

## SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS POR MEDIO DE POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN PICKERING

Bertha T. Pérez Martínez, Lorena Farías Cepeda\*, Nancy V. Pérez Aguilar

Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza s/n Col. República Oriente. Saltillo. Coahuila. CP 25280, México. Correo electrónico: bertha\_perez@uadec.edu.mx

*Recibido: Diciembre 2012; Aceptado: Febrero 2013*

### Resumen

Un nanocompuesto polimérico es un material caracterizado por la dispersión homogénea de partículas de relleno de dimensiones nanométricas en el interior de una matriz polimérica. Como relleno se usan, por lo general nanopartículas de óxidos de zinc y silicio, así como la laponita y nanotubos de carbono, por mencionar algunos. Una de las vías para sintetizar este tipo de compuestos es por medio de la polimerización en emulsión *Pickering*.

**Palabras clave:** Nanocompuesto, Emulsión, Polimerización en emulsión *Pickering*.

### Abstract

A polymer nanocomposite material is characterized by the homogeneous dispersion of filler particles of nanometric dimensions within a polymer matrix. As filler is generally used zinc oxide and silicon nanoparticles, carbon nanotubes and laponite for mention a few. One way to synthesize these compounds is through the *Pickering* emulsion polymerization.

**Key words:** Nanocomposite, Emulsion polymerization, Emulsion *Pickering*.

## INTRODUCCIÓN

Hace ya más de cien años *Pickering* y *Ramsden* realizaron algunas investigaciones donde usaban parafina y agua para formar emulsiones, las cuales contenían partículas sólidas tales como óxido de hierro, dióxido de silicio, sulfato de bario y caolín. Descubriendo así, que estas partículas sólidas generan una película resistente en la interface entre las dos fases no miscibles, inhibiendo la coalescencia de las gotas de la emulsión. Posteriormente a éstas emulsiones se les llamaron emulsiones de *Pickering* [1].

Recientemente, ha habido un mayor interés en las emulsiones *Pickering*, porque abren nuevas vías de estabilización, y son de gran interés práctico ya que tienen un uso generalizado en muchas áreas, como en la industria alimenticia, cosmética, farmacéutica, petrolera y en el tratamiento de aguas residuales [2,3]. Algunos materiales híbridos orgánicos – inorgánicos son de vital importancia en aplicaciones biológicas, médicas y químicas. Entre ellos, nanopartículas con morfología núcleo-coraza, estructura en el que el polímero sirve como núcleo y las partículas inorgánicas como coraza. Tales materiales proporcionan una nueva clase de bloques de construcción supramoleculares y pueden exhibir propiedades inusuales que no se pueden obtener simplemente por la mezcla de un polímero y partículas inorgánicas [4].

Para poder sintetizar este tipo de materiales se utiliza la polimerización en emulsión, la cual empezó a ser desarrollada a finales de La década de los veinte para la producción de elastómero sintético, como una alternativa al uso de látex natural de caucho en la fabricación de neumáticos. El látex es una dispersión coloidal de partículas de polímero en agua regularmente. Al pasar de los años este proceso de polimerización se ha comercializado gracias a la gran aplicación que tienen los látex. El sistema de polimerización en emulsión convencional está formado por cuatro componentes fundamentales: agua como medio de dispersión, monómero, tensioactivo e iniciador soluble en agua [5]. Las polimerizaciones en donde se sustituye el tensioactivo por nanopartículas sólidas se les conoce como polimerizaciones en emulsión *Pickering*. Éste tipo de polimerización en emulsión ha llevado a fascinantes, estructuras coloidales, tales como partículas con morfología núcleo-coraza, partículas huecos, compuestos encapsulados y materiales tales como polímeros semiconductores [6].

*Jeng y col.* [7] realizaron la polimerización de polianilina estabilizada con partículas de óxido de cinc utilizando diferentes fases oleosas obteniendo como resultado que la estabilidad de la polimerización en emulsión *Pickering* se ve afectada por la relación de la fase oleosa en el agua. Por otro lado, *Chen y col.* [8] sintetizaron coloidosomas de poliestireno con óxido de cinc observando que el grosor de la coraza de las microcápsulas incrementa al aumentar la concentración de monómero. Así mismo, *Yin y col.* [9] fabricaron compuestos de poliestireno modificado con partículas de óxido de silicio cambiando la humectabilidad de la superficie, corroborando que este tipo de compuestos forman fácilmente híbridos orgánico-inorgánico, por mencionar algunos.

En general de la polimerización en emulsión de *Pickering* es similar a la de la polimerización en emulsión convencional, con la excepción de usar nanopartículas sólidas como estabilizadores del látex. La polimerización en emulsión de *Pickering* abre un camino nuevo y conveniente para sintetizar nanocompuestos poliméricos. La simplicidad del diseño permite el desarrollo de nanocompuestos avanzados como el de tipo núcleo-coraza [10]. A continuación se hace una pequeña reseña a cerca de las dispersiones coloidales ya que será de ayuda para comprender mejor tanto la polimerización en emulsión tradicional como la *Pickering*.

**Dispersiones coloidales.** Se pueden definir los coloides como aquellos sistemas en los que un componente se encuentra disperso en otro, pero las entidades dispersas son mucho mayores que las moléculas del disolvente. En principio, no existe ninguna regla fija que establezca el estado de agregación en el que se tienen que encontrar, tanto el material disperso como el medio que lo contiene, por lo tanto, son posibles todas las combinaciones imaginables [11], como se muestra en

la Tabla 1.

Tabla 1. Tipos y ejemplos de coloides [12].

<i>Medio de dispersión</i>	<i>Fase dispersa</i>	<i>Nombre</i>	<i>Ejemplos</i>
Gas	Líquido	Aerosol líquido	Niebla, nubes
	Sólido	Aerosol sólido	Polvo, humo
Líquido	Gas	Espuma	Espumas (de jabón, cerveza, etc.), nata batida
	Líquido	Emulsión	Leche, mayonesa
	Sólido	Sol	Pinturas, tinta china, goma arábiga, jaleas
Sólido	Gas	Espuma sólida	Piedra pómez
	Líquido	Emulsión sólida	Mantequilla, queso
	Sólido	Sol sólido	Algunas aleaciones, piedras preciosas coloreadas

Se distinguen dos tipos de coloides, los liófilos que son aquellos donde la fase dispersa y el medio dispersante son afines (forman soluciones verdaderas) y tienen carácter termodinámicamente estable y los coloides liófilos, que son aquellos donde la fase dispersa y el medio dispersante no son afines (pueden formar dos fases) y tienen carácter cinéticamente estable [11].

Una característica fundamental de los coloides liófilos es que no son termodinámicamente estables, como ya se mencionó anteriormente, aunque poseen una estabilidad de tipo cinético que les permite mantenerse en estado disperso durante largos periodos de tiempo. Las partículas coloidales son lo suficientemente pequeñas como para que su comportamiento esté controlado por el movimiento browniano y no por efectos macroscópicos, como las fuerzas gravitatorias. Al agregarles cierta cantidad de electrolito pueden coagular, la cantidad depende de la valencia y la naturaleza del electrolito [12].

Los coloides se pueden clasificar en varios sistemas dependiendo del estado físico de las fases que los componen; en este documento es de especial interés el sistema donde la fase dispersa y la fase continua son líquidas. A este tipo de coloide se le llama emulsión [13].

Una de las características más importantes es que los líquidos son parcialmente inmiscibles entre sí. En una emulsión uno de los dos líquidos está disperso en forma de gotas muy finas dentro

del otro. Con esta definición podemos clasificar las emulsiones de dos formas: si las gotitas de aceite están finamente dispersadas dentro del agua se le llama emulsión normal o O/W por sus siglas en inglés (*oil in water*); cuando las gotitas de agua están dispersas en el aceite, se le conoce como emulsión inversa o W/O (*water in oil*) [14] (ver Figura 1).

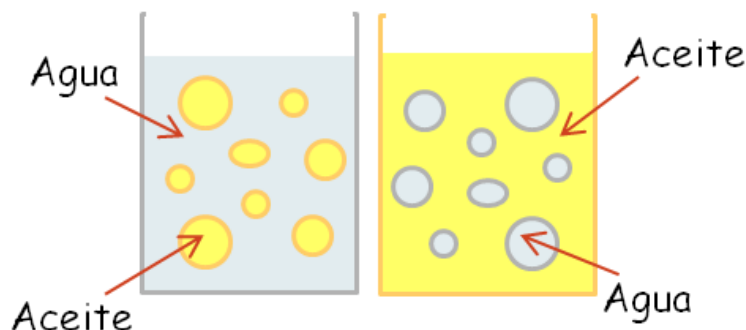


Figura 1. Emulsiones aceite en agua (O/W) y agua en aceite (W/O).

Para poder lograr estabilizar una emulsión y que ésta pueda llegar a ser duradera, en sentido convencional se requiere la adición de un tensioactivo o emulsificante. Los emulsificantes presentan una estructura molecular anfífila, lo cual quiere decir que una parte de la molécula tiene la característica hidrófila (afín al agua) y la otra parte de la molécula es liófila (afín al aceite) como se muestra en la Figura 2. El efecto de añadir un tensioactivo a una emulsión es el de reducir la tensión interfacial entre el agua y el aceite [15].

Existen otro tipo de emulsiones los cuales no se estabilizan por medio de tensioactivos si no por medio de partículas sólidas y a éste tipo de emulsiones se les llama emulsiones *Pickering*, las cuales se abordaran con mayor detalle a continuación.

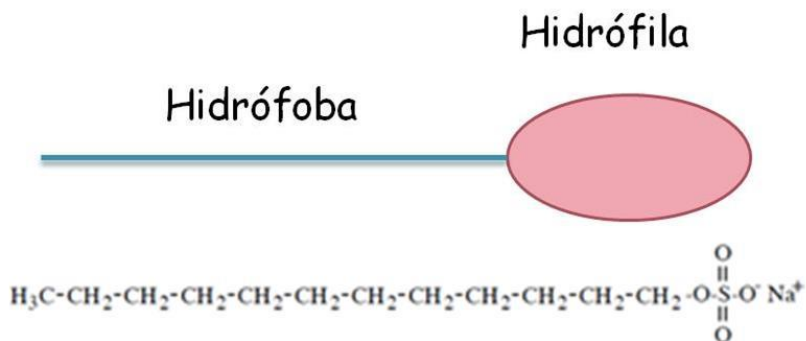


Figura 2. Estructura de una molécula anfífila.

**Emulsiones Pickering.** Recientemente, ha habido un mayor interés en las emulsiones *Pickering*, porque abren nuevas vías de estabilización de las emulsiones, y son de gran interés práctico debido a que tienen un uso generalizado en muchas áreas, como la alimenticia, cosmética, farmacéutica, petrolera y en el tratamiento de aguas residuales [16, 17].

En 1907 *Percival S. U. Pickering*, descubrió que las partículas finas son fácilmente adsorbidas en la interfase líquido-líquido, y por tal motivo podrían utilizarse como un estabilizador. Este investigador encontró que cuando una emulsión contiene dos líquidos inmiscibles, uno de los líquidos moja más a la partícula que el otro líquido, siendo este último la fase dispersa. Esto es muy similar a la regla de *Bancroft* que ocurre en el caso de los agentes tensioactivos. La estabilización de las emulsiones con partículas sólidas tiene lugar cuando las partículas finas se difunden a la región interfacial y permanecen ahí en un estado de equilibrio mecánico.

La mojabilidad de las partículas en la interfase agua – aceite se puede medir por el ángulo de contacto ( $\theta$ ) que las partículas puedan formar en la misma interfase. Si  $\theta$  es menor de  $90^\circ$ , las partículas se mojan preferentemente por el agua y estabilizan emulsiones aceite-agua (O/W) (Figura 3). En cambio si  $\theta$  es mayor de  $90^\circ$  las partículas serán mojadas preferentemente por el aceite y la emulsión estabilizada será agua-aceite (W/O). Sin embargo, cuando el ángulo de contacto de la partícula es demasiado bajo o altos, dará lugar a una emulsión inestable, lo que significa que las partículas estarán dispersas tanto en la fase acuosa como en la fase oleica [18–20].

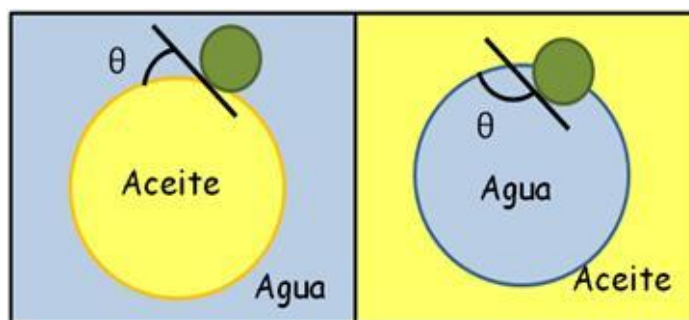


Figura 3. Esquema de partícula sobre la interfase en emulsiones estabilizadas por partículas sólidas [21].

**Descripción general de la polimerización en emulsión tradicional y *Pikering*.** Una característica de la polimerización en emulsión es que se es heterogénea desde el principio hasta el final. Los componentes principales de la polimerización en emulsión son el agua, el o los monómeros, el iniciador y el tensioactivo. De manera general el panorama fenomenológico de la polimerización en emulsión es el siguiente, si la concentración de tensioactivo se encuentra por

encima de la concentración micelar crítica (CMC), las micelas se hincharán con una pequeña cantidad de monómero, la mayoría del monómero se encontrará disperso en gotas y una muy pequeña cantidad disuelto en el agua. Si agregamos un iniciador soluble en agua, éste se descompondrá y reaccionará con el poco monómero disuelto en el agua, y estos oligorradicales formados entrarán a una micela hinchada (nucleación) para dar lugar a una partícula de polímero en crecimiento. Las partículas siguen creciendo a costa de las gotas de monómero las cuales van desapareciendo a lo largo de la polimerización. En la Figura 4 se muestra un esquema general de la polimerización en emulsión [5, 22, 23].

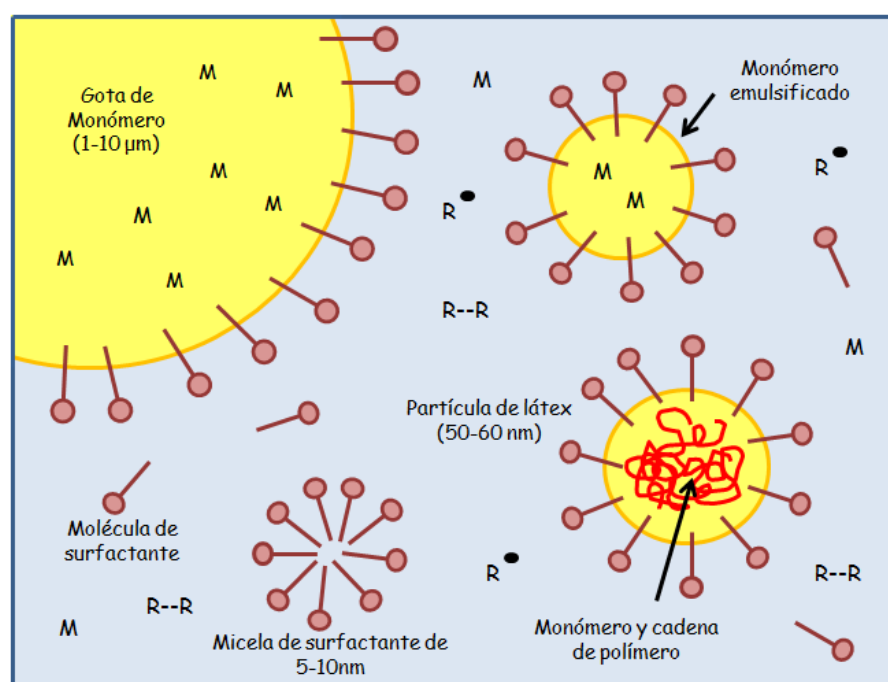


Figura 4. Sistema de polimerización en emulsión [24].

Por otro lado, la polimerización en emulsión *Pickering* tiene algunas ventajas en varios aspectos respecto a la polimerización en emulsión convencional, el polvo de nanopartículas se puede usar sin tratamiento adicional, la síntesis se puede completar en un solo paso, y la dispersión de partículas producida es libre de tensioactivo. A pesar de estas ventajas, los esfuerzos para explorar y utilizar este enfoque es limitado y las primeras exploraciones se han iniciado algunas aproximaciones, incluyendo la polimerización miniemulsión [4]. Por ejemplo, en la polimerización en miniemulsión la nucleación se lleva a cabo en las gotas de monómero, mientras que en la emulsión tradicional es en las micelas hinchadas.

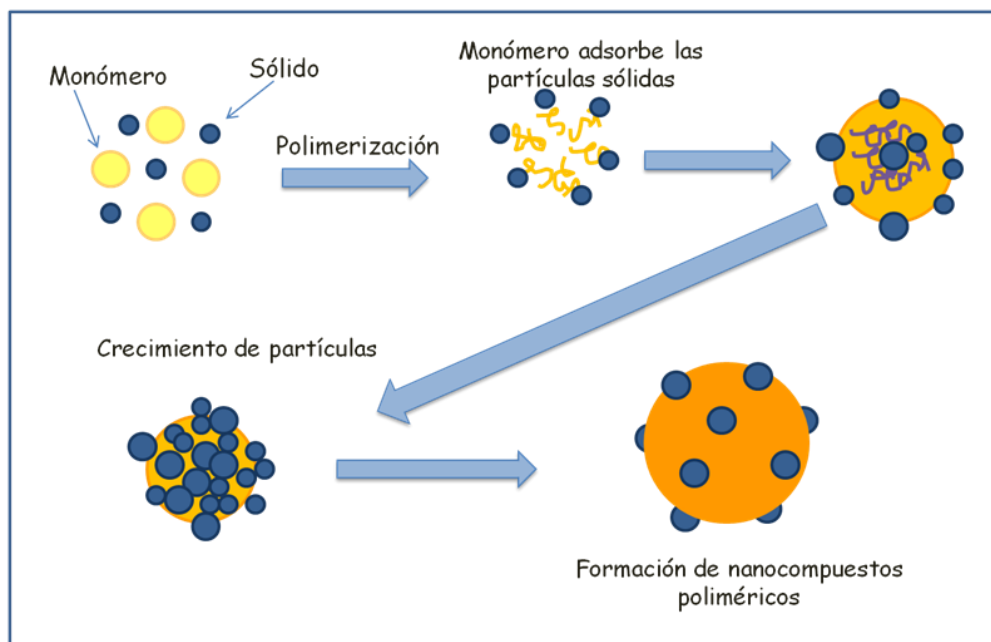


Figura 5. Esquema del marco fenomenológico de la polimerización en emulsión *Pickering* (figura modificada de la referencia [4]).

En resumen, la polimerización en emulsión *Pickering* y la convencional solo difieren en el tipo de estabilizante que en la primera son partículas sólidas y en la segunda tensioactivos, como se muestra en la Figura 6.

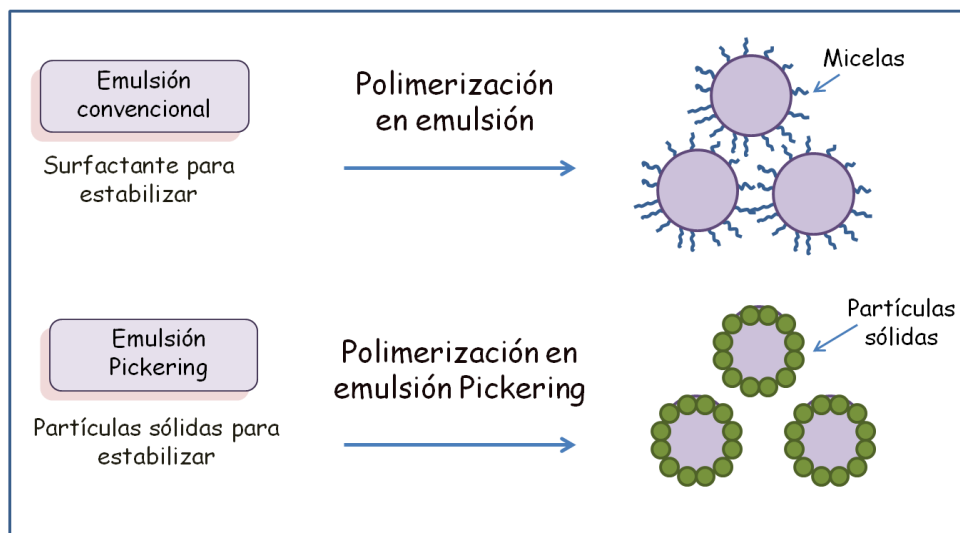


Figura 6. Comparación entre la polimerización en emulsión convencional y la polimerización en emulsión *Pickering* (figura modificada [4]).



## ANTECEDENTES

En los últimos años, nuevos compuestos se han desarrollado al unir materiales tradicionales con nanopartículas y éstos han obtenido un gran interés tanto en la comunidad científica como en la comunidad industrial. En la última década se han publicado una gran variedad de artículos en el campo de polímeros compuestos con rellenos de partículas nanométricas [25].

Por ejemplo, *Jauder Jeng y col.* [26], en 2008 realizaron la polimerización de polianilina estabilizada con partículas de óxido de cinc utilizando diferentes fases oleosas obteniendo como resultado que la estabilidad de la polimerización en emulsión de *Pickering* se ve afectada por la relación de la fase oleosa en el agua. *Séverine Cauvin y col.* utilizaron *Laponite* RD como estabilizador en la polimerización miniemulsión de estireno obteniendo partículas de látex de poliestireno con un diámetro promedio de 145 nm, calculando también la conversión parcial de coagulación [10]. *Dyab y col.* fabricaron polímeros de estireno pero con morfología núcleo coraza estabilizándolo con *Laponite* obteniendo una excelente estabilidad y coalescencia durante y después de la polimerización [27]. *Zhang y col.* [28] prepararon cápsulas de metacriloxipropil trimetoxisilano estabilizado con óxido de cinc por medio de la polimerización en emulsión *Pickering* posteriormente las cápsulas se cargaron con el fármaco ibuprofeno para estudiar su liberación controlada, obteniendo buenos resultados. *Shintaro Kawano y col.*[6] sintetizaron poli(metacrilato de metilo) utilizando como estabilizador sílica y variando la concentración de ésta para su estudio de dispersión. *Songmin Shang y col.* [29] sintetizaron poli(metacrilato de metilo) con nanotubos de carbono de pared múltiple y utilizando diferentes atmósferas de vapor en el proceso de polimerización mostrando un umbral de percolación más bajo y una mayor respuesta a la exposición de vapores orgánicos; *Carson y col.* [30], realizaron el estudio de estabilidad de un copolímero de quitosano–poli(metacrilato de metilo) utilizando como sólido estabilizador nanotubos de carbono de pared simple mostrando una mayor dispersión en ácido acético y tetrahidrofurano, además de una muy buena estabilidad en solución. *Pradhan y col.* [31] sintetizaron poli(metacrilato de metilo) con nanotubos de carbono de pared múltiple, estudiando la permeabilidad al oxígeno, la cual fue disminuyendo gradualmente al incrementar la concentración de nanotubos de carbón.

Todos los trabajos de investigación anteriormente mencionados fueron realizados utilizando la polimerización en emulsión *Pickering* para la síntesis de nanocompuestos, mejorando así algunas de sus propiedades físicas.



## CONCLUSIONES

La polimerización emulsión *Pickering* a diferencia de la polimerización en emulsiones convencional se caracteriza por la estabilización de las gotas de la fase dispersa es mediante el uso de partículas sólidas, ya que estas tienden a migrar a la interfase.

Éste tipo de estabilidad dentro de las emulsiones es muy importante ya que, reduce la adición de surfactantes incluso la eliminación de éstos.

Este tipo de metodología para la síntesis de nanocompuestos poliméricos tiene una gran área de estudio ya que algunos detalles del mecanismo aún no están bien definidos.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Popp N, Kutuzov S, Böker A, *Adv Polym Sci.*, **39**, 228 (2010)
- [2] Ma H, Luo M, Sanyal S, Rege K, Dai LL, *Materials*, **3**, 1186 (2010)
- [3] Wang J, Yang F, Tan J, Liu G, Xu J, Sun D, *Langmuir*, **8(26)**, 5397 (2009).
- [4] Dai LL “*Advanced Core–Shell Composite Nanoparticles Through Pickering Emulsion Polymerization*” en *The Delivery of Nanoparticles*. Hashim AA (Editor). InTech, USA, 2012
- [5] Farías Cepeda L “*Estudio de la cinética de la polimerización en emulsión utilizando tensoactivos de doble carga*”. Tesis de Maestría, Centro de investigación en Química Aplicada, México, 2005.
- [6] Kawano S, Sei A, Kunitake M, *J. Colloid and Interface Sci.*, **352**, 348 (2010)
- [7] Jeng J, Chen TY, Lee CF, Liang NY, Chiu WY, *Polymer*, **49**, 3265 (2008)
- [8] Chen W, Liu X, Liu Y, Kim HI, *Colloid Polym Sci.*, **288**, 1393 (2010)
- [9] Yin D, Zhang Q, Zhang H, Yin C, *J Polym Res.*, **17**, 689 (2010)
- [10] Cauvin S, Colver PJ, Bon SAF, *Macromolecules*, **38**, 7887 (2005)
- [11] Verwey EJW, Overbeek J “*Theory of the stability of lyophobic colloids*”, Elsevier Pub. Co., Holanda, 1948
- [12] Hiemenz PC “*Principles of Colloid and surface chemistry*”. Marcel Dekker Inc. USA, 1986.
- [13] Valenzuela C “*Química General: Introducción a la química teórica*”, España, Ediciones de la Universidad de Salamanca, 1995
- [14] Gers, Barlag H, Müller A “*Sistemas de dispersión fina, sin emulsionantes, de tipo aceite en agua o agua en aceite*”. Oficina Española de Patentes y Marcas; ES 2.276.495, 2007.
- [15] Farías Cepeda L “*Estudio de los factores determinantes de la distribución de tamaño de partícula en la polimerización en emulsión y su aplicación en la síntesis de partículas nanométricas núcleo – coraza*”, Tesis doctoral; Centro de Investigación en Química Aplicada, Coahuila, México, Diciembre 2009.
- [16] Varka EM, Ampatzidis C, Kostoglou M, Karapantsios T, Dutschk V, *Colloids Surf., A*, **365**, 181 (2010)
- [17] Aranberri I, Binks BP, Clint JH, Fletcher PDI, *Rev. Iberoam. Polim.*, **7**, 211 (2006)
- [18] Zoppe JO, Venditti RA, Rojas OJ, *J. Colloid Interface Sci.*, **369**, 202 (2012)
- [19] Aranberri I, *An. Quím.*, **1**, 13 (2009).
- [20] Billmeyer FW “*Ciencia de los Polímeros*”. 1ª edición. Barcelona (España): Editorial Reverté, 2004, Cap. 12.
- [21] El–Aasser MS, Sudol D “*Features of Emulsion Polymerization*”. En Lovell PA, El–Aasser MS (editores) *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*. NewYork (USA): Ed. John Wiley and Sons, 1997, p. 39–41.
- [22] Lizama BE “*Síntesis y estudio fisicoquímico de nanoestructuras esféricas poliméricas*”. Tesis Doctoral. Querétaro, México. Universidad Autónoma de Querétaro, 2001.
- [23] Bahadur P, Sastry NV “*Principles of polymer science*”. 2a edición. Gujarat (India). Editorial Alpha Science, 2005, Cap. 2.
- [24] Jeng J, Chen TY, Lee ChF, Liang NY, Chiu WY, *Polymer*, **49**, 3265 (2008).
- [25] Dyab AKF, Al–Lohedan HA, Essaw HA, El–Mageed AIA, Taha F, J Saudi, *Chem. Sci.*, artículo en prensa
- [26] Zhang K, Wu W, Guo K, Chen JF, Zhang PY, *Colloids Surf. A.*, **349**, 110 (2009)

- [27] Shang S, Li L, Yang X, Wei Y, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1156 (2009)
- [28] Carson L, Hibbert K, Akindoju F, Johnson Ch, Stewart M, Kelly–Brown C, Beharie G, Fisher T, Stone J, Stoddart D, Gururaj A, Neelgund M, Regisford G, Traisawatwong P, Zhou J, Luo Z, *Spectrochim. Acta Part A*, **96**, 380 (2012)
- [29] Pradha AK, Swain SK, *J. Mater. Sci. Technol.*, **28**, 391 (2012)