

Optimización de un Proceso y producto de Polimerización en Emulsión Mediante Nanopartículas Análisis de Concentración

Introducción

La polimerización en emulsión es una polimerización radical utilizada comúnmente que generalmente involucra una emulsión de agua, monómero y tensioactivo. La polimerización se produce en nanopartículas mediante procesos complejos que pueden ser difíciles de controlar. El tamaño típico de las partículas producidas por polimerización en emulsión es de alrededor de 100 nm.

La dispersión resultante de una polimerización en emulsión a menudo se denomina látex. Los productos finales de la polimerización en emulsión pueden ser la propia dispersión o simplemente los materiales sólidos que se aíslan de la dispersión acuosa. La polimerización en emulsión se utiliza comúnmente para producir varios polímeros comercialmente importantes en muchas aplicaciones, incluidos adhesivos, pinturas, revestimientos de papel, revestimientos textiles y biotecnología..

Esta nota discutirá la historia, la teoría y los procesos utilizados para la polimerización en emulsión. También se examinará la importancia de medir la concentración de nanopartículas de látex producidas por polimerización en emulsión para una aplicación biotecnológica desarrollada por el laboratorio Gianneschi de la UCSD. El estudio de caso de Gianneschi incluye datos del ViewSizer 3000 de HORIBA.

HISTORIAL

Antes de la Primera Guerra Mundial, la empresa alemana Bayer concibió por primera vez la idea de utilizar un monómero emulsionado en una suspensión o emulsión acuosa para la producción de caucho sintético. Los químicos industriales de la época intentaron duplicar las condiciones de formación del caucho natural a temperatura ambiente en partículas dispersas estabilizadas por polímeros coloidales. El trabajo inicial en este campo utilizó polímeros naturales como gelatina, albúmina de huevo y almidón para estabilizar la dispersión. por moderno Según las definiciones, estas no eran verdaderas polimerizaciones en emulsión,



Figura 1. ViewSizer® 3000

sino polimerizaciones en suspensión. Las primeras polimerizaciones en emulsión “adecuadas” que utilizaban un agente tensioactivo y un iniciador de polimerización se llevaron a cabo en la década de 1920 para producir isopreno.

En la década de 1950, la polimerización en emulsión se extendió a la producción de plásticos, así como a la fabricación de dispersiones para pinturas de látex y varios otros productos vendidos como dispersiones líquidas. Se idearon procesos cada vez más sofisticados para preparar productos que reemplazaron muchos materiales a base de solventes, abordando así la creciente demanda de productos y procesos más respetuosos con el medio ambiente. Irónicamente, la fabricación de caucho sintético se alejó de la polimerización en emulsión a medida que se desarrollaron nuevos catalizadores organometálicos que permitieron un control mucho mejor de la arquitectura del polímero.

Teoría

Smith, Ewart y Harkins fueron los primeros en explicar las características distintivas de la polimerización en emulsión en la década de 1940. Determinaron que una reacción de polimerización en emulsión ideal era un proceso interconectado que involucraba tres etapas.

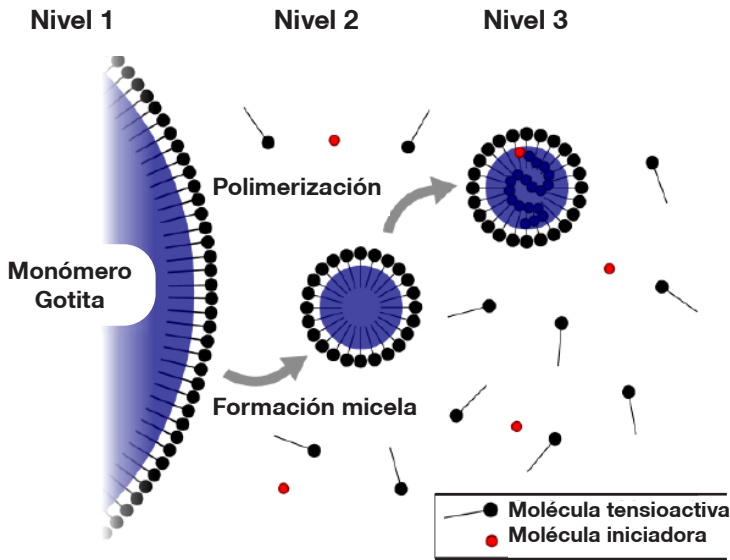


Figura 2. Diagrama Esquemático que Muestra las Tres Etapas de la Polimerización en Emulsión

En la etapa 1, se dispersa un monómero en una solución de agua y tensioactivo que forma grandes gotas de monómero en agua. Se añade un iniciador soluble en agua que conduce a la formación de micelas. Esto es diferente a la polimerización en suspensión, donde un iniciador soluble en aceite se disuelve en el monómero, seguido de la formación de polímero en las propias gotitas de monómero.

En la etapa 2, el exceso de tensioactivo crea continuamente micelas en la solución acuosa. El área de superficie combinada de las micelas es mucho mayor que la de las gotas de monómero más grandes, pero mucho menos. Como resultado, el iniciador reacciona preferentemente en las micelas en lugar de en las gotitas de monómero. Los monómeros en las micelas se polimerizan rápidamente y la cadena en crecimiento termina cuando la micela hinchada por el monómero se ha convertido en una partícula de polímero.

En la etapa 3, eventualmente las gotas de monómero libre se agotan y todo el monómero restante se ubica en las partículas de micelas.

El producto final del proceso suele denominarse coloide polimérico, látex o, de manera común e inexacta, "emulsión".

Una polimerización en emulsión implica una química compleja que incluye la cinética de polimerización y formación de partículas, lo que genera importantes desafíos en el control del proceso.

Procesos Comunes y Propiedades Clave

Dependiendo de las propiedades y la economía deseadas, las polimerizaciones en emulsión se pueden realizar en procesos discontinuos, semicontinuos y continuos. El

caucho de estireno-butadieno tiene se ha elaborado con verdaderos procesos por lotes en los que todos los ingredientes se añaden al mismo tiempo al reactor. Los métodos de lotes parciales normalmente incluyen una alimentación controlada de monómero al reactor para permitir una reacción alimentada por hambre que mejora la distribución de monómeros en la cadena principal del polímero. El acetato de vinilo se fabrica a partir de procesos continuos de polimerización en emulsión.

La estabilidad coloidal es un factor clave en el diseño de un proceso de polimerización en emulsión. Los productos finales vendidos como dispersión también necesitan un alto grado de estabilidad coloidal. Las propiedades coloidales, como el tamaño de las partículas, la distribución del tamaño de las partículas, la concentración de las partículas y la viscosidad, son de importancia crítica para el rendimiento de estas dispersiones. ViewSizer 3000 proporciona mediciones efectivas para cada una de estas propiedades.

Estudio Del Caso

Gianneschi y otros[1] han desarrollado nuevas nanopartículas de látex para el rastreo neuronal retrógrado, que es una herramienta importante para el mapeo de la arquitectura del cerebro. Estas nanopartículas de rastreo neuronal se sintetizan con métodos de polimerización en emulsión. Las nanopartículas resultantes se pueden etiquetar convenientemente con fluoróforos y agentes de contraste para resonancia magnética a base de gadolinio, lo que permite múltiples modos de detección.

En comparación con la mayoría de los otros métodos de polimerización, como la polimerización por radicales por transferencia de átomos (ATRP), la polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) y la polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP), la polimerización en emulsión no se puede controlar de forma gradual y precisa. moda. En esta aplicación de polimerización en emulsión, una mezcla de monómeros que contienen grupos funcionales similares se copolimeriza de forma algo aleatoria después del inicio.

Por lo tanto, es difícil determinar el grado de incorporación de monómero, la velocidad de polimerización, el peso molecular de las partículas y otros factores importantes implicados en la formación de partículas. Además, sin los métodos discutidos aquí, es imposible cuantificar el grado en que se incorporan fluoróforos o agentes de contraste en las nanopartículas durante la polimerización.

A principios de 2016, no existía en el mercado un medio sencillo para medir el número de partículas en una solución generada por polimerización en emulsión y otros métodos. Sin embargo, al utilizar ViewSizer 3000, rutina, Análisis preciso y reproducible de partículas.concentration

(partículas por ml) ahora son posibles. Estas mediciones han permitido una mayor comprensión de varios aspectos de la reacción y las propiedades de las partículas resultantes.

Midiendo la concentración de partículas de la dispersión se pueden determinar los rendimientos del proceso. Debido a la aleatoriedad inherente en la copolimerización de los monómeros mixtos utilizados por Gianneschi et al. en su polimerización en emulsión, no era posible determinar los rendimientos del proceso antes de usar el ViewSizer 3000. Ahora se puede lograr una economía de proceso mejorada con este método nuevo y preciso para el análisis de rendimiento.

Además, se mejoró el rendimiento del producto gracias a una mejor comprensión de la incorporación de agentes de formación de imágenes. Específicamente, para las partículas marcadas con fluoróforos, conocer el número de partículas para un volumen determinado de solución permite calcular la incorporación de tinte por partícula.

De manera similar, para las partículas marcadas con agentes de contraste para resonancia magnética a base de gadolinio, al conocer el número de partículas en la solución, se puede determinar y utilizar la concentración de gadolinio por partícula para cada lote. La concentración de gadolinio se puede utilizar como referencia para instruir estudios in vivo y ensayos de resonancia magnética, por lo tanto, se puede lograr una correlación entre la concentración de gadolinio en el tejido y el contraste en la imagen de resonancia magnética.

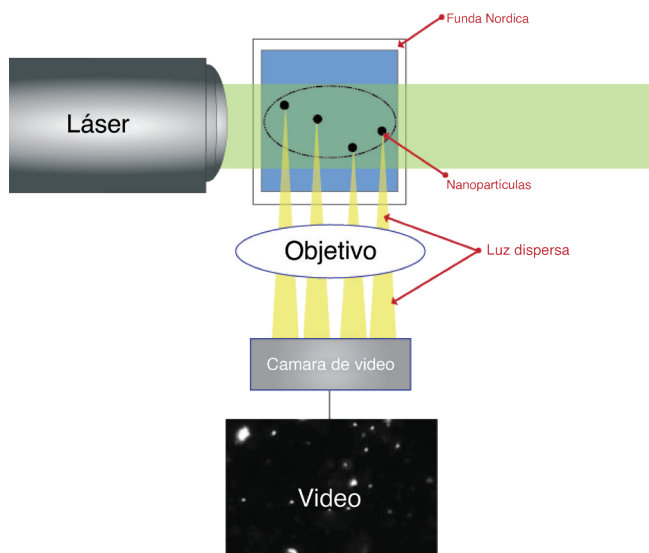


Figura 3. Diagrama Esquemático del Sistema Óptico ViewSizer® 3000

Métodos de Prueba y Datos de Ejemplo

El ViewSizer 3000 caracteriza las nanopartículas analizando sus movimientos en el movimiento browniano y las partículas más grandes, del tamaño de una micra, se analizan siguiendo su movimiento de asentamiento (impulsado por la gravedad). El sistema aprovecha técnicas innovadoras de iluminación y detección que permiten la grabación de video de luz dispersada de una amplia gama de tamaños de partículas individuales simultáneamente. En la Figura 3 se muestra un esquema del sistema óptico ViewSizer 3000. Un avance clave de este sistema es su capacidad para abordar el rango dinámico muy amplio de intensidad de luz dispersa de nanopartículas de diferentes tamaños que coexisten en coloides polidispersos. Los resultados de las pruebas de otras técnicas de dispersión de luz suelen tener importantes artefactos e incertidumbres que resultan de esta intensidad de luz dispersa enormemente desproporcionada. El problema es que la luz dispersa muy intensa de partículas más grandes abruma los sistemas de detección tradicionales y oscurece el análisis de otras partículas en la muestra.

Muestras producidas por Gianneschi, et al. mediante su proceso de polimerización en emulsión se diluyeron con agua Mili-Q antes del análisis. Las muestras diluidas

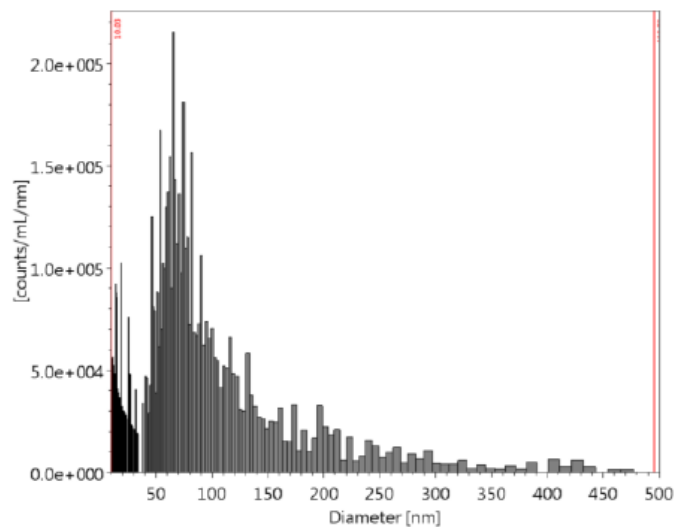


Figura 4. Densidad de la Distribución del Tamaño de Partículas de un Látex Polimerizado en Emulsión Típico Producido por Gianneschi, et al.

se transfirieron al ViewSizer 3000 en una cubeta. Los únicos datos necesarios para los experimentos son la temperatura, que se controla a 22 °C, y la viscosidad que el ViewSizer 3000 calcula automáticamente para el agua a la temperatura controlada. Para cada experimento, el instrumento graba 25 videos de siete segundos de duración sobre el movimiento de partículas. El instrumento agita la muestra entre cada video, lo que mejora las

estadísticas de muestreo al garantizar que se muestre una nuevaaliquot de muestra se utiliza para cada vídeo.

El ViewSizer 3000 proporciona distribución del tamaño de partículas (PSD) en histograma o formatos acumulativos. En la Figura 4 se muestra el histograma de densidad PSD de una muestra típica de látex del grupo Gianneschi. Para este proceso de polimerización en emulsión, la información más valiosa proporcionada por el ViewSizer 3000 es la concentración del número de partículas. El instrumento determinó de manera reproducible que las concentraciones del número de partículas de la dispersión eran $2,3 \times 10^{12}$ partículas/ml. Otros datos de interés son los tamaños de partícula promedio y D50 de 118 nm y 90 nm respectivamente. Con el ViewSizer 3000, los datos PSD se complementan con visualización de partículas mediante la cual se pueden ver imágenes de luz dispersada de cada partícula en tiempo real. Estas imágenes de vídeo proporcionan una validación cualitativa visual deseable de la mezcla de partículas en la muestra. Los vídeos también proporcionan información sobre la estabilidad de la muestra. En un lote de partículas de látex, fue posible identificar partículas no deseadas de aproximadamente $10 \mu\text{m}$ que se estaban sedimentando en la dispersión. Una de esas partículas grandes se puede ver fácilmente en la Figura 5.

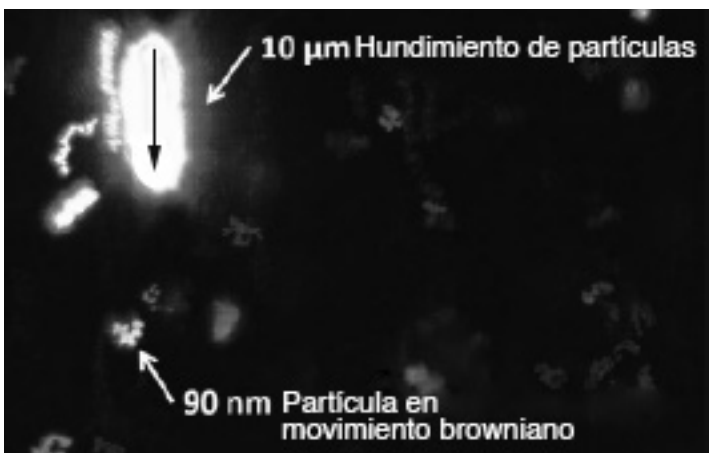


Figura 5. Fotogramas de Vídeo Superpuestos de Nanopartículas en Movimiento Browniano y una Partícula de $\sim 10 \mu\text{m}$ de Diámetro que se Asienta Debido a la Gravedad

Resumen

Los procesos de polimerización en emulsión son complejos. A menudo resulta difícil optimizar el proceso y las dispersiones resultantes. Los conocimientos del ViewSizer 3000 son beneficiosos para los productos producidos mediante polimerización en emulsión. Específicamente, se utilizan mediciones precisas y reproducibles de concentraciones de nanopartículas para determinar los rendimientos y la incorporación de monómeros que pueden ser útiles en: i) la caracterización de partículas sintetizadas con agentes de formación de imágenes como fluoróforos y agentes de contraste para resonancia magnética, así como ii) optimizar la polimerización en emulsión proceso.

Referencias

[1] more information on the Gianneschi *et al.* process can be found at:

<http://gianneschigroup.ucsd.edu/publications.htm>