

POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN DE ESTIRENO UTILIZANDO SiO₂: BUSCANDO UNA EMULSIÓN PICKERING.

Maricruz Solís López^{1‡}, Iván Puente Lee¹, Fouconnier B.^{2‡} y Francisco López-Serrano^{1*}

¹Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

[‡] Ciudad Universitaria. Cd. Mx. 04510. México.

² Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana.

[‡] Av. Universidad Veracruzana Km. 7.5, Coronel Santa Isabel. Coatzacoalcos, Veracruz, 96538. México

Recibido noviembre 2020; aceptado diciembre 2020

Abstract

In this work, the effects of several co-aids, considered as modifying agents to vary the compatibility of colloidal silica (Ludox AM) between the monomer/polymer/silica interface during the emulsion polymerization, are evaluated. Sodium vinyl benzene sulfonate (VBS), 4-vinyl pyridine (4-VP), poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant are appraised, being styrene (STY) the main monomer and ammonium persulfate (APS) the initiator. The obtained emulsions range from bare, hybrid encapsulated and Pickering nanoparticles. The obtained Pickering emulsion formulation requires smaller amounts of co-aids, as compared to the reported from the literature.

Resumen

En este trabajo se evalúan los efectos de varios coadyuvantes, considerados como agentes modificadores, para variar la compatibilidad de la sílice coloidal (Ludox AM) entre la interfase monómero/polímero/sílice durante la polimerización en emulsión. Se evalúan vinil el bencenosulfonato de sodio (VBS), la 4-vinil piridina (4-VP), el poli(etilenglicol) metil éter metacrilato (PEGMA) y el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), siendo el estireno (STY) el principal monómero y el persulfato de amonio (APS) el iniciador. Las emulsiones obtenidas van desde nanopartículas desnudas, encapsuladas híbridas y de Pickering. La formulación de emulsión de Pickering obtenida requiere cantidades más pequeñas de coadyuvantes, en comparación con las reportadas en la literatura.

Key words: Styrene, silica. Pickering emulsion polymerization.

Palabras clave: Estireno, sílice, polimerización en emulsión. Pickering.

I. INTRODUCCIÓN

Una polimerización en emulsión Pickering es un proceso de reacción en el que las nanopartículas inorgánicas actúan como estabilizadores, ubicados en la interfase monómero/polímero, debido a su adsorción en la interfase agua-aceite (W/O). Se producen diferentes tipos de interacciones, como: Van der Waals, electrostáticas, enlaces de hidrógeno, etc. Se remite al lector a la literatura (Schrade et al., 2013; Ngai & Bon, 2015; Lotierzo Bon, 2017) para una explicación más profunda de la polimerización en emulsiones Pickering.

Vignati y Piazza (2003) descubrieron que las emulsiones se pueden estabilizar con solo un 5% de cobertura de partículas en la interfaz. Así, las emulsiones Pickering tienen amplias aplicaciones en diferentes áreas; por ejemplo: alimentos (Augustin & Hemar, 2009), catálisis (Ning et al., 213), [6] productos farmacéuticos (Sanyal et al., 2011) y materiales (Sanchez et al., 2011), entre otras.

La obtención de una polimerización en emulsión estabilizada por partículas sólidas, entre otras cosas, depende de: el tamaño de partícula, la concentración, la humectabilidad y las interacciones entre partículas y oligómeros. Sin embargo, el equilibrio relativo entre las propiedades hidrófilas y lipófilas de estas partículas se considera el parámetro más importante que gobierna la estabilización de tales emulsiones. La humectabilidad puede modificarse fácilmente, con tensioactivos no iónicos (Midmore, 2001), aniónicos (Tushar et al., 2015) y catiónicos (Lebidoua et al., 2018), mediante adsorción electrostática u otras

* Autor para correspondencia: lopezserrano@unam.mx

interacciones. Otro enfoque es el uso de agentes modificadores que pueden ser comonomero(s), macromonomeros o polímeros, evitando así el uso de un agente tensioactivo.

Varios estudios concluyen que se pueden formar emulsiones estables si las partículas sólidas flocculan débilmente, mediante la adición de sales (Binks & Lumsdon, 1999 o mediante el uso de tensoactivos (Lucassen-Reynders & Van DenTempe, 1963). Se ha reportado que la presencia de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) produce flocculación de partículas de sílice. [Lebdioua et al., 2018; Zhou et al., 2012; Fouconnier et al., 2016). Binks y Rodrigues, (2007) realizaron una investigación sobre el comportamiento de emulsiones estabilizadas por nanopartículas de sílice y un surfactante catiónico (CTAB). Descubrieron que se formaban emulsiones más estables en condiciones en las que se usaba CTAB para disminuir la carga e inducir la flocculación de la sílice, y Lan et al. (2007), obtuvieron un resultado similar.

Las nanopartículas sólidas, como Ludox AM, permanecen cargadas negativamente en un amplio rango de pH (Kammona et al., 2009), aunque el uso de algunos agentes (es decir, tensoactivos) puede cambiar el valor de su carga (mV) a un rango negativo, que dependerá de la cantidad utilizada. También se ha reportado que esta sílice a diferencia de la sílice catiónica u otros coloides, es menos susceptible a la modificación por perturbaciones del medio, como el pH (Boussu et al., 2006).

Monégier du Sorbier et al., (2015) consideraron el uso de poli (etilenglicol) metil éter metacrilato (PEGMA), en lugar de tensoactivos, con nanopartículas de sílice aniónica (TM-50), en un rango de pH de 2-10. Obtuvieron una adsorción de PEGMA del 25%, sobre la superficie de sílice, sin ningún efecto significativo sobre la densidad de carga. Con la adición de PEGMA a altas concentraciones (aproximadamente 50% p/p), la carga de sílice se mantiene alrededor de -60 mV, con una ligera variación de pH de 9.5 a 9.0. Sin embargo, resultó ser una estabilización pobre del poli (4-estireno-sulfonato de sodio), que también fue analizado por estos autores. La polimerización se realizó con un iniciador aniónico, persulfato de sodio (NaPS), y reportaron nucleación coagulativa homogénea.

Percy et al. (2000) obtuvieron partículas de nanocompuestos de polímero-sílice homopolimerizando 4-vinilpiridina (4-VP), en presencia de un sol de sílice, usando un iniciador de radicales libres en medio acuoso. Reportaron que la homopolimerización de estireno o metacrilato de metilo no producía partículas nanocompuestas. Sin embargo, la copolimerización de 4-VP con metacrilato de metilo y estireno produjo partículas estables coloidales, para alimentaciones de comonomero que contenían tan poco como 6% en mole de 4-VP. Comentaron que el usar 4-VP fue una casualidad porque Barthet et al. (1999) no tuvieron éxito con 2-VP. Más tarde, sin embargo, Dupin et al. (2007) reportaron que las partículas de nanocompuestos de poli (2-vinilpiridina)-sílice coloidal se prepararon eficazmente mediante polimerización en emulsión. Afirman que la clave de su éxito fue simplemente una selección adecuada de iniciador azo catiónico. Zou et al. (2008) también reportaron la preparación de partículas sólidas de poli (estireno-co-4-vinilpiridina) huecas y recubiertas de sílice.

La literatura revela que obtener una emulsión de Pickering mediante polimerización es simple y directo [Zhang et al., 2012; Ye et al., 2015; Benhamou & El-Moudny, 2017; Wang et al., 2019; Zhang et al., 2015). Se revelará que, incluso después de una revisión intensiva de la literatura, esto no siempre es cierto, y que las recetas reportadas se han alcanzado después de intensas búsquedas experimentales de prueba y error o por azar. Sin embargo, se dan pequeños pasos que conducen a una mejor comprensión de esta compleja área, esto es lo que motiva este trabajo. De acuerdo con los reportes de la literatura, este trabajo considera una serie de reacciones, con el objetivo de alcanzar una formulación de emulsión de Pickering simple. Se analizan los efectos de los coadyuvantes estudiados sobre el tamaño de partícula, encapsulación y si se produce o no cobertura.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

a. Materiales

El estireno (STY) al 99%, fue lavado para eliminar el inhibidor. Los reactivos restantes se utilizaron tal como se recibieron. Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), 98% de pureza; la dispersión coloidal de nanopartículas de sílice (LUDOX AM), que contiene SiO₂ al 30% p/p en agua, dp = 12 nm; 4-vinil piridina (4-VP), 95% de pureza; 4-vinilbencenosulfonato de sodio (VBS) con una pureza superior al 90%; y poli (etilenglicol) metil éter metacrilato (PEGMA), 50% p/p en agua, Mn = 2000, (todos de Sigma-Aldrich).

Persulfato de amonio (APS), 99,2% de pureza, bisfosfato de sodio 99,3% de pureza y fosfato de disodio 99,3% de pureza (estos últimos de J. T. Baker, S.A. de C.V.). El agua utilizada fue desionizada en nuestro laboratorio.

b. Procedimiento de reacción

Las cantidades cargadas en los experimentos se presentan en la Tabla 1. En un primer paso, se preparó una emulsión cargando el agua, el monómero de estireno (como fase oleosa), la dispersión acuosa de nanopartículas de sílice y la solución amortiguadora de pH. Si se usó 4-VP, ésta se incorporó en la fase oleosa y se agregaron VBS, CTAB y PEGMA a la fase acuosa. Esta preparación se mezcló luego durante cinco minutos en un Ultra-Turrax T25 a 15.000 rpm. Esta dispersión se llama preemulsión. En el segundo paso, se introdujo la preemulsión en un matraz aforado, se purgó con nitrógeno durante 5 min. Después de la desgasificación, se introdujo el iniciador (APS). Luego, el matraz se colocó en el baño de calentamiento de control (Agitador SHZ-88 a 150 rpm) a 80°C y se dejó reaccionar durante 2.0 h.

Tabla 1. Experimentos basados en cien partes de monómero (pph), base seca.

Componentes/Experimento	1	2	3	4	5	6
STY	100	100	100	100	100	100
Ludox AM	-	15	15	15	15	15
APS	2	2	2	2	2	2
4-VP	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5
VBS	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5
CTAB	-	-	-	0.1	0.05	-
PEGMA	-	-	-	-	-	0.1
Buffer *	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

Los ingredientes del buffer están descritos en la Tabla 2.

c. Preparación de la solución amortiguadora

La Tabla 2 enumera los ingredientes utilizados para preparar la solución amortiguadora. El contenido de sólidos corresponde al valor teórico. Este valor se corroboró con el balance de humedad (OHAUS MB35). La verificación del valor de pH se realizó con un potenciómetro (Oakton), obteniendo un valor de 7.0. El objetivo era obtener una “preemulsión” con un pH inicial.

Tabla 2. Preparación de la solución buffer= 8.

Componentes	Cantidad (g)	Pureza (%)	Partes activas
NaH ₂ PO ₄	0.692	99.3	0.687
Na ₂ HPO ₄	2.840	99.3	2.820
H ₂ O	96.468	-	-
Sólidos totales (%)			3.362

d. Medidas de tamaño de partículas

i. Dispersión de luz

El tamaño medio de las nanopartículas de poliestireno se determinó mediante dispersión dinámica de luz a 25 ° C, utilizando un Zetasizer Nano-ZS2000 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, Reino Unido) con un índice de refracción de 1,509.

ii. Microscopía electrónica

Se añadió una gota de látex a 50 ml de agua y se colocó una gota de esta solución en una rejilla de cobre cubierta con carbón y formvar y se secó antes de las observaciones. El voltaje de aceleración fue de 200 kV en un microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo 2010. Se seleccionaron varios campos para obtener las imágenes.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El Experimento 1 es el blanco, es una polimerización de estireno e iniciados únicamente. Se realizaron experimentos previos para encontrar la cantidad adecuada de SiO₂, para obtener un sistema disperso adecuado al final de la reacción, que corresponde al Experimento 2. Los Experimentos restantes contienen 15 partes por cien monómero (phm) de SiO₂. Los Experimentos 3 al 6 contienen la misma cantidad de VBS y 4-VP. Con los Experimentos 4 y 5, se evalúa la adición de CTAB en dos niveles diferentes, el Experimento 6 explora la adición de PEGMA y su efecto. Las formulaciones en base seca se presentan en la Tabla 1. La cantidad de agua se ajustó para obtener emulsiones con aproximadamente 20% de sólidos.

La Figura 1 muestra el aspecto de las recetas después de aplicar la agitación de alto cizallamiento (15.000 rpm, durante cinco minutos, antes de agregar el iniciador). Con base en esta figura, la homogeneidad aumenta como resultado del orden de los experimentos. Como era de esperar, los dos primeros experimentos (1 y 2) presentan una separación de fases completa, incluso después de la exposición a alto cizallamiento. Como puede verse, la adición de 4-VP y VBS no fue suficiente para lograr la homogeneidad (Experimentos 3 a 5). De hecho, a un valor de pH de 8,0, las moléculas de 4-VP no pueden adsorberse sobre la superficie de las nanopartículas de sílice cargadas negativamente, porque los grupos amina contenidos en las moléculas de 4-VP no están protonados; además, el VBS es un monómero aniónico. En consecuencia, las nanopartículas de sílice no se modifican en la superficie. Por tanto, ni las nanopartículas de SiO₂ ni los coadyuvantes estabilizan las gotitas de monómero. Sin embargo, la homogeneidad de la emulsión aumenta a partir de Experimentos 4 a 6. Por lo tanto, los aniones CTA⁻ se adsorben sobre las nanopartículas de sílice cargadas negativamente, debido a atracciones electrostáticas, e inducen inherentemente su floculación, debido a las interacciones de Van der Waals, ocurriendo entre las cadenas CTA⁻ orientadas hacia la fase acuosa. La estabilidad de las gotas de monómero depende de la hidrofobicidad y del tamaño de los agregados de nanopartículas de sílice-CTAB y, por lo tanto, de su capacidad para difundirse y formar una película estructurada en las gotas de la interfaz W/O (Fouconnier et al., 2017). El Experimento 6 muestra que la adición de PEGMA, que actúa como un modificador de sílice, es suficiente para impartir una buena dispersión de gotas, porque interactúa con las nanopartículas de sílice negativas y, por lo tanto, cambia la humectabilidad de las nanopartículas de sílice (Monégier du Sorbier et al., 2015). En resumen, la dispersión de las fases aumenta en el siguiente orden: blanco < sílice < comonómeros < tensioactivo (CTAB) < polímero (PEGMA).

La conversión se midió por gravimetría, el porcentaje de grumo se determinó filtrando la emulsión en una malla 140 y el pH final por potenciometría. Todas las reacciones, excepto el Experimento 5 (con una cantidad baja de CTAB), producen altas conversiones (> 80%) y bajo contenido de grumo (<1%). El grumo, generalmente se origina por coagulación de partículas, mala estabilización o ambos. El blanco (Experimento 1) muestra que se puede obtener una emulsión sin el uso de un emulsificante. Es obvio que la cantidad de iniciador es muy alta y este ingrediente proporciona suficientes cargas electrostáticas para lograr una emulsión estable. El pH de las emulsiones disminuye de manera importante. Esto se debe a la gran cantidad de iniciador porque, a medida que avanza el iniciador se descompone y, los grupos sulfato reducen el pH del medio de reacción. La Tabla 3 muestra el tamaño y número de distribuciones, así como los percentiles estadísticos para 50 y 90% de la distribución. Aquí, el blanco (Experimento 1) tiene las distribuciones de tamaño de partícula más grandes y amplias, mostrando dos poblaciones. El experimento que tiene solo sílice (Experimento 2) también muestra dos distribuciones; sin embargo, el tamaño de las partículas se reduce. Esta reducción del tamaño de partícula se debe a que la sílice actúa como agente nucleante que ya ha sido explicado (Fouconnier et al., 2016). Las nanopartículas de sílice desnudas interfieren en los procesos de nucleación y coagulación debido a la interacción débil de enlaces δ de hidrógeno entre los grupos fenilo de oligómeros/monómeros y los grupos silanol de las nanopartículas de sílice, en condiciones de pH ácido (Fouconnier et al., 2017).

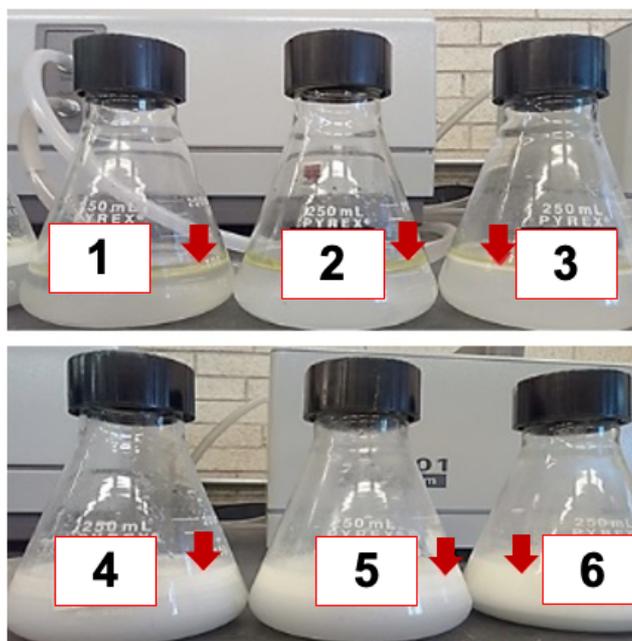


Figura 1. Imágenes de las emulsiones después de ser agitadas con alta velocidad de corte. Las muestras corresponden a los matraces Erlenmeyer como indicado en la Tabla 1.

Tabla 3. Distribuciones de tamaño para todas las reacciones de polimerización.

Experimentos	D (0.5) nm	D (0.9) nm	Número de distribuciones	Rango de distribuciones D (nm)
1	978	1150	2	138 - 182 955 - 1,096
2	571	757	2	209 - 275 631 - 724
3	170	186	1	158 - 182
4	193	247	1	158 - 240
5	191	223	1	182 - 209
6	281	362	1	233 - 316

Nota: D (0.5) y D (0.9) representan los porcentajes estadísticos

El Experimento 3, que tiene solo 4-VP y VBS, presenta la distribución del tamaño de partícula (PSD) más pequeña y estrecha. La fuerte interacción ácido-base entre los átomos de nitrógeno 4-VP y los grupos hidroxilo de sílice ayuda a que las partículas de sílice sean más compatibles. 4-VP y VBS, ambos solubles en agua, promoverán oligómeros grandes en la fase acuosa que promoverán la nucleación homogénea de las partículas de polímero. Además, ambos también beneficiarán a la estabilización de partículas, debido a sus cargas electrostáticas. Los Experimentos 3 a 6 presentan solo una PSD. El Experimento 5, el que tiene menor concentración de CTAB, presenta partículas de menor tamaño; sin embargo, tiene una conversión muy baja, lo que significa que las partículas no podrían crecer lo suficiente. La adición de PEGMA en el Experimento 6 aumenta el tamaño de partícula en comparación con Experimentos 3 a 5.

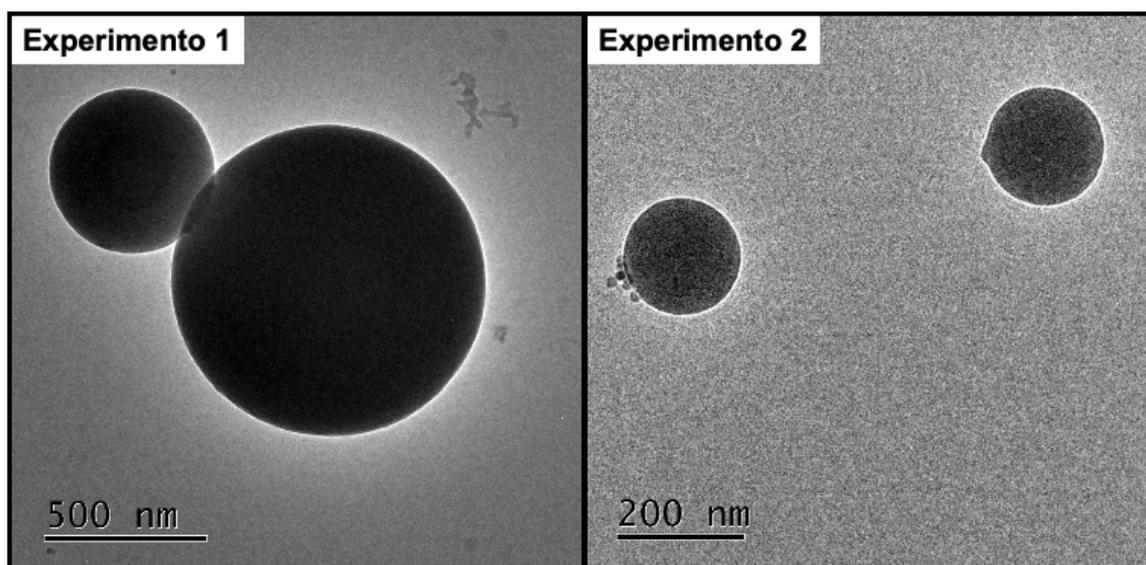


Figura 2. Polimerizaciones en emulsión de imágenes TEM para Experimento 1 (izquierda) y Experimento 2 (derecha).

Con respecto a las micrografías TEM, el Experimento 1 es el blanco que contiene monómero (STY), solución amortiguadora e iniciador (APS). La imagen correspondiente se muestra en el lado izquierdo de la Figura 2. Se pueden observar dos características principales: las partículas de polímero presentan tamaños muy diferentes, dando lugar a dos distribuciones de tamaño, en un rango de 138-182 y 955-1,096, como se muestra en la Tabla 3, y estas partículas son mucho más grandes que las obtenidas en el resto de las reacciones (Experimentos 2 a 6). De manera diferente, este experimento muestra el valor de conversión más alto (94.46%) de todos los experimentos. Este alto valor de conversión podría deberse a un efecto gel en el que se produce una autoaceleración, lo que produce un aumento de temperatura y, por lo tanto, mayores conversiones (Thickett & Gilbert, 2007). El tamaño de las partículas muy grandes podría deberse a la coagulación debido a una mala estabilización porque la única estabilización la proporcionan los grupos sulfato del iniciador. El lado derecho de la Figura 2 presenta la micrografía correspondiente al Experimento 2, donde solo se agrega sílice. Aquí se puede observar que la adición de SiO_2 no es suficiente para garantizar una emulsión Pickering, y la conversión alcanzada fue del 92.44%. En esta micrografía no está claro si el sílice está detrás de las partículas o si está contenido dentro de ellas. Como se mencionó anteriormente, la presencia de sílice promueve la nucleación de partículas, produciendo tamaños de partículas más pequeños, como se explicó anteriormente (Fouconnier et al., 2016). Sin embargo, también se observan dos distribuciones de tamaño de partícula (ver Tabla 3).

La Figura 3 muestra los Experimentos 3 (lado izquierdo) y 4 (lado derecho), ambos contienen 4-VP y VBS, pero este último tiene 0,1 pph de CTAB. Ninguna de las micrografías muestra una emulsión Pickering, también parece que la sílice está dentro de las partículas. Estas dos formulaciones implican que, para obtener una polimerización en emulsión Pickering, no es suficiente simplemente agregar los ingredientes reportados en la literatura. Por lo tanto, la adición de 4-VP, reportada por Percy et al. (2000), incluso probada con diferentes monómeros como STY, MMA y BuA y BuMA [32], con las cantidades propuestas aquí para estas co-ayudas, no produjo el resultado deseado. Cabe mencionar que los autores mencionados anteriormente utilizaron cantidades mucho mayores de 4-VP y trabajaron a concentraciones de monómero más bajas, un máximo del 10%.

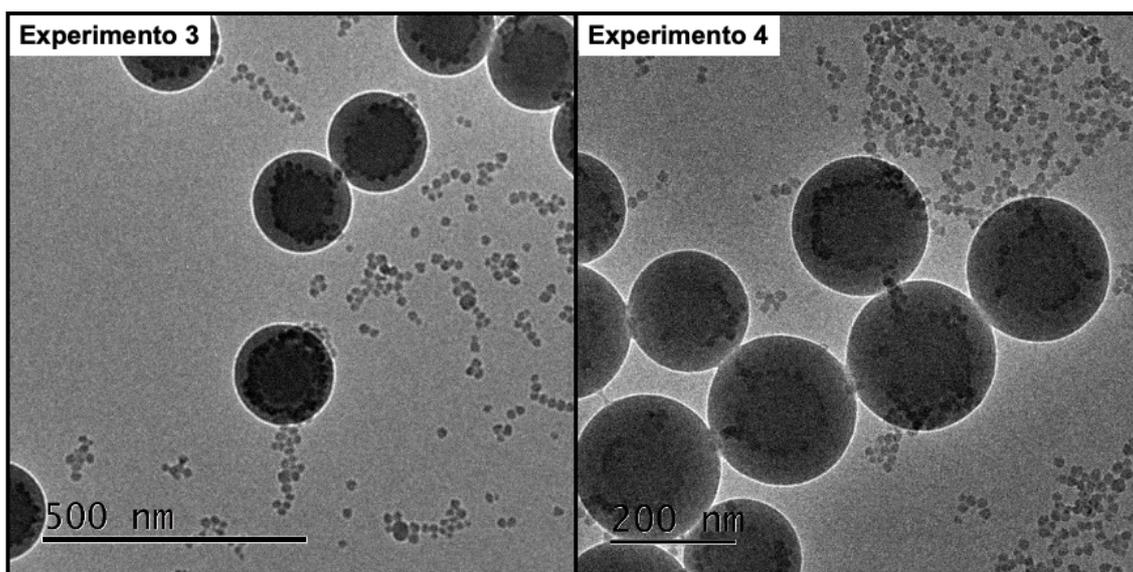


Figura 3. Imágenes TEM de polimerizaciones en emulsión para Experimento 3 (4VP + VBS) y Experimento 4 (4VP/VBS/CTAB 0.5/0.5/0.1)

El Experimento 3 explora el uso de 4-VP y VBS, a 0.5 pph cada uno, y como se muestra en la Tabla 3, esta combinación tuvo un gran impacto no solo en la disminución del tamaño de partícula sino también en la producción de una sola distribución de tamaño de partícula, en el rango de (158-182 nm) en comparación con Experimento 1 (el blanco) y Experimento 2 (sólo sílice). En consecuencia, la adición de coadyuvantes mejora el efecto de estabilidad de los oligómeros y la nucleación homogénea durante la reacción. Básicamente, el iniciador de APS aniónico proporciona estabilidad a las partículas de látex, hasta cierto punto, debido a las repulsiones electrostáticas, pero también las nanopartículas de sílice pueden promover la nucleación homogénea y disminuir la coagulación en condiciones de pH ácido, a través de enlaces de hidrógeno \square formados entre los oligómeros. 'grupos fenilo y grupos silanol de las nanopartículas'.

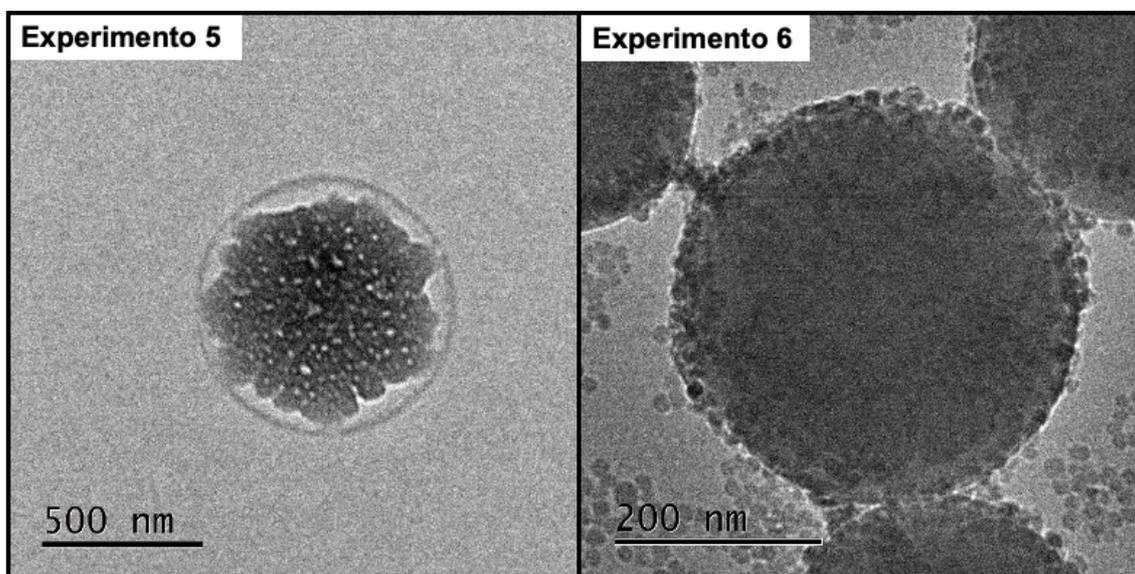


Figura 4. Polimerizaciones en emulsión de imágenes TEM Exp 5 (4-VP / VBS / CTAB 0.1) y Experimento 6 (4-VP / VBS / PEGMA 0.5 / 0.5 / 1.0).

Incluso con la presencia de una solución amortiguadora, el valor de pH inicial de 8.0 disminuye a valores de alrededor de 3.0. Los valores de pH correspondientes se encuentran en la Tabla 3 para todas las polimerizaciones (Experimentos 1 a 6). Por otro lado, la presencia de moléculas de 4-VP interfiere en el proceso de polimerización porque, mientras algunas moléculas reaccionan, otras también pueden adsorberse

sobre las nanopartículas de sílice, lo que lleva a la modificación de la estructura de la superficie y a la hidrofobicidad durante la reacción. Al comienzo de la reacción, el valor de pH es 8.0 y las nanopartículas de sílice están cargadas negativamente, por lo que los grupos amino 4-VP no pueden interactuar con la sílice. Sin embargo, tan pronto como el valor del pH del medio de reacción se vuelve ácido, los grupos sulfonato de VBS se transforman en grupos de ácido sulfónico, que están altamente polarizados, y luego los grupos 4-VP protonan aún más desde un valor de pH de 5.62 (constante de pKa de 4-VP). En soluciones ácidas, las nanopartículas de sílice pueden interactuar por un lado con los grupos 4-VP presentes en los monómeros, o los contenidos en los oligómeros. Por otro lado, los grupos 4-VP pueden interactuar con los grupos de ácido sulfónico VBS, a través de interacciones dipolo-dipolo. Obviamente, todos los efectos de interacción dependen de la concentración de cada ingrediente añadido al reactor. En el Experimento 3, las moléculas de 4-VP no pueden estar completamente disponibles para interactuar con las nanopartículas de sílice, ya que también interactúan con las moléculas de VBS, dejando solo 1.5 mmol de 4-VP interactuando con las nanopartículas de sílice, lo que representa alrededor de 0.95 moléculas de 4-VP adsorbidas por nm^2 (si están totalmente adsorbidas). Por tanto, a partir de consideraciones anteriores, se puede proponer el siguiente mecanismo: tan pronto como se inicia la reacción, VBS y 4-VP reaccionan con radicales a medida que se disuelven en la fase acuosa para formar oligómeros que promueven la nucleación. A medida que avanza el proceso de polimerización, el pH disminuye hasta volverse ácido; por lo tanto, se favorecerán las interacciones entre el grupo silanol/ moléculas SiO^- y los grupos amino de la 4-VP, pero de manera similar, los grupos amino de la 4-VP pueden interactuar con los grupos ácido sulfónico del VBS. En consecuencia, una cierta cantidad de moléculas de 4-VP se adsorben sobre la superficie de la nanopartícula de sílice, polimerizando con monómeros disueltos en la fase acuosa, para dar lugar a oligómeros de SiO_2 . De manera similar, otros grupos $\text{N}^+\text{-H}$, presentes en los oligómeros en crecimiento no unidos a partículas de sílice, pueden interactuar con nanopartículas de sílice, con los grupos $\text{SO}_2\text{-OH}$ del VBS sin reaccionar y con los oligómeros que contienen grupos $\text{SO}_2\text{-OH}$. Como resultado, todos estos oligómeros en crecimiento eventualmente se volverán insolubles y precipitarán en núcleos de copolímero VBS-4-VP-Sty cubiertos por nanopartículas de sílice y grupos hidrofílicos $\text{SO}_2\text{-OH/N-H}$ dipolo-dipolo con una cola reactiva hidrofóbica colgante orientada hacia la fase acuosa, ya que estos grupos hidrófilos no pueden penetrar en el centro de los núcleos de reacción. Para mayor claridad, en la Figura 5 se presenta un esquema que representa el mecanismo. Después de la precipitación, las partículas en crecimiento crecerán a través del hinchamiento del monómero y finalmente darán como resultado partículas de látex, que contienen nanopartículas de sílice en su núcleo.

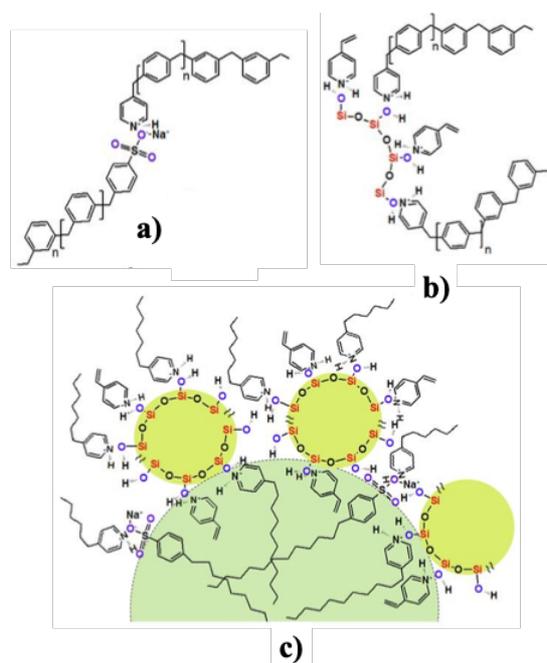


Figura 5. a) Oligómeros formados a partir de 4-VP y VBS asociados vía interacciones dipolo-dipolo. b) Oligómeros formados a partir de la polimerización de 4-VP y fijados sobre las nanopartículas de sílice. c) Todos los oligómeros han precipitados para formar un núcleo (verde) recubierta de nanopartículas de sílice. Los grupos iónicos sulfónicos/4-VP de los oligómeros están colocados en la superficie de los núcleos con las cadenas hidrófobas formando el núcleo.

Cabe mencionar que encapsular las partículas de sílice, en algunas aplicaciones, puede resultar realmente beneficioso. Por ejemplo, esto se muestra en el caso de matrices de refuerzo con nanopartículas para propiedades térmicas y mecánicas (Hussain et al., 2006) y alta permisividad (Dang et al., 2012), entre otras. Este efecto de encapsulación es proporcionado ciertamente por la presencia de moléculas de VBS, debido a las atracciones dipolo-dipolo entre los grupos amino de la 4-VP y el grupo ácido sulfónico en condiciones de pH ácido. Comparando al Experimento 3 con los Experimentos 4 y 5, a los que se ha añadido CTAB al medio de reacción. Es bien sabido que los aniones CTA⁺, adsorbidos sobre las nanopartículas de sílice cargadas negativamente, modifican su carga superficial e hidrofobicidad, induciendo su aglomeración. Además, debido a las interacciones de Van der Waals entre las colas CTA⁺ orientadas hacia la fase acuosa. También, se puede observar que a 0.05 pph, las nanopartículas de sílice están completamente encapsuladas, mientras que a 0.1 pph, no quedan totalmente capturadas en la matriz polimérica. Comparativamente en el Experimento 5, a baja concentración de CTAB, la hidrofobicidad induce su aglomeración. Además, debido a las interacciones de Van der Waals entre las colas CTA⁺ orientadas hacia la fase acuosa. Aunado a lo anterior, se puede observar que a 0.05 pph, las nanopartículas de sílice están completamente encapsuladas, mientras que a 0.1 pph, no quedan totalmente capturadas en la matriz polimérica. Comparativamente en el Experimento 5, a baja concentración de CTAB, la hidrofobicidad induce la floculación de las nanopartículas de sílice y la adsorción de grupos de monómeros 4-VP/oligómeros sobre las nanopartículas de sílice durante la reacción, favoreciendo la encapsulación de las nanopartículas de sílice. No obstante, cabe mencionar que esta formulación no alcanzó conversiones satisfactorias (ca. 57%); por lo tanto, esta no es una formulación favorable. Probablemente, la humectabilidad de los agregados de SiO₂-CTAB no es suficiente para adherirse fácilmente en la interfase W/O, para estabilizar las gotas de monómero que impiden así una buena entrega de monómero durante la polimerización.

Finalmente, el Experimento 6 muestra un sistema de polimerización en emulsión Pickering. Se pueden observar dos hechos principales: la cobertura no es uniforme y muchas partículas de sílice están libres en el medio. Por el contrario, la formulación conseguida contiene cantidades menores de los coadyuvantes descritos en la bibliografía; por ejemplo, Almavy et al. [32] para una polimerización BuA / 4-VP, la cantidad más pequeña de 4-VP utilizada fue 9% en moles y Percy et al. [21] para STY y MMA, la cantidad mínima para STY fue 6% en moles y 4 o 5 moles para MMA. En el caso de PEGMA, du Sorbier et al. [20] utilizaron altas concentraciones (aproximadamente 50% p/p) de la carga de sílice. Por lo tanto, en este trabajo, obtuvimos un efecto sinérgico para 4-VP / VBS / PEGMA, utilizando 1.1 pph en total. Las formulaciones propuestas permitieron obtener microesferas poliméricas parcialmente cubiertas por nanopartículas de sílice. En ese caso, debe considerarse que los grupos N-H de las moléculas / oligómeros de 4-VP pueden interactuar con el grupo ácido sulfónico de los monómeros / oligómeros de VBS y también con los monómeros / oligómeros de PEGMA. Por lo tanto, los grupos amino interactúan un poco con las nanopartículas de sílice que, en consecuencia, no participan en la estabilización del oligómero.

IV. CONCLUSIONES

Los efectos de varios coadyuvantes, descritos en la bibliografía, se probaron como agentes modificadores de un sistema de estireno / sílice coloidal. Se encontró que la adición de 0.5 partes de vinil benzenosulfonato de sodio y 4-VP, con o sin 0.05 o 0.1 partes de CTAB, no fue suficiente para producir emulsiones Pickering. Por otro lado, algunas formulaciones produjeron partículas de sílice encapsuladas, que pueden ser útiles para aplicaciones importantes. Finalmente, se obtuvo una formulación de Pickering que contenía 4-VP, VBS y PEGMA en cantidades inferiores a las reportadas en la literatura, permitiendo la consecución de un sencillo sistema de polimerización en emulsión Pickering. En un próximo trabajo se presentará la cinética de la formulación de Pickering obtenida.

V. REFERENCIAS

Augustin M. A., Hemar Y. (2009) Nano- and micro-structured assemblies for encapsulation. *Chem. Soc. Rev.* 38, 902-912. DOI: 10.1039/b801739p.

- Amaly J. I., Percy M. J. and Armes S. P. (2001) Synthesis and Characterization of Novel Film-Forming Vinyl Polymer/Silica Colloidal Nanocomposites. *Langmuir* 17, 4770-4778. DOI: [10.1021/la010138a](https://doi.org/10.1021/la010138a).
- Barthet C., Hickey A. J., Cairns D. B., Armes S. P. (1999) Synthesis of Novel Polymer-Silica Colloidal Nanocomposites via Free-Radical Polymerization of Vinyl Monomers *Adv. Mater.* 11, 408-410. DOI: [10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199903\)11:5<408::AID-ADMA408>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199903)11:5<408::AID-ADMA408>3.0.CO;2-Y).
- Benhamou M., El-Moudny S. (2017) Review on Pickering emulsions stabilized by adsorbed nanoparticles: Structure, Thermodynamics, Cage Effect and Subdiffusion. *Int. J. Nanomater. Nanotechnol Nanomed.* 3, 057-076. DOI: [10.17352/2455-3492.000022](https://doi.org/10.17352/2455-3492.000022).
- Binks B. P.; Lumsdon S. O. (1999) Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, 3007-3016. DOI: [10.1039/a902209k](https://doi.org/10.1039/a902209k).
- Binks B. P., Rodrigues, J. A. (2007) Synergistic Interaction in Emulsions Stabilized by a Mixture of Silica Nanoparticles and Cationic Surfactant. *Langmuir* 23, 3626-3636. DOI: [10.1021/la0634600](https://doi.org/10.1021/la0634600).
- Boussu K., Belpaire A., Volodin A., Van Haesendonck C., Van der Meeren P., Vandecasteele C., Van der Bruggen B. (2007) Influence of membrane and colloid characteristics on fouling of nanofiltration membranes. *J. Membrane Sci.* 289, 220-230. DOI: [10.1016/j.memsci.2006.12.001](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.12.001).
- Dang Z.-M., Yuan J.-K., Zha J.-W., Zhou T., Li S.-T., Hu G.-H. (2012) Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites. *Progr. Mater. Sci.* 57, 660-723. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2011.08.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.001).
- Dupin D., Schmid A., Balmer J. A., Armes S. P. (2007) Efficient synthesis of poly(2-vinylpyridine)-silica colloidal nanocomposite particles using a cationic azo initiator *Langmuir* 23, 11812-11818. DOI: [10.1021/la701825m](https://doi.org/10.1021/la701825m).
- Fouconnier B., Román-Guerrero A., López-Serrano F. (2016) Pickering emulsion polymerization kinetics of styrene: Comparison of bare and surface modified SiO₂ nanoparticles. *J. Macromol. Sci, Part A: Pure Appl. Chem.* 53, 403-412. DOI: [10.1080/10601325.2016.1176441](https://doi.org/10.1080/10601325.2016.1176441).
- Fouconnier B., Terrazas-Rodríguez J. E. and F. López-Serrano (2017) Monitoring styrene Pickering SiO₂-supported emulsion polymerization kinetics by Raman spectroscopy: Elucidating mechanisms interpreting the silanol/phenyl π -interactions, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, 54, 509-515. DOI: [10.1080/10601325.2017.1320758](https://doi.org/10.1080/10601325.2017.1320758).
- Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R. (2006) Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *J. Compos. Mater.* 40, 1511-1575. DOI: [10.1177/0021998306067321](https://doi.org/10.1177/0021998306067321).
- Kammona O., Kotti K., Kiparissides C., Celis J. P., Fransaer J. (2009) Synthesis of polymeric and hybrid nanoparticles for electroplating applications. *J. Electrochimica Acta*, 54, 2450-2457. DOI: [10.1016/j.electacta.2008.05.017](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.017).
- Lan Q.; Yang F., Zhang S., Liu S.; Xu J., Sun J., D. (2007) Synergistic effect of silica nanoparticle and cetyltrimethyl ammonium bromide on the stabilization of O/W emulsions *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 302, 126-135. DOI: [10.1021/la0634600](https://doi.org/10.1021/la0634600).
- Lotierzo A; Bon S. A. F. (2017) A mechanistic investigation of Pickering emulsion Polymerization *Polym. Chem.* 8, 5100-5111. DOI: [10.1039/C7PY00308K](https://doi.org/10.1039/C7PY00308K).
- Lebdioua K., Aimable A., Cerbelaud M., Videcoq A., Peyratout C. (2018) Influence of different surfactants on Pickering emulsions stabilized by submicronic silica particles. *J. Colloid Interf. Sci.* 520, 127-133. DOI: [10.1016/j.jcis.2018.03.019](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.019).
- Lucassen-Reynders E. H., Van Den Tempe M. (1963) Stabilization of water-in-oil emulsions by solid particles. *J. Phys. Chem.*, 67, 731-734. DOI: [10.1021/j100798a002](https://doi.org/10.1021/j100798a002).
- Midmore B. (2001) Interaction between colloidal silica and a nonionic surfactant hexagonal liquid crystalline phase. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 182, 83-92. DOI: [10.1016/S0927-7757\(00\)00786-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00786-X).
- Monégier du Sorbier Q., Aimable A., Pagnoux C. (2015) Influence of the electrostatic interactions in a Pickering emulsion polymerization for the synthesis of silica-polystyrene hybrid. *J. Colloid Interface Sci.* 448, 306-314. DOI: [10.1016/j.jcis.2015.02.017](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.017).
- Ning Y., Yang Y., Wang C., Ngai T. and Tong Z. (2013) Hierarchical porous polymeric microspheres as efficient. *Chem. Commun.*, 49, 8761-8763. DOI: [10.1039/C3CC45323E](https://doi.org/10.1039/C3CC45323E)
- Ngai T., Bon S. A. F. In *Particle-Stabilized Emulsions and Colloids Formation and Applications*; Thomas Graham House, Cambridge, UK, 2015. DOI: [10.1039/9781782620143-FP001](https://doi.org/10.1039/9781782620143-FP001).

- Percy M., Barthet C., Lobb J., Khan M., Lascelles S., Vamvakaki M., Armes S(2000). Synthesis and Characterization of Vinyl Polymer-Silica Colloidal Nanocomposites. *Langmuir*16, 6913-6920. DOI: [10.1021/la0004294](https://doi.org/10.1021/la0004294).
- Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L.(2011) Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chem. Soc. Rev.* 40, 696-753. DOI: [10.1039/c0cs00136h](https://doi.org/10.1039/c0cs00136h).
- Sanyal S., Huang H.-C., Rege K., Dai L. (2011) Thermo-Responsive Core-Shell Composite Nanoparticles Synthesized via One-Step Pickering Emulsion Polymerization for Controlled Drug Delivery. *J. Nanomedic. Nanotechnol.* 2-7. DOI: [10.4172/2157-7439.1000126](https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000126).
- Schrade A., Landfester K., Ziener U. (2013) Pickering-type stabilized nanoparticles by heterophase Polymerization. *Chem. Soc. Rev.* 42, 6823-6838 . DOI: [10.1039/C3CS60100E](https://doi.org/10.1039/C3CS60100E).
- Thickett S. C. and Gilbert R. G. (2007) Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms *Polymer*, 48, 6965-6991. DOI: [10.1016/j.polymer.2007.09.031](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.031).
- Tushar S., Kumar G. S., Chon B. H. and Sangwai J. S. (2015)Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer. *J. Ind. Eng. Chem.* 22, 324334. DOI: [10.1016/j.jiec.2014.07.026](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.026).
- Vignati E., Piazza R.(2003) Pickering Emulsions: Interfacial Tension, Colloidal Layer Morphology, and Trapped-Particle Motion. *Langmuir* 19, 6650-6656. DOI: [10.1021/la034264l](https://doi.org/10.1021/la034264l).
- Wang Y., Li X., Shen C.; Mao Z., Xu H., Zhong Y., Sui X., Feng X., Wang B. (2019) Lignin assisted Pickering emulsion polymerization to microencapsulate 1-tetradecanol for thermal management *Int. J. Biol. Macromol.* 16 Available online 21 December 2019 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.17530> . DOI: [10.1016/j.ijbiomac.2019.12.17530](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.17530).
- Ye L., Zhou T., Shen X. (2015) Molecular imprinting in particle-stabilized emulsions: enlarging template size from small molecules to proteins and cells. *Mol. Impr.* 3, 8-16 . DOI:[10.1515/molim-2015-0002](https://doi.org/10.1515/molim-2015-0002).
- Zhang J., Lu Z., Wu M., Wu Q., Yanga J. (2015) Facile fabrication of poly(acrylic acid) hollow nanogels *via in situ* Pickering miniemulsion polymerization. *Polym. Chem.* 6, 6125-6128 . DOI: [10.1039/C5PY00822K](https://doi.org/10.1039/C5PY00822K)
- Zhang W. H., Fan X. D., Tian W. and Fan W. W. (2012) Polystyrene/nano-SiO₂ composite microspheres fabricated by Pickering emulsion polymerization: Preparation, mechanisms and thermal properties. *eXPRESS Polym. Lett.* 6, 532-542. DOI: [10.3144/expresspolymlett.2012.57](https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.57).
- Zhou Y., Zhao Y., Wang H., Du Q. (2012) Effect of Initiation Site Location on Morphology of Polymer Microspheres via Pickering Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 50, 3537-3545. DOI: [10.1002/pola.26138](https://doi.org/10.1002/pola.26138).
- Zou H., Wu S., Shen J. (2008) Preparation of Silica-Coated Poly(styrene-co-4-vinylpyridine) Particles and Hollow Particles. *Langmuir* 24, 10453-10461. DOI: [10.1021/la800366j](https://doi.org/10.1021/la800366j)

AGRADECIMIENTO

Los fondos para este trabajo fueron proporcionados por UNAM-DGAPA (PAPIIT IN114018) y FQ (PAIP 5000-9080). Los autores agradecen a los miembros del COMCAPLA por la dispensa a la inscripción otorgada en el V Congreso de COMCAPLA.