

EFFECTO DEL FLUJO DE DOSIFICACIÓN DE MONÓMEROS Y CONCENTRACIÓN DE INICIADOR EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE POLIESTIRENO MESOPOROSO POR POLIMERIZACIÓN HETEROGÉNEA EN SEMICONTINUO

M. Puca P.¹ y R. López C.²

RESUMEN

La técnica de polimerización heterogénea en semicontinuo fue empleado para sintetizar nanopartículas de poliestirenomesoporosas. Las polimerizaciones se llevaron a cabo a condiciones de aidez de monómero en la cual el monómero fue continuamente alimentado al reactor que contenía una solución acuosa de tensioactivo e iniciador. Se ha estudiado los efectos del flujo de dosificación de mezcla orgánica y concentración del iniciador en el comportamiento cinético, los diámetros de partícula y poro y porosidad. Los resultados obtenidos fueron los siguientes: Se obtuvieron conversiones cerca de 95% (aproximadamente 20% de contenido de sólidos), con tamaño de partícula entre 15 y 30 nm con baja polidispersidad, diámetros de poro entre 4 y 6 nm y porosidad entre 10 y 30%. De acuerdo con el análisis estadístico de los resultados, la conversión, el tamaño de partícula y la de poro depende directamente del flujo de dosificación de la mezcla orgánica y no dependen de la concentración del iniciador. Por otro lado, la porosidad es directamente proporcional al flujo de dosificación de la mezcla orgánica e inversamente proporcional a la concentración del iniciador.

Palabras clave: Tolueno, tamaño de partícula, porosidad, entrecruzamiento, mesoporoso, poliestireno y polimerización.

EFFECT OF THE MONOMERS ADDITION RATE AND INITIATOR CONCENTRATION IN THE SYNTHESIS OF MESOPOROUS POLYSTYRENE NANOPARTICLES BY SEMICONTINUOUS HETEROPHASE POLYMERIZATION

ABSTRACT

The technique named semicontinuous heterophase polymerization was used to synthesize mesoporous polystyrene nanoparticles. The developed process was under monomer-starved conditions which monomer was continuously added to the reactor containing an aqueous solution of emulsifier and initiator. The effects of the rate of organic mixture addition and concentration of initiator on kinetic behavior, the particle size, pore diameter and porosity were studied. The results obtained were as follows: the conversions were near to 95% (\approx 20% content of solids), with particle size between 15 and 30 nm with low polydispersity, pores size between 4 and 6 nm and porosity between 10 and 30%. According to the results' statistical analysis, the conversion, the particle and pore size depend directly on the rate of the organic mixture addition and not on the concentration of initiator. On the other hand, the porosity is directly proportional to the rate of organic mixture addition and inversely proportional to the concentration of initiator.

Keywords: Toluene, particle size, porosity, crosslinking, mesoporous, polystyrene and polymerization.

1 Dpto. Académico de Físicoquímica, FQIQ, UNMSM, mpucap@hotmail.com

2 Dpto. Procesos de Polimerización. Centro de Investigación en Química Aplicada-CIQA, glopez@ciqa.mx

I. INTRODUCCIÓN

La preparación de nanopartículas porosas se ha convertido en uno de los tópicos más prometedores dentro de la ciencia de los nanomateriales. Estas nanopartículas pueden ser usadas en diversas aplicaciones como en: bio-remediación, como empaques de lechos fluidizados, en ingeniería del tejido fino, como nanosportes biotecnológicos y como nano-reactores, entre otras.

Existen diversas propiedades en las nanopartículas poliméricas porosas que les permiten tener las aplicaciones mencionadas anteriormente. Por su tamaño, las nanopartículas poliméricas porosas tienen la capacidad de aproximarse a una célula e incluso interactuar con ella. Debido a la gran superficie que presentan dado su pequeño diámetro, las nanopartículas poliméricas porosas pueden ser rellenas con magnetita por medio de una precipitación, esto permite funcionalizarlas con diversos materiales como enzimas, anticuerpos o medicamentos para cumplir una función específica. Por otra parte estas nanopartículas porosas pueden ser rellenas con plata para ser usadas en películas y puedan cumplir una función bactericida.

Recientemente se ha reportado la técnica de polimerización en heterofase en semicontinuo como un método para la preparación de nanopartículas poliméricas porosas^[1], en la que se obtuvieron nanopartículas porosas de poliestireno de diámetros menores de 50 nm y porosidades de 20%, pero no se estudiaron los efectos de la dosificación de monómeros y la concentración de iniciador en la polimerización.

En el presente trabajo se empleó la técnica de polimerización en heterofase en semicontinuo para una mezcla orgánica compuesta por estireno-divinilbenceno, y tolueno, donde el tolueno actúa como agente porógeno, y se estudió el efecto del flujo de dosificación de la mezcla orgánica y de la concentración de iniciador sobre comportamiento cinético, el diámetro de partícula, diámetro de poro y porosidad, que permite a su vez elucidar el

mecanismo de formación de las nanopartículas porosas y lograr obtener nanopartículas porosas de 30 nm y con porosidad de 30 % en volumen.

Para tal fin se basó en un diseño experimental de dos factores cada uno con dos niveles, como factores variables del proceso se consideró el flujo de dosificación de la mezcla orgánica y la concentración de iniciador. Para analizar las variables de respuesta, se caracterizó los látex finales mediante la determinación de la conversión, el diámetro de partícula, diámetro de poro, porosidad, y densidad de número de partículas.

II. EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados en este trabajo fueron: dodecilsulfato de sodio (SDS), persulfato de amonio (APS), divinilbenceno (DVB), estireno (St) y tolueno, con purezas $\geq 98,5\%$, $99,99\%$, 80% , $\geq 99\%$ y 99% respectivamente. Los monómeros fueron destilados a presión reducida y almacenados a 4°C . Todas las sustancias fueron suministradas por Sigma-Aldrich. Se empleó agua tridestilada, desionizada y filtrada. El argón fue grado UAP de Infra, purificado adicionalmente al pasarlo por una columna Oxiclear.

Las polimerizaciones se llevaron a cabo a 70°C en un reactor de vidrio enchaquetado, equipado con un condensador de reflujo y entrada de argón y dosificador de monómero y con agitación mecánica (450 rpm)

El procedimiento para la polimerización fue de la siguiente manera: Se preparó 95 g de una solución acuosa para tres composiciones diferentes:

Solución acuosa A: 6 g de SDS y 0,0176 g de APS (0,08% p respecto a la masa de monómeros) y 88,98 g de agua.

Solución acuosa B: 6 g de SDS y 0,0353 g de APS (0,16% p respecto a la masa de monómeros) y 88,96 g de agua.

Solución acuosa C: 6 g de SDS y 0,0265 g de APS (0,12% p respecto a la masa de monómeros) y 88,97 g de agua.

Las cantidades de SDS y APS fueron disueltas en 88,9 gramos de agua y cargados dentro de un reactor de 200 mL. A la solución obtenida se burbujeó con argón por una hora a temperatura ambiente, luego fue calentado hasta 70 °C, manteniendo constante la agitación de 450 rpm. Para cada una de las soluciones acuosas se dosificaron a flujo alto de 0,15 g/min, flujo intermedio 0,1 g/min y flujo bajo 0,05 g/min, la cantidad de 34 g de la mezcla orgánica compuesta por: 19,89 g de St, 11,90 g de tolueno, y 2,21 g de DVB. Se empleó para la dosificación, una bomba de jeringa KD Scientific. Durante las reacciones se retiraron 2 ml de muestra de latex a diferentes tiempos para determinar gravimétricamente la conversión y el diámetro de partícula. Una vez finalizado la dosificación de mezcla orgánica se le dejó reaccionar por dos horas más para completar la reacción y se le determinó la conversión final y el diámetro de partícula del látex final. Las variables independientes fueron:

- Flujo de dosificación de la fase orgánica (F): nivel bajo, 0,05 g/min; nivel alto, 0,15 g/min
- Concentración del iniciador [I]: nivel bajo, 0,08 % p/peso St-DVB; nivel alto, 0,16 % p/peso St-DVB

Se efectuó un diseño factorial completamente al azar de dos niveles con un punto central y dos variables independientes, el flujo de dosificación (F) y la concentración de iniciador [I]. El punto central se realizó por triplicado en total para hacer un análisis estadístico de los resultados y encontrar la magnitud relativa del efecto de las variables independientes sobre las variables de respuesta, Tabla 1.

Se consideraron las siguientes variables de respuesta:

- Cinética. Encontrando la relación conversión instantánea (xi) y conversión global (X) contra el tiempo relativo (tr)
- Conversión final (Xf)

- Diámetro de partícula promedio en número (Dn) y polidispersidad (IPD)
- Porosidad (Φ)
- Diámetro de poro (dp)

Tabla N.º 1. Diseño de experimentos

Notación	[I] (% p)*	F (g/min)
(-)(-)	0.08	0.05
(+)(-)	0.16	0.05
(-)(+)	0.08	0.15
(+)(+)	0.16	0.15
(0)(0)	0.12	0.1

* %p respecto a la masa de monómeros

El tamaño de partícula y el índice de polidispersidad (IPD) fueron determinados empleando un microscopio electrónico de barrido Jeol con emisión de campo modelo JSM-7401F con un módulo acoplado de barrido-transmisión de microscopía electrónica (STEM). Para ello, se diluyó con agua el látex obtenido hasta 0,1% de sólidos y se dejó caer una gota sobre una rejilla de cobre, y se dejaron secar para ser observado en el microscopio, y fueron medidos al menos 1000 partículas desde las micrografías obtenidas. El diámetro promedio en número, D_n y el diámetro promedio en peso, D_w fueron calculadas a partir de las siguientes ecuaciones:

$$D_n = \frac{\sum_{i=1}^n n_i D_i}{\sum_{i=1}^n n_i} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i D_i}{n} \quad (2.1)$$

$$D_w = \frac{\sum_{i=1}^n n_i D_i^4}{\sum_{i=1}^n n_i D_i^3} \quad (2.2)$$

Donde: n_i es el número de partículas de tamaño D_i y n es el número total de partículas medidas.

Para la determinación de la porosidad y diámetro de poro se empleó un Analizador Automático de Superficie Específica, Volumen de poro y Distribución de Tamaño de Poro (Porosímetro) marca Quantachrome modelo Autosorb 1 MPR. Para ello, los látex fueron dializados empleando membrana porosa con exclusión de tamaño correspondiente a masa molar mayor que 12,000 g/mol para eliminar tensioactivo presente. Luego fue secado por liofilización y finalmente al polímero se le determinó la porosidad y el diámetro de poro.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Conversión instantánea (xi) y conversión global (X)

En la Figura N.º 1 se muestra la conversión instantánea (xi) y la conversión global (X) en función del tiempo relativo, t_r , definido como la relación del tiempo de muestreo al tiempo total de adición, para una velocidad de adición de monómero (F). La conversión instantánea es la fracción de monómero adicionado a un tiempo t_r que ha cambiado a polímero, mientras que la conversión global es la fracción del monómero total que será adicionado en el proceso (cuando $t_r = 1$), que ha reaccionado a polímero a un tiempo t_r .

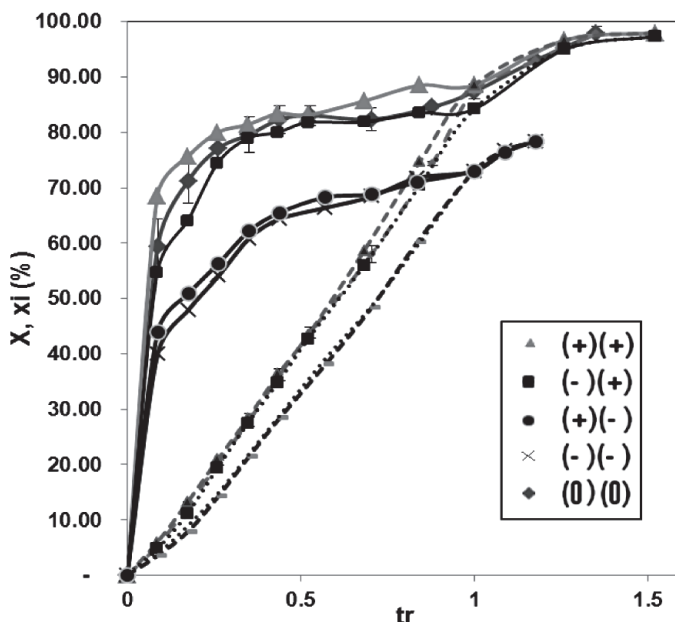


Figura N.º 1. Evolución de la conversión instantánea xi (—) y conversión global X (-----) vs tiempo relativo en la polimerización en semicontinuo de partículas porosas de poliestireno a 70°C empleando flujo alto de dosificación con concentraciones alta y baja de iniciador (+)(+) [▲] y (-)(+) [■] respectivamente; y a flujo bajo de dosificación con concentración alta y baja de iniciador (+)(-) [●] y (-)(-) [×] respectivamente; y con flujo y concentraciones intermedias de iniciador: (0)(0) [◆].

Las conversiones finales obtenidas con alto flujo de dosificación fueron cercanas al 98%, y en la que se empleó mayor cantidad de iniciador se apreció mayor conversión durante la reacción de polimerización.

Además, se aprecia claramente que al disminuir el flujo de dosificación disminuye la conversión, en todo el transcurso de la polimerización alcanzando un valor de 78% al final de la polimerización. Esta disminu-

ción puede deberse a que el tolueno esté actuando como diluyente del monómero, disminuyendo la velocidad de las reacciones de propagación dentro de las partículas.

Mediante un análisis estadístico, también se determinó el efecto del flujo y de la concentración de iniciador sobre la conversión final (Xf), con base en la respuesta del error [2].

En éste análisis se determina el intervalo de confianza de cada variable independiente y de sus interacciones, para cada una de las variables de respuesta mediante la siguiente expresión:

$$\text{Intervalo de confianza} = \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N/4}} \quad (3.1)$$

Donde el estimado del efecto principal se define como z; s es igual al estimado de error obtenido con v grados de libertad al nivel de confianza establecido. Se emplea la t student para un nivel de confianza de 95 % y los grados de libertad correspondientes al estimado de s.

Si el intervalo de confianza del efecto principal no incluye al cero, se puede decir que el efecto es significativamente diferente de cero al nivel de confianza fijado.

Tabla N.º 2 Resumen del análisis estadístico para Xf.

		x1	x2	x1x2
Prueba	Xf(%)	[I]	F(g/min)	Interacción
1	78.29	-	-	+
2	78.42	+	-	-
3	97.36	-	+	-
4	97.99	+	+	+
Σ+	352.06	176.41	195.35	176.28
Σ-		175.65	156.71	175.78
Diferencia		0.76	38.64	0.5
Efecto	88.015	0.38	19.32	0.25
Intervalo de confianza -5.3652		6.1252	25.0652	5.9952
		13.5748	-5.4952	

N=7 ; s= 1.34; t= 4.303; z= 5.74

En la Tabla N.º 2 se muestran los resultados del análisis, en la que indican que el flujo de dosificación de la mezcla orgánica tiene un efecto directo sobre Xf, sin embargo la concentración de iniciador no tiene efecto sobre las conversiones.

3.2 Tamaño de partícula (D_n)

La Tabla 3 muestran los valores de diámetro de partícula promedio en número (D_n) y diámetro promedio en peso (D_w) y el índice de polidispersidad (IPD) definido como D_w/D_n.

Tabla N.º 3. Tamaño de partícula y polidispersidad (IPD) de los látex finales. determinados por el STEM.

(I)(F)	STEM		PDI(° D _w /D _n)
	D _n (nm)	D _w (nm)	
(-)(-)	19.12	21.06	1.10
(+)(-)	18.58	19.85	1.07
(-)(+)	31.38	35.10	1.10
(+)(+)	26.96	29.67	1.08
(0)(0)	21.27	23.36	1.10
(0)(0)	23.19	24.72	1.07
(0)(0)	23.15	25.51	1.10

De los resultados mostrados en la Tabla 3 se puede apreciar un disminución significativa en el tamaño de partícula al disminuir el flujo desde 0,15 a 0,05 g/min de 26,96 a 18,58 nm a alta concentración de iniciador. Así también al aumentar la concentración de iniciador disminuye el tamaño de partícula cuando se trabaja con ambos flujos, así a flujo alto de 0,15 g/min disminuyó desde 31,38 nm hasta 26,96 nm mientras que para el flujo bajo de 0,05 g/min disminuyó desde 19,12 nm hasta 18,58 nm. Aunque mediante el análisis estadístico, como se aprecia en la Tabla 4, se encontró sólo un efecto directo del flujo sobre D_n, siendo el efecto de la concentración del iniciador despreciable.

Tabla N.º 4. Resumen del análisis estadístico para D_n .

		x1	x2	x1x2
Prueba	Dn(nm)	[η](% p)	F(g/min)	Interacción
1	19.12	-	-	+
2	18.58	+	-	-
3	31.38	-	+	-
4	26.96	+	+	+
$\Sigma+$	96.04	45.54	58.34	46.08
$\Sigma-$		50.5	37.7	49.96
Diferencia		-4.96	20.64	-3.88
Efecto	24.01	-2.48	10.32	-1.94
Intervalo de confianza -7.2010		2.2410	15.0410	2.7810
		5.5990	-6.6610	

$N=7$; $s=1.0971$; $t= 4.303$; $z= 4.72$

La disminución del tamaño de partícula al disminuir el flujo de dosificación se debe a que en el proceso de polimerización la formación de partícula esta fuertemente influenciada por la velocidad de crecimiento de la partícula y mediante esta técnica de polimerización heterogénea en semicontinuo³, la velocidad de crecimiento de la partícula puede ser controlada por la velocidad de adición de monómero^[3]. En la formulación se ha empleado estireno con un agente entrecruzante como el divinilbenceno en una proporción 90:10 respectivamente. El empleo del entrecruzante favorece la disminución de hinchamiento de la partícula por el monómero ayudando a su vez a disminuir la velocidad de crecimiento de la partícula^[4]. Así mismo, al disminuir el flujo de dosificación del monómero, según el artículo de Sajjadi

2003^[5], ocasiona un aumento del número de partícula, lo que contribuirá a disminuir el tamaño de partícula.

Por otra parte, la disminución del tamaño de partícula al aumentar la concentración de iniciador se debe a un aumento del número de partículas, siendo este efecto contemplado en la teoría de Smith –Ewart.

El velocidad de crecimiento de las partículas (μ) no es una constante, ésta depende del flujo de dosificación de monómeros (F) y del número de partícula Np como se muestra en la siguiente ecuación:

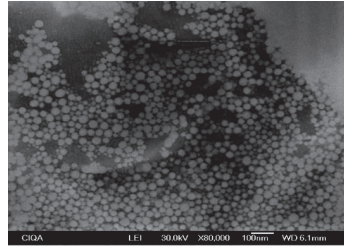
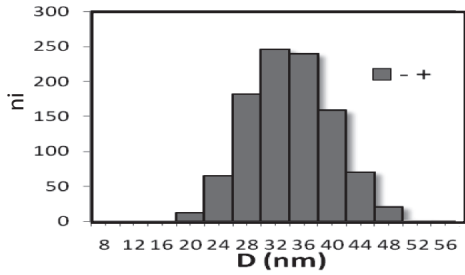
$$\mu = \frac{F}{Np} \tag{3.2}$$

En la ecuación 3.2 se desprecia las diferencias entre las densidades del monómero y el polímero.

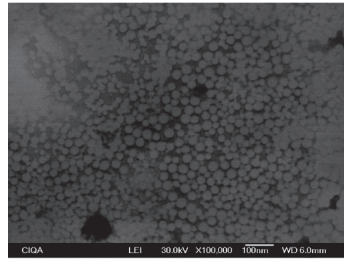
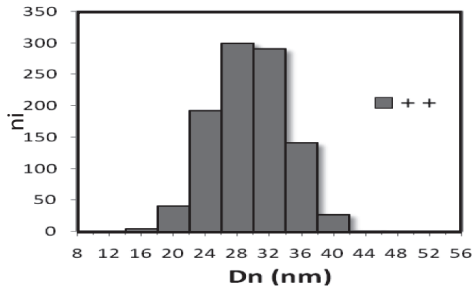
Asi también una baja velocidad de crecimiento para las pequeñas partículas puede ser atribuido a su más baja concentración de monómero en las partículas y a un incremento de Np .

En la Figura 2 se observa un desplazamiento de la distribución de diámetro de partícula (PDS) hacia tamaños más pequeños, cuando se disminuye el flujo de dosificación de mezcla orgánica.

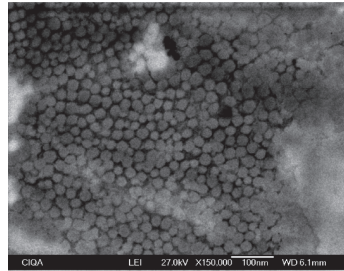
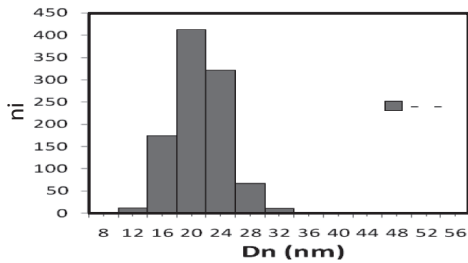
La Figuras 3 muestra las micrografías tomadas por el STEM, en todas ellas se aprecia una gran homogeneidad de tamaños de partículas por lo que nos da una baja polidispersidad de aprox. $IPD = 1,10$ y también se aprecia la forma esférica de las nanopartículas de poliestireno poroso.



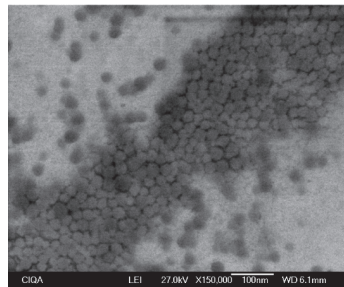
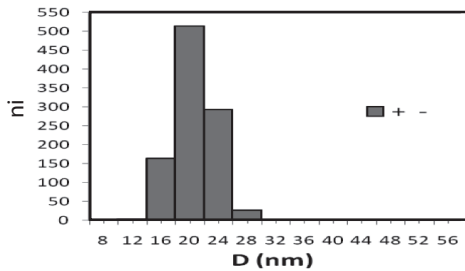
(- +)



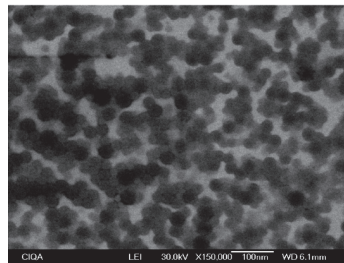
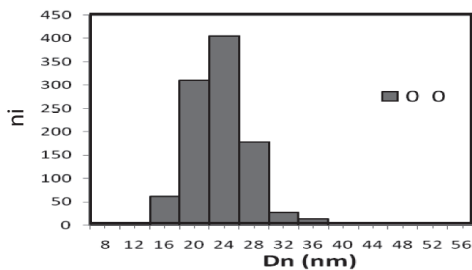
(+ +)



(- -)



(+ -)



(0 0)

Figura N.º 2 Histogramas obtenidos desde micrografías del STEM de partículas porosas de poliestireno empleando flujo alto de dosificación con concentraciones alta y baja de iniciador (+)(+) y (-)(+) respectivamente; y a flujo bajo de dosificación con concentración alta y baja de iniciador (+)(-) y (-)(-) y con flujo y concentraciones intermedias de iniciador: (0)(0)

Figura N.º 3 Micrografías obtenidos del STEM de nanopartículas porosas de poliestireno empleando flujo alto de dosificación con concentraciones alta y baja de iniciador (+)(+) y (-)(+) respectivamente; y a flujo bajo de dosificación con concentración alta y baja de iniciador (+)(-) y (-)(-) y con flujo y concentraciones intermedias de iniciador: (0)(0)

Las imágenes obtenidas fueron tomadas a una diferencia de voltaje de 30 kV, a una amplificación de X150,000 para partículas más pequeñas, mientras que para partículas más grandes se tomaron a X100,000 aumentos.

3.3 Porosidad y tamaño de poro

En la Tabla N.º 5 y 6 se muestran los resultados del análisis estadístico para la porosidad y diámetro de poro respectivamente.

El análisis estadístico mostrado en la Tabla 6 indica que el diámetro de poro depende directamente del flujo de dosificación, y no depende de la concentración de iniciador.

A partir de la información de porosidad en cm³/g se obtienen la porosidad en % volumen mediante la ecuación 3.3. Para el cálculo se tomó como base una partícula hipotética de 1 gramo donde ρ_p es la densidad del polímero (1,05 g/cm³), donde se consideró sólo polímero de poliestireno despreciándose el de DVB entrecruzado.

$$Porosidad (\%) = \frac{Porosidad (cm^3/g)}{Porosidad (cm^3/g) + \frac{1}{\rho_p (g/cm^3)}} \quad (3.4)$$

Tabla N.º 5. Resumen del análisis estadístico de porosidad.

	x1	x2	x1x2	
Prueba	φ(cm ³ /g)	[I]	F(g/min)	Interacción
1	0.2424	-	-	+
2	0.1058	+	-	-
3	0.3654	-	+	-
4	0.258	+	+	+
Σ+	0.97	0.36	0.62	0.50
Σ-		0.61	0.35	0.47
Diferencia		-0.24	0.28	0.03
Efecto	0.24	-0.12	0.14	0.01
Intervalo de confianza -0.23		-0.02	0.24	0.12
		0.03	-0.09	

N=7 ; s= 0.02 ; t= 4.303; z= 0.1

Tabla N.º 6. Resumen del análisis estadístico de diámetro de poro

	x1	x2	x1x2	
Prueba	dp (nm)	[I]	F(g/min)	Interacción
1	4.82	-	-	+
2	4.82	+	-	-
3	6.3	-	+	-
4	6.3	+	+	+
Σ+	22.24	11.12	12.60	11.12
Σ-		11.12	9.64	11.12
Diferencia		0.00	2.96	0.00
Efecto	5.56	0.00	1.48	0.00
Intervalo de confianza		0.00	1.48	0.00
		0.00	1.48	0.00

N=7 ; s= 0; t= 4.303; z= 0

De los resultados mostrados en la Tabla 7 y sometidos a un análisis estadístico se tiene que la porosidad es directamente proporcional del flujo de dosificación e inversamente proporcional con la concentración de iniciador.

Tabla N.º 7. Diámetro de poro (dp), volumen de poro (φ) por el método DFT y la porosidad (% Vol) calculadas para poliestireno poroso obtenido por polimerización en semicontinuo en heterogéneo a flujo alto y bajo de dosificación de mezcla orgánica y alta y baja concentración de iniciador.

(I)(F)	dp (nm)	φ (cm ³ /g)	Porosidad (%) (%vol)
(-)(-)	4.82	0.2424	20.29
(+)(-)	4.82	0.1058	10.00
(-)(+)	6.29	0.3654	27.73
(+)(+)	6.29	0.2580	21.32
(0)(0)	6.29	0.3567	27.25
(0)(0)	6.29	0.3421	26.43
(0)(0)	6.29	0.3095	24.53
S	0	0.0243	1.4

3.4 Concentración en número de partícula (Np)

Para el cálculo de la densidad de número de partículas (N_p) se usó la ecuación 3.4 donde $[P]$ es la concentración de polímero (g/mL de agua), ρ_p es la densidad de la partícula (g/cm³), D_n es el diámetro promedio en número de la partícula porosa determinado por STEM. Por otra parte, el cálculo de la densidad aparente (ρ_{ap}) se efectuó con la ecuación 3.5.

$$N_p = \frac{6 [P]}{\pi \rho_{ap} D_n^3} \quad (3.4)$$

$$\rho_{ap} = \frac{1}{\phi(cm^3/g) + \frac{1}{\rho_p}} \quad (3.5)$$

En este caso se despreció la contribución de las unidades de DVB y del entrecruzamiento en la densidad del polímero y se consideró como si sólo fuera poliestireno.

En la Tabla N.º 8, se puede apreciar que a un flujo alto se obtuvieron un mayor número de partículas al emplear mayor concentración de iniciador, y esto se atribuye a que al emplear una mayor concentración de iniciador la velocidad de iniciación aumenta debido a una mayor formación de radicales de iniciador⁵. Sin embargo, mediante el análisis estadístico tanto el flujo como la concentración de iniciador no tiene efecto.

El análisis estadístico mostrado en la Tabla 9 indica que la densidad en número de partículas no depende ni del flujo, ni de la concentración de iniciador.

Tabla N.º 8. Número de partícula calculados empleando la ecuación 3.4 y 3.5.

(I) (F)	Dn (nm)	X (%)	Np (1/cm ³ de agua)
(-)(-)	19.12	78.29	6.42139E+16
(+)(-)	18.58	78.42	6.25752E+16
(-)(+)	31.38	97.36	2.0745E+16
(+)(+)	26.96	97.99	2.99874E+16
(0)(0)	21.27	99.19	6.72661E+16
(0)(0)	23.19	96.52	5.01947E+16
(0)(0)	23.15	97.89	5.00976E+16
S	1.0	1.33	9.90E+15

Tabla N.º 9. Resumen del análisis estadístico de la densidad en número de partícula Np.

Prueba	Np (1/ml H2O)	x1	x2	x1x2
		[I]	F(g/min)	Interacción
1	6.42E+16	-	-	+
2	6.25E+16	+	-	-
3	2.07E+16	-	+	-
4	2.99E+16	+	+	+
Σ^+	1.77E+17	9.24E+16	5.06E+16	9.41E+16
Σ^-		8.49E+16	1.27E+17	8.32E+16
Diferencia		7.50E+15	-7.61E+16	1.09E+16
Efecto	4.43E+16	3.75E+15	-3.81E+16	5.45E+15
Intervalo de confianza -3.89E+16		4.64E+16	4.56E+15	4.81E+16
		-8.07E+16	-3.72E+16	

N=7 ; s= 9.90E+15; t= 4.303; z= 4.26E+16

El valor determinado de N_p , es una buena aproximación, ya que se obtuvo una polidispersidad baja (distribución de tamaños de partícula estrecha).

Así también, el número de partículas (N_p) es inversamente proporcional al diámetro de partícula, esto se explica mediante la correlación desarrollada por Smith y Ewart^[6] (ecuación 3.6) en el tratamiento de la polimerización en emulsión en la cual el número de partículas (N_p) es inversamente proporcional a la velocidad de crecimiento volumétrico de las partículas durante el período de nucleación para un proceso en lotes^[5].

$$N_p = k \left(\frac{R_i}{\mu} \right)^{2/5} (a_s \cdot S)^{3/5} \quad (3.6)$$

donde:

k = constante

R_i = velocidad de iniciación de la polimerización

μ = velocidad de crecimiento volumétrico de la partícula

a_s = área interfacial partícula-fase acuosa ocupada por una molécula de surfactante

S = concentración total de tensioactivo e en el sistema

Según esta teoría, se desarrolló un modelo para sistemas en condiciones de aivez de monómero y encontró la siguiente ecuación^[5]:

$$N_p = k (a_s [s]) R_i^{2/3} R_a^{-2/3} \quad (3.7)$$

Donde $0,13(0,16) < k < 0,23$, y R_a es la velocidad de adición de monómero.

Por lo tanto la ecuación 3.7 muestra que para polimerizaciones en emulsión en semi-continuo dentro de condiciones de aivez de monómero, el número de partículas es más sensible a las variables de la formulación que para condiciones inundadas de monómero (en lotes). Según ésta ecuación también la velocidad de formación de la partícula es equivalente a la velocidad de formación de radicales libres en la fase acuosa^[7]:

$$R_i = 2fk_d[I]$$

Donde f es la eficiencia del iniciador; k_d la constante de descomposición del iniciador y $[I]$ la concentración de iniciador.

Por otra parte, el obtener diámetros de partícula más pequeños a flujo bajo, contribuye a la desorción de radicales desde la partícula, lo cual no debe ser ignorado, ya que estas pueden volver a entrar a la partícula o ser estabilizadas en el medio acuoso por tensioactivo y/o extremos del radical del iniciador y formar otra partícula ocasionando un incremento en número de partícula.

IV. CONCLUSIONES

La formulación y las condiciones de polimerización empleadas en este estudio permitieron obtener látex con nanopartículas de D_n menores de 30 nm, con bajo índice de polidispersidad (IPD= 1,1), de baja porosidad con valores entre 10-30% en volumen, y con diámetros de poro de 4-6,3 nm. Las conversiones cercanas a 95 % obtenidas en las polimerizaciones indican que se lograron obtener látex con contenido de sólidos hasta 20 %.

No se encontró un efecto importante de la concentración de iniciador sobre la conversión, probablemente debido a que el intervalo de concentración de iniciador no fue suficientemente amplio para definir su efecto. Sin embargo, se observó un efecto directo del flujo sobre la conversión.

Se obtuvo un efecto directo del flujo sobre el diámetro de partícula promedio en número (D_n) determinado por STEM, es decir, a menor flujo se obtuvieron menor diámetro de partícula.

V. AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Centro de Investigación en Química Aplicada-CIQA (Saltillo – México), a la Secretaria de Relaciones Exteriores (SRE)- Gobierno de México y a la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo brindado para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Esquivel O, Treviño M.E, Saade H, Puig J.E , Mendizábal E , López R.G. Mesoporous polystyrene nanoparticles synthesized by semicontinuous heterophase polymerization, *Polym Bull*, 2011; 67: 217-226.
- [2] Murphy T. D Design and analysis of industrial experiments. *Chemical Engineering*. 1977; 84: 168-182.
- [3] Ledezma R, Treviño M.E, Elizalde L.E., Perez-Carrillo L.A., Mendizábal E., Puig E., López R. G. Semicontinuous Heterophase Polymerization Under Monomer Starved Conditions to Prepare Nanoparticles with Narrow Size Distribution. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2007; 45: 1463-1473,.
- [4] Sajjadi S. Particle Formation under Monomer- Starved Conditions in the Semibatch Emulsion Polymerization of Styrene. I. *Experimental Journal of Polymer: Part A: Polymer Chemistry*, 2001; 39: 3940-3952.
- [5] Sajjadi Shahriar. Particle Formation under Monomer- Starved Conditions in the Semibatch Emulsion Polymerization of Styrene. I. Part II. Mathematical modeling. *Polymer*. 2003; 44: 223-237.
- [6] Gilbert, G. R. *Emulsion polymerization. A mechanistic approach*. Academic Press 1995
- [7] Gardon, *Emulsion Polymerization. I. Recalculation and Extension of the Smith-Ewart Theory*. *JL Journal of Polymer Science: Part A-1* 1968; 6: 643-664.