

## INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO: EFECTO SOBRE LA CINÉTICA DE POLIMERIZACIÓN Y LA ESTRUCTURA MORFOLÓGICA.

Florentino Soriano-Corral\*, Graciela Morales, Pablo Acuña

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna H. No. 140, Saltillo, Coahuila. México. CP. 25253. Correo electrónico: fsoriano@ciqa.mx

Recibido: Diciembre 2010; Aceptado: Febrero de 2011

### RESUMEN

Se sintetizó poliestireno de alto impacto (HIPS) en presencia de nanopartículas de plata (AgNP's) mediante polimerización masa-suspensión utilizando: [St] = 90,9% en peso, [SB] = 8% en peso,  $[BPO]_0 = 0,1\%$  en peso y una  $[AgNP's] = 1\%$  en peso. Se utilizaron AgNP's puras, oxidadas (AgNP's-PO) y AgNP's-PO modificadas superficialmente (AgNP's-POAM). Se evaluó la conversión (X), la concentración de radicales libres  $[R^*]$ , la morfología de los HIPS y se estableció el intervalo de X donde ocurre la inversión de fases (IF). La morfología fue de tipo núcleo-coraza y el intervalo de IF se ubicó a  $X = 0,28-0,34$  y a  $t = 135-180$  minutos (HIPS blanco). La X y la  $[R^*]$  para los HIPS con AgNP's-PO y AgNP's-POAM disminuyó hasta 25 y 56%, respectivamente. Los HIPS con AgNP's-PO presentaron la IF a 180-225 min, mientras que para HIPS con AgNP's-POAM la IF no se presentó. La disminución en X se asoció por un lado, a la reacción de transferencia de electrones desde los  $Ag^+$  hacia los  $R^*$  y por otro, a la adición de  $R^*$  a los dobles enlaces del modificador superficial. Para determinar la  $[BPO]_0$  consumido, se utilizó un modelo matemático. Los HIPS con AgNP's-PO y AgNP's-POAM presentaron una  $[BPO]_0$  ficticia de 0,06 y 0,014% en peso, respectivamente.

**Palabras Clave:** Nanopartículas de plata, poliestireno de alto impacto, iones de plata, cinética de polimerización

### ABSTRACT

Synthesis of High Impact Polystyrene (HIPS) was carried out in the presence of silver nanoparticles (AgNP's) via bulk-suspension polymerization. Synthesis was initiated using the following weight percentages: [St] = 90,9, [SB] = 8,  $[BPO]_0 = 0,1$  and  $[AgNP's] = 0,1$ . Pure, oxidized and surface-treated AgNP's were used. Conversion (X), free radical concentration  $[R^*]$  were determined along the polymerization reaction. In addition X interval at the phase inversion (PI) takes place and the final morphology of the HIPS were analyzed. The reference HIPS presented a PI interval at  $X = 0,28-0,34$  (at 135-180 min) and showed a core-shell morphology. X and  $[R^*]$  for HIPS with oxidized and surface-treated AgNP's decreased to 25 and 56 %, respectively. The PI interval for HIPS with oxidized AgNP's occurred at 180-225 min. Whereas, the PI was not observed for HIPS with surface-treated AgNP's. The decrease in conversion was associated either to the electron transfer reaction from the silver ions (of the oxidized AgNP's) to  $R^*$  and to the reaction of the  $R^*$  with the double bonds in the surface modifier. A mathematical model was used to estimate the consumption of  $[BPO]_0$ . The estimated  $[BPO]_0$  for the synthesis of HIPS with oxidized and surface-treated AgNP's, according to the mathematical model was 0,06 and 0,014 wt-%, respectively.

**Key words:** silver nanoparticles , High Impact Polystyrene, silver ions, polymerization kinetics

### INTRODUCCION

La incorporación de nanopartículas de plata (AgNP's) en matrices poliméricas para proveer a éstas de propiedades biocidas, conductivas u optoelectrónicas, representa un gran reto tanto para el área académica como para el sector industrial. Debido a la poca interacción que presentan las AgNP's con los diferentes polímeros surge la necesidad de su modificación superficial ya sea mediante modificación con agentes orgánicos o mediante carga electrónica superficial [1]. Si bien la

modificación permite una mejor distribución en la matriz polimérica también puede causar efectos secundarios durante la preparación de los nanocomuestos, cuando ésta consiste en la *incorporación* de las AgNP's durante la polimerización de monómeros vinílicos mediante radicales libres (R\*). De acuerdo a lo reportado en la literatura se ha observado una disminución significativa en la conversión (X) en función del tiempo de polimerización ( $dX/dt$ ) en presencia de AgNP's [2-6]. Sin embargo, no se reporta el mecanismo por el cual las AgNP's consumen R\*.

Por otro lado, cuando el sistema de polimerización es heterogéneo, es decir, que la polimerización ocurre en un sistema de dos fases como es el caso de la polimerización "in situ" de estireno (St) en presencia de hule (generalmente polibutadieno, PB) ocurren distintos eventos como: i) a baja X, aproximadamente a un 2%, ocurre una separación de fases generándose por un lado una fase continua de St/PB y por otro una fase dispersa constituida por St/PS, ii) con el incremento en la fase de PS debido al aumento en la X, los volúmenes de ambas fases se igualan dando lugar a una co-continuidad de fases; iii) finalmente, con el incremento en el volumen de la fase St/PS y en presencia de agitación, se presentará el fenómeno de inversión de fases, este último responsable del establecimiento de la morfología final en un HIPS y por lo tanto, de sus propiedades de resistencia al impacto. De aquí la importancia de elucidar el mecanismo por el cual las AgNP's interaccionan con el iniciador y/o los R\* durante la reacción de polimerización de estireno en presencia de un elastómero, ya que cualquier modificación en la X provocaría el corrimiento a mayor tiempo de polimerización o la no ocurrencia del fenómeno de inversión de fases.

El presente trabajo consistió en el elucidar el efecto de la incorporación de nanopartículas de AgNP's durante la síntesis "in situ" de poliestireno de alto impacto (HIPS) sobre la cinética de polimerización y la estructura morfológica de los nanocomuestos poliméricos finales.

## EXPERIMENTACION

Para la preparación de los HIPS y HIPS/AgNP's se utilizó estireno (*Poliformas de México*), copolímero de bloque SB (relación PS:PB = 30:70) de *Dynasol Elastómeros S. A. de C. V.*, AgNP's ( $D_p$ =5-30 nm) en suspensión coloidal en estireno, de *Servicios Industriales Peñoles S.A de C.V.* y AgNP's ( $D_p$  = 5-20 nm) con un 99,9% de pureza de *Nanostructure and Amorphous, Inc.*, en forma de polvo nanométrico. Para la polimerización, se empleó peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador, el cual se purificó mediante re-cristalización en metanol. Los reactivos fueron incorporados desde el inicio de la polimerización y fueron utilizados tal como se recibieron, a excepción del BPO y la suspensión coloidal (St/AgNP's), ya que esta última, además de ser utilizada tal y como se recibió, fue lavada utilizando metanol y se separó la materia orgánica,

constituida por St y oligómeros de poliaminamida insaturada y poliésteres de bajo peso molecular (modificador superficial), de las AgNP's mediante ultracentrifugación. Posteriormente las AgNP's fueron secadas a temperatura ambiente y a vacío. Las AgNP's en forma de polvo fueron también incorporadas durante la síntesis de los distintos HIPS. La polimerización en la etapa masa se llevó a cabo en un reactor tipo batch a una  $T = 90^{\circ}\text{C}$  y a 40 rpm, durante 300 min, posteriormente se pasó a una etapa de polimerización en suspensión donde se agregó al sistema el medio de suspensión (agua, nonil fenol, NaCl y Alcohol poli-vinílico), se incrementó la velocidad de agitación hasta 600 rpm y se fijó una temperatura de  $125^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas posteriormente, se incrementó hasta  $150^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas, asegurando una completa polimerización del St, obteniéndose perlas de HIPS blanco o HIPS/AgNP's. En la Tabla 1 se muestran las distintas formulaciones sintetizadas.

Tabla 1. Formulaciones correspondientes a los distintos HIPS y HIPS/AgNP's sintetizados.

Formulación	[St] % en peso	[SB] % en peso	[BPO] % en peso	[AgNP's] % en peso	
HIPS1	91,9	8	0,10	0	Blanco
HIPS1-1	90,9	8	0,10	1	AgNP's 99.9
HIPS1-1PO	90,9	8	0,10	1	AgNP's/Ag <sub>2</sub> O
HIPS1-1AM	90,9	8	0,10	1	AgNP's/Ag <sub>2</sub> O/MS <sup>(1)</sup>
HIPS1-186	90,1	8	0,18	1	AgNP's/Ag <sub>2</sub> O/MS

<sup>(1)</sup>MS, Modificador superficial

Durante la etapa de polimerización en masa se determinó la  $X$  en función del tiempo para todos los HIPS sintetizados. Así mismo, se evaluó la  $[R^*]$  mediante la ecuación (1) [7]. Cabe mencionar que todos los nanocomuestos sintetizados presentan una  $[AgNP's] = 1\%$  en peso en producto terminado.

$$R^* = \frac{1}{k_p(1-x)} \frac{dx}{dt} \quad (1)$$

donde  $dX/dt$  es la pendiente de la curva de  $X$  en función de  $t$  y  $k_p$  es la constante de la velocidad de propagación  $k_p = 1,0 \times 10^7 e^{-3557/T} \text{ L/mol}^{-\text{s}}$  [8].

Por otro lado se utilizó un modelo matemático heterogéneo [7] para el ajuste de los datos experimentales  $dX/dt$  con el propósito de elucidar el efecto de las AgNP's sobre este parámetro y determinar –en el caso de existir efecto- la concentración inicial de BPO ficticia,  $[BPO]_0$ .

Finalmente, todos los HIPS sintetizados fueron analizados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un microscopio (FE-SEM) *Jeol JSM-7401* en su modo S-TEM. Las muestras analizadas se prepararon previamente utilizando un ultramicrotomo criogénico *LEICA* dispuesto con cuchilla de diamante, el espesor de cada muestra fue de 70 nm. Posteriormente, los cortes fueron teñidas para contrastar las fases St-SB utilizando tetraóxido de osmio ( $\text{OsO}_4$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1a se muestra la evolución de la conversión en función del tiempo de polimerización para los HIPS sintetizados. Se observó que el comportamiento de la  $X$  para el HIPS1 y para aquel sintetizado a partir de las AgNP's puras (HIPS1-1) es similar, contrariamente a lo reportado en la literatura [4-6], donde se indica que las AgNP's pueden actuar como atrapadores de radicales libres o bien que éstos se adsorben en la superficie de las AgNP's. Sin embargo, la incorporación de AgNP's oxidadas, (25% de  $\text{Ag}^+$  como  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) en el HIPS1-1PO, provoca un decremento en  $X$  del 25% respecto al HIPS1. Así mismo, cuando se incorporan las AgNP's con el modificador superficial orgánico (HIPS1-1AM) los valores de  $X$  disminuyen hasta un 56% respecto al HIPS1. Es evidente que existe un consumo significativo de iniciador o bien de  $\text{R}^*$  durante la síntesis de estos HIPS. Por tal motivo, se evaluó la  $[\text{R}^*]$  a partir de datos experimentales, en la Figura 1b se muestra el comportamiento de la  $[\text{R}^*]$  en función de la conversión para los HIPS1, HIPS1-1PO y HIPS1-1AM, donde se observó que la  $[\text{R}^*]$  disminuye desde  $8.10^8$  mol/L, correspondiente al HIPS1 (sin AgNP's) hasta  $6.10^8$  y  $2.10^8$  mol/L para los HIPS1-1PO y HIPS1-1AM, respectivamente. Esta disminución en la  $X$ , así como en la  $[\text{R}^*]$  se debe a dos factores, por un lado, al consumo de radicales libres por las especies iónicas  $\text{Ag}^+$  en forma de  $\text{Ag}_2\text{O}$  en las AgNP's (HIPS1-1PO) y por otro, a la posible adición de los  $\text{R}^*$  hacia los dobles enlaces que presenta el modificador superficial (HIPS1-1AM).

Respecto al primer factor y teniendo en cuenta lo reportado por *Sangermano* [9], la disminución en  $X$  se debe al consumo de radicales libres provocado por la reacción de transferencia electrónica por parte de las especies iónicas en la superficie de las AgNP's en forma de  $\text{Ag}_2\text{O}$  sobre los  $\text{R}^*$  en el medio, dando lugar a especies como  $\text{Ag}^0$ , Agua y  $\text{R}^*$  (estabilizados). Considerando lo reportado por *Sangermano* [9], *Yagci* [10] y *Ugyun* [11], se propuso para el consumo de  $\text{R}^*$  el mecanismo mostrado en la Figura 2 el cual se desarrolla en tres etapas, 1) Rompimiento homolítico del iniciador, 2) iniciación y propagación del monómero y finalmente 3) la reacción de transferencia electrónica responsable del consumo de  $\text{R}^*$  en presencia de  $\text{Ag}^+$ .

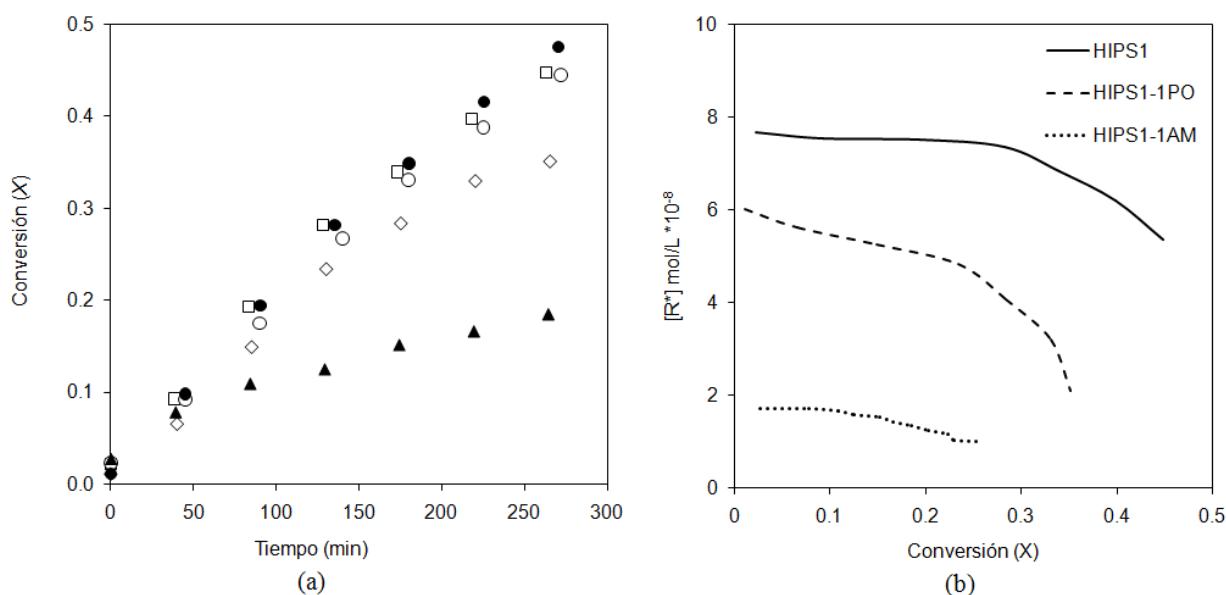


Figura 1. (a) Evolución de la  $X$  en función del tiempo para los HIPS: HIPS1 ( $\square$ ), HIPS1-1( $\circ$ ), HIPS1-1PO ( $\diamond$ ), HIPS1-186 ( $\bullet$ ) y HIPS1-1AM ( $\blacktriangle$ ) y (b) Evolución de la  $[R^*]$  en función de  $X$ .

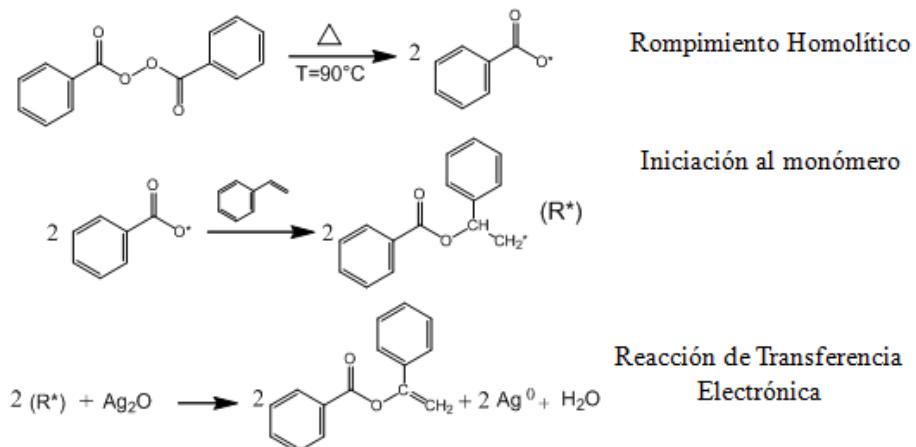


Figura 2. Esquema propuesto para la reacción por transferencia electrónica.

Por otro lado, como se mencionó anteriormente, la  $X$  es de suma importancia para la ocurrencia del fenómeno de inversión de fases y por lo tanto del establecimiento de la morfología en este tipo de materiales. De aquí que utilizando el análisis por TEM se observaron muestras de la etapa de polimerización en masa para el HIPS1 (blanco) a fin de establecer el intervalo de conversión donde ocurre el fenómeno de inversión de fases en ausencia de AgNP's. En la Figura 3 se muestra el desarrollo morfológico durante la polimerización del HIPS blanco. Se observó fundamentalmente que a  $X = 0,28$  ya existe una igualdad entre el volumen de las fases, es decir, el sistema es co-continuo (morfología lamelar), mientras que a  $X = 0,34$  el sistema se encuentra

completamente invertido (morfología núcleo-coraza). Así, se establece que el intervalo de inversión de fases deberá presentarse para todos los HIPS en el intervalo de  $X = 0,28-0,34$  y tiempos de polimerización de 135-180 minutos. Considerando los resultados observados en la Figura 1 puede sugerirse que la inversión de fases ocurre para todos los HIPS sintetizados – a excepción del HIPS1-1AM- ya que en todos los casos se alcanzó o superó el intervalo de  $X$  donde ocurre la inversión de fases, sin embargo, para el caso de los HIPS1-1PO dicho intervalo se desplazó hacia mayores tiempos de polimerización (180-235 minutos). Para los HIPS1-1AM, la  $X$  máxima alcanzada fue de tan solo 0,26 razón por la cual no tiene lugar la inversión de fases en el intervalo de tiempo evaluado, esto debido al consumo de iniciador (y/o  $R^*$ ) por la reacción de transferencia electrónica entre los  $R^*$  y los  $Ag^+$  en el medio de reacción.

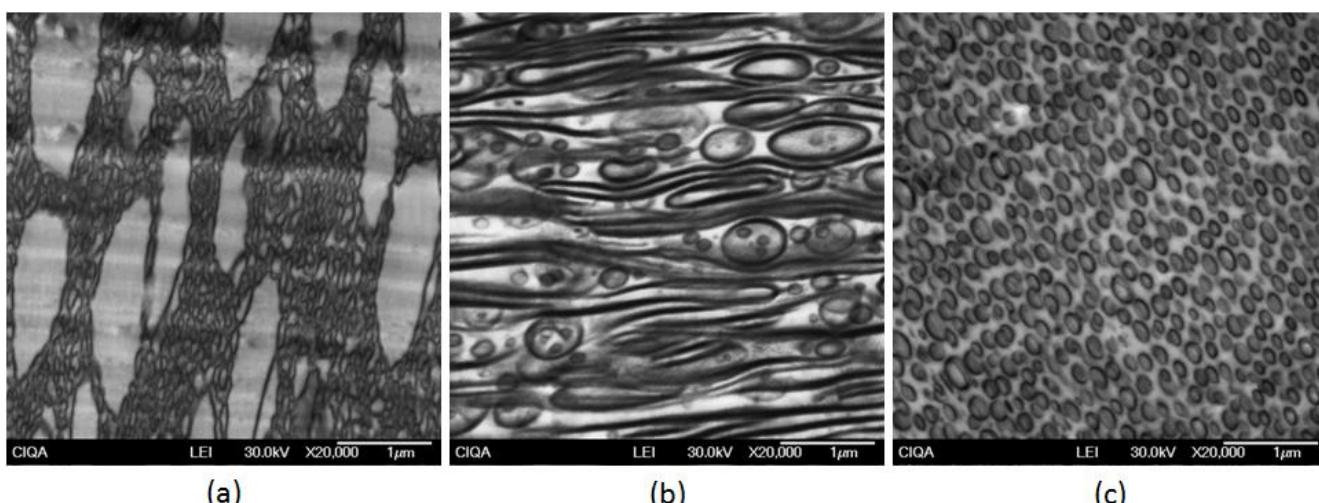


Figura 3. Micrografías correspondientes al desarrollo morfológico del HIPS1 a: a)  $X = 0,19$ , b)  $X = 0,28$  y c)  $X = 0,34$ .

Los fenómenos antes descritos se corroboraron mediante el análisis de las morfologías correspondientes a los distintos HIPS sintetizados (ver Figura 4) donde para todos los casos se presentó la IF y la morfología fue de tipo núcleo-coraza, relacionada íntimamente con el tipo de hule utilizado [12]. En el caso del HIPS1-1AM donde la  $X$  y la  $[R^*]$  alcanzada fue menor, se observó una morfología sin definición como consecuencia de no haber superado, en este caso, el intervalo de  $X$  donde ocurre el fenómeno de inversión de fases.

Sin embargo, el comportamiento presentado para los HIPS1-1AM, puede ser revertido, incrementando la [BPO] consumida por los  $Ag^+$  y los dobles enlaces en el modificador superficial. Para tal fin se utilizó el modelo matemático desarrollado por Luciani [7], mediante el cual se corroboró primeramente que los datos experimentales de  $X$  para el HIPS1 se aproximan a aquellos calculados a partir del modelo y posteriormente, se utilizó un algoritmo que varía la  $[BPO]_0$  (y utiliza el resto de la receta tal como fue medida experimentalmente), a efectos de minimizar la

diferencia entre la conversión experimental, y la conversión predicha por el modelo [13]. Esta concentración de iniciador es ficticia, y no corresponde con la realmente utilizada. La diferencia está directamente relacionada con la presencia de las nanopartículas y/o del modificador superficial. Mediante dichos cálculos se determinó que la  $[BPO]_0$  ficticia fue de 0,06 y 0,014% en peso (Figura 5) para los HIPS1-1PO y el HIPS1-1AM, es decir, existe un consumo de iniciador del 40 y 86% en peso (respecto al HIPS1,  $[BPO]_0 = 0,1\%$  en peso), respectivamente.

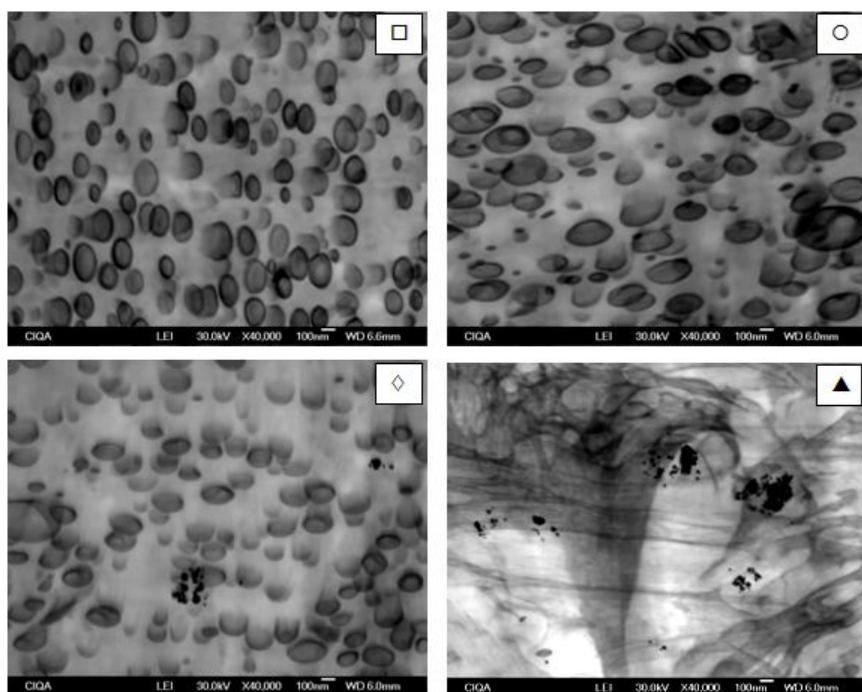


Figura 4. Micrografías correspondientes a los HIPS sintetizados: HIPS1 (□), HIPS1-1(○), HIPS1-1PO (◊) y HIPS1-1AM (▲).

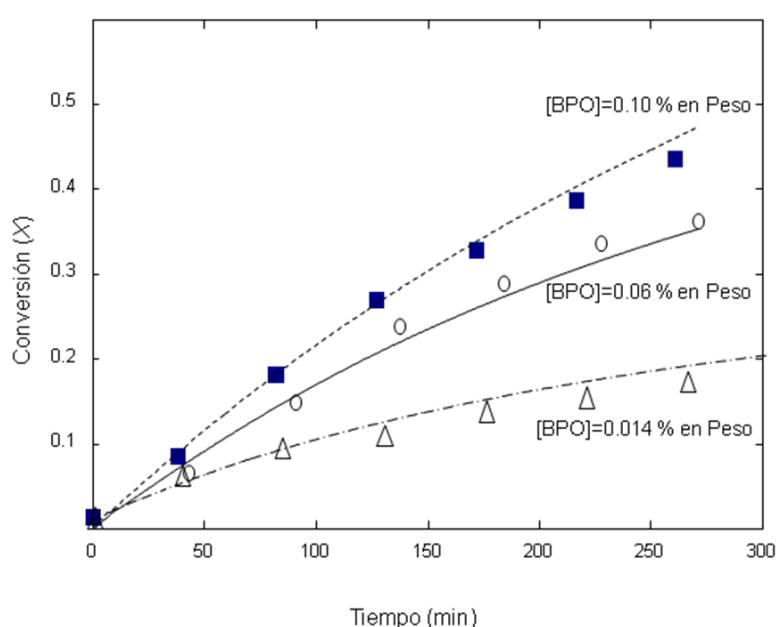


Figura 5. Datos experimentales y calculados a partir del modelo para los HIPS: (■) HIPS1, (○) HIPS1-1PO y

(△) HIPS1-1AM.

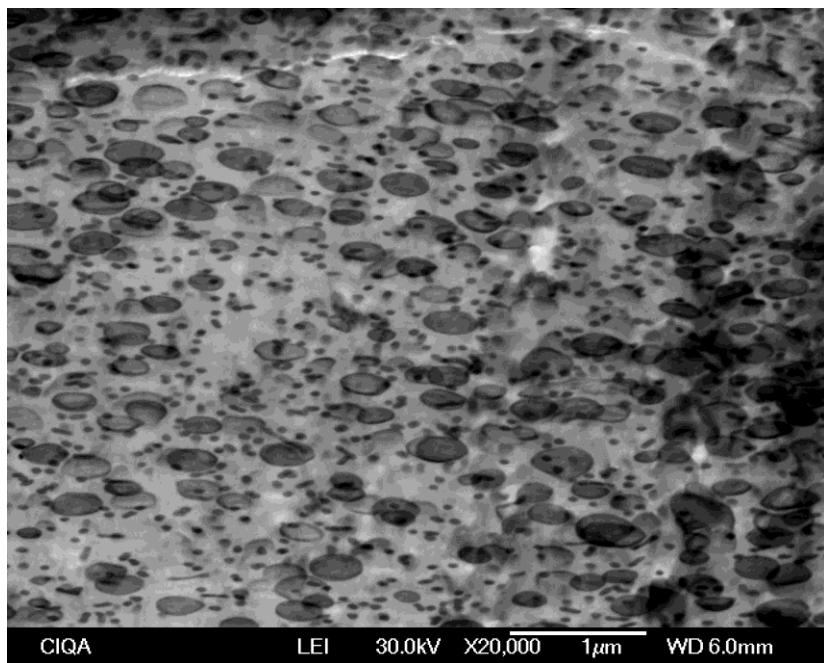


Figura 6. Micrografía correspondiente al HIPS1-186.

Para validar el cálculo obtenido mediante el modelo se sintetizó un HIPS con AgNP's parcialmente oxidadas y con el modificador superficial, es decir, el HIPS1-1PO pero incrementando ahora un 86 % la  $[BPO]_0$ ,  $[BPO] = 0,186$  al cual se denominó HIPS1-186. El comportamiento de  $X$  resultó ser similar al comportamiento observado para el HIPS1 (Figura 1), con lo que se espera que este material haya superado el intervalo de inversión de fases y presente la morfología característica de este tipo de materiales. Esto último se comprobó con el análisis por TEM (Figura 6), donde se observó nuevamente una morfología bien definida de tipo núcleo-coraza. Así mismo, se observan partículas de hule de tipo punto, lo cual se puede atribuir a que la reacción de transferencia electrónica se lleva a cabo al azar, es decir, no necesariamente ocurre simultáneamente en todas las moléculas de  $R^*$ , lo cual permite que en algunos casos se produzca un exceso de injerto sobre el hule, disminuyendo entonces la tensión interfacial y produciendo partículas de tipo punto.

## CONCLUSIONES

Se encontró que la incorporación AgNP's constituidas únicamente por  $Ag^0$  no influyen sobre la cinética de polimerización, mientras que las AgNP's constituidas con  $Ag^0$  y  $Ag^+$  en forma de  $Ag_2O$  en la superficie de éstas, provoca un alto consumo de  $R^*$ , más aún cuando se modifican superficialmente con oligómeros insaturados. Lo anterior disminuye la  $X$  de estireno y provoca que el intervalo de inversión de fases se desplace a mayores tiempos de polimerización o bien que no ocurra, y por lo tanto evita que la morfología de la fase elastomérica quede definida. El modelo

matemático empleado permite una excelente aproximación en cuanto al cálculo de la  $[BPO]_0$  ficticia, permitiendo revertir el efecto causado en la cinética de polimerización, tanto por los  $Ag^+$  como por los dobles enlaces del modificador superficial.

**Agradecimientos.** Los autores agradecen a la *Dra. Carla Luciani* por su colaboración en el análisis de datos mediante el modelo matemático. Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de *PEÑOLES* por el apoyo técnico brindado. Al *Ing. Adán Herrera* por su colaboración y apoyo técnico brindado durante el desarrollo de este trabajo. A la *M. C. María L. López Q.* por su colaboración en el análisis de muestras mediante TEM.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Key F, Maass G, *Silver Colloids*, **1** (2001)
- [2] Yanagihara N, Uchida K, Wakabayashi M, Uetake Y, Hara T, *Langmuir*, **15** (9), 3038 (1999)
- [4] Yeum JH, Sun Q, Deng Y, *Macromolecular Materials and Engineering*, **290**, 78 (2005)
- [5] Yeum JH, Ghim H D, Deng Y, *Fibers and Polymers*, **6**, No.4, 277 (2005)
- [6] Yeum JH, Lee EM, Yun JD, Choi JH, Ghim HD, Jung HM, Ji BC, *Int. Fed. Med. Biol. Eng. Proc.* **14** (Part 5), 3333 (2007)
- [7] Luciani, CV. Poliestireno de Alto Impacto. Modelado Matemático del Proceso Productivo, Predicción de la Estructura Molecular, la Morfología y las Propiedades Finales. Tesis Doctoral, Santa Fe, Argentina. Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química – Universidad Nacional del Litoral, 2006.
- [8] Estenoz D, Meira G, Gómez N, Oliva H, *AIChE J.*, **44**, 427 (1998)
- [9] Sangermano M, Yagci Y, Rizza G, *Macromolecules*, **40**, 8827 (2007)
- [10] Yagci Y, Sangermano M, Rizza G, *Polymer*, **49**, 5195 (2008)
- [11] Uygun M, Kahveci M, Odaci D, Timur S, Yagci Y, *Macromolecular Chem. Phys.*, **210**, 1876 (2009)
- [12] Sardelis K, Michels HJ, Allen G, *Polymer*, **28**, 244 (1987)
- [13] Nelder J. A. and Mead R., *Comput. J.*, **7**, 308 (1965)