

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS

S.C

INGENIERÍA Y QUÍMICA DE MATERIALES



***Síntesis de soportes poliméricos con aplicación en
química orgánica en fase sólida***

Presenta

I.Q. Miriam Carrasco Fernández

Asesor

Dr. Alejandro Vega Rios

Chihuahua, Chih. Agosto 2019

TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO	III
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABLAS	VII
ABREVIATURAS	VIII
RESUMEN	IX
I INTRODUCCIÓN	1
II ANTECEDENTES	3
2.1 Porosidad del soporte polimérico	4
2.2 Agente de reticulación.....	5
2.3 Tamaño de partícula	7
2.4 Modificación química de las resinas poliméricas.....	8
2.5 Factores que influyen en la polimerización en dispersión	9
III JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	14
3.1 Justificación	14
3.2 Hipótesis	15
3.3 Objetivo General	15
3.3.1 Objetivos particulares	15
IV MARCO TEÓRICO	16
4.1 Síntesis orgánica en fase sólida.....	16
4.1.1 Componentes de un soporte en fase sólida.....	17
4.1.2 Clasificación de las resinas poliméricas.....	17
4.1.2.1 Ventajas y desventajas.....	18
4.2 Polimerización en dispersión	20
4.2.1 Mecanismo de polimerización.....	20
V EXPERIMENTAL	22
5.1 Materiales y reactivos	22
5.2 Metodología general de la polimerización en dispersión.....	22
5.3 Influencia de las diferentes variables sobre el tamaño de partícula	23
5.3.1 Polimerización en dispersión de estireno entrecruzado con divinilbenceno con diferentes solventes.....	23
5.3.2 Polimerización en dispersión de estireno entrecruzado con divinilbenceno con diferente concentración del protector coloidal.....	25

5.3.3	Polimerización en dispersión de estireno entrecruzado con divinilbenceno con diferente peso molecular del protector coloidal.....	26
5.3.4	Polimerización en dispersión de estireno entrecruzado con divinilbenceno con diferente velocidad de agitación	27
5.3.5	Polimerización en dispersión de estireno entrecruzado con divinilbenceno con diferente concentración de iniciador	28
5.4	Síntesis de soporte polimérico de tipo núcleo-coraza	29
5.4.1	Núcleo: estireno entrecruzado con divinilbenceno en solvente etanol..	29
5.4.2	Coraza: polimerización de cloruro de 4-vinilbenceno entrecruzado con divinilbenceno	30
5.5	Caracterización	32
5.5.1	Hinchamiento de las partículas poliméricas	32
5.5.2	Dispersión de partículas poliméricas en diversos solventes	32
5.5.3	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo	32
5.5.4	Análisis Termogravimétrico.....	33
5.5.5	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier	33
5.5.6	Análisis elemental	33
VI	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
6.1	Influencia de las diferentes variables sobre el tamaño del soporte polimérico	34
6.1.1	Solventes	34
6.1.2	Concentración del protector coloidal	40
6.1.3	Protector coloidal con diferentes pesos moleculares	42
6.1.4	Velocidad de agitación	43
6.1.5	Concentración del iniciador.....	45
6.2	Soporte polimérico	47
6.2.1	Núcleo de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno	47
6.2.1.1	Morfología	47
6.2.1.2	Análisis Termogravimétrico	48
6.2.1.3	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier	51
6.2.2	Coraza de cloruro de 4-vinilbenceno entrecruzado con divinilbenceno	52
6.2.2.1	Morfología	52
6.2.2.2	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier	53
6.2.2.3	Soporte poliméricos dispersos en diversos solventes	54
6.2.2.4	Hinchamiento del soporte polimérico.....	55
6.2.2.5	Determinación de Cl en las partículas poliméricas	57

VII	CONCLUSIONES	59
VIII	REFERENCIAS	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Dependencia de PVP con tamaño de partícula. Estudio Cho y col. (2016).	10
Figura 2. Dependencia del diámetro de partícula con el solvente como medio reacción. Cho y col (2016).	11
Figura 3. Dependencia de la temperatura y el tamaño de partícula. Cho y col (2016)	12
Figura 4. Síntesis orgánica en fase sólida	16
Figura 5. Componentes de un soporte de fase sólida.	17
Figura 6. Estructura de una resina de PS-DVB	18
Figura 7. Mecanismo de reacción de la polimerización en dispersión.	21
Figura 8. Metodología para polimerización en dispersión.	23
Figura 9. Micrografías de partículas de poliestireno en diversos solventes. A) agua, B) etanol, C) etanol/agua, D) metanol, E) isopropanol.	36
Figura 10. Micrografías de partículas de poliestireno con variación de la concentración de protector coloidal. A) 16%, B) 4%.	41
Figura 11. Micrografías de partículas de poliestireno con protector coloidal de distinto peso molecular. A) 360 000 g/mol, B) 40 000 g/mol.	42
Figura 12. Micrografías de partículas de poliestireno con diferente velocidad de agitación. A) 200 rpm, B) 60 rpm.	44
Figura 13. Micrografías de partículas de poliestireno en etanol con diversas concentraciones de iniciador A) 5%, B) 2.5%, C) 1.25%.	46
Figura 14. Micrografías de partículas de poliestireno. A) Metanol, B) Etanol.	48
Figura 15. Termogramas de partículas poliméricas de PS-DVB	49
Figura 16. FTIR de partículas poliméricas en diversos solventes	51
Figura 17. Micrografías de partículas: A) PS-DVB, B) núcleo de PS-DVB y superficie <i>cloruro de 4-vinilbenceno</i>	52
Figura 18. Soporte polimérico con cloruro de 4-vinilbencilo.	54
Figura 19. Dispersión de partículas poliméricas en diversos solventes. A) THF, B) DMF, C) Lactato de etilo.	55
Figura 20. Hinchamiento del soporte polimérico en diversos solventes. A) sin solvente B) THF, C) DMF, D) Lactato de etilo.	56

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición de la polimerización en dispersión.	23
Tabla 2. Estudio con diversos solventes	24
<i>Tabla 3.</i> Estudio de la concentración del protector coloidal.....	26
<i>Tabla 4.</i> Estudio de diversos pesos moleculares del protector coloidal.	27
<i>Tabla 5.</i> Estudio de diversas velocidades de agitación.	28
<i>Tabla 6.</i> Estudio de la concentración de iniciador.	29
<i>Tabla 7.</i> Polimerización en dispersión en etanol.	30
<i>Tabla 8.</i> Partículas poliméricas de núcleo PS-DVB y superficie de cloruro de 4-vinilbenceno	31
<i>Tabla 9.</i> Diámetro medio de partículas poliméricas en diversos solventes.	37
<i>Tabla 10.</i> Parámetro de solubilidad de solventes.....	37
<i>Tabla 11.</i> Constante dieléctrica de solventes	38
<i>Tabla 12.</i> Hinchamiento de las partículas poliméricas en diversos solventes.	56
<i>Tabla 13.</i> Composición teórica de las partículas poliméricas.	57
Tabla 14. Composición de las partículas poliméricas analizado a través de análisis elemental.....	58

ABREVIATURAS

SOFS	Síntesis orgánica en fase sólida
PS	Poliestireno
DVB	Divinilbenceno
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
TGA	Análisis termogravimétrico

RESUMEN

En la presente investigación se obtuvieron soportes poliméricos de tipo núcleo-coraza mediante polimerización en dispersión con aplicación a la química orgánica en fase sólida. Además, el núcleo está constituido por poliestireno entrecruzado con divinilbenceno 1 p/p. Por otro lado, la coraza está conformado por poliestireno entrecruzado con cloruro 4-vinilbenceno 3 p/p.

También, se estudió las variables tales como solvente, velocidad de agitación, protector coloidal (concentración y peso molecular) y concentración del iniciador sobre el tamaño del núcleo del soporte polimérico. Los resultados de esta investigación mostraron que las partículas de mayor tamaño son necesario un medio de solvente de tipo etanol, velocidad de agitación baja, una concentración de protector coloidal de 4 p/p con un peso molecular 40,000 g/mol y una concentración de iniciador de 2.5 p/p. Además, la coraza fue polimerizada con un contenido de 3 p/p de cloruro de 4-vinilbenceno y un promedio del diámetro del soporte polimérico de 1.30 μm . Al realizar la polimerización del soporte polimérico en dos etapas, el grupo enlazante quedó expuesto en la superficie.

El contenido de cloro fue determinado a través de análisis elemental indicando que la conversión en la segunda etapa es del orden de 50% y una conversión global es de 95%. En particular, este resultado nos sugiere mayor tiempo o concentración de iniciador en la segunda etapa.

I INTRODUCCIÓN

La síntesis orgánica en fase sólida (SOFS) es una técnica que se ha utilizado ampliamente para la obtención de péptidos, proteínas, moléculas orgánicas y en química combinatoria (Wang et al. 2006). Esta metodología se caracteriza por el uso de un soporte sólido de tipo orgánico e inorgánico, teniendo como función la reacción orgánica sobre su superficie. El auge de la SOFS se dio en 1960 cuando Robert Bruce Merrifield desarrolló mediante polimerización en suspensión un soporte de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno funcionalizado específicamente con cloro terminal (Labadie 2001) (Siyad & Kumar 2012). Originalmente la SOFS fue desarrollada con el propósito de que el soporte actuara como una plantilla con grupos enlazantes, con buena estabilidad mecánica y química y de eliminar los procesos clásicos de purificación de la química orgánica (Krishnakumar & Mathew 2002) (Wang et al. 2006) (Siyad & Kumar 2012).

Además, las ventajas que presenta SOFS con los nuevos avances en la síntesis de soportes son: mayor rendimiento, facilidad de purificación, sencilla automatización, manejo seguro de sustancias tóxicas, empleo de solventes de alto punto de ebullición, y es más amigable con el medio ambiente. Sin embargo, aún presentan limitaciones la gama actual de soportes que han limitado el uso de SOFS en el campo científico y tecnológico debido a diversos factores tales como tamaño del soporte, grupo reactivo o enlazante enfocados selectivamente a tres grupos funcionales, fácil dispersión y, así como los medios limitados de monitorización de las reacciones sobre la superficie del soporte en tiempo real (Merrifield 1986) (Blackburn 1999).

Por otro lado, el avance de la síntesis de soportes, específicamente de tipo polimérico, se ha apoyado de diversas técnicas de polimerización heterogénea, tales como suspensión, emulsión y dispersión. Diversos autores han reportado que la polimerización en suspensión permite obtener partículas de 50 μm a 2 mm con una distribución de tamaño de partícula amplia. Mientras que la polimerización en emulsión da como resultado partículas con un diámetro de 100 nm a 500 nm. Finalmente, la polimerización en dispersión genera partículas poliméricas con un diámetro de 100 nm a 15 μm (Arshady 1992) (Jiang et al. 2015). En particular, la polimerización en dispersión es un procedimiento atractivo para su procesamiento a gran escala a diferencia de otras técnicas de polimerización para la obtención de partículas esféricas uniformes (Liu et al. 2008)(Song & Winnik 2005). Esta técnica se puede definir como un tipo de polimerización de precipitación en la que se lleva a cabo la síntesis de un monómero en presencia de un polímero soluble en agua como estabilizador coloidal y el disolvente como medio de reacción, el cual debe ser un buen disolvente para el monómero y para el estabilizador estérico, pero un mal solvente para el polímero formado (Jinhua & Guangyuan 2014).

II ANTECEDENTES

Los soportes poliméricos constituidos por poliestireno entrecruzado con divinilbenceno generalmente son perlas con un tamaño entre 100 – 400 mesh (37–149 μm). Estas resinas microporosas o macroporosas, altamente reticuladas con diversos grupos funcionales en la superficie de la resina. En la búsqueda de mejorar el rendimiento de estas resinas en aplicaciones de síntesis orgánica, varias estrategias han sido exploradas:

- Emplear poliestireno reticulado generando que los grupos funcionales se concentren hacia la superficie de la resina.
- Emplear un reticulador que no sea DVB para modular las propiedades físicas y químicas de la resina.
- Agregar grupos funcionales al esqueleto del poliestireno que proporcione las propiedades deseadas.
- Las resinas de poliestireno se han modificado con injertos de polietilenglicol (PEG) para producir un polímero que se hinche en solventes polares y no polares. Asimismo, se han producido resinas de PEG con esqueleto de PVA permitiendo un mejor desempeño de los soportes poliméricos.

Por otro lado, las resinas Merrifield también son empleadas como portadores de reactivo e inmovilizador de catalizadores, como catalizadores de metales de transición, entre otras aplicaciones. Debido al gran impacto que presentan los soportes poliméricos en el campo de la química orgánica, es que se ha buscado la versatilidad de los mismos, por eso actualmente es de gran interés su optimización desde un punto

de vista eco amigable. Por lo tanto, el empleo de la química verde en la SOFS surge por la necesidad de reducir el impacto ambiental que esta tiene con el empleo de solventes que esta técnica genera. De esta forma busca optimizar las aplicaciones que esta técnica tiene en distintas áreas de la química (Jad et al. 2019)(Pisk & Agustin 2019) (Zheng et al. 2010) (Lu & Toy 2009).

Debido a la necesidad de la optimización de los soportes poliméricos y su versatilidad en distintas áreas de la química, se busca mejorar los factores que influyen en estos. La conformación de la matriz polimérica está altamente influenciada por la naturaleza química de los monómeros y el porcentaje molar de agente de reticulación, proporcionando la integridad mecánica, la polaridad, grado de hinchamiento, solvatación, tamaño de poro y área superficial de la resina (Roice et al. 2003) (Krishnakumar & Mathew 2002). Estos factores se refieren enseguida.

2.1 Porosidad del soporte polimérico

La porosidad o fracción de huecos es una medida de espacios vacíos en un material, específicamente en el soporte polimérico son generados por el entrecruzamiento de la resina de poliestireno con el entrecruzante DVB, esta porosidad afecta la reactividad de la resina y el desempeño que esta puede alcanzar durante la síntesis orgánica.

Bajo este contexto se han realizado diversos estudios acerca de la porosidad y el desempeño de los soportes poliméricos. Yu & Bradley (2002) evaluaron la estructura de poros de las resinas PS-DVB (1-12% en moles). Las resinas preparadas con <10 mol% de DVB colapsaron al hincharse a partir de diclorometano o tolueno. Sin

embargo, al ser hinchadas en acetona y metanol se retuvo algo de opacidad. Las resinas que contienen ≤ 6 mol% de DVB y se hincharon en los dos sistemas de solventes anteriores tenían un área superficial insignificante y superficialmente son muy similares a las resinas tipo gel. Para las resinas restantes que emplean < 12 mol% DVB, el área superficial dependía marcadamente del disolvente en que se hinchaba la resina. La morfología porosa podría colapsarse y restablecerse fácilmente en el tratamiento con disolventes adecuados (Yu & Bradley 2002).

2.2 Agente de reticulación

La reticulación es una reacción química por la que los polímeros se unen en cadenas tridimensionalmente formando una red. En el desarrollo de los soportes poliméricos se ha empleado el divinilbenceno como el principal agente reticulante. Mediante el proceso de reticulación se optimiza la propiedad mecánica de la resina, permitiendo su óptimo desempeño durante las reacciones orgánicas, sin embargo, se debe mantener una relación adecuada del agente reticulante que permita una excelente propiedad mecánica sin afectar la capacidad de hinchamiento y reactividad del soporte polimérico.

Es por ello que se han realizado diversos estudios como, por ejemplo, Labadie y col determinó al evaluar las resinas de PS-DVB se concluyó que la reticulación no ocurre uniformemente debido a la mayor reactividad del divinilbenceno en relación con el estireno, formando regiones locales de mayor densidad de entrecruzamiento, que afecta a la reactividad del grupo funcional vecino (Labadie 2001). Asimismo, Yu y col. (2002) evaluaron la influencia de la reticulación en la eficacia de la síntesis orgánica.

Los resultados indicaron que la resina óptima para la síntesis en fase sólida dependía en gran medida de la química que se llevara a cabo. De la misma forma la difusión en la resina polimérica puede convertirse en limitante de la velocidad con los materiales reticulados, aunque la interacción del disolvente es fundamental (Yu & Bradley 2002).

De igual forma Cho y *col.* concluyeron que al tener altos grados de entrecruzamiento se obtienen resinas más estables; sin embargo, se hinchan menos. En consecuencia, poseen una menor capacidad de carga o reactividad (Cho et al. 2000).

De esta manera además de la reticulación, los grupos vinílicos residuales en la cadena están altamente relacionados con la hidrofobicidad del poliestireno, estos factores pueden reducirse mediante la incorporación superficial de grupos funcionales tales como hidroxilo, amino (Li et al. 2016), empleando reacciones electrofílicas de sustitución, como la nitración y sulfonación (Mahdavian & Khoee 2002), mientras que los grupos vinílicos se pueden convertir en grupos epoxifuncionales.

De este modo, al aplicar la técnica de polimerización en dispersión y emplear un agente de entrecruzamiento, diversos autores han reportado cambio en la morfología e índice de polidispersidad. A menudo se encuentra que el producto tiene floculación o coagulación cuando se encuentra presente un agente de reticulación, de esta forma, las partículas poliméricas adoptan una morfología extraña y una amplia distribución de tamaño de partícula. Para resolver esta problemática, se encontró que al retrasar la adición de los agentes de reticulación hasta el final de la etapa de nucleación, permite una distribución de tamaño uniforme (Song & Winnik 2005). Jiang

y *col.* obtuvieron partículas de 600 nm a 1400 nm con un bajo índice de polidispersidad (Jiang et al. 2015).

Mientras que Tseng y *col.* reportaron que al emplear 0.3% de DVB con estireno en presencia de etanol como disolvente el tamaño de partícula y la distribución de tamaño cambio significativamente. Song & Winnik y *col.* reportaron que con un 0.55% en peso de DVB se obtuvieron partículas de 1-7 μm , mientras que cuando se usó 2-11% de DVB se presentó la coagulación de la dispersión, de la misma forma, al trabajar con un 22% de DVB se obtuvieron partículas esféricas que floclaron. Promover el aumento en la concentración de DVB resultó en la formación de dispersiones estables que van desde 4-12 μm (Song & Winnik 2005).

2.3 Tamaño de partícula

Como se mencionó anteriormente, la síntesis de soportes poliméricos se ha efectuado mediante polimerización en suspensión donde diversos autores han obtenido partículas de PS-DVB con un tamaño de partícula de 35-75 μm (Mahdavian & Khoee 2002), 75-150 μm (Roice et al. 2000). Sin embargo, este tamaño en los soportes poliméricos no es adecuado ya que genera impedimento estérico (es un efecto causado por la influencia del volumen de una molécula en el curso de una reacción química), es por ello que se han realizado estudios en este campo.

Roice y *col.* encontró que al emplear diversos agentes porógenos se obtienen distintos tamaños de partícula, estos se describen a continuación; tolueno (100-200 μm), cloroformo, etil acetato (50-100 μm), ciclohexano (20-50 μm) (Roice et al. 2003). De la misma manera Krishnakumar y *col.* efectuaron la síntesis empleando peróxido

de benzoilo como iniciador y alcohol polivinílico como agente estabilizador de la suspensión. Al diluir el PVA en un agente porógeno como el tolueno se alcanza un tamaño de partícula de 35-75 μm , cuando la reacción se lleva a cabo a 85 °C manteniendo 1500 rpm. Mientras que al emplear agentes porógenos como hexano o ciclohexano se obtiene un polvo fino (Krishnakumar & Mathew 2002).

2.4 Modificación química de las resinas poliméricas

La transformación química de las resinas de poliestireno con < 8% de agente reticulante es fácil; sin embargo, con una mayor proporción se vuelve difícil, ya que se tiene una estructura aromática más estable e impedimento estérico que genera un deficiente rendimiento de modificación (Li et al. 2016). Algunos autores han reportado el uso de diversos agentes de entrecruzamiento flexibles.

Cho y *col.* realizaron resinas tipo core-shell con poliestireno > 4% mol de PEG sintético que tiene tanto un grupo vinilo como un grupo amino en cada extremo como un comonomero y un estabilizador del sistema (Cho et al. 2000). En 2000 Arunan y *col.* emplearon resinas de poliestireno entrecruzadas con 2% de 1,6 hexanodiol diacrilato (HDODA) alcanzado un mayor hinchamiento en solventes polares y no polares (Arunan & Rajasekharan Pillai 2000).

En la modificación de resinas de poliestireno se ha extendido el uso de dimetacrilatos debido a su estabilidad química en comparación a los acrilatos, asimismo, tienen un mejor factor de polimerización con el estireno. Además, Wang y *col.* desarrolló resinas con di o tri (etilenglicol) metacrilato al 3% alcanzado un alto nivel de reactividad (Wang et al. 2006). Los grupos de investigación de *Krishnakumar-*

Mathew y col, *Roice y col.* emplearon 2% mol de 1,4 butanodiol dimetacrilato (BDDMA) en resinas de poliestireno, obteniendo propiedades mecánicas y químicas similares a las presentadas por resinas de PS-DVB, del mismo modo se alcanzó un alto grado de hinchamiento y mayor afinidad a los solventes polares (Krishnakumar & Mathew 2002) (Roice et al. 2000). Por último, los soportes poliméricos se fabrican tradicionalmente mediante polimerización en suspensión.

2.5 Factores que influyen en la polimerización en dispersión

Como se mencionó anteriormente en el desarrollo de la polimerización en dispersión empleando como medio de reacción solventes polares se emplean estabilizadores estéricos. En 2016 *Cho y col.* emplearon como estabilizador estérico PVP al ser más afín a solventes polares, el cual es adsorbido en la superficie de la partícula. El diámetro de la partícula se redujo significativamente con el aumento en la concentración de del estabilizador, como se muestra en la Figura 1. En este estudio se puede controlar en el rango de 227 nm hasta 1 μm (Cho et al. 2016). De la misma forma *Lee y col* reportó que al aumentar la concentración del protector coloidal el proceso de coagulación es limitado produciendo partículas de mayor diámetro (Ki-Chang Lee 1998).

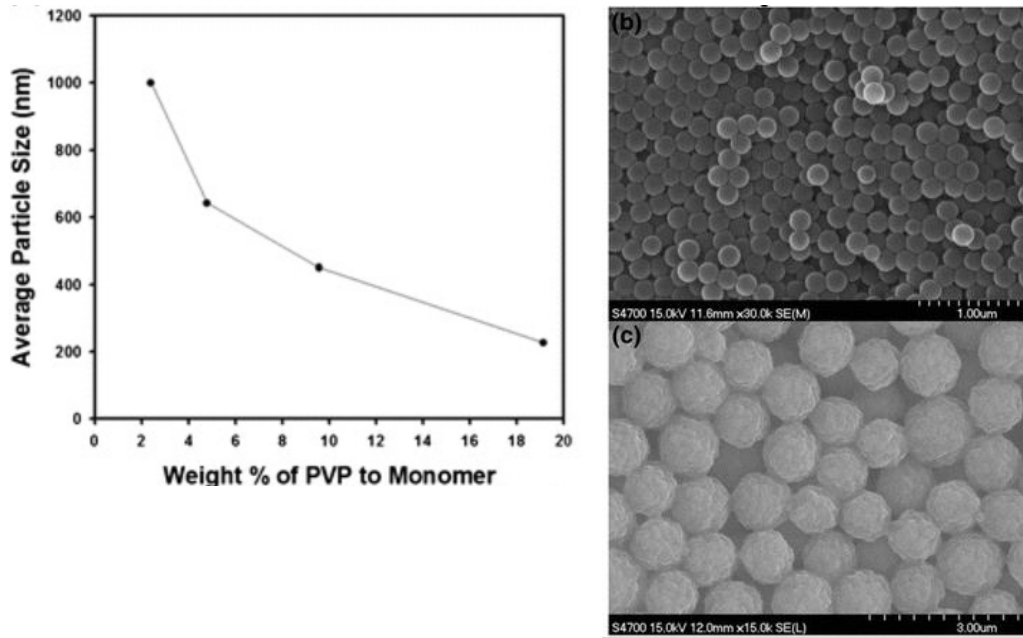


Figura 1. Dependencia de PVP con tamaño de partícula. Estudio Cho y col. (2016).

Igualmente la rugosidad de la superficie aumentó cuando la cantidad de estabilizador alcanzo 1.094% en peso y la temperatura de la polimerización aumenta (Cho et al. 2016) (Jiang et al. 2015).

Asimismo, al tener una disminución en el peso molecular del PVP aumenta el diámetro de partícula. La posible razón de este fenómeno es que el PVP con altos pesos moleculares tiene mejor capacidad de estabilización. Generando una mayor estabilización de gotas de monómero en la polimerización, y de esta forma se reduce el radio medio de las perlas obtenidas(Wang & Yu 2013).

En 2008 Liu y col. reportaron que la polaridad del medio de dispersión tiene influencia en el tamaño de las partículas poliméricas. Al aumentar la concentración de agua en la mezcla de disolventes el tamaño de partícula disminuye dramáticamente al incrementarse la polaridad del medio (Liu et al. 2008).

En 2014 Jinhua y *col.* trabajaron con partículas de poliestireno empleando 2 metoxietanol/etanol, reportando que al disminuir el contenido de etanol el tamaño de la partícula aumenta. Esto se puede atribuir a la mejor solubilidad del poliestireno en el 2-metoxietanol. Además, con el aumento del contenido de agua en el disolvente, el tamaño de partícula se hizo más pequeño y el peso molecular de las partículas de poliestireno aumento. El resultado puede atribuirse a la solubilidad más pobre del estireno y poliestireno en agua que en etanol o 2-metoxietanol (Jinhua & Guangyuan 2014). En 2013 Taylor y *col.* encontraron que al tener un alto contenido de monómero se amplía el tamaño y la distribución de tamaño de partícula, esto puede ser atribuido al aumento de la solubilidad de las cadenas poliméricas en el medio de dispersión. Además, se puede extender el proceso de nucleación generando la polidispersidad de las partículas poliméricas (Wang & Yu 2013). Igualmente, Cho y *col.* encontraron que cuando se usaron alcoholes pesados, el diámetro de las partículas de poliestireno sintetizado aumentó, como se observa en la Figura 2 (Cho et al. 2016).

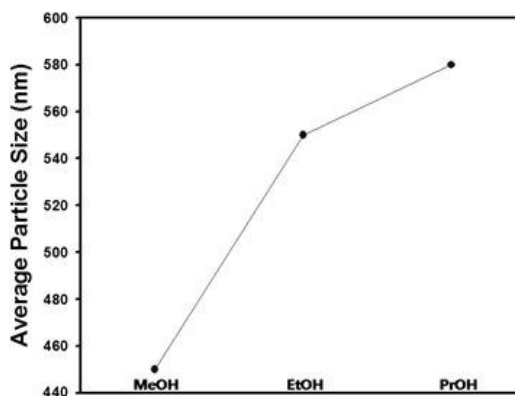


Figura 2. Dependencia del diámetro de partícula con el solvente como medio reacción. Cho y *col.* (2016).

En el sistema de polimerización en dispersión otro factor que requiere control es la temperatura. Cho y *col.* encontraron que, la disociación del iniciador aumenta a medida que aumenta la temperatura, la concentración de radicales en las gotitas de monómero aumentará, dando como resultado la ampliación del diámetro de la partícula en función de la temperatura de polimerización, como se observa en la Figura 3 (Cho et al. 2016).

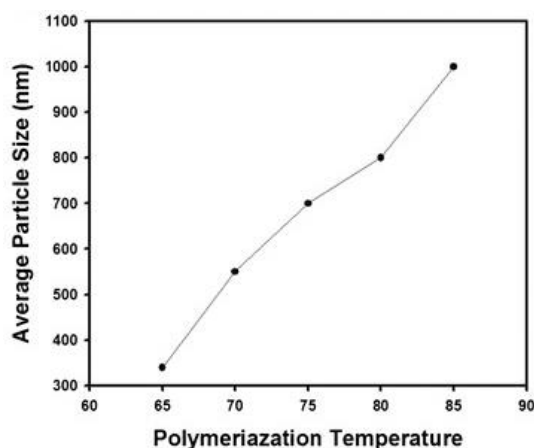


Figura 3. Dependencia de la temperatura y el tamaño de partícula. Cho y *col.* (2016)

Asimismo, algunos autores como Ouek y *col.* encontraron que, si la cantidad de iniciador se reduce, el tamaño de partícula y la polidispersidad incrementa. Mientras que Kim y *col.* determinó que con un aumento en la concentración de iniciador se genera una gran cantidad de oligómeros de bajo peso molecular que son más solubles en el medio de reacción produciendo partículas con mayor diámetro (Ouek et al. 1985) (Kim et al. 2006).

Mediante la revisión bibliográfica para esta tesis se encontró un gran desarrollo respecto a los soportes poliméricos, destacando la resina Merrifield por las excelentes propiedades que presenta, sin embargo; aún presentan problemas para un óptimo

desempeño en la síntesis orgánica en fase sólida. Asimismo, la polimerización en dispersión ha generado excelentes resultados respecto a la producción de partículas poliméricas menores a 15 μm que pueden ser destinados a la creación de soportes poliméricos. Cabe resaltar que la síntesis orgánica en fase sólida emplea soportes poliméricos comerciales con un tamaño entre 40-100 μm ; donde el objeto de estudio e investigación ha sido referente al mecanismo y/o condiciones de síntesis orgánica del producto. En esta tesis tiene por objeto el de sintetizar sustratos poliméricos a base de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno con un tamaño de 1-2.5 μm con aplicación a la química orgánica en fase sólida a través de la polimerización en dispersión.

III JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

3.1 *Justificación*

La trascendencia de la síntesis orgánica en fase sólida ha sido gracias al empleo de un soporte sólido que genera múltiples ventajas frente a la síntesis en solución. Además de ser más versátil que la síntesis tradicional el emplear SOFS permite ser más amigable con el medio ambiente. No obstante, está limitada por la gama actual de soportes y enlazadores disponibles comercialmente, así como la capacidad de monitorización de las reacciones (cinética). Pues aún presentan problemas para realizar de manera óptima la síntesis debido a diversos factores como impedimento estérico durante la síntesis, insuficiente reactividad, baja capacidad de hinchamiento. Así como limitaciones por la naturaleza de cada soporte.

Bajo este contexto los soportes poliméricos a base de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno son los que aún presentan excelentes propiedades mecánicas y químicas durante las síntesis orgánicas, asimismo la capacidad de funcionalización e hinchamiento es adecuada. Sin embargo, estos soportes poliméricos han presentado desafíos debido al tamaño generando impedimento estérico, y una baja reactividad.

Es por ello que se busca la creación de un soporte a base de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno debido a las ventajas que este presenta, asimismo en el desarrollo de este soporte se busca obtener un tamaño de partícula de 1-2.5 μm modificando diversos factores durante la polimerización en dispersión, que no genere impedimento estérico durante las reacciones orgánicas.

3.2 Hipótesis

Es posible obtener soportes poliméricos de tipo núcleo-coraza a base de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno y de cloruro 4-vinilbenceno entrecruzado con divinilbenceno con un diámetro de 1-2.5 μm mediante polimerización en dispersión.

3.3 Objetivo General

Obtener un soporte polimérico con estructura núcleo-coraza, donde el núcleo está constituido por poliestireno entrecruzado con divinilbenceno y la coraza con cloruro 4-vinilbenceno entrecruzado con divinilbenceno, con un tamaño de partícula de 1-2.5 μm a través de polimerización en dispersión.

3.3.1 Objetivos particulares

- Sintetizar el núcleo de un soporte polimérico a base de poliestireno entrecruzados con divinilbenceno con un tamaño entre 1-2.5 μm mediante polimerización en dispersión.
- Analizar diferentes variables tales como solvente, velocidad de agitación, protector coloidal (concentración y peso molecular) y concentración del iniciador sobre el tamaño del núcleo del soporte polimérico.
- Sintetizar la coraza de un soporte polimérico a base de cloruro 4-vinilbenceno entrecruzado con divinilbenceno mediante polimerización en dispersión.
- Evaluar y caracterizar el núcleo-coraza del soporte polimérico a través de técnicas morfológicas, térmicas y espectroscópicas.
- Determinar el contenido total de cloro del soporte polimérico.

IV MARCO TEÓRICO

4.1 Síntesis orgánica en fase sólida

Es una técnica experimental que se basa en el empleo de un soporte sólido de tipo polimérico que se une covalentemente a diversos grupos funcionales. Este soporte es inerte en solventes orgánicos. De esta manera, en una reacción de síntesis, el compuesto a transformar se encuentra unido al soporte sólido y, al estar en una fase diferente al resto de los componentes, la purificación del producto final puede realizarse por una simple filtración, como se muestra en la Figura 4.

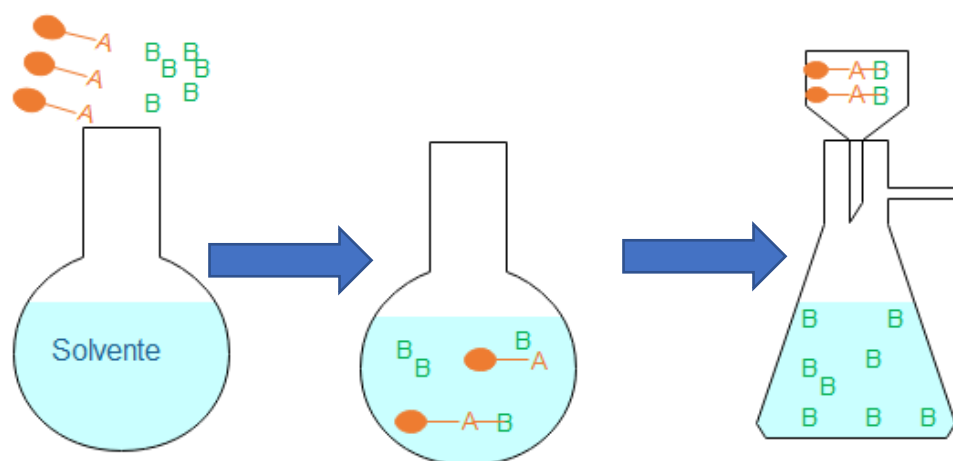


Figura 4. Síntesis orgánica en fase sólida

Un factor determinante en la síntesis orgánica en fase sólida es el soporte sólido; puede ser inorgánico u orgánico. En la primera clase pueden mencionarse la sílice, alúmina, carbón, yeso, zeolitas, etcétera. En la segunda, se encuentran las resinas poliméricas.

4.1.1 Componentes de un soporte en fase sólida

El soporte se compone de tres elementos principales, estos son descritos a continuación:

- **Esfera(soporte):** corresponde a la resina polimérica.
- **Grupo espaciador:** es necesario para que el sitio de unión esté suficientemente separado de la superficie sólida para permitir que las interacciones con el reactivo sean más efectivas; en caso de que el grupo espaciador sea pequeño, los sitios se verán ocluidos o bloqueados por el soporte.
- **Grupo enlazante:** es determinante en este proceso, ya que debe cumplir dos requisitos fundamentales: primero, formar uniones estables en las diferentes etapas a que será sometido el sustrato, y segundo, que deben liberarse fácilmente, evitando la degradación del soporte o del sustrato.

En la Figura 5 se representan los componentes de un soporte de fase sólida.

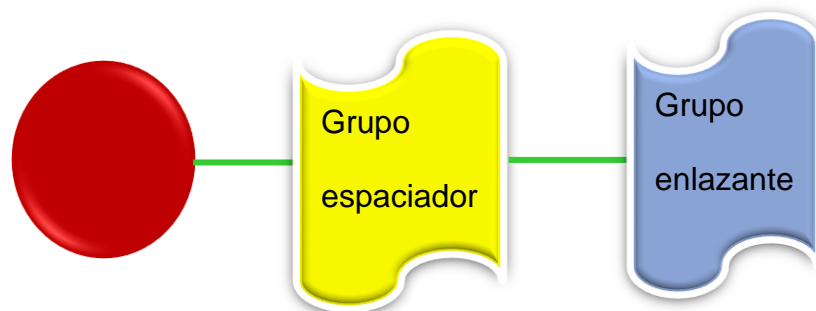


Figura 5. Componentes de un soporte de fase sólida.

4.1.2 Clasificación de las resinas poliméricas

Las resinas utilizadas en fase sólida se clasifican en hidrofóbicas o hidrofílicas. El soporte sólido hidrofóbico más común son granos de poliestireno entrecruzado con

divinilbenceno. La expansión del volumen de los granos de resina por solvatación de su red polimérica se denomina hinchado, y es una característica muy importante a evaluar en este tipo de reacciones.

Los solventes pueden penetrar en diferentes cantidades dentro de la resina, causando que el tamaño de los granos aumente. Mientras las resinas hidrofóbicas se hinchan apropiadamente en solventes apolares (aumentando de 3 a 8 veces el tamaño de sus granos), su hinchamiento es pobre en solventes próticos polares tales como alcoholes y agua. En la Figura 6 se presenta la estructura de una resina de PS-DVB.

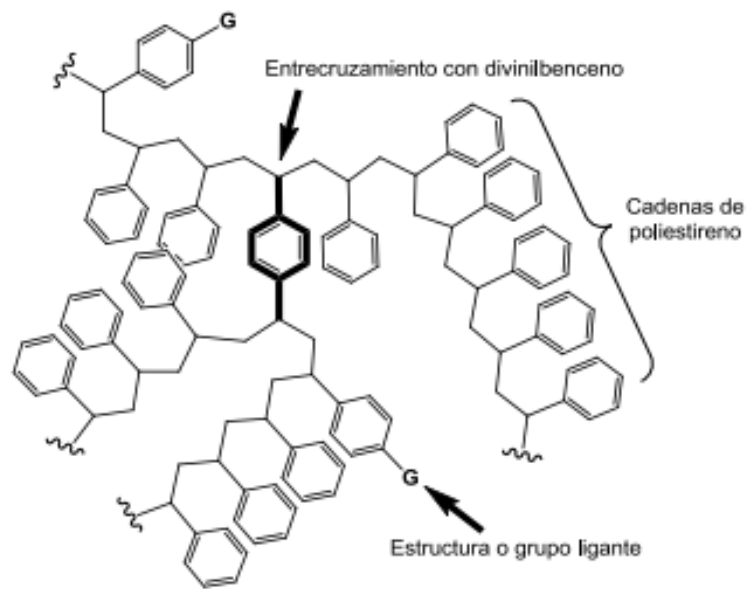


Figura 6. Estructura de una resina de PS-DVB

4.1.2.1 Ventajas y desventajas

Las ventajas que ofrece esta técnica frente a otras técnicas de síntesis. Se mencionan a continuación:

- **Química Fácil.** Las reacciones pueden estar completas en sólo tres pasos: adición de reactivos, filtración y lavado de la resina.
- **Eliminación del proceso de purificación.** Para cada paso de una síntesis en múltiples etapas, la única purificación necesaria es un lavado de la resina; sólo el producto final de la síntesis necesita ser purificado.
- **Manejo más seguro de sustancias tóxicas.** Al estar unida a un soporte sólido una molécula que en solución es altamente tóxica puede manejarse con mayor seguridad hasta que la reacción finaliza.
- **Fácil automatización.** La automatización en síntesis en fase sólida es más sencilla debido a la simplicidad del procedimiento y el fácil manejo de las resinas.
- **Posibilita la utilización de solventes de alto punto de ebullición.** A diferencia de la química tradicional en solución, los solventes en las reacciones en fase sólida se eliminan por filtración y no mediante evaporación. Por lo tanto, solventes de alto punto de ebullición como dimetilsulfóxido o dimetilformamida se pueden usar sin problemas.
- **Es más amigable con el medio ambiente que la química en solución.** Disminuye el volumen de desechos al disminuir la cantidad de solvente y fase estacionarias (sílica gel) que se utilizan, ya que las purificaciones por extracción líquido-líquido o columnas cromatográficas son mínimas.
- **Fácil recuperación del polímero** hace posible regenerarlo y reusarlo en posteriores síntesis.
- **El soporte polimérico es inodoro y no tóxico.**

Las principales desventajas de la química de fase sólida son las limitaciones de la gama actual de soportes y enlazadores disponibles comercialmente, debido a diversos factores como impedimento estérico durante la síntesis, insuficiente reactividad, baja capacidad de hinchamiento y una deficiente compatibilidad con solventes en el rango hidrofóbico/hidrofílico, así como los medios limitados de monitorización de reacciones en tiempo real (Merrifield 1986) (Blackburn 1999).

4.2 Polimerización en dispersión

4.2.1 Mecanismo de polimerización

- 1) Inicialmente es un sistema homogéneo donde coexisten el solvente, el monómero, el iniciador y el estabilizador coloidal son todos solubles en la fase continua.
- 2) Se generan radicales libres en la fase continua mediante la descomposición térmica del iniciador, estos crecen a través de la incorporación de moléculas de monómero disueltas formando radicales oligoméricos.
- 3) Cuando el tamaño de los oligómeros alcanza un valor límite y ya no son solubles en el medio de reacción, estos precipitan y forman un agregado de cadena polimérica. La fracción de radicales que precipitan está limitada por la velocidad de terminación con otros radicales, por la velocidad de entrada en partículas y agregados de polímeros y por reacciones de transferencia de cadena. Los agregados pueden coagularse entre sí o ser capturados por partículas de polímeros existentes.

- 4) La fase de estabilización de partículas comienza cuando suficientes cadenas estabilizadoras cubren la superficie de la partícula. En esta etapa no se produce más coagulación de oligómeros.
- 5) Finalmente, las partículas de látex estabilizadas estéricamente continúan creciendo hasta un consumo de monómero casi completo.

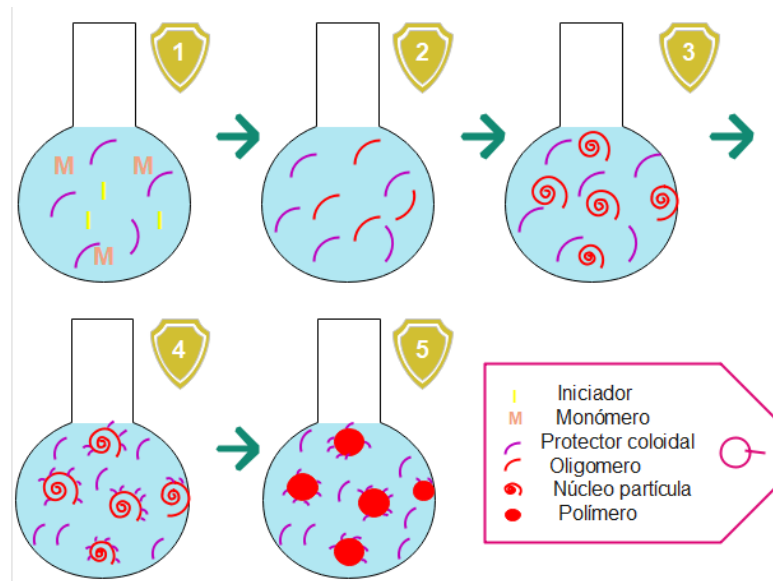


Figura 7. Mecanismo de reacción de la polimerización en dispersión.

V EXPERIMENTAL

5.1 *Materiales y reactivos*

Los reactivos utilizados fueron los siguientes: Estireno $\geq 99.9\%$, divinilbenceno grado técnico 80%, cloruro de 4-vinilbenceno 90%, polivinilpirrolidona 40,000 g/mol, polivinilpirrolidona 360,000 g/mol, Tween® 80, peróxido de benzoilo $\geq 98\%$, etanol 99.8%, metanol 99.8%, isopropanol 99.7%, agua. Todos los reactivos fueron adquiridos en sigma-aldrich.

5.2 *Metodología general de la polimerización en dispersión*

En un reactor (1 L) equipado con un rotor mecánico acoplado con una propela tipo cowles, termómetro y embudo de adición. Primeramente, se adicionó el solvente, el protector coloidal y el surfactante a una temperatura de 75 °C, a una velocidad de agitación de 200 rpm, y con un tiempo de agitación de 5 min. Después, se añadió el monómero, el entrecruzante y el iniciador al sistema a través de un embudo de adición. El tiempo de polimerización fue de 6 h, y una temperatura de 75 °C. En la Tabla 1 se muestra un ejemplo de las sustancias empleadas durante esta polimerización. Finalmente, en la Figura 8 se muestra un esquema de la metodología desarrollada para la polimerización en dispersión.

Tabla 1. Composición de la polimerización en dispersión.

SUSTANCIA	COMPOSICIÓN (%)
Solvente	81.98
Estireno	12.45
Divinilbenceno (DVB)	0.04
Polivinilpirrolidona (PVP) 40000 g/mol	4.15
Tween 80	0.75
Peróxido de benzoilo	0.62

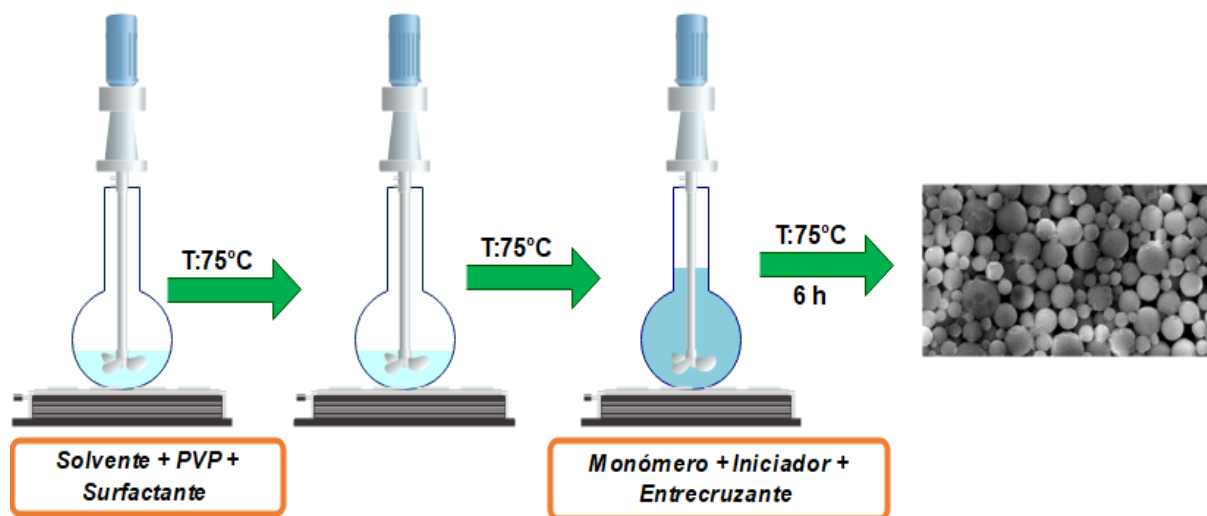


Figura 8. Metodología para polimerización en dispersión.

5.3 Influencia de las diferentes variables sobre el tamaño de partícula

5.3.1 Polimerización en dispersión de estireno entrecruzado con divinilbenceno con diferentes solventes

Los experimentos se llevaron a cabo empleando la metodología general con diferentes solventes tales como metanol, etanol, isopropanol, agua y una mezcla 50

v/v de agua/etanol. Además, en todos los casos se utilizó la misma cantidad de solvente de acuerdo a la Tabla 1. La polimerización se efectuó bajo las condiciones de reacción descritas en la metodología general. Las formulaciones de este estudio se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Estudio con diversos solventes

FORMULACIÓN	SUSTANCIA	COMPOSICIÓN (%)
Et-01	Etanol	81.98
	Estireno	12.45
	Divinilbenceno (DVB)	0.04
	Polivinilpirrolidona (PVP) 40000 g/mol	4.15
	Tween 80	0.75
	Peróxido de benzoilo	0.62
W-01	Agua	81.98
	Estireno	12.45
	Divinilbenceno (DVB)	0.04
	Polivinilpirrolidona (PVP) 40000 g/mol	4.15
	Tween 80	0.75
	Peróxido de benzoilo	0.62
EtW-01	Agua	40.99
	Etanol	40.99
	Estireno	12.45
	Divinilbenceno (DVB)	0.04
	Polivinilpirrolidona (PVP) 40000 g/mol	4.15
	Tween 80	0.75
	Peróxido de benzoilo	0.62

Iso-01	Isopropanol	81.98
	Estireno	12.45
	Divinilbenceno (DVB)	0.04
	Polivinilpirrolidona (PVP) 40000 g/mol	4.15
	Tween 80	0.75
	Peróxido de benzoilo	0.62
Met-01	Metanol	81.98
	Estireno	12.45
	Divinilbenceno (DVB)	0.04
	Polivinilpirrolidona (PVP) 40000 g/mol	4.15
	Tween 80	0.75
	Peróxido de benzoilo	0.62

5.3.2 Polimerización en dispersión de estireno entrecruzado con divinilbenceno con diferente concentración del protector coloidal

Los experimentos se llevaron a cabo empleando la metodología general con diferente concentración del protector coloidal a 4 p/p y 16 p/p en relación al monómero. Cabe señalar, la polimerización en dispersión se efectuó en metanol como disolvente bajo las condiciones de reacción descritas en la metodología general. Las formulaciones de este estudio se observan en la Tabla 3.

Tabla 3. Estudio de la concentración del protector coloidal

FORMULACIÓN	SUSTANCIA	COMPOSICIÓN (%)
Met-01	Metanol	81.98
	Estireno	12.45
	Divinilbenceno (DVB)	0.04
	Polivinilpirrolidona (PVP) 40000 g/mol	4.15
	Tween 80	0.75
	Peróxido de benzoilo	0.62
Met-02	Metanol	86.40
	Estireno	12.87
	Divinilbenceno (DVB)	0.05
	Polivinilpirrolidona (PVP) 40000 g/mol	1.07
	Tween 80	0.77
	Peróxido de benzoilo	0.65

5.3.3 Polimerización en dispersión de estireno entrecruzado con divinilbenceno con diferente peso molecular del protector coloidal

El estudio de diversos pesos moleculares del protector coloidal y su efecto en el diámetro de las partículas PS-DVB, se evaluó mediante el empleo de polivinilpirrolidona de 40 000 g/mol y 360 000 g/mol. Estas polimerizaciones emplearon metanol como disolvente y una concentración de protector coloidal del 4 p/p en relación al monómero, asimismo las condiciones de reacción para estas polimerizaciones se describen la metodología general. Las formulaciones correspondientes se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Estudio de diversos pesos moleculares del protector coloidal.

FORMULACIÓN	SUSTANCIA	COMPOSICIÓN (%)
Met-02	Metanol	86.40
	Estireno	12.87
	Divinilbenceno (DVB)	0.05
	Polivinilpirrolidona (PVP) 40 000 g/mol	1.07
	Tween 80	0.77
	Peróxido de benzoilo	0.65
Met-03	Metanol	86.40
	Estireno	12.87
	Divinilbenceno (DVB)	0.05
	Polivinilpirrolidona (PVP) 360 000 g/mol	1.07
	Tween 80	0.77
	Peróxido de benzoilo	0.65

5.3.4 Polimerización en dispersión de estireno entrecruzado con divinilbenceno con diferente velocidad de agitación

En este estudio se evaluó el efecto de dos velocidades de agitación sobre la polimerización en dispersión, 60 rpm y 200 rpm, empleando metanol como disolvente, un 4 p/p de protector coloidal de 40 000 g/mol, siguiendo las condiciones de reacción mencionadas anteriormente en la metodología general. En la Tabla 5 se muestra la descripción de estos experimentos.

Tabla 5. Estudio de diversas velocidades de agitación.

FORMULACIÓN	SUSTANCIA	COMPOSICIÓN (%)
Met-02	Metanol	86.40
	Estireno	12.87
	Divinilbenceno (DVB)	0.05
	Polivinilpirrolidona (PVP) 40 000 g/mol	1.07
	Tween 80	0.77
	Peróxido de benzoilo	0.65
Met-05	Metanol	86.40
	Estireno	12.87
	Divinilbenceno (DVB)	0.05
	Polivinilpirrolidona (PVP) 40 000 g/mol	1.07
	Tween 80	0.77
	Peróxido de benzoilo	0.65

5.3.5 Polimerización en dispersión de estireno entrecruzado con divinilbenceno con diferente concentración de iniciador

El posterior estudio evaluó el efecto de la concentración del iniciador en el diámetro de la partícula de PS-DVB. Se emplearon tres concentraciones, 1.25 p/p, 2.5 p/p y 5 p/p en relación al monómero. Empleando como disolvente metanol, un 4 p/p de protector coloidal de 40 000 g/mol, una agitación del sistema de 200 rpm.

Estas polimerizaciones siguieron la metodología descrita la metodología general. En la Tabla 6 se muestran las formulaciones de este estudio.

Tabla 6. Estudio de la concentración de iniciador.

FORMULACIÓN	SUSTANCIA	COMPOSICIÓN (%)
Met-02	Metanol	86.40
	Estireno	12.87
	Divinilbenceno (DVB)	0.05
	Polivinilpirrolidona (PVP) 40 000 g/mol	1.07
	Tween 80	0.77
	Peróxido de benzoilo	0.65
Met-06	Metanol	85.02
	Estireno	12.91
	Divinilbenceno (DVB)	0.04
	Polivinilpirrolidona (PVP) 40 000 g/mol	1.07
	Tween 80	0.77
	Peróxido de benzoilo	0.16
Met-08	Metanol	84.88
	Estireno	12.89
	Divinilbenceno (DVB)	0.04
	Polivinilpirrolidona (PVP) 40 000 g/mol	1.07
	Tween 80	0.77
	Peróxido de benzoilo	0.32

5.4 Síntesis de soporte polimérico de tipo núcleo-coraza

5.4.1 Núcleo: estireno entrecruzado con divinilbenceno en solvente etanol

Con base en las condiciones estudiadas previamente se desarrolló las partículas de PS-DVB empleando solvente etanol, protector coloidal con M_w 40,000 g/mol y velocidad de agitación de 60 rpm. La composición de esta formulación se muestra en la Tabla 7. Asimismo, se siguió la metodología descrita en el apartado 6.1.

Tabla 7. Polimerización en dispersión en etanol.

FORMULACIÓN	SUSTANCIA	COMPOSICIÓN (%)
Et-02	Etanol	84.88
	Estireno	12.89
	Divinilbenceno (DVB)	0.04
	Polivinilpirrolidona (PVP) 40000 g/mol	1.07
	Tween 80	0.77
	Peróxido de benzoilo	0.32

5.4.2 Coraza: polimerización de cloruro de 4-vinilbenceno entrecruzado con divinilbenceno

Finalmente, ya que se logró un núcleo de PS-DVB manteniendo un tamaño de partícula ideal al manejar etanol como disolvente, siguiendo la metodología general. Las partículas fueron recubiertas con una coraza a través de la polimerización de cloruro de 4-vinilbenceno para conformar el soporte polimérico.

En el desarrollo de la formulación se inició la polimerización con la composición descrita en la Tabla 8, la polimerización se llevó a cabo durante 4 h. Posteriormente manteniendo las condiciones de reacción se añadió el cloruro de 4-vinilbenceno bajo la composición descrita en la etapa 2 de la Tabla 8, el cual se goteo durante 2 h.

Tabla 8. Partículas poliméricas de núcleo PS-DVB y superficie de cloruro de 4-vinilbenceno

FORMULACIÓN	SUSTANCIA	COMPOSICIÓN (%)
Et-06	Etapa 1	
	Etanol	84.228
	Estireno	12.794
	Divinilbenceno (DVB)	0.043
	Polivinilpirrolidona (PVP) 40000 g/mol	1.066
	Tween 80	0.767
	Peróxido de benzoilo	0.319
	Etapa 2	
	Estireno	0.385
	Divinilbenceno (DVB)	0.001
	cloruro de 4-vinilbenceno	0.386
	Peróxido de benzoilo	0.007

5.5 Caracterización

5.5.1 Hinchamiento de las partículas poliméricas

Se emplearon tres solventes (DMF, THF, lactato de etilo), se colocó 30 mL de solvente en cada vial, posteriormente se añadió a cada vial 50 mg de la muestra de partículas poliméricas de núcleo PS-DVB y coraza de cloruro de 4-vinilbenceno. Estas primeras muestras son en tiempo 0. Asimismo, se repitió este procedimiento, donde las muestras se dejaron agitar a 100 rpm durante un lapso de 96 h.

5.5.2 Dispersión de partículas poliméricas en diversos solventes

Se emplearon tres solventes (DMF, THF, lactato de etilo), se colocó 30 mL de solvente en cada vial, posteriormente se añadió a cada vial 50 mg de la muestra de partículas poliméricas de núcleo PS-DVB y coraza de cloruro de 4-vinilbenceno. Estas primeras muestras son en tiempo 0. Asimismo, se repitió este procedimiento, donde las muestras se dejaron agitar a 100 rpm durante un lapso de 96 h. De igual forma en otros tres viales se colocó resina Merrifield en los mismos solventes.

5.5.3 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

En el microscopio electrónico de transmisión de barrido es irradiada una muestra delgada con un haz de electrones de 25 kV, WD 8 mm. Para la preparación de la muestra se colocó una gota del producto de la polimerización en dispersión en 20 mL de alcohol isopropílico, se dispersó durante 5 min en el ultrasonido. Posteriormente se tomó una gota de esta dispersión y se colocó en una rejilla de cobre,

finalmente se dejó secar. Se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7401F.

5.5.4 Análisis Termogravimétrico

Este análisis se realizó en una muestra seca de PS-DVB de 10 mg, en un rango de temperatura de 30 °C a 800 °C, con una rampa de 10 °C/min, bajo una atmosfera de aire mediante el empleo del equipo TA Instruments Q5000.

5.5.5 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Para el desarrollo de esta técnica se empleó una muestra seca de PS-DVB, así como una muestra seca de PS-DVB con superficie de cloruro de 4-vinilbenceno en el equipo FTIR-ATR Irapaffinity-1s.

5.5.6 Análisis elemental

Para este análisis se empleó 20 mg de muestra en polvo de las partículas poliméricas con núcleo de PS-DVB y superficie de cloruro de 4-vinilbenceno.

VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 *Influencia de las diferentes variables sobre el tamaño del soporte polimérico*

6.1.1 *Solventes*

Los soportes poliméricos de tipo poliestireno entrecruzado con divinilbenceno han sido polimerizados a través de diferentes técnicas de polimerización empleando varios solventes. Los resultados sugieren la dependencia entre el solvente y tamaño del soporte polimérico. Por ejemplo, Cho y *col* (2016) observaron el cambio del tamaño de partícula promedio producido con diferentes medios de reacción, como metanol, etanol y 2-propanol. Cuando se usaron alcoholes pesados, el tamaño de las partículas de poliestireno sintetizado aumentó significativamente, debido a que se modifica la polaridad del medio de reacción. De igual forma Liu y *col* (2008) evaluaron el efecto de la polaridad sobre el diámetro de la partícula, empleando mezclas de etanol/agua y 2-propanol/agua. Obteniendo un mayor diámetro al disminuir la cantidad de agua presente en la mezcla, esto genera una disminución de la polaridad, por ende, el monómero no polar (estireno) genera menos núcleos, dando lugar a partículas más grandes. Mientras que Tuncel y *col* (1993) evaluaron mezclas de alcohol/agua donde al aumentar la cadena del alcohol se torna complicado el controlar la polaridad del medio y la estabilidad de la polimerización (Cho et al. 2016) (Liu et al. 2008) (Tuncel et al. 1993).

En esta investigación se evaluó la influencia sobre el tamaño del soporte polimérico al emplear diversos solventes, tales como, metanol, etanol, isopropanol,

agua y una mezcla de solventes (agua/ etanol). El estudio se realizó a través de la polimerización de soportes poliméricos de tipo de PS entrecruzado con DVB empleando diferentes solventes de tipo alcohol. La nomenclatura de estos experimentos realizados fueron Met-01, Et-01, Iso-01, W-01 y EtW-01.

En la Figura 9 se presentan los histogramas de la distribución del tamaño de partícula y las micrografías respectivamente. Asimismo, el promedio de diámetro de las partículas poliméricas fue evaluado, ver Tabla 9. Los resultados observados presentan un aumento significativo desde 185 nm a 1 μm en el promedio del diámetro de la partícula, al emplear el solvente metanol y etanol respectivamente. Estos resultados sugieren que al aumentar el tamaño de la cadena del alcohol existe una correspondencia con el tamaño de la partícula. Esto puede ser atribuido a la disminución de la polaridad del medio de reacción, es decir, aumenta la solubilidad del monómero en el medio de reacción generando que la difusión de las gotas de monómero a la partícula reaccionante sea más eficaz y, por lo tanto, el tamaño de la partícula incremente. Este resultado se apoya con la investigación de *Cho y col.* (2016) donde encontraron que al aumentar el número de carbonos en la cadena del alcohol se presenta un aumento del diámetro de las partículas de poliestireno, debido a una mejor solubilidad del monómero en el medio de reacción.

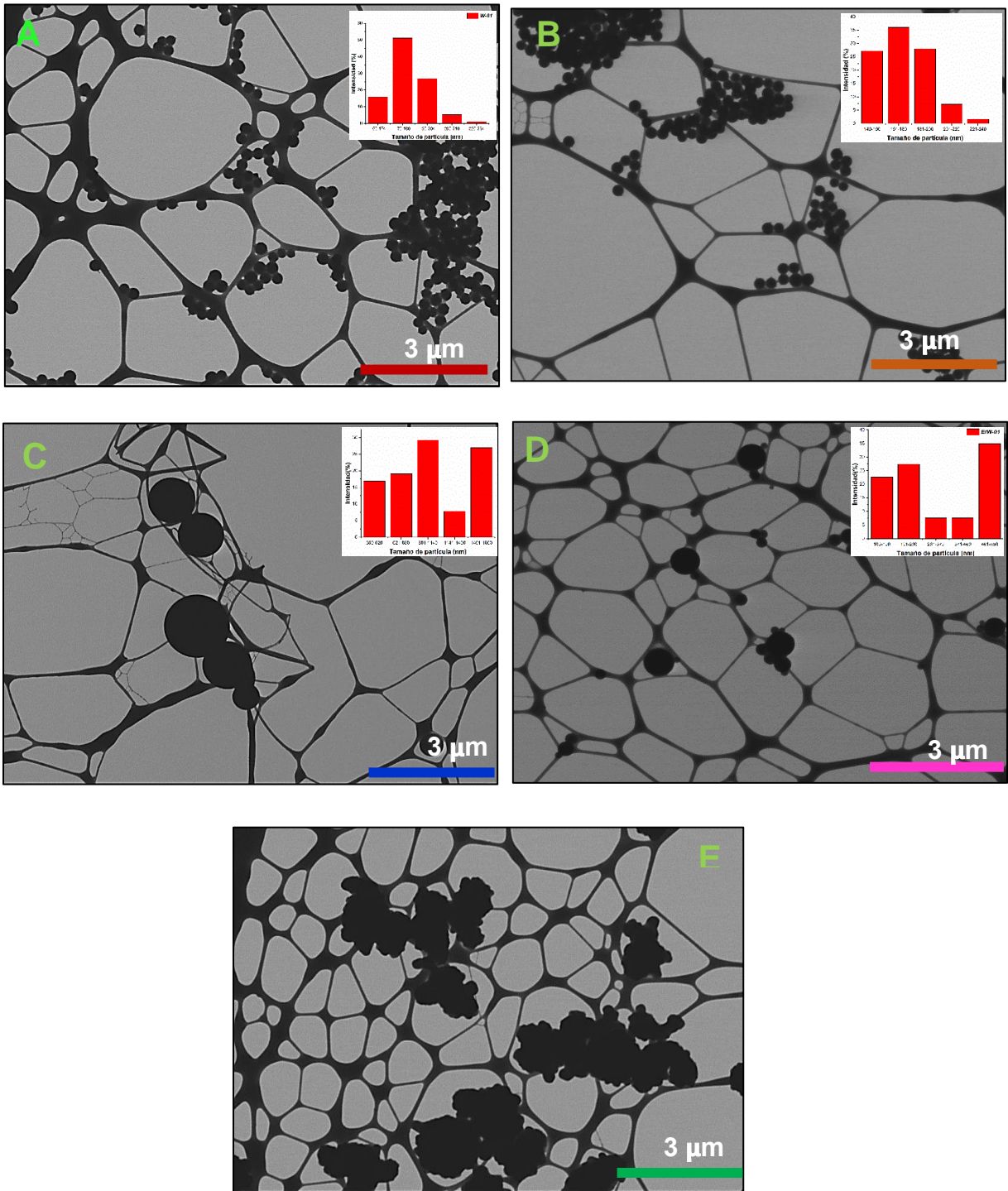


Figura 9. Micrografías de partículas de poliestireno en diversos solventes. A) metanol, B) agua, C) etanol, D) etanol/agua, E) isopropanol.

Tabla 9. Diámetro medio de partículas poliméricas en diversos solventes.

EXPERIMENTO	SOLVENTE	DIÁMETRO MEDIO (NM)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR
Met-01	Metanol	185.4	19.00
Et-01	Etanol	1050	398.98
Iso-01	Isopropanol	Aglomerado	-----
W-01	Agua	175	11.47
EtW-01	Agua-etanol	328.7	141.46

Por otra parte, este comportamiento también es justificado al comparar los parámetros de solubilidad de los diversos solventes empleados en la polimerización contra el estireno, ver Tabla 10 (Cho et al. 2016). En la Tabla 10 se observa que al incrementar el tamaño de la cadena del alcohol el parámetro de solubilidad disminuye, alcanzando un valor similar al del monómero (δ 9.30) dando lugar a partículas de mayor diámetro.

Tabla 10. Parámetro de solubilidad de solventes

SUSTANCIA	PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD (δ) (cal/cm^3) ^{1/2}
Estireno	9.30
Metanol	14.30
Etanol	12.92
Isopropanol	11.60
Agua	23.50

Por otro lado, y de acuerdo con las micrografías, se observa que al emplear el isopropanol como disolvente se genera el fenómeno de coagulación (aglomerados de

las partículas poliméricas). Además de lo anterior, este fenómeno puede ser atribuido a que el PVP (protector coloidal) disminuye su capacidad de solvatación con respecto al tamaño de la cadena del alcohol, produciendo que la habilidad de estabilización se reduzca debido a que se modifica el radio de giro del polímero protector de la partícula. Este resultado converge con la investigación de Cho y col. (2016) los cuales encontraron que el efecto estérico de PVP como estabilizador es válido en alcoholes pequeños como el metanol (Cho et al. 2016). También, es debido a que la constante dieléctrica en estos solventes es mayor dando lugar a un incremento de la fuerza estérica produciendo partículas de menor diámetro. Los valores de la constante dieléctrica de los solventes empleados en esta investigación se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Constante dieléctrica de solventes

SOLVENTE	CONSTANTE DIELECTRICA (ϵ) ($C^2 / (N \cdot m^2)$)
Metanol	35.65
Etanol	24.55
Isopropanol	18.30
Agua	81.00

En los resultados obtenidos anteriormente se distingue que el empleo de solventes como agua y metanol permite la obtención de partículas poliméricas con un diámetro medio de 175 nm y 185.4 nm, respectivamente. Además, presentan una baja distribución de tamaño de partícula. Este efecto es atribuido al aumento de polaridad del medio de dispersión, lo que genera una disminución de la solubilidad del

monómero. Este fenómeno se corrobora con la investigación de *Liu y col.* (2008) reportan que al aumentar este parámetro el tamaño de las partículas disminuye drásticamente, debido a que el monómero (estireno) es no polar y al aumentar el contenido de polaridad no tiene una buena solubilidad (Liu et al. 2008).

De la misma forma al manejar mezclas de disolventes alcohol/agua se observa un efecto en el tamaño de la partícula polimérica. En el desarrollo de esta investigación con la mezcla 50 v/v de agua/etanol en comparación al empleo de etanol, la partícula polimérica disminuyó de 1 μm a 328.7 nm, alcanzando una mejor distribución de tamaño de partícula. Este comportamiento puede ser explicado por el aumento del contenido de agua en la mezcla de solventes, generando un aumento de la polaridad del medio de reacción. Bajo este contexto el monómero al ser no polar tiene una pobre solubilidad en el medio de reacción reduciendo el tamaño de la partícula.

Este comportamiento coincide con lo reportado por *Cho y col.* en 2016 los cuales observaron que al manejar mezclas de solvente la dimensión de la partícula se ve afectada. Con un aumento en la concentración de agua presente en la mezcla el tamaño de la partícula disminuye, gracias al aumento de la polaridad (Cho et al. 2016). Del mismo modo, *Jinhua y col.* (2014) reportaron la polimerización de partículas de poliestireno empleando 2 metoxietanol/etanol como solvente, concluyendo que al disminuir el contenido de etanol el tamaño de la partícula aumenta. Esto se puede atribuir a la mejor solubilidad del poliestireno en el 2-metoxietanol. De esta manera reportaron que, al tener un aumento del contenido de agua en el disolvente, el tamaño de partícula se hizo más pequeño y el peso molecular de las partículas de poliestireno aumento (Jinhua & Guangyuan 2014).

6.1.2 *Concentración del protector coloidal*

Las partículas poliméricas a base de PS-DVB fueron sintetizadas variando la concentración del protector coloidal debido a que se ha observado una relación entre el tamaño de la partícula y la concentración del estabilizador coloidal. Por ejemplo, Cho y col (2016) encontraron que cuando la concentración del estabilizador disminuye, las pequeñas partículas de poliestireno generadas en la etapa inicial de polimerización pueden agregarse para formar partículas más grandes con 1 μm de diámetro. De igual forma Lee y col (1998) determinaron que al aumentar la concentración del estabilizador se impide la coagulación de las distintas partículas reaccionantes generando la disminución del diámetro de partícula.

Mientras que Liu y col (2008) determinaron que las estructuras formadas por las cadenas de protector coloidal en el medio de dispersión pueden actuar como un esqueleto para el crecimiento de las micro esferas poliméricas. Como consecuencia, aumenta el número de núcleos aumenta la cantidad de partículas pero con un menor diámetro al aumentar la cantidad de estabilizador coloidal (Lee 1998) (Cho et al. 2016) (Liu et al. 2008).

El efecto de la concentración del protector coloidal, 4 p/p y 16 p/p, sobre el tamaño de la partícula fue evaluado mediante los experimentos Met-01 y Met-02, respectivamente. Además, estos experimentos se realizaron con solvente metanol debido a su distribución más homogénea y con la finalidad de visualizar un cambio en el tamaño de partículas de PS-DVB.

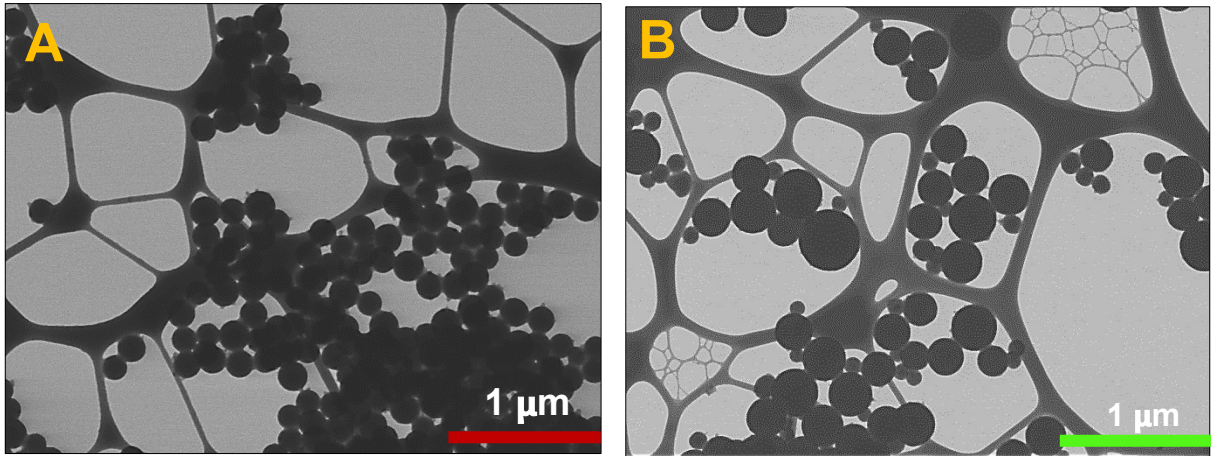


Figura 10. Micrografías de partículas de poliestireno con variación de la concentración de protector coloidal. A) 16%, B) 4%.

Los resultados de este estudio se muestran mediante las micrografías de la Figura 10. En las micrografías se puede observar un diámetro medio de 185.4 nm y 243 nm al emplear un 16 p/p y 4 p/p de protector coloidal (PVP), respectivamente. Este resultado muestra que al disminuir la concentración del estabilizador coloidal el diámetro medio de la partícula aumenta, debido a que las pequeñas partículas de poliestireno generadas en la etapa inicial de polimerización pueden agregarse para formar partículas más grandes o bien al disminuir la cantidad de estabilizador la difusión del monómero es más sencilla dando un aumento del diámetro de partícula.

Estos resultados convergen con la investigación de *Cho y col en 2016*, encontraron que con una disminución del estabilizador coloidal el proceso de coagulación (proceso en el cual los radicales oligoméricos alcanzan un tamaño crítico, generando que ya no son solubles en el medio de reacción, dando lugar a la agregación de los mismos formando partículas reaccionantes) se ve favorecido generando partículas de mayor diámetro (*Cho et al. 2016*). Asimismo, *Liu y col.* en su

investigación en 2008 determinaron que las cadenas del estabilizador coloidal pueden generar estructuras en el medio de dispersión, éstas pueden actuar como un esqueleto para el crecimiento de las partículas poliméricas, bajo este contexto al aumentar la concentración del estabilizador se producen más núcleos dando lugar a partículas más pequeñas (Liu et al. 2008).

6.1.3 Protector coloidal con diferentes pesos moleculares

En el presente estudio se evaluó la influencia de diversos pesos moleculares del protector coloidal (40 000 g/mol y 360 000 g/mol) mediante los experimentos Met-02 y Met-03 en el tamaño de los soportes poliméricos, manteniendo un 4 p/p y metanol como disolvente. Los resultados de este análisis se muestran en las micrografías de la Figura 11.

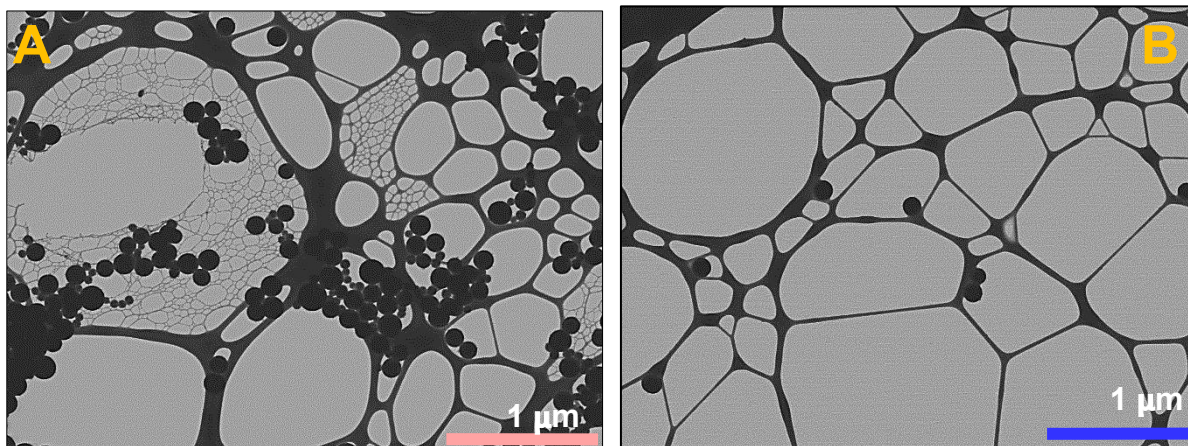


Figura 11. Micrografías de partículas de poliestireno con protector coloidal de distinto peso molecular. A) 360 000 g/mol, B) 40 000 g/mol.

Al emplear un PVP de 360,000 g/mol se generaron partículas de 236 nm mientras que al emplear un estabilizador coloidal de 40 000 g/mol produce partículas

de 243 nm, esto demuestra que al aumentar el peso molecular del protector coloidal el tamaño de partícula disminuye. Este comportamiento es debido a que al aumentar el peso molecular la capacidad de estabilización del protector coloidal aumenta impidiendo que el proceso de coagulación se lleve a cabo formando partículas de mayor tamaño.

Este resultado coincide con la investigación de *Wang y col.* (2013) ellos encontraron que una disminución del peso molecular del protector coloidal genera un aumento del diámetro de la partícula. La posible razón de este fenómeno es que el PVP con altos pesos moleculares tiene mejor habilidad de estabilización. Debido a que puede estabilizar más gotitas (partículas reaccionantes) durante la polimerización y de esta forma se reduce el radio medio de las partículas poliméricas (Wang & Yu 2013).

6.1.4 *Velocidad de agitación*

En este estudio se emplearon diversas velocidades de agitación (60 rpm y 200 rpm) para evaluar su efecto sobre el tamaño de las partículas poliméricas, con los experimentos Met-02 y Met-05 manteniendo como solvente metanol, un 4 p/p de protector coloidal de 40,000 g/mol. En la Figura 12 se presentan las micrografías correspondientes a este estudio.

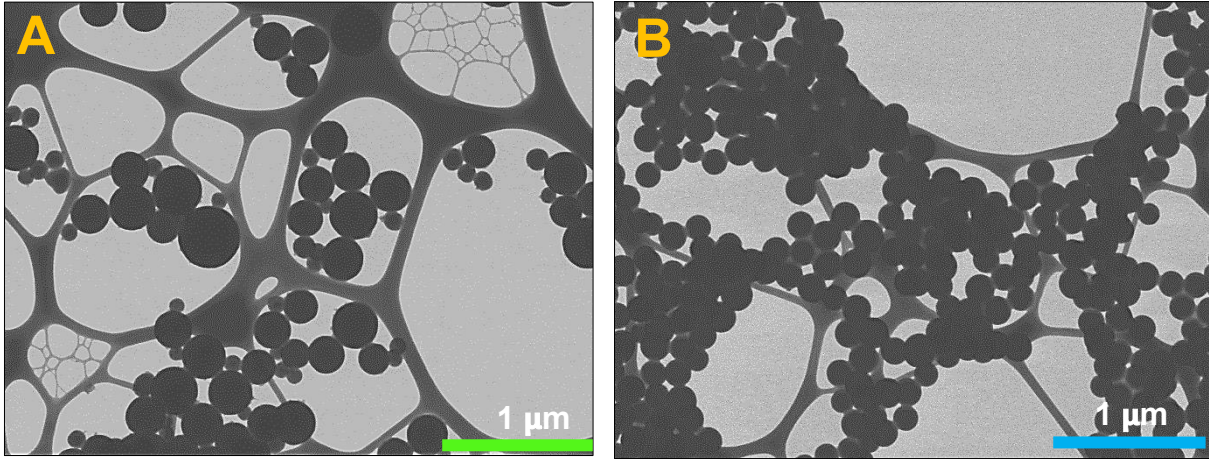


Figura 12. Micrografías de partículas de poliestireno con diferente velocidad de agitación. A) 200 rpm, B) 60 rpm.

Se puede observar que al manejar una velocidad de agitación de 200 rpm se producen partículas de 243 nm mientras que al mantener 60 rpm tienen un diámetro medio de 185 nm. Esto muestra que al tener una mayor velocidad de agitación se alcanza un mayor diámetro de partícula, esto es debido a que con una baja velocidad de agitación da lugar a más partículas reaccionantes obteniendo un menor diámetro de partícula, asimismo al tener una baja velocidad de agitación la distribución del monómero a través del sistema de reacción no es tan adecuado.

Este converge con la investigación de *Danicher y col.* donde mostrando la dependencia de la velocidad de agitación con el tamaño de partícula, al tener una baja velocidad de agitación se presenta una disminución del diámetro (Danicher & Gramain 1993).

6.1.5 Concentración del iniciador

En la síntesis de soportes poliméricos a través de diversas técnicas de polimerización se ha estudiado la influencia de la concentración del iniciador en el tamaño de partícula. Esta dependencia se observa en el trabajo de Liu y col (2008) han informado que el aumento de la concentración de iniciador lleva a un mayor tamaño promedio, debido a que a menor peso molecular las cadenas de polímero son más solubles en el medio.

Asimismo, Jiang y col (2015) reportaron que al aumentar la concentración de iniciador el tamaño de partícula se incrementa. Mientras que Kim y col (2006) determinaron que con un aumento en la concentración de iniciador se genera una gran cantidad de oligómeros de bajo peso molecular que son más solubles en el medio de reacción produciendo partículas con mayor diámetro (Kim et al. 2006) (Jiang et al. 2015) (Liu et al. 2008).

Los experimentos Met-02, Met-06 y Met-08 de este estudio evaluaron el efecto de diversas concentraciones de iniciador (1.25, 2.5 y 5) p/pp/p en el tamaño de las partículas poliméricas, manteniendo un 4 p/p de protector coloidal de 40 000 g/mol y una velocidad de agitación de 200 rpm.

Este estudio se realizó con metanol y con etanol, obteniendo un mejor efecto al emplear etanol, los resultados obtenidos se muestran mediante las micrografías de la Figura 13.

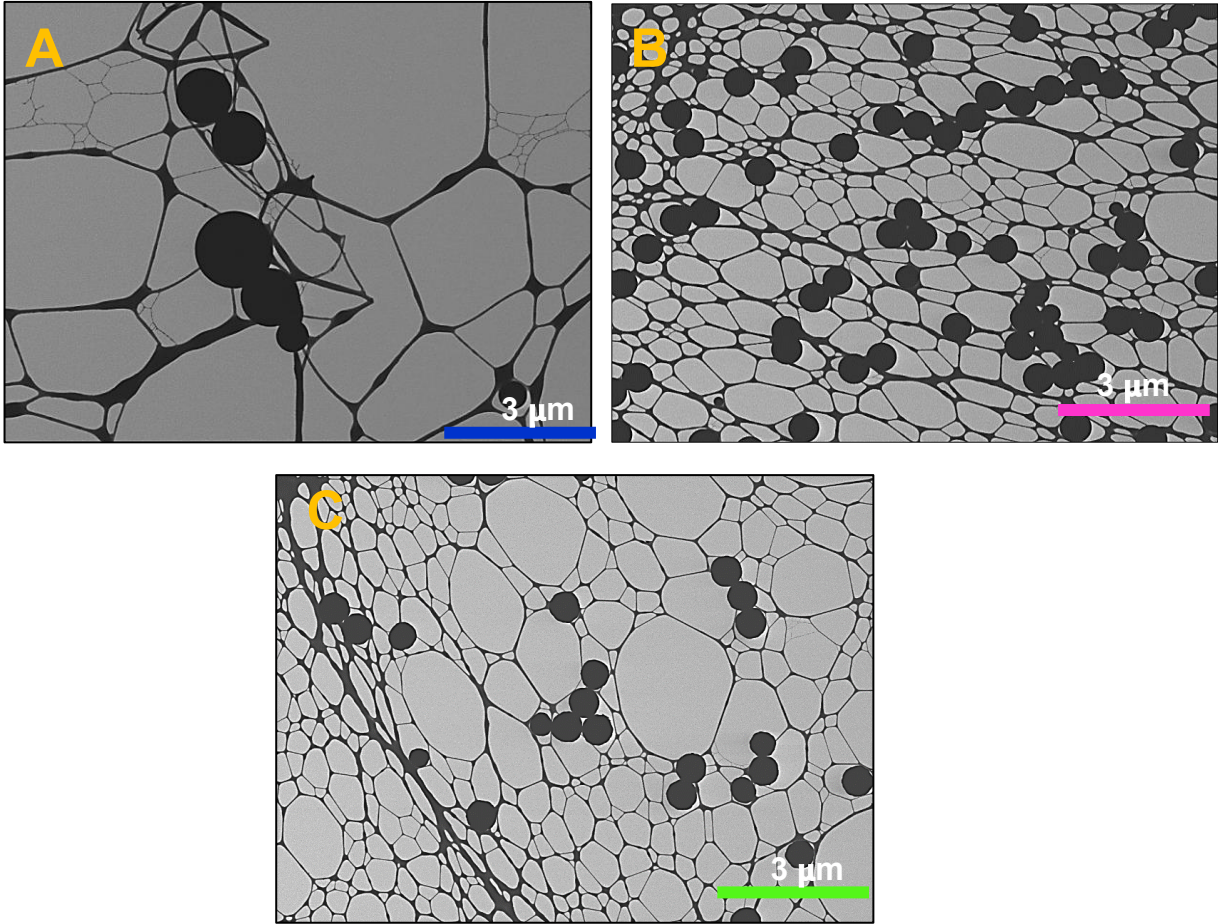


Figura 13. Micrografías de partículas de poliestireno en etanol con diversas concentraciones de iniciador A) 5%, B) 2.5%, C) 1.25%.

Mediante las micrografías mostradas anteriormente se observa que al manejar un 5 p/pp/p de iniciador se tienen partículas con un diámetro medio de 1 μm , mientras que al emplear un 2.5 p/p se generan partículas de 1.23 μm y finalmente con un 1.25 p/p se producen partículas de 1.17 μm . De igual forma al manejar un 5 p/p y 1.25 p/p se genera una amplia distribución del tamaño de partícula y no se logra una óptima conformación esférica.

En este estudio se observa que al aumentar la concentración del iniciador por arriba de un 2 p/p el diámetro medio de la partícula polimérica aumenta, sin embargo, al alcanzar un 5 p/p aumenta la distribución del tamaño de partícula. Este comportamiento puede ser atribuido a que al aumentar la concentración del iniciador se generan más radicales libres, produciendo una mayor cantidad de oligómeros, esto produce más partículas reaccionantes que pueden coagular dando lugar a un mayor tamaño de partícula.

Estos resultados coinciden con la investigación de *Ouek y col.* que reportan que, si la cantidad de iniciador aumenta, el tamaño de partícula incrementa, así como la distribución del tamaño de partícula. De igual forma en 2016 *Cho y col.* encontraron que un aumento de la concentración del iniciador condujo a un mayor tamaño promedio debido al hecho de que las cadenas de polímero de peso molecular más bajo son más solubles en el medio, sin embargo, por debajo de un 2% el tamaño disminuye. Mientras que Liu y col reportan que el aumento de la concentración de iniciador lleva a un mayor tamaño promedio, debido a que menor peso molecular las cadenas de polímero son más solubles en el medio (Cho et al. 2016) (Ouek et al. 1985).

6.2 Soporte polimérico

6.2.1 Núcleo de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno

6.2.1.1 Morfología

Con el estudio de las diferentes variables se logró obtener las condiciones de reacción óptimas en polimerización en dispersión empleado metanol como solvente, ya que es el disolvente con mejor distribución de tamaño de partícula, sin embargo, se

tiene un diámetro medio de partícula muy bajo. Bajo este contexto se desarrolló polimerización en dispersión con etanol como solvente debido a que presenta un mayor tamaño de partícula.

En esta sección se muestra el resultado de esta técnica de polimerización en dispersión empleando etanol como disolvente manteniendo los factores mencionados, a través del experimento Et-02, los resultados se muestran en la Figura 14.

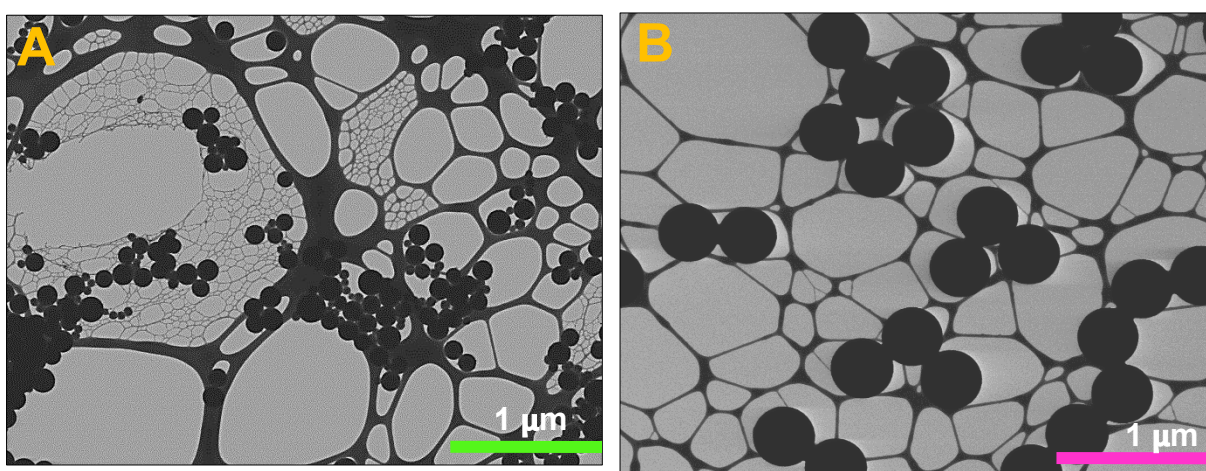


Figura 14. Micrografías de partículas de poliestireno. A) Metanol, B) Etanol.

Como se observa en las micrografías al emplear metanol el tamaño de partícula es de 243 nm mientras que al emplear etanol se tiene un diámetro medio de 1.23 μm al tener las condiciones óptimas de reacción que se encontraron a través de los diversos estudios.

6.2.1.2 Análisis Termogravimétrico

La descomposición térmica de las partículas de PS-DVB fue evaluada mediante un análisis termo gravimétrico, este análisis se realizó a los experimentos Met-01, W-01 y Et-01, los resultados obtenidos se observan en la Figura 15.

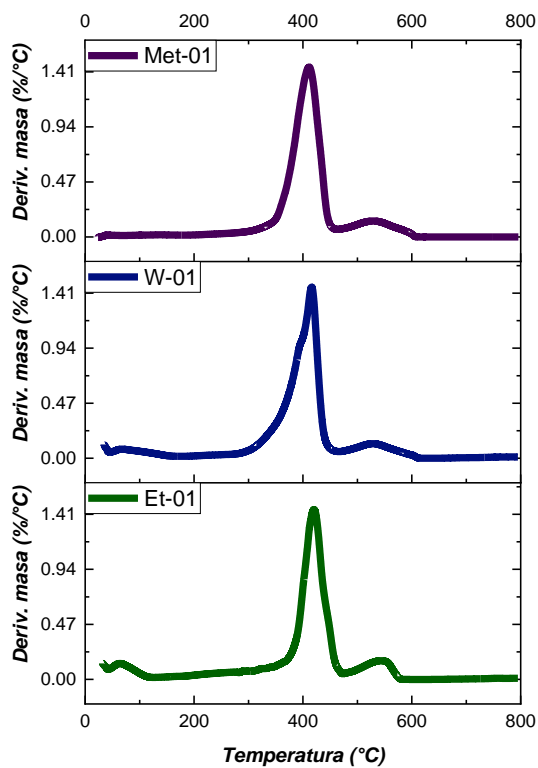
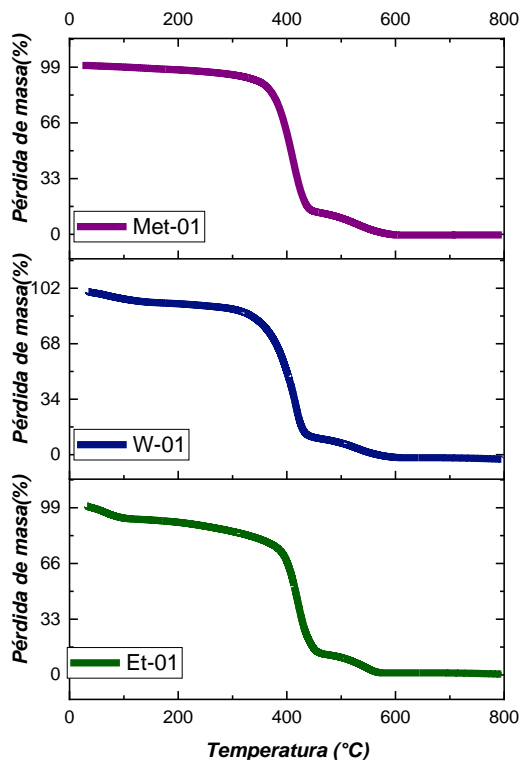


Figura 15. Termogramas de partículas poliméricas de PS-DVB

Presentan una evaporación de los solventes a 80 °C representado con una pérdida de peso del 5% a 7%, posteriormente las partículas poliméricas tienen una pérdida de 80-85% en peso en un intervalo de temperatura de 240 °C a 465 °C correspondiente a la descomposición del poliestireno, posteriormente de 465 °C a 600 °C tiene una caída de 11% a 12% en peso atribuida a la pérdida del entrecruzante DVB y/o a la degradación termo-oxidativa del protector coloidal (PVP), finalmente queda un residuo de 1.5% a 2% en peso aproximadamente.

Los resultados obtenidos de los termogramas presentados anteriormente coinciden con el trabajo de investigación de *Fathyz y col.* en el 2014. En su evaluación de las propiedades térmicas de resinas de poliestireno-divinilbenceno mostraron que se descomponen en dos etapas, la primera se presenta a 266 °C terminando a 466 °C, mientras que el segundo paso comenzó a 466 °C finalizando a 600 °C, esto significa una descomposición del 99.8% de la resina polimérica. La resina dio una pérdida del 7% que se atribuyó a la deshidratación de la superficie de la resina hidrófila (*Fathyz et al.* 2014).

Asimismo, la investigación de *Wu y col.* en 2003 presenta una evaluación térmica de compuestos de PVP-DVB. En el termograma se presenta una pérdida de peso en la región de 480°C a 600°C atribuida a la degradación termo-oxidativa de la cadena polimérica de PVP (*Wu et al.* 2003).

6.2.1.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Los grupos funcionales presentes en las partículas poliméricas se evaluaron mediante un análisis de FTIR de los experimentos Met-01 y Et-01, los resultados de este análisis se presentan en la Figura 16.

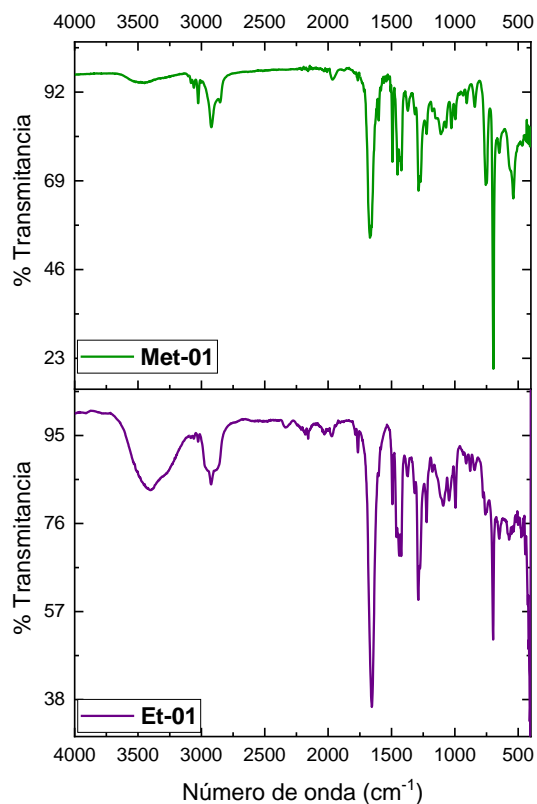


Figura 16. FTIR de partículas poliméricas en diversos solventes

El FTIR presenta una banda en 3400 cm^{-1} correspondiente a ν del grupo hidroxilo (OH), enseguida se encuentran un pico en 3045 cm^{-1} correspondiente a una vibración asimétrica de los grupos aromáticos, posteriormente un pico en 2920 cm^{-1} de $\nu_{as}\text{ CH}_2$, de la misma forma el pico en 1664 cm^{-1} es atribuido a $\nu_s\text{ C}=\text{C}$ presente en los grupos aromáticos, el pico en 1429 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} y 703 cm^{-1} corresponde a $\delta\text{ CH}_2$.

Estos picos son característicos del poliestireno y divinilbenceno. Las señales mencionadas anteriormente coinciden con lo encontrado por *Sudjaipraparat y col.* en su investigación con partículas huecas de látex (Sudjaipraparat et al. 2017).

6.2.2 Coraza de cloruro de 4-vinilbenceno entrecruzado con divinilbenceno

6.2.2.1 Morfología

Al tener las condiciones óptimas para lograr un tamaño adecuado de las partículas poliméricas, se realizó los experimentos donde se emplearon las partículas de núcleo de PS-DVB y en la superficie cloruro de 4-vinilbenceno. En la Figura 17 se muestran las partículas poliméricas.

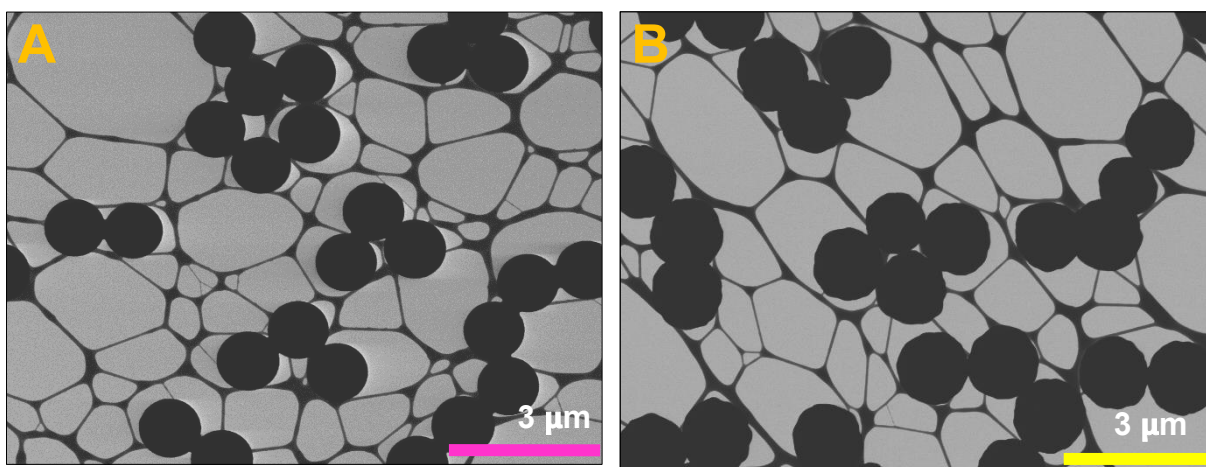


Figura 17. Micrografías de partículas: A) PS-DVB, B) núcleo de PS-DVB y superficie *cloruro de 4-vinilbenceno*

Se generaron partículas con núcleo de PS-DVB con superficie de cloruro de 4-vinilbenceno de naturaleza esférica, alcanzando un diámetro de 1.30 μm .

6.2.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

En la Figura 18 se muestra el FTIR de las partículas con núcleo de PS-DVB y superficie de cloruro de 4-vinilbenceno. El FTIR presenta una banda en 3400 cm^{-1} correspondiente a ν del grupo hidroxilo (OH), enseguida se encuentran un pico en 3045 cm^{-1} correspondiente a una vibración asimétrica de los grupos aromáticos, posteriormente un pico en 2920 cm^{-1} de $\nu_{as} CH_2$, de la misma forma el pico en 1664 cm^{-1} es atribuido a $\nu_s C = C$ presente en los grupos aromáticos, el pico en 1429 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} y 703 cm^{-1} corresponde a δCH_2 .

Estos picos son característicos del poliestireno y divinilbenceno. Asimismo, en las partículas que contienen Cl se presentan picos en 1445 cm^{-1} y 682 cm^{-1} correspondientes a la $\nu C-Cl$.

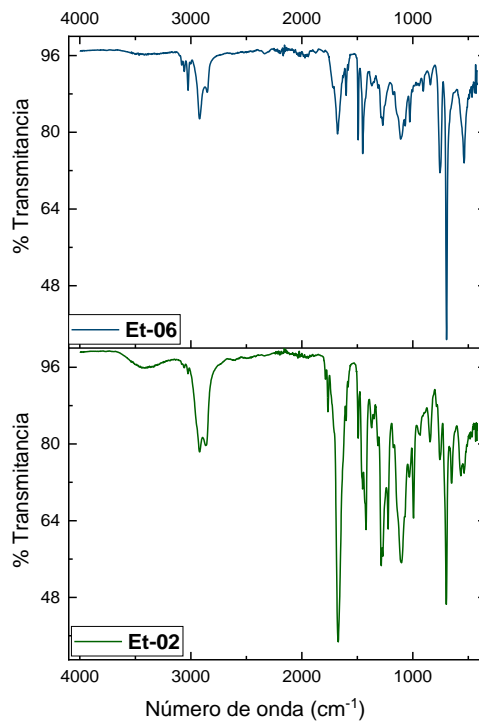


Figura 18. Soporte polimérico con cloruro de 4-vinilbencilo.

6.2.2.3 Soportes poliméricos dispersos en diversos solventes

Los soportes poliméricos con cloruro de 4-vinilbenceno se dispersaron en diversos solventes, tales como THF, DMF y lactato de etilo, evaluando la dispersión que pueden tener en los disolventes más empleados en la SOFS, el resultado se muestra mediante la Figura 19.



Figura 19. Dispersión de partículas poliméricas en diversos solventes. A) THF, B) DMF, C) Lactato de etilo.

Al emplear estos disolventes se encontró que con el THF tiene una pobre dispersión, mientras que con DMF la dispersión de las partículas poliméricas es óptima. Asimismo, en este análisis se empleó un solvente verde (lactato de etilo), en este las partículas presentan una excelente dispersión.

6.2.2.4 *Hinchamiento del soporte polimérico*

Los soportes poliméricos con cloruro de 4-vinilbenceno cloruro se colocaron en disolventes de THF y DMF, asimismo se empleó un solvente verde (lactato de etilo), las muestras se evaluaron después de 96 h, el resultado se muestra en la Figura 20. Las partículas poliméricas inicialmente tienen un tamaño de $1.30 \mu\text{m}$, al ser evaluadas en los diversos solventes el tamaño de partícula aumentó como se muestra en la Tabla 12.

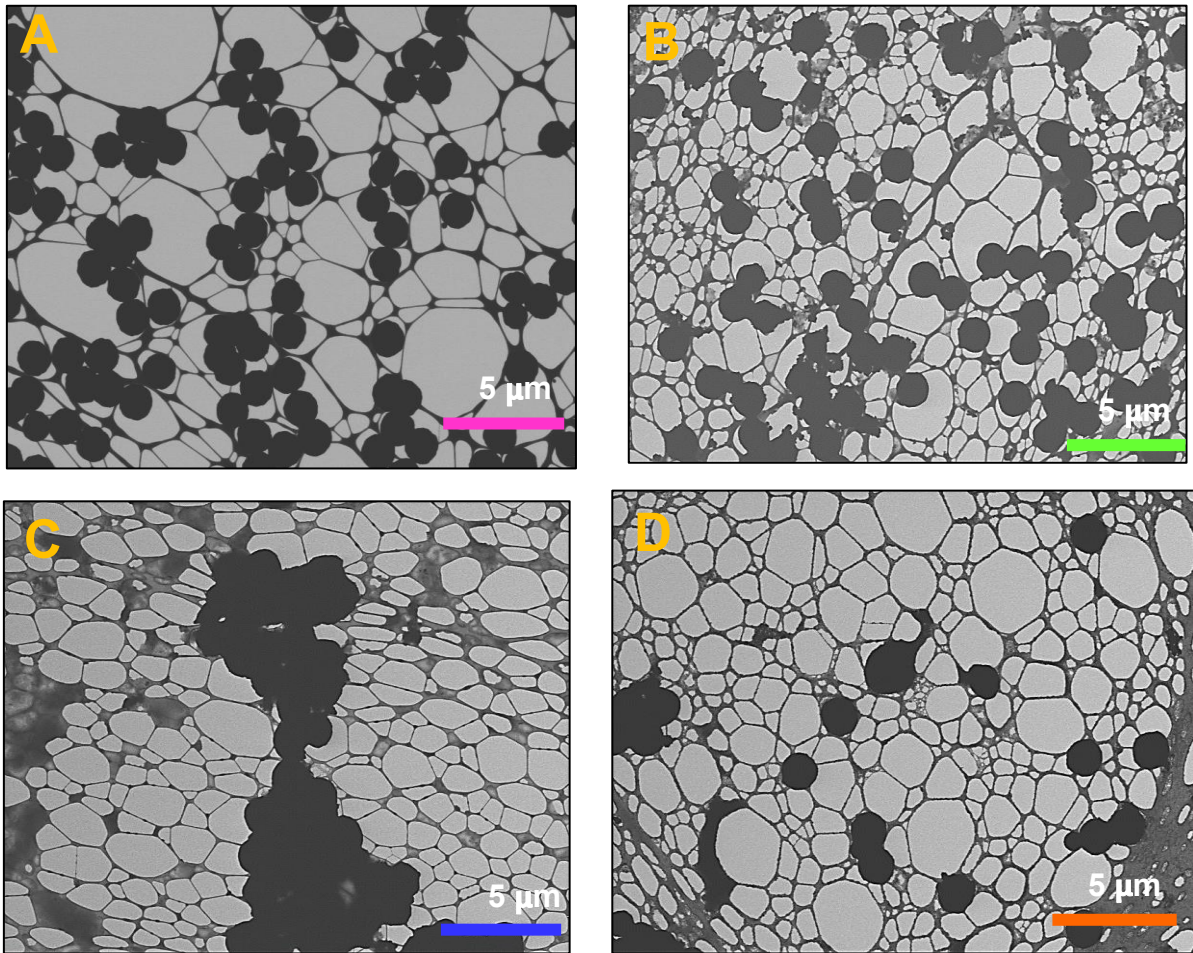


Figura 20. Hinchamiento del soporte polimérico en diversos solventes. A) sin solvente B) THF, C) DMF, D) Lactato de etilo.

Tabla 12. Hinchamiento de las partículas poliméricas en diversos solventes.

Solvente	Tamaño inicial (μm)	Tamaño final (μm)	% hinchamiento	Desviación estándar
THF	1.30	1.36	4.62	2.01
DMF	1.30	1.31	0.80	0.42
Lactato de etilo	1.30	1.34	3.08	2.18

Al emplear solventes verdes se tiene un hinchamiento similar que, al trabajar con solventes orgánicos convencionales, haciendo posible la SOFS empleando disolventes más amigables con el medio ambiente. Asimismo, esta capacidad de hinchamiento que muestran estas partículas es adecuada para un buen desempeño del soporte polimérico.

6.2.2.5 Determinación de Cl en las partículas poliméricas

El contenido de Cl se determinó en las partículas de núcleo de PS-DVB con superficie de cloruro de 4-vinilbenceno. Obteniendo una concentración teórica y una concentración real de la muestra. Estos resultados se muestran en las Tablas 13 y 14 respectivamente.

Tabla 13. Composición teórica de las partículas poliméricas.

Sustancia	Formula condensada	Masa (g)	Moles	Elementos	Moles elementos
Estireno	C ₈ H ₈	13.179	0.1265	C	1.012
				H	1.012
DVB	C ₁₀ H ₁₀	0.044	3.379 x 10 ⁻⁴	C	3.379 x 10 ⁻³
				H	3.379 x 10 ⁻³
Cloruro de 4-vinilbencilo	C ₉ H ₉ Cl	0.386	2.529 x 10 ⁻³	C	0.0228
				H	0.0228
				Cl	2.529 x 10 ⁻³
PVP	C ₉ H ₉ NO	1.066	2.665 x 10 ⁻⁵	C	0.0576
				H	0.0864
				O	9.604 x 10 ⁻³
				N	9.604 x 10 ⁻³
Peróxido de benzoilo	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	0.326	1.346 x 10 ⁻³	C	0.0188
				H	1.346 x 10 ⁻²
				O	5.383 x 10 ⁻³

Tween 80	$C_{69}H_{124}O_{26}$	0.767	5.856×10^{-4}	C	0.0375
				H	0.0726
				O	0.0152

Elemento	Moles totales	Masa (g)	% peso
C	1.1521	13.8246	87.8179
H	1.2106	1.2106	7.6904
N	9.604×10^{-3}	0.1344	0.8541
O	0.0302	0.4830	3.0681
Cl	2.529×10^{-3}	0.0897	0.5695

Tabla 14. Composición de las partículas poliméricas analizado a través de análisis elemental.

Elemento	% peso
C	81.787
H	7.717
N	1.486
O	5.277
Cl	3.733

VII CONCLUSIONES

La síntesis de soportes polímeros se llevó a cabo a través de la polimerización en dispersión, con arquitectura de tipo núcleo-coraza. En general, las condiciones de polimerización fueron establecidas a través del estudio de diferentes variables tales como protector coloidal, velocidad de agitación, solvente, concentración de iniciador y peso molecular del protector coloidal. El núcleo del soporte polimérico fue polimerizado y entrecruzado con 1% de divinilbenceno, obteniendo un promedio del diámetro de 1.23 μm en solvente etanol. Además, la coraza contiene 3 p/p de cloruro de 4-vinilbenceno y un promedio del diámetro del soporte polimérico de 1.30 μm . Al realizar la polimerización del soporte polimérico en dos etapas, el grupo enlazante quedó expuesto en la superficie.

El contenido de cloro fue determinado a través de análisis elemental indicando que la conversión en la segunda etapa es del orden de 50% y una conversión global es de 95%. En particular, este resultado nos sugiere mayor tiempo o concentración de iniciador en la segunda etapa.

Además, los resultados del estudio de las diferentes variables para la polimerización del núcleo nos sugieren que para partículas de mayor tamaño es necesario un medio de solvente de tipo etanol, velocidad de agitación baja, una concentración de protector coloidal de 4 p/p con un peso molecular 40,000 g/mol y una concentración de iniciador de 2.5 p/p. Sin embargo, no se determinó para la segunda etapa la concentración de iniciador teniendo un efecto en la conversión del monómero del grupo enlazante.

VIII REFERENCIAS

- Arshady, R.1992. Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey. *Colloid & Polymer Science*, 270, pp.717-732.
- Arunan, C. & Rajasekharan Pillai, V.N., 2000. Synthesis of acyl carrier protein fragment 65-74 on a flexible cross- linked polystyrene support: Comparison with Merrifield resin. *Tetrahedron*, 56(19), pp.3005–3011.
- Blackburn, C., 1999. Polymer Supports for Solid-. *Wiley & Sons, Inc*, 30, pp.311–351.
- Cho, Y., Shin, C.H. & Han, S., 2016. Dispersion Polymerization of Polystyrene Particles Using Alcohol as Reaction Medium. *Nanoscale Research Letters*.
- Cho, J.K., Park, B.D. & Lee, Y.S., 2000. A novel core-shell type polymer support for solid-phase peptide synthesis. *Tetrahedron Letters*, 41(39), pp.7481–7485.
- Danicher, L. & Gramain, P., 1993. Preparation of polystyrene-co-divinylbenzene microspheres with controlled sizes by polymerization of stabilized microsuspensions. 20, pp.111–121
- Fathyz, M. et al., 2014. Preparation of cation-Exchange Resin from Styrene-Divinylbenzene Copolymer Obtained by suspension Polymerization Method Preparation of cation-Exchange Resin from Styrene-Divinylbenzene Copolymer Obtained by suspension Polymerization Method. *Elixir Social Studies*,60,June 2013.
- Jad,Y. et al., 2019. Green Transformation of Solid-Phase Peptide Synthesis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, pp.3671-3683.

- Jiang, X., Lin, S. & Rempel, G.L., 2015. Preparation of Monodisperse Hollow Core Polymer Microspheres via Two-step Dispersion Polymerization. , (Cmes), pp.657–661.
- Jinhua, L. & Guangyuan, Z., 2014. Polystyrene Microbeads by Dispersion Polymerization : Effect of Solvent on Particle Morphology. *Polymer Science*,2014.
- Kai, J. et al., 2008. Synthesis of monodisperse crosslinked polystyrene microspheres. *Petroleum Science*,5(4), pp.375–378.
- Kim, Ok Hyung et al., 2006. Effect of PVA in dispersion polymerization of MMA. *Polymer*,47, pp.1953-1959.
- Krishnakumar, I.M. & Mathew, B., 2002. A comparison of rigid and flexible crosslinked polymer-supported peptide synthesis. *European Polymer Journal*, 38(9), pp.1745–1752.
- Labadie, J.W., 2001. Supports for Solid Phase Synthesis. *Current opinion in chemical biology*,2(3), pp.346–352.
- Lee, Ki-Chang. Et al.,1998. Dispersion polymerization of styrene and butyl acrylate in isopropanol/water media. *Korea Polymer Journal*, 6(5), pp. 404-413.
- Liu, Q. et al., 2008. Controllable Preparation of Monodisperse Polystyrene Microspheres with Different Sizes by Dispersion Polymerization. *Macromolecules*,261, pp.113–120.
- Li, Q. et al., 2016. Functional hydrophilic polystyrene beads with uniformly size and high cross-linking degree facilitated rapid separation of exenatide. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 1018, pp.129–135.
- López Santamaria, C.A., 2011. Modelo de Estabilidad de Emulsiones Poliméricas.

- Lu, J. & Toy, P., 2009. Organic Polymer Supports for Synthesis and for Reagent and Catalyst Immobilization, pp. 815-838.
- Mahdavian, A.-R. & Khoee, S., 2002. A facile and efficient method for preparation of chiral supported poly (styrene–divinylbenzene) copolymers. *Reactive and Functional Polymers*, 50(3), pp.217–223.
- Merrifield, B., 1986. Solid Phase Synthesis. *American Association for the Advancement of Science*, 232(4748), pp.341–347.
- Ouek, K., Ober, K. & Ober, K., 1985. Particle size control in dispersion polymerization of polystyrene. ,63 (7),pp.209-228.
- Ortiz, J., P.H., 2010. Métodos de síntesis de partículas poliméricas y su uso en el proceso de síntesis de materiales cerámicos macroporosos. *Revista Especializada Ciencias Químico-Biológicas*, 13(2), pp.113–120.
- Pisk, J. et al., 2019. Organic Salts and Merrifield Resin Supported $[PM_{12}O_{40}]^{-3}$. (M = Mo or W) as Catalysts for Adipic Acid Synthesis. *Molecules*.
- Radicalarias, B.P., 2013. Polimerizaciones radicalarias heterogéneas,
- Roice, M. et al., 2003. Synthesis and characterization of glycerol dimethacrylate cross-linked polymethyl methacrylate: A resin for solid phase peptide synthesis. *Polymer*, 44(4), pp.911–922.
- Roice, M., Kumar, K.S. & Pillai, V.N.R., 2000. Optimization in Peptide Synthetic Conditions of 1, 4-Butanediol Dimethacrylate Cross-Linked Polystyrene Resin and its Efficiency in Solid Phase Peptide Synthesis. , 56, pp.3725–3734.
- Siyad, M.A. & Kumar, G.S.V., 2012. Poly (ethylene glycol) grafted polystyrene dendrimer resins: Novel class of supports for solid phase peptide synthesis. *Polymer (United Kingdom)*, 53(19), pp.4076–4090.

- Skoog, Douglas A. Holler, F. James Nieman, T., 1998. Principios de análisis Instrumental. In *Principios de análisis Instrumental*.
- Song, J. & Winnik, M.A., 2005. Cross-Linked , Monodisperse , Micron-Sized Polystyrene Particles by Two-Stage Dispersion Polymerization. , pp.8300–8307.
- Sudjaipraparat, N. et al., 2017. One-pot synthesis of non-spherical hollow latex polymeric particles via seeded emulsion polymerization. *Polymer*, 121, pp.165–172.
- Suriñach, S. et al., 1992. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de materiales. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 31(1), pp.11–17.
- Taylor, P., Wang, D. & Yu, B., 2013. Integrated Ferroelectrics: An Synthesis of Monodisperse Polystyrene Microspheres by Seeding Polymerization Synthesis of Monodisperse Polystyrene Microspheres by Seeding Polymerization. , (September), pp.37–41.
- Tuncel et al ,. 1993. Monosize Polystyrene Microbeads by Dispersion Polymerization. *Polymer Science*, pp.303-319.
- Villegas, E., 2012. Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico
- Wang, Y. et al., 2006. Polystyrene resins cross-linked with di- or tri (ethylene glycol) dimethacrylates as supports for solid-phase peptide synthesis. *Tetrahedron*, 62(20), pp.4948–49.
- Wu, K.H., Wang, Y.R. & Hwu, W.H., 2003. FTIR and TGA studies of poly (4-vinylpyridine- co -divinylbenzene)– Cu (II) complex. , 79, pp.195–200.

Yu, Z. & Bradley, M., 2002. Solid supports for combinatorial chemistry. *Current Opinion in Chemical Biology*, 6(3), pp.347–352.

Zheng,W. et al.,2010. PEG-related polymer resins as synthetic supports. *Science Chinese chemistry*, pp. 1844-1852.