

Reología y caracterización de suspensiones diluidas de materiales poliméricos

M.J. GARCÍA SALINAS, F. J. DE LAS NIEVES

Grupo de Física de Fluidos Complejos. Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Almería. 04120 Almería.

En este trabajo se expone la descripción de una línea de investigación básica consistente en la caracterización electrocinética y reológica de sistemas coloidales de látex de poliestireno, presentando como ejemplo parte de un estudio realizado a un látex carboxilo. En primer lugar se ha realizado la caracterización superficial, es decir, la determinación del tamaño, monodispersidad, grupos superficiales y densidad superficial de carga. A continuación se caracteriza electrocinéticamente el sistema, lo que supone la determinación de la movilidad electroforética para distintas condiciones (valores de pH y concentración de electrolito en el medio). A partir de dicha movilidad se realiza el cálculo del potencial zeta utilizando varias de las distintas teorías existentes. Y en tercer lugar se ha llevado a cabo una investigación experimental del efecto electroviscoso primario contrastando los resultados obtenidos con las diferentes predicciones teóricas. Los resultados referentes al estudio del efecto electroviscoso muestran un buen acuerdo teoría-experimento, y proporcionan un criterio más en la valoración de las distintas teorías de conversión de movilidad electrocinética en potencial zeta.

Palabras clave: látex de poliestireno, movilidad electroforética, potencial zeta, efecto electroviscoso primario.

Rheology and characterization of dilute suspensions of polymeric materials

In this work, a fundamental research on the electrokinetic and rheological characterization of colloidal polystyrene latexes is described, and some results from a study of a carboxylated latex are presented as an example. First, surface characterization (size, monodispersity, surface functional groups and surface charge density) is carried out. Next, the electrokinetic characterization is studied, measuring the electrophoretic mobility for different pH conditions and also for different electrolyte concentrations. From the mobility values the zeta potential is obtained, using several of the conversion theories available. Finally, an experimental research on the primary electroviscous effect is carried out, and the results are compared with the theoretical predictions. These results show a good agreement theory- experiment, and provide a new viewpoint in the analysis of the different theories for the conversion of electrophoretic mobility data into zeta potentials.

Key words: polystyrene latexes, electrophoretic mobility, zeta potential, primary electroviscous effect.

1.- INTRODUCCIÓN

Los sistemas coloidales engloban un importante grupo de materiales: los que se encuentran en forma de partículas (cuyo tamaño es del orden de nanómetros hasta micras) dispersadas en un solvente (cuyas moléculas son de tamaño muy inferior). El interés en el estudio de este tipo de materiales se debe a su ya amplia presencia en la naturaleza, versatilidad de obtención, y múltiples aplicaciones (industriales, tecnológicas, biomédicas, etc.). Los coloides de materiales poliméricos, además, presentan el interés de poder ser sintetizados con características de sistemas modelo, es decir, siendo las partículas esféricas y de igual tamaño (monodispersidad). Estas características les confieren utilidad como patrones de calibrado en instrumentación y como sistema ideal para comprobar las teorías existentes. A continuación exponemos la descripción de una línea de trabajo de investigación básica en la que se caracteriza un sistema coloidal de partículas de látex de poliestireno y se analizan sus propiedades contrastando los resultados experimentales con las predicciones de las teorías existentes.

2.- ASPECTOS TEÓRICOS

Al analizar los fenómenos que se producen en los sistemas coloidales destaca un hecho fundamental: las partículas disper-

sas poseen carga eléctrica en su superficie. Un estudio básico implica por tanto la caracterización superficial de las partículas y la caracterización electrocinética. En el primer caso se determina la densidad y tipo de carga superficial y en el segundo estudio se analizan las propiedades del sistema partícula-medio cuando existe movimiento relativo entre ambas fases, por ejemplo bajo la influencia de un campo eléctrico. Esta caracterización es la base del estudio posterior de la estabilidad de los sistemas, de su comportamiento reológico (mecánico), etc. efectuado con vistas a sus posibles aplicaciones.

2.1.- Movilidad electroforética y potencial zeta

Cuando las partículas se dispersan en un medio iónico (por ejemplo agua y un electrolito), los iones del medio se ven afectados por fuerzas electrostáticas debidas a la carga de la partícula. En respuesta, y para mantener la neutralidad eléctrica en la interfase sólido-líquido, los iones se redistribuyen formando lo que se conoce como doble capa eléctrica. La unidad cinética a considerar es la partícula y su doble capa. En ella, la parte del líquido que se considera adherida a la superficie sólida está separada del resto (capa difusa) por una superficie imaginaria llamada plano de deslizamiento. El

potencial electrostático en este plano (respecto de una referencia tomada alejada de la partícula, en el seno de la disolución) se denomina potencial zeta (ζ), y es la magnitud que explica los fenómenos relacionados con el movimiento relativo de la partícula respecto de la disolución. La variable accesible relacionada con este potencial es la movilidad electroforética, definida como la velocidad que adquiere la partícula cuando se aplica un campo eléctrico dividida por la intensidad de dicho campo. La obtención del potencial zeta a partir de la movilidad experimental es el objetivo de numerosas teorías de conversión (1-3).

2.2.- Efecto electroviscoso primario

La existencia de la doble capa eléctrica también afecta al comportamiento hidrodinámico, aumentando la viscosidad de la suspensión debido a la disipación adicional de energía que supone la deformación de la doble capa. Este efecto se conoce como efecto electroviscoso primario, y se cuantifica con un factor de corrección "p" a la ecuación de Einstein (4,5):

$$\eta_r = 1 + 2.5 (1+p) \phi \quad [1]$$

donde η_r es la viscosidad relativa (la de la suspensión dividida por la del medio dispersante) y ϕ es la fracción de volumen de sólido: volumen total de sólido (partículas) dividido por el volumen de la disolución. Se han desarrollado diferentes y complicadas teorías para determinar el coeficiente p que no serán expuestas aquí, pero que se pueden encontrar en referencias significativas de este campo (6-10).

Hay que tener en cuenta, además, que en los cálculos teóricos del coeficiente electroviscoso se utiliza el potencial zeta, por lo que es interesante utilizar distintas teorías que aportan diferentes valores para dicho potencial, y pueden así cambiar la estimación teórica del efecto electroviscoso.

3.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este trabajo se ha llevado a cabo una investigación experimental del efecto electroviscoso primario con suspensiones de látex de poliestireno. Con este objetivo se ha realizado la caracterización previa del sistema. Los métodos y resultados se describen a continuación.

3.1 Material

Los materiales empleados son de calidad analítica. El látex carboxilo utilizado en este trabajo fue sintetizado por nuestro grupo mediante polimerización sin emulsificante en una reacción discontinua (11). Los grupos carboxilo provienen del iniciador 4,4'- Azo-bis (4- ácido cianopentanoico), con la ventaja de que las características de la superficie son las del poliestireno y no hay ningún agente emulsionante presente. El látex fue limpiado por reemplazamiento de suero hasta que la conductividad del sobrenadante fue similar a la del agua. El diámetro de las partículas se obtuvo por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y las densidades superficiales de carga por valoraciones conductimétricas y potenciométricas (11,12).

3.2.- Dispositivos y métodos

Las medidas de movilidad electroforética se efectuaron con

TABLA I. CARACTERÍSTICAS DEL MATERIAL UTILIZADO.

Sistema	Grupos Superficiales	Densidad Superficial de Carga ($\mu\text{C} / \text{cm}^2$)	Diámetro (TEM) (nm)
látex de poliestireno	carboxilo -COOH	pH básico: pH = 5: $\sigma = 22.2 \pm 1.2$ $\sigma = 4$	187 ± 7

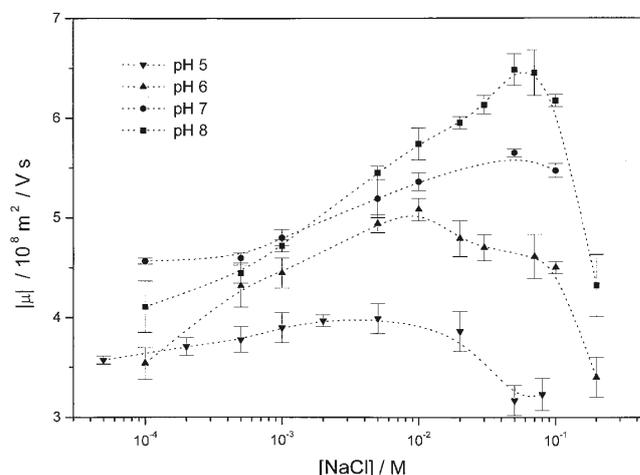


Figura 1. Movilidad electroforética del látex carboxilo frente a la concentración de electrolito (NaCl) a pH 5, 6, 7 y 8.

un dispositivo Malvern Zetamaster S (Malvern Instruments). Las movilidades se obtuvieron tomando el promedio de al menos seis medidas considerando su desviación estándar como el error experimental. Los potenciales zeta se calcularon usando las teorías de Dukhin y Semenikhin (3), O'Brien y White (2), y Smoluchowski (1).

El dispositivo de medida de viscosidades es un equipo Schott-Geräte con viscosímetro capilar tipo Ubbelohde en un baño termostático (con refrigeración y agitación) a una temperatura constante de $25,0 \pm 0,1$ °C. Para obtener experimentalmente el coeficiente p se miden viscosidades cinemáticas de suspensiones en función de la fracción de volumen de sólido. A partir de las gráficas de viscosidad dinámica relativa frente a la fracción de volumen se obtiene de la pendiente de la recta ajustada el coeficiente p, para cada pH y concentración de electrolito. Una descripción más detallada de la metodología se describió previamente (13).

Los valores experimentales del coeficiente p se han comparado con los obtenidos teóricamente mediante expresiones desarrolladas por varios autores (Smoluchowski (6), Krasny-Ergen(7), Booth(8,9), y Watterson y White (10)) y se ha estudiado también la influencia de las distintas teorías de conversión movilidad-potencial zeta.

4.- RESULTADOS

Respecto a la caracterización previa, la tabla I resume las características más destacadas de nuestras partículas poliméricas.

La caracterización electrocinética se realizó a pH 5, 6, 7, 8 y 10 (ver figura 1), encontrándose que la movilidad (en valor absoluto) frente a la concentración de electrolito presenta en todos los casos un máximo para una concentración dada. Tanto el valor del máximo como la concentración a la que se alcanza aumentan cuanto mayor es el pH, es decir, la carga de

la partícula. La curva a pH 10 no se ha representado por ser muy similar a la de pH 8, ya que para valores básicos de pH los grupos superficiales carboxilo están desprotonados y la carga de la partícula tiene su máximo valor. En todos los casos se han aplicado las teorías de conversión mencionadas para calcular el potencial zeta. Como ejemplo, en la figura 2 se presenta el estudio realizado a pH 5, mostrando los datos experimentales de la movilidad y los cálculos del potencial zeta según tres de las teorías de conversión. Movilidad y potencial se representan frente al radio electrocinético, κa , siendo a el radio de la partícula y $1/\kappa$ un parámetro denominado longitud de Debye que se identifica con el espesor de la doble capa: mayor concentración de electrolito implica menor espesor de la doble capa y por tanto mayor valor de κa . Con respecto a los potenciales zeta, podemos observar que hay notable diferencia en magnitud según la teoría de conversión aplicada, y también la hay en el comportamiento cualitativo, puesto que el máximo que aparece en la movilidad se sigue manteniendo para el potencial excepto en el caso de utilizar la teoría de Dukhin.

Por último, en la figura 3 aparecen los resultados experimentales obtenidos para el coeficiente electroviscoso también a pH 5, junto con los cálculos que han presentado un mejor acuerdo teoría-experimento. El acuerdo es muy aceptable con las teorías más recientes y aceptadas, como la de Watterson-White y Dukhin-Semenikhin, resultado que prácticamente no se había encontrado hasta ahora, pues diversos autores (14,15) encuentran diferencias incluso de un orden de magnitud. Una posible causa de esta discrepancia es el potencial zeta utilizado en el cálculo del coeficiente p , por lo que nuestros resultados pueden considerarse como una aportación más a los argumentos de discusión sobre la validez de las distintas teorías de conversión movilidad-potencial zeta.

4.- CONCLUSIONES

Hemos mostrado parte de un trabajo de investigación consistente en la caracterización electrocinética y reológica de sistemas coloidales de látex de poliestireno, presentando como ejemplo un estudio realizado con un látex carboxilo. Los resultados referentes al efecto electroviscoso primario muestran un buen acuerdo teoría-experimento, lo que no es habitual para este tipo de sistemas, proporcionando además una nueva aportación al análisis de las teorías de conversión de movilidad electroforética en potencial zeta.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- R J Hunter: Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications. Academic Press, London, (1981).
- 2.- R W O'Brien, L R White ; "Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle", J Chem Soc Faraday Trans II 74: 1607-1626, (1978).
- 3.- N M Semenikhin, S S Dukhin, Kolloidn Zh 37: 1127, (1975).
- 4.- P C Hiemenz, R Rajagopalan. En: Principles of Colloid & Surface Chemistry. Cap. 4. pp 145-192. Marcel Dekker, New York. (1997).
- 5.- A Einstein Ann Phys. (Leipzig) 19: 298, (1906).
- 6.- M Smoluchowski Kolloid Z 18: 190, (1916).
- 7.- B. Krasny-Ergen, Kolloid Z 74:172, (1936).
- 8.- F Booth, "The electroviscous effect for suspensions of solid spherical particles" Proc R Soc London A 203: 533-551, (1950).
- 9.- E P Honig, W F J Pünt, P H G Offemans, "The primary electroviscous effect: measurements on silica sols" J Colloid Interface Sci 134: 169-173, (1989).
- 10.- I G Watterson, L R White, "Primary electroviscous effect in suspensions of char-

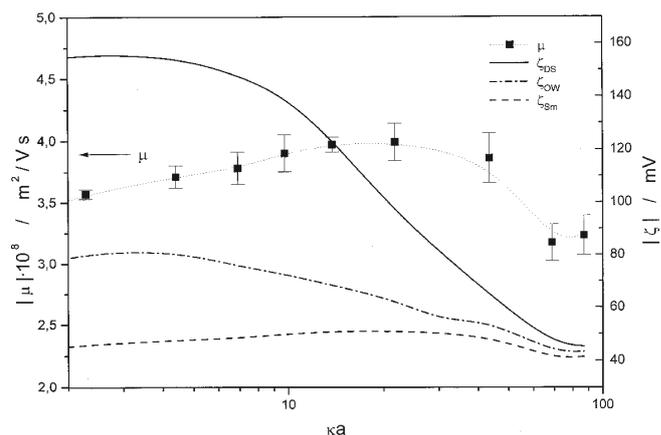


Figura 2. Movilidad electroforética del látex carboxilo frente al radio electrocinético κa a pH 5. Se presentan los datos de potencial zeta obtenidos según tres teorías de conversión de la movilidad.

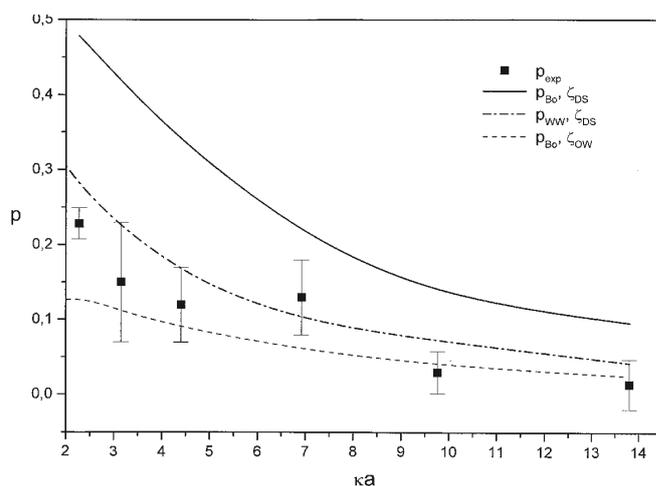


Figura 3. Coeficientes electroviscosos experimentales y calculados según las teorías de Booth y Watterson-White utilizando el potencial zeta dado por las teorías de O'Brien-White y Dukhin.

- ged spherical particles" J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 77: 1115-1128, (1980).
- 11.- D Bastos, J L Ortega, F J de las Nieves, R Hidalgo-Alvarez, " Carboxylated latexes for covalent coupling antibodies, I", J Colloid Interface Sci 176: 232-239, (1996).
- 12.- J A Moleón-Baca, F J Rubio-Hernández, F J de las Nieves López, R Hidalgo-Alvarez, "Calculation of z potential by non-equilibrium double layer theory in positive polystyrene model colloids", J Non-Equilib Thermodyn 16: 187-199, (1991).
- 13.- M J García Salinas, F. J. de las Nieves, "A study of the primary electroviscous effect in monodisperse carboxyl polystyrene latex suspensions", Prog Colloid Polym Sci 110: 134-138, (1998).
- 14.- L. Zurita, F. Carrique, A. V. Delgado, " The primary electroviscous effect in silica suspensions. Ionic strength and pH effects", Colloid and Surfaces A 92, 23-28, (1994).
- 15.- R W Mc Donogh, R J Hunter, "The primary electroviscous effect", J Rheol 27 (3), 189-199, (1983).