

**Este artículo puede ser usado únicamente para uso personal o académico.
Cualquier otro uso requiere permiso del autor o editor.**

El siguiente artículo fue publicado en *Revista Ciencia Básica, Ingeniería y Tecnología*. 2017; 35: 405-410.

EFEECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PVA Y DVB EN EL TAMAÑO DE PARTICULA DE ESTIRENO SINTETIZADO POR EL METODO DE POLIMERIZACIÓN EN SUSPENSIÓN Y SU POSIBLE USO COMO SOPORTE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO

EFFECT OF THE CONCENTRATION OF PVA AND DVB IN THE PARTICLE SIZE OF POLYSTYRENE SINTETIZED VIA SUSPENSION POLIMERIZACION AND THEIR POSSIBLE USE AS VEHICLE OF ZnO NANOPARTICLES

Guillermo D. Morales Méndez ^a, Lorena Farías Cepeda ^{a*}, Anilú Rubio Ríos ^a, Víctor M. Ovando Medina ^b, Javier Rivera de la Rosa ^c, Ana C. Lara Ceniceros ^a, Fátima Perez Rodríguez ^d.

^a Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, Blvd. V. Carranza e Ing. José Cárdenas V. Saltillo, Coahuila, México, C.P. 25280

^b Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Coordinación Académica Región Altiplano, Carretera Cedral km 5+600, Ejido San José de las Trojes, Matehuala, S.L.P., 78700 Matehuala, S.L.P., México,

^c Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Pedro de Alba S/N Cd. Universitaria, San Nicolás de Los Garza, Nuevo León, Mx.

^d Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnología A.C., Camino dela Presa San José 2055, Col. Lomas 4 sección, C.P. 78216, San Luis Potosí, SLP. Mx.

* lorenafarias@uadec.edu.mx

Recibido el 22 de abril del 2017. Aceptado el 28 de julio del 2017.

Resumen

El óxido de zinc (ZnO) es muy material con una gran cantidad de aplicaciones, se sabe que posee propiedades antibacterianas y es capaz de degradar tintes azo-derivados, como lo es el azul de metileno. Aun así, su escala nanométrica lo convierte en un material complicado de utilizar. El poliestireno es un material sumamente económico que se utiliza para la fabricación de artículos de uso diario, algunos ejemplos serian recipientes para bebidas y vajillas desechables, y también se utiliza para la fabricación de soportes porosos dentro de los cual se podrán alojar las nanopartículas de ZnO para su fácil manejo. En este trabajo se sintetizan perlas de poliestireno por medio de polimerización en suspensión, para su posterior uso como soportes de nanopartículas de ZnO. Para poder llevar a cabo lo anterior se evaluaron variables del proceso de polimerización en suspensión como es el efecto de la concentración de tensoactivo y la concentración del agente entrecruzante en la amplitud de la distribución y tamaño promedio de partícula y sus características térmicas.

Palabras clave: poliestireno, polimerización en suspensión, óxido de zinc

Abstract

Zinc oxide it's a material with a wide number of applications, it is known than it has antibacterial properties and it can degrade azo-derivate dyes, like methylene blue. Yet, it nanometric scale makes it very difficult to use. Polystyrene it's a pretty cheap material that its used for the fabrication of daily use articles, some examples are containers for beverages and disposable tableware, and precisely because of its price we are willing to use it for the fabrication of a porous vehicle that will carry the nanoparticles of the zinc oxide for its easier use. In this work, we talk about the synthesis of polystyrene beads via suspension polymerization for its use as vehicles for nanoparticles. To make it possible, some variables from the suspension polymerization process where evaluated like the effect produced by different concentrations of the surfactant or of the crosslinking agent, on the medium particles size and the thermal resistance.

Keywords: Polystyrene, suspension polymerization, zinc oxide.

Introducción

Los polímeros son macromoléculas que se encuentran conformadas por moléculas más pequeñas llamadas monómeros, éstas se unen entre ellas en grandes números por medio de reacciones a las que nos referiremos como polimerizaciones. De los distintos procesos de polimerización destacan la polimerización en masa, en solución, en emulsión y en suspensión. Las dos primeras son métodos homogéneos, mientras que las últimas dos son métodos heterogéneos (Odián & Group, 2004).

A lo largo de este trabajo se hablará de un proceso de polimerización en específico, la polimerización en suspensión. En la polimerización en suspensión, tanto el monómero como el iniciador son insolubles en el medio y la polimerización se lleva a cabo en las gotas de monómero, las cuales se convierten en partículas de polímero.

Por medio de la polimerización en suspensión es posible, en principio, producir partículas con tamaños desde 100 nm, hasta 2 mm, o mayores. El tamaño promedio de las partículas, o perlas, obtenidas puede ser controlado variando la velocidad de agitación, la relación monómero-/medio de suspensión, y concentración del estabilizador o tensoactivo. Otro aspecto importante de las partículas obtenidas por polimerización en suspensión es su superficie y morfología. Esta última está básicamente relacionada al grado de solubilidad del polímero en su propio monómero o en solventes que se encuentren presentes, lo que permite que se disuelva, se hinche durante la polimerización, los factores anteriores también permiten controlar la coagulación de las partículas. Cuando el polímero es soluble en su propio monómero, la partícula resultante tendrá una superficie suave y relativamente homogénea, es decir, sin poros. En cambio, cuando el polímero no es soluble en el monómero, el producto tendrá una superficie rugosa y una morfología porosa. Por otro lado, Ramírez et al. (Ramírez, Herrera-Ordóñez, & González, 2006) proponen la división del proceso de polimerización en 3 fases. En la primera fase la viscosidad es baja y el monómero se dispersa en pequeñas gotas debido al proceso de agitación. En la segunda fase la viscosidad dentro de las gotas aumenta y tienden a romperse, si el estabilizador es suficientemente eficiente, este proceso es lento y las partículas tienen una mayor oportunidad de crecer. Mientras que en la última fase el tamaño de las partículas permanece constante.

Un soporte es un material poroso el cual puede alojar distintos tipos de moléculas, en este caso, nanopartículas de ZnO. Los materiales porosos pueden dividirse en 3 tipos de acuerdo al tamaño de sus poros (Zdravkov, Čermák, Šefára, & Janků, 2007):

- Macroporosos: tamaño mayor a 50 nm
- Mesoporosos: tamaño entre 2 y 50 nm
- Microporosos: tamaño menor de 2 nm

Para poder conseguir porosidades en un polímero es necesaria la inclusión de un agente porogénico al medio donde se lleva a cabo la reacción, este agente puede ser tolueno (Sosa et al., 2015), n-heptano (García-diego & Cuellar, 2005), o ciclohexanol (Li, Cheng, Wen, Pi, & Yang, 2006), entre otros.

Con la finalidad de sintetizar un compuesto polimérico con ZnO en su interior es necesario darle un tratamiento superficial a las nanopartículas, lo cual se ha hecho con ácido oleico (Han, Huang, Wang, & Shi, 2016) y con dimeticona (Shim et al., 2002), con lo que ha sido posible su inclusión en el polímero.

En este trabajo se estudió el efecto de la concentración de tensoactivo y la fracción de DVB en el tamaño promedio de partícula.

Parte Experimental

Polimerizaciones en suspensión

Se utilizó un reactor de 500 ml de vidrio, provisto de una chaqueta de calentamiento y agitación mecánica. Las reacciones se llevaron a cabo a 80°C y una velocidad de agitación de 250 rpm para lo que se utilizó un impulsor de 4 aspas inclinadas a 45° localizado a 3 cm del fondo interno del reactor. El reactor se cargó con 350 ml de H₂O y en la cual se disolvió el tensoactivo, en este caso PVA, que varío su concentración. Posteriormente se agrega la fase oleica (50g) la cual contenía al o los monómeros (estireno y divinilbenceno) y al iniciador peróxido de benzoilo usando 1% respecto al monómero. La reacción procede por 5 horas tiempo en el cual se ven las partículas de polímero precipitar en el fondo del reactor. Por último, las partículas se filtraron y se lavaron con agua y metanol para retirar el monómero y tensoactivo residual, una vez lavadas se secaron a 60° durante 24 horas. Se determinó el tamaño de partícula mediante microscopía óptica y el software imageJ. En primer lugar, se determinó la concentración de surfactante óptima para lo que se utilizaron las cantidades de 0.15 gr, 0.1 gr y 0.05 gr. Una vez determinada lo anterior se modificó la formulación de la fase oleica, añadiendo tolueno y divinil benceno. El primero se dejó estático mientras que el segundo se varió en proporción al estireno presente, las diferentes concentraciones utilizadas fueron de 5%, 10%, 15% y 25%, los otros 95%, 90%, 85% y 75% correspondieron a estireno.

Síntesis y modificación de nanopartículas de ZnO.

Por otro lado, se sintetizaron de nanopartículas de ZnO, siguiendo el procedimiento que a continuación se describe. Primero se prepararon tres soluciones, la primera de 16.35 gr de Cloruro de Zinc en 120 gr de agua, la segunda de 1.73 gr de Dodecilsulfato Sódico en 30 gr de Agua y por último una solución de 28.8 gr de Hidróxido de Sodio en 180 gr de agua. Una vez preparadas las soluciones se procedió a mezclar la solución de Cloruro de Zinc y la de dodecilsulfato Sódico, a esta mezcla se añadió gota a gota la solución de Hidróxido de Sodio. Una vez agregada toda la solución, se agregaron otros 270 ml de agua y se agito durante una hora y media, y una vez pasado este tiempo, la solución se pasó a frascos sellados y se calentó a 80 °C por cinco horas, para luego decantar y filtrar. El polvo obtenido se secó a 60 °C por 24 horas para por último triturarlo. A las partículas anteriormente sintetizadas se les realizó un tratamiento superficial, para el que se utilizaron 1.94 ml de ácido oleico que fueron disueltos en 50 ml de etanol con ayuda de agitación magnética, a esta mezcla se añadieron 0.25 gr de nanopartículas de ZnO y se calentó a 60 °C a la vez que se sometió a ultrasonido.

Por último, se llevaron a cabo una serie de polimerizaciones en suspensión en las cuales se probó la afinidad del estireno con el ZnO, con este fin se realizó una serie de tres reacciones en las cuales se varió la cantidad de ZnO utilizado, estas cantidades fueron de 0.25 gr, 0.5 gr y 1.25 gr de ZnO. Con respecto a las cantidades utilizadas de los demás reactivos, estas fueron de 50 gr de estireno, 0.76 gr de peróxido de benzoilo, 0.05 gr de poli (vinil alcohol) y 350 gr de agua.

Presentación y Discusión de Resultados

En la Tabla 1 se muestra el efecto de la concentración de PVA en el tamaño promedio de partícula y la amplitud de la distribución de tamaño de partícula. puede observar que se obtuvieron tamaños mayores entre menor es la concentración de PVA, lo anterior concuerda con lo reportado por Arshady (Arshady, 1992), es decir a mayor concentración de tensoactivo menor el tamaño final de partícula, lo anterior podría tener relación con el hecho de que a mayor concentración de tensoactivo menor es el tamaño de gota que se forma en la suspensión, dada que hay una mayor disponibilidad de tensoactivo este puede situarse en una interface mayor. Por otro lado, se realizó una polimerización en suspensión libre de tensoactivo y no se logró dispersar el monómero, lo que dio como resultado la formación de una masa amorfa de poliestireno.

Tabla 1. Tamaño promedio y amplitud de la distribución de partículas para polimerizaciones en suspensión de estireno donde se varió la concentración de PVA.

Contenido de PVA (gr/l)	Tamaño promedio de partícula (μ)	Amplitud la distribución de tamaño de partícula Dw/Dn
0.42	134.72	7.06
0.28	271.83	2.42
0.14	264.74	3.48

Una vez definida la concentración de PVA, se decidió estudiar el efecto de la concentración de divilbenceno (DVB) y del agente porogénico, en este caso tolueno. Para esto se mantuvo fija la proporción de tolueno y se varió la fracción de St/DBV. En la Tabla 2 se muestran los tamaños promedio de partícula y la amplitud de la distribución y el área superficial de las partículas para las condiciones estudiadas, Se puede observar que a mayor proporción de divinil benceno en la mezcla, el tamaño de partícula tiende a disminuir, pero siguen estando de tamaños muy similares. En la Figura 1 se muestra una micrografía por microscopia electrónica de barrido como ejemplo de las partículas obtenidas, donde no se puede apreciar la presencia de poros lo que concuerda con los resultados del área superficial. Lo anterior contrasta con los reportado por Sosa y col. (Sosa et al., 2015) quienes utilizaron tolueno y DVB como agentes generadores de poros en las proporciones utilizadas en este trabajo, con la diferencia que su polimerización era en miniemulsión semicontinua. Por otro lado, Garcia-Diego y col.(Garcia-diego & Cuellar, 2005), señala que para que las partículas presenten porosidades permanentes es necesario utiliza fracciones de DVB entre 0.5 y 0.6. Seguramente en el presente trabajo no se obtuvieron poros permanentes ya que la fracción de DVB es muy baja y las partículas se solamente se podrán hinchar.

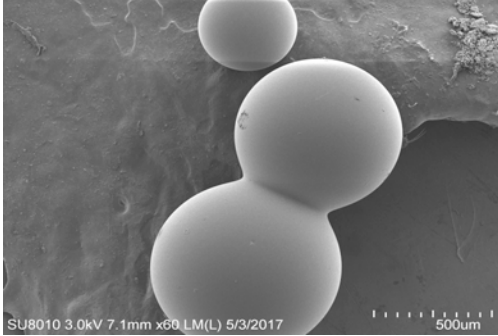


Figura 1. Micrografía de SEM de las partículas sintetizadas por polimerización en suspensión utilizando 25% fracción de DVB.

Tabla 2. Efecto de la fracción de DVB en el tamaño promedio y distribución de tamaño de partícula y área

Porcentaje de DVB	Tamaño promedio de partícula (μ)	Dispersión de tamaño de partícula Dw/Dn	Área superficial BET (m^2/g)
0%	264.74	3.48	0.0199
5%	269.38	1.88	0.0244
10%	218.49	3.02	0.0323
15%	240.65	2.76	0.0356
25%	223.67	1.68	0.0162

superficial.

Las nanopartículas de ZnO fueron modificadas superficialmente con ácido oleico, con el método descrito por Xiao Han et al (Han et al., 2016), con el propósito de hacer más compatibles al ZnO y al PS/DVB. En la Figura 2 se muestran las pruebas de dispersión de ZnO y ZNO-M en agua donde se observa que para el ZnO sin modificar se dispersó por completo en el líquido, mientras que el ZnO modificado mostro un comportamiento sumamente hidrófobo, quedándose las nanopartículas por encima del agua. En cuanto a las dispersiones realizadas en estireno, se observa como una parte del ZnO sin modificar se dispersa en el solvente, mientras que lo demás se depositó en el fondo del vial, en cambio, el ZnO modificado se dispersó por completo en el estireno.

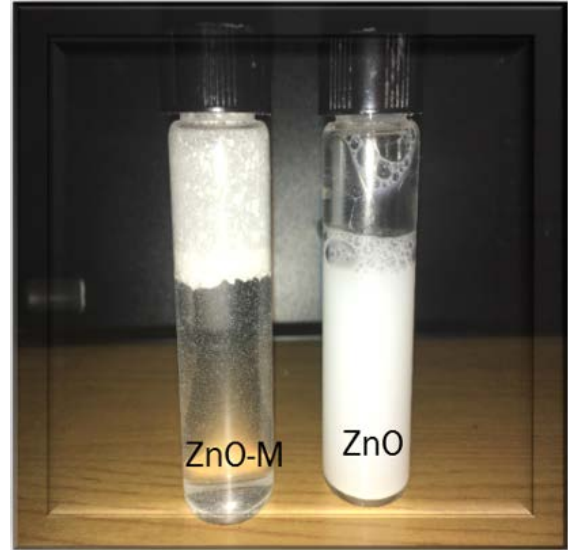


Figura 2. Pruebas de dispersión en agua del ZnO y ZnO-M.

Para corroborar si en realidad está presente el ácido oleico en la superficie las nanopartículas de ZnO, se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja. En la Figura 3 se muestran los espectros del ZnO, el ácido oleico y el ZnO modificados. Donde se puede observar que las bandas características del ácido oleico se encuentran entre 3000 y 2500 cm^{-1} , las cuales corresponden a enlaces simétricos y asimétricos de CH_2 , además de otro alrededor de 1500cm^{-1} que corresponde a un O-H. Estas no son las únicas bandas presentes en el ácido oleico, pero se mencionan estas debido a que se pueden observar también en las nanopartículas modificadas, las cuales cabe recalcar, muestran un espectro por mucho diferente al del óxido sin modificar. También se puede observar que en el espectro del ZnO modificado presenta las mismas señales de 3000 y 2500 cm^{-1} , las cuales corresponden a enlaces simétricos y asimétricos de CH_2 presentes en el ácido oleico, lo que ayuda a corroborar que las nanopartículas de ZnO se encuentran modificadas superficialmente (Zhang, He, & Gu, 2006).

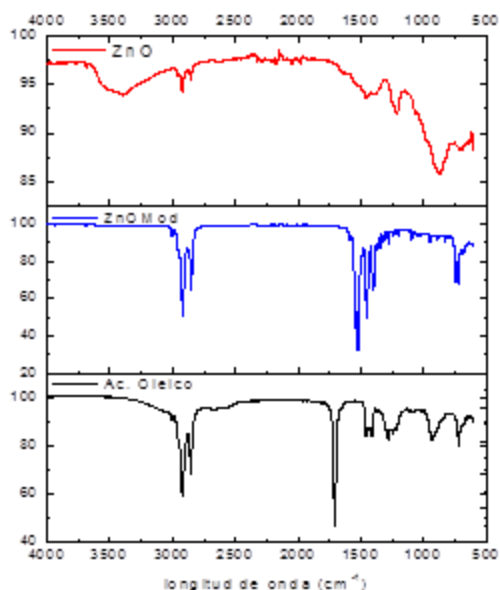


Figura 3. Espectros de ZnO, ZnO modificado y Ac. Oleico

Prueba de polimerización en presencia de ZnO modificado superficialmente.

Una vez modificado del ZnO se realizaron polimerizaciones en suspensión de St en presencia de las nanopartículas donde se varió la concentración de las mismas, 2.5%, 1% y 0.5% con respecto al monómero en el sistema. A primera vista, fue posible observar que las esferas de PS con ZnO aumentaron drásticamente su tamaño con respecto a las esferas sin el nanomaterial. Una posible explicación a este fenómeno se encuentra en que es posible que algo del ZnO-M se disperse en el agua y por su tamaño ocupa una gran área superficial, la cual estaría en competencia con las gotas de monómero por el tensoactivo disponible. En otras palabras, el ZnO-M ocupa mayor cantidad de tensoactivo que las cotas de monómero y por lo tanto como ya se explicó con anterioridad, a ser menor la cantidad de PVA mayor es el tamaño de la gota y por lo tanto de las partículas de polímero.

Por último se realizó un análisis termogravimétrico a las esferas obtenidas con óxido de zinc en su interior, los cuales se pueden observar en la Figura 4, donde se muestra como a diferencia de la muestra blanco, las perlas que contienen 1% y 2.5% de nanopartículas no pierden toda su masa por completo, es un efecto apenas apreciable, pero nos permite comprobar que existe la presencia de óxido de zinc en su interior.

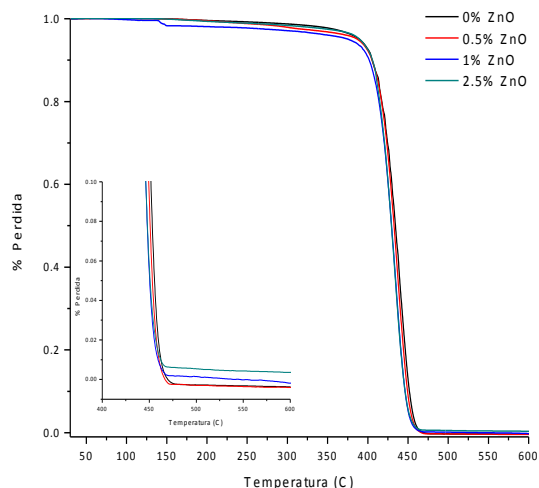


Figura 4. Análisis Termogravimétrico de las partículas de poliestireno sintetizadas en presencia de ZnO-M.

Conclusiones

Como se dijo anteriormente la formulación en la que se encontró un mejor resultado fue en la que se utilizó en menor cantidad de surfactante, debido a lo cual se decidió utilizar la cantidad de 0.05 gr de poli (vinil alcohol) para las reacciones que le seguirían. En un principio se tenía pensado que la presencia de tolueno y divinil benceno en el medio reactante resultaría en partículas porosas, pero después de analizar las partículas obtenidas con microscopia electrónica de barrido se llegó a la conclusión de que esto no es así. Se cree que aumentando la presencia de DVB en el medio reactante se obtendrá el producto deseado.

En cuanto al óxido de zinc, se comprobó que a partir del tratamiento con ácido oleico su afinidad a la fase oleica del sistema es mucho mayor, por lo que una vez obtenidas las partículas porosas se procederá a incluirlas en la reacción. Dentro de los análisis restantes con respecto a estas nanopartículas se encuentra un análisis de su capacidad fotocatalítica, ya que se desea analizar que esta se pueda seguir llevando a cabo aun con el recubrimiento de ácido oleico.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Felipe Avalos Belmontes por el apoyo brindado para obtener las microfografías de MEB.

Referencias

Arshady, R. (1992). Suspension, emulsion, and dispersion polymerization: A methodological survey. *Colloid &*

Polymer Science, 270(8), 717–732.
<http://doi.org/10.1007/BF00776142>

<http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.023>

García-diego, C., & Cuellar, J. (2005). Synthesis of Macroporous Poly (styrene- co -divinylbenzene) Microparticles Using n -Heptane as the Porogen : Quantitative Effects of the DVB Concentration and the Monomeric Fraction on Their Structural Characteristics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 8237–8247.
<http://doi.org/10.1021/ie050091e>

Han, X., Huang, S., Wang, Y., & Shi, D. (2016). Design and development of anisotropic inorganic / polystyrene nanocomposites by surface modification of zinc oxide nanoparticles. *Materials Science & Engineering C*, 64, 87–92. <http://doi.org/10.1016/j.msec.2016.03.058>

Li, L., Cheng, J., Wen, X., Pi, P., & Yang, Z. (2006). Synthesis and characterization of suspension polymerized styrene-divinylbenzene porous microsphere using as slow-release-active carrier. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14(4), 471–477. [http://doi.org/10.1016/S1004-9541\(06\)60101-8](http://doi.org/10.1016/S1004-9541(06)60101-8)

Odian, G., & Group, F. (2004). *Principles of Polymerization. Mechanical Engineering* (4 th). New York: Wiley Interscience. <http://doi.org/10.1016/B978-1-85617-803-7.50022-5>

Ramirez, J. C., Herrera-Ordóñez, J., & Gonzalez, V. A. (2006). Kinetics of styrene minisuspension polymerization using a mixture PVA-SDS as stabilizer. *Polymer*, 47(10), 3336–3343.
<http://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.03.029>

Shim, J. W., Kim, J. W., Han, S. H., Chang, I. S., Kim, H. K., Kang, H. H., ... Suh, K. Do. (2002). Zinc oxide/polymethylmethacrylate composite microspheres by in situ suspension polymerization and their morphological study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 207(1–3), 105–111. [http://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00044-4](http://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00044-4)

Sosa, D. Y., Guillén, L., Saade, H., Mendizábal, E., Puig, J. E., & López, R. G. (2015). Effect of monomer dosing rate in the preparation of mesoporous polystyrene nanoparticles by semicontinuous heterophase polymerization. *Molecules*, 20(1), 52–69.
<http://doi.org/10.3390/molecules20010052>

Zdravkov, B., Čermák, J., Šefara, M., & Janků, J. (2007). Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Open Chemistry*, 5(2), 385–395. <http://doi.org/10.2478/s11532-007-0017-9>

Zhang, L., He, R., & Gu, H. C. (2006). Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Applied Surface Science*, 253(5), 2611–2617.