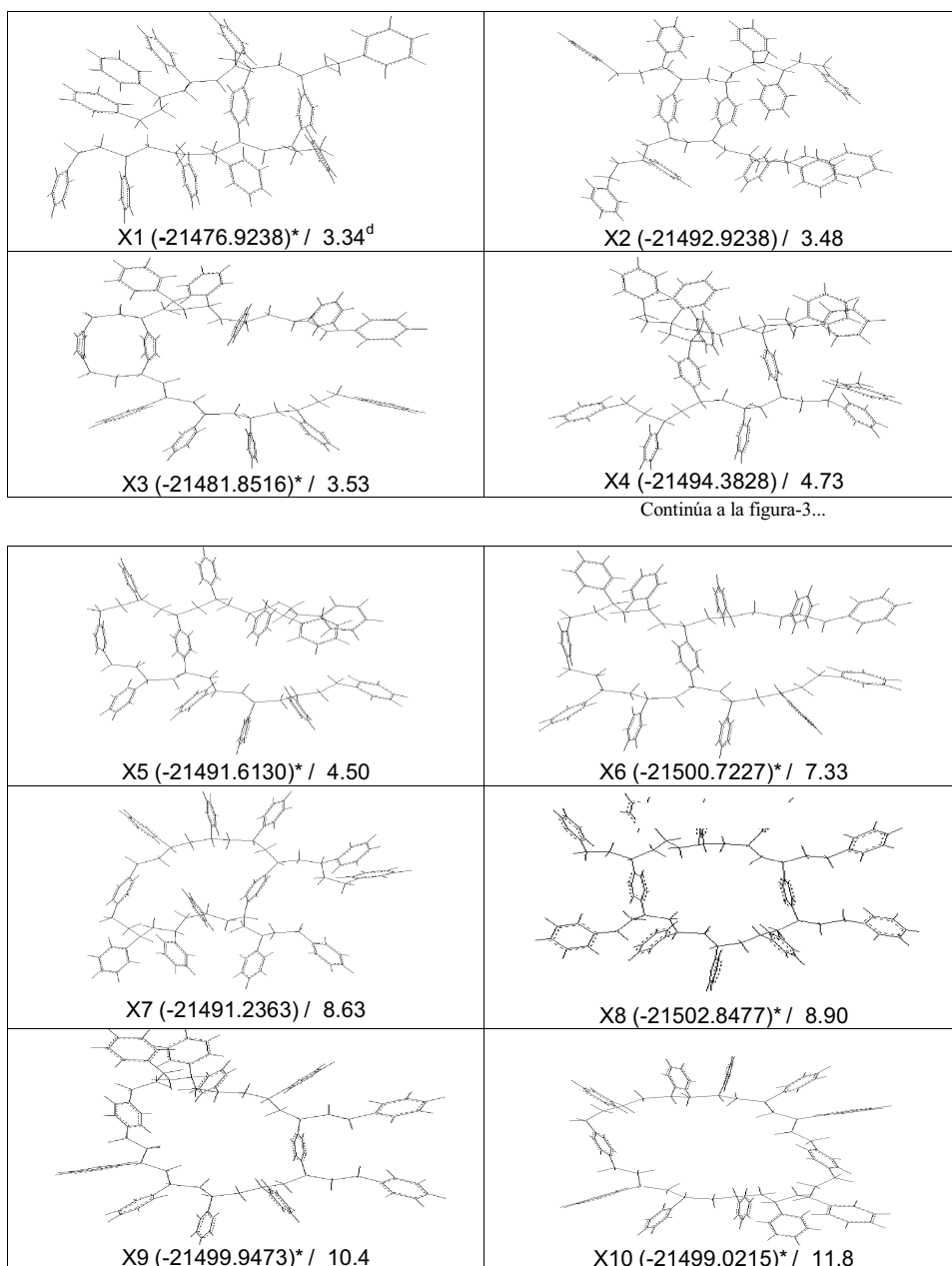


Figura N.º 3. Configuraciones optimizadas, energías (Kcal/mol) y distancias^d DVB-DVB (A°) del copolímero PS-DVB en la relación 10:2 con distintas posiciones de los puentes DVB. Los valores con asterisco se han usado para el grafico-1.

obtenido usando los valores de energía con respecto a la distancia de separación DVB-DVB medido en ángstrom, sobre las estructuras optimizadas.

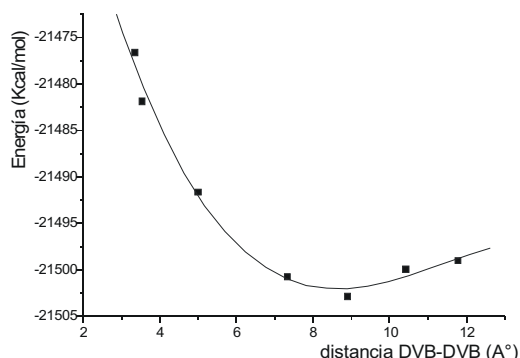


Gráfico N.º 1. Variación de la energía con respecto a la distancia DVB-DVB para las diferentes estructuras del copolímero PS-DVB. El mínimo corresponde a X8 (Figura N.º 3).

Sobre los resultados teóricos obtenidos aquí, es posible inferir que las configuraciones presentes en los intercambiadores catiónicos corresponderían a aquellas con las posiciones del DVB en una distribución equilibrada,

mas no las que presentan disposiciones alejadas o muy cercanas (X1 y X10). En este sentido, es posible correlacionar los resultados teóricos con las proporciones estequiométricas.

Para fines complementarios, se ha obtenido un espectro Infra Rojo para uno de los trímeros. El método utilizado fue ROHF/6-31G(d). En dicho espectro se observan las frecuencias características para el estireno, la que puede ser verificado en el espectro referencial, junto al calculado (figura N.º 5) del poliestireno. El ensanchamiento de las bandas, la amplitud de los picos y desplazamientos, denotan una alta superposición debido a la gran cantidad de monómeros.

Las configuraciones que pueden estar presentes en las resinas sintetizadas pueden ser análogas a las de la figura N.º 6; según los cálculos, en el proceso de sulfonación, la posición *meta*- será la preferencial en la extensión del copolímero. Aspecto concordante con las determinaciones experimentales. En la fotografía de las resinas obtenidas, se puede ver las muestras de PS-DVB: no sulfonado de color claro y sulfonados de ámbar a oscuro (mayor tiempo de tratamiento).

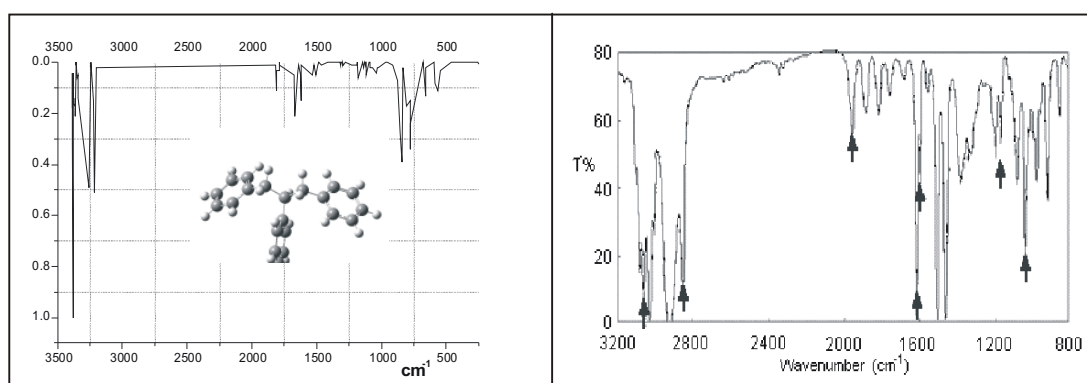


Figura N.º 5. Espectros IR calculado para el trímero y referencial (NPL polystyrene wavenumber QA standard).

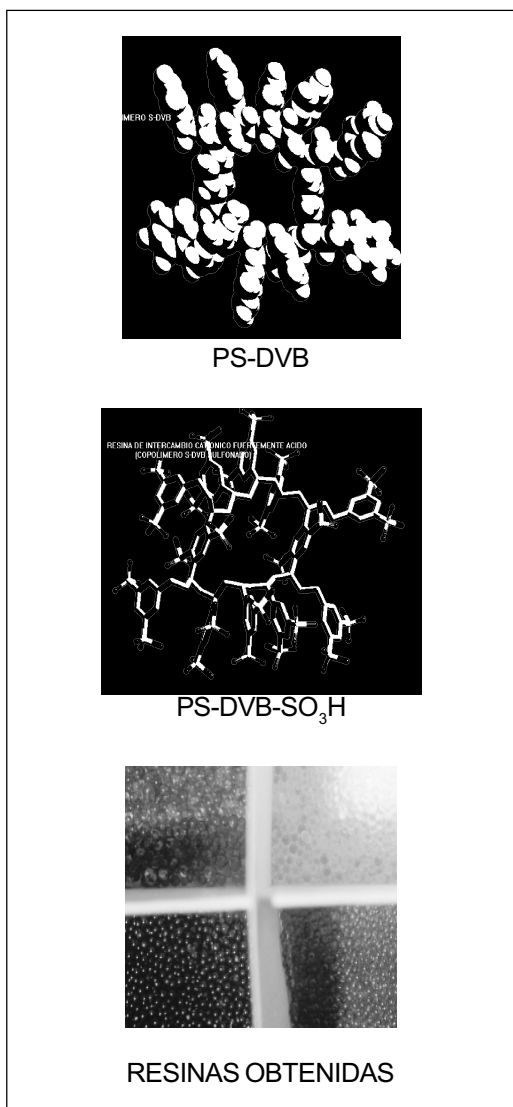


Figura N.º 6. Copolímero PS-DVB e intercambiador catiónico optimizados. Fotografía de las resinas sintetizadas a partir de PS comercial/reciclable.

CONCLUSIONES

Según la serie de estructuras propuestas correspondientes a las reacciones del mecanismo de polimerización lineal, las conformaciones sindiotácticas (polímeros del futuro) presentan los mínimos de energía en relación a sus similares isotácticas o atácticas. En la formación del copolímero con el divinilbenceno (DVB), la estructura con un mínimo de ener-

gía no es la que presenta al DVB en posiciones alejadas o muy cercanas, sino aquella con mayor simetría. Los resultados teóricos indican que para cualquier proporción estequiométrica S:DVB, las posibles conformaciones presentes en un intercambiador catiónico sintetizado, probablemente serán las que presenten una distribución equilibrada de las posiciones de DVB con las cadenas lineales con tendencia a las del tipo sindiotácticas, extensible a las del material sulfonado en posiciones *meta*.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Monroe H. Waxman, *et al.* *J. of Am. Chem. Soc.* **Vol. 75**, 969 (1954).
- [2] Phillip Mason J. *The technology of plastics and resins*. D. Van Nostrand Company Inc., USA (1945).
- [3] Wilczura-Wachnick Hanna and Osk J. Svara. *J. Mol. Model*, **9**, 108 (2003).
- [4] Michalson A. W. *Chem. Eng.* March. **18** (1963).
- [5] Billmeyer W. Fred. *Ciencia de los polímeros*. Editorial Reverté S. A., España (1978).
- [6] Savidan L. *Resinas cambiadoras de iones*. Edit. Alambra S. A., México (1967).
- [7] Benson R. Sundheim *et al.* *J. of Am. Chem. Soc.* **Vol. 75**, 974 (1954)
- [8] Eugene Guccione. *Chem. Eng.* April. **15**, 138 (1963).
- [9] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., *et al.* GAUSSIAN 98W, Revision A.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (1998).
- [10] HyperChem® for windows. Hypercube, Inc. (1999)
- [11] Warren J. Hehre, *et al.* *Ab initio molecular orbital theory*. J. Wiley and Sons, USA (1986).
- [12] Quijada R. *et al.* *Macromolecules*. **34**, 2411 (2001).