



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES COMPUESTOS,
PREPARADOS POR DISPERSIÓN DE FULLERENOS FUNCIONALIZADOS EN UNA MATRIZ
POLIMÉRICA VÍA POLIMERIZACIÓN FRONTAL**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. ARMANDO ARCINIEGA CORONA

TUTOR:

Dr. ERNESTO RIVERA GARCÍA
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

MÉXICO D. F. JUNIO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos:

A la UNAM, por haberme formado durante mi carrera universitaria.

A la Facultad de Química, que se ha convertido en mi segunda casa.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales donde se ha realizado este proyecto de investigación

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo económico brindado como becario (número de becario: 254490), para la realización de esta tesis y por el financiamiento otorgado para la realización de este trabajo a través del Proyecto 128788.

Al Posgrado UNAM, por el apoyo económico (PAEP 2012) para la presentación de este trabajo en el congreso: XXI International Materials Research Congress; Simposio: New Trends in Polymer Chemistry and Characterization.

Al Dr. Ernesto Rivera García, del IIM de la UNAM, por su dirección y apoyo en la realización de este proyecto de investigación y por su disposición para ayudarme en todo momento.

A los Técnicos Académicos: I. Q. Gerardo Cedillo Valverde, Q. Miguel Ángel Canseco Martínez, Q.F.B. Damaris Cabrero del IIM de la UNAM, por su ayuda en la caracterización de las muestras mediante las técnicas de RMN, IR, TGA y DSC.

TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO	I
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABLAS.....	IV
LISTA DE ABREVIACIONES	V
RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
OBJETIVOS.....	3
1.1 Objetivo General	3
1.2 Objetivos Particulares	3
1.3 Hipótesis.....	3
2. ANTECEDENTES	4
2.1 Polimerización Frontal (PF)	4
2.1.2 Polimerización Frontal Térmica (PFT).....	5
2.1.3. Velocidad del Frente	6
2.1.4. Perfil Térmico.	7
2.2 Cinética y Mecanismo	8
2.3 Ventajas de la PF	9
2.4 Algunas aplicaciones de PF.....	10
2.5 Fullerenos.....	10
2.5.2 Fullerenos C60	12
2.6 Reacciones de Fullerenos.....	14
2.6.2 Cicloadición De Iluros Azometino.....	14
2.6.3 Ciclopropanación, reacción de Bingel-Hirsch.....	15
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	17
3.1 Reactivos	17
3.2 Síntesis de los derivados del fullereno C60.....	18
3.2.2 Síntesis de la Fulleropirrolidona.....	18
3.2.3. Síntesis del Metanofullerenos	20
3.4 Síntesis de materiales compuestos por PF.....	22
3.4.2 Polimerización Tradicional en Masa.....	22



3.4.3 Elaboración De Películas Delgadas	23
3.4.3 Caracterización	24
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
4.1 Síntesis y Caracterización Estructural de Fullerenos.....	25
4.1.2 Fuleropirrolidona.....	25
4.1.3 Metanofulereo	26
4.2 Materiales Poliméricos Compuestos.....	26
4.3 Polimerización Frontal.....	27
4.3.1 Perfiles Térmicos	27
4.3.2. Velocidad del Frente y Temperatura Máxima.....	29
4.4. Espectroscopía de Infrarojo (FTIR-ATR)	31
4.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	32
4.6. Análisis Termogravimétrico (TGA)	36
4.7. Comparación de la Estabilidad Térmica PF – PTM	39
4.8. Resonancia Magnética Nuclear ¹³ C	42
4.8 Espectroscopía UV-vis	43
5. CONCLUSIONES	45
6. APÉNDICES.....	46
Apéndice 1 (FTIR-ATR).....	46
Apéndice 2 (DSC).....	47
Apéndice 3 (TGA).....	49
7. BIBLIOGRAFÍA	50



LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general de la PFT. En la parte derecha se muestra un diagrama de los cambios existentes (monómero, polímero y temperatura) durante el proceso [9].	6
Figura 2. Posición del frente de propagación en función del tiempo de poly(VI-co-v HEA) preparada mediante PF [15].	6
Figura 3. Perfiles térmicos de la PF en diferentes puntos del reactor.....	8
Figura 4. A) Piracileno, estructura básica de C60. B) Fullereno C60, la estructura del piracileno se resalta con líneas gruesas.	12
Figura 5. Voltamperometría cíclica de C60 en tolueno/acetronitrilo empleando una sal de hexafluoruro de fósforo como electrolito [34].	13
Figura 6. Clasificación general de las reacciones de fullereno C60 [36].	16
Figura 7. Espectro de RMN 1H de la fuleropirrolidona.	25
Figura 8. Espectro de RNM 1H del metanofullereno.	26
Figura 9. Materiales poliméricos compuestos. A) Con Fullereno C60; B) Con Fuleropirrolidona; C) materiales obtenidos por polimerización tradicional en masa.....	27
Figura 10. Perfiles de temperatura para la obtención de materiales poliméricos compuestos que contienen Fullereno C60.	28
Figura 11. Perfiles de temperatura para la obtención de materiales poliméricos compuestos que contienen fuleropirrolidona.....	29
Figura 12. Dependencia de la velocidad del frente y temperatura máxima en PF en función de la concentración de Fullereno C60 agregado.	30
Figura 13. Dependencia de la velocidad del frente y temperatura máxima en la PF en función de la concentración de fuleropirrolidona.	31
Figura 14. Espectros de IR de los materiales compuestos sintetizados mediante PF.	32
Figura 15. Termogramas de: A) material compuesto F2 y B) Mezcla precursora. El pico exotérmico observado en A se debe a la polimerización residual.	33
Figura 16. Dependencia de la Tg en función de la concentración de fullereno agregado.....	35
Figura 17. Porcentaje de conversión. Se observa que la conversión es prácticamente constante en los materiales compuestos.....	36
Figura 18. Termogramas (TGA y DSC) del material compuesto F3.....	37
Figura 19. Termogramas de la serie de materiales compuestos preparados con Fullereno C60.	38
Figura 20. Relación temperatura-pérdida de masa observada en los materiales compuestos preparados con Fullereno C60.	38
Figura 21. Relación temperatura-pérdida de masa observada en los materiales compuestos preparados con la Fuleropirrolidona.....	39
Figura 22. Termogramas de F0 y T1.	40
Figura 23. Termogramas de: A) F3 y T2; B) FNC y T3.	41
Figura 24. RNM 13C de los materiales compuestos F0, F6 y FNA respectivamente. Las asignaciones con letras mayúsculas pertenecen a los materiales compuestos.....	42
Figura 25. Espectroscopía de absorción en la región UV-vis de las películas delgadas preparadas con las mezclas precursoras y de Fullereno C60.	44
Figura 26. Espectros de FTIR-ATR de la serie de materiales compuestos preparados con Fullereno C60. ..	46
Figura 27. Espectros de FTIR-ATR de la serie de materiales compuestos preparados con Fullereno C60. ..	46
Figura 28. DSC de las mezclas precursoras de los materiales compuestos preparados con Fullereno C60. 47	
Figura 29. DSC de los materiales compuestos preparados con Fullereno C60.	47



<i>Figura 30. DSC de las mezclas precursoras de los materiales compuestos preparados con la Fuleropirrolidona.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 31. DSC de los materiales compuestos preparados con Fulereo C60.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 32. TGA de materiales compuestos preparados con Fulereo C60.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 33. TGA de materiales compuestos preparados con la Fuleropirrolidona.....</i>	<i>49</i>

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1. Aplicaciones reportadas para la PF</i>	<i>11</i>
<i>Tabla 2. Composición de las mezclas empleadas en la PF.....</i>	<i>22</i>
<i>Tabla 3. Composición de los materiales poliméricos compuestos preparados por polimerización tradicional en masa</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 4. Temperatura máxima y velocidad del frente observados en los experimentos de PF (Fulereo C60)</i>	<i>29</i>
<i>Tabla 5. Temperatura máxima y velocidad del frente observados en los experimentos de PF (con fuleropirrolidona)</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 6. Velocidad del frente, Tmax, Porcentaje de conversión y Tg, de los materiales compuestos sintetizados.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 7. Resultados de los experimentos de termogravimetría de los materiales compuestos.....</i>	<i>37</i>



LISTA DE ABREVIACIONES

PF	<i>Polimerización frontal</i>
RMN	<i>Resonancia Magnética Nuclear</i>
2-PEA	<i>Acrilato de 2-feniletilo</i>
TBPPS	<i>Persulfato de terabutilsulfonio</i>
PTM	<i>Polimerización Tradicional en Masa</i>
TGA	<i>Análisis Termogravimétrico</i>
DSC	<i>Calorimetría Diferencial de Barrido</i>
DBU	<i>1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno</i>
T_{INICIAL}	<i>Temperatura inicial</i>
T_{MAX}	<i>Temperatura máxima del frente</i>
V_{F}	<i>Velocidad del frente</i>
T_{g}	<i>Temperatura de Transición vítrea</i>
T_{i}	<i>Temperatura inicial en la pérdida de masa</i>
T_{f}	<i>Temperatura final de la pérdida de masa</i>
δ	<i>Desplazamiento químico</i>



RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron, dos nuevas series de materiales poliméricos compuestos, los cuales presentaron actividad óptica. Para la preparación de estos materiales se sintetizaron y caracterizaron por RMN ^1H , dos nuevos derivados de Fulereo C60: una fuleropirrolidona y un metanofulereo. Estos derivados serían empleados en la síntesis de los materiales compuestos, sin embargo el metanofulereo resultó ser insoluble en el monómero acrilato de 2-feniletilo (2-PEA). Con la Fuleropirrolidona y Fulereo C60, se sintetizaron materiales poliméricos compuestos usando la técnica de PF. La mezcla inicial se preparó empleando 2-PEA como monómero y persulfato de tetrabutilfosfonio (TBPPS) como agente iniciador vía radicales libres; en dicha matriz se dispersó el Fulereo C60 o la fuleropirrolidona para dar lugar a dos materiales diferentes. La PF se llevó a cabo por medio de un estímulo térmico en la parte superior de reactor; se determinaron los perfiles térmicos y la temperatura máxima alcanzada durante el proceso. Conjuntamente, se prepararon 3 muestras de referencia mediante polimerización tradicional en masa (PTM) para comparar las propiedades térmicas resultantes por ambos métodos. Los materiales poliméricos compuestos fueron caracterizados mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C y espectroscopía de absorción en la región UV-vis. Las propiedades térmicas y el porcentaje de conversión se estudiaron y determinaron mediante las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).



1. INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos [1,2], también llamados compósitos, están formados por 2 o más sustancias diferentes física y químicamente. Con esta mezcla se obtiene un sistema con propiedades estructurales o funcionales significativamente diferentes de cualquiera de los componentes originales. Como característica principal, estos materiales se forman con: a) una matriz, que es una fase primaria y continua que contiene a los demás componentes; y b) una fase dispersa, que es una fase discontinua embebida en la matriz. La fase dispersa es la que provee nuevas propiedades a la matriz. Debido a esta peculiaridad, los materiales compuestos se han desarrollado y aplicado en distintos campos tecnológicos; siendo los materiales estructurales y de construcción los más usados, como por ejemplo el concreto (cemento, arena, grava y varillas de acero) y la fibra de vidrio (fibras de vidrio con resinas epóxicas). Sin embargo con el desarrollo de las tecnologías micro y nano, se han desarrollado materiales con aplicaciones en óptica [3] y energía [4,5].

Desde el descubrimiento de los Fullerenos, se ha abierto un campo de investigación muy importante debido a las características químicas de estos. El fullereno C₆₀ posee la capacidad de aceptar hasta 6 electrones formando aniones estables. Ya que la solubilidad del fullereno C₆₀ es baja en disolventes orgánicos, la funcionalización de este presenta dos ventajas; una es el aumento en su solubilidad y la segunda depende de la naturaleza de los sustituyentes adicionados. Las reacciones de funcionalización más estudiadas son las cicloadiciones; así como la formación de fulleropirrolidonas y metanofulerenos [6]. Los organofulerenos que se pueden obtener por estas vías son tan variados, que existe gran número de posibles aplicaciones; entre las que encontramos dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, diodos emisores de luz (LED), dispositivos fotovoltaicos, líquidos cristalinos termotrópicos y sensores.

La polimerización frontal (PF), es una técnica de polimerización que se desarrolló a principios de los años 70 en la antigua Unión Soviética [7,8]. En la cual, una mezcla de monómero y agente iniciador polimeriza debido a un estímulo externo, generando un frente de polimerización. La PF presenta diversas ventajas sobre la polimerización



tradicional en masa; entre ellas se pueden resaltar: tiempos cortos de reacción, reducción de defectos, uniformidad en la composición y textura del producto final. La PF se presenta como una técnica novedosa y prometedora para la obtención de polímeros, redes poliméricas uniformes y materiales poliméricos compuestos. Los materiales compuestos pueden contener cromóforos foto y electroactivos

OBJETIVOS

1.1 Objetivo General

Sintetizar nuevos materiales poliméricos compuestos que contengan fulereno y fulereno modificado mediante la técnica de polimerización frontal.

1.2 Objetivos Particulares

- Sintetizar dos nuevos derivados de Fulereo C60.
- Determinar las condiciones óptimas para mantener un frente de polimerización empleando 2-PEA, TBPPS y los fulerenos funcionalizados.
- Sintetizar materiales compuestos, funcionalizados con los derivados del Fulereo C60 sintetizados.
- Caracterizar los materiales obtenidos mediante espectroscopía FTIR-ATR, RMN ^{13}C y espectroscopía de absorción en el intervalo del UV-Vis.
- Determinar las propiedades térmicas y el porcentaje de polimerización mediante DSC.
- Determinar la estabilidad térmica empleando TGA.

1.3 Hipótesis

La polimerización frontal nos permitirá obtener materiales compuestos homogéneos y libres de defectos que contienen derivados del fulereno C60 dispersos en la matriz polimérica.



2. ANTECEDENTES

2.1 Polimerización Frontal (PF)

La polimerización frontal (PF) es una técnica de polimerización en masa en la cual, al aplicar un estímulo externo a una mezcla de monómero-iniciador genera un frente de propagación que polimeriza dicha mezcla. De acuerdo al tipo de estímulo externo aplicado para inducir la polimerización, la PF se clasifica en tres tipos [9,10]:

1. **Polimerización Frontal Fotoinducida:** este tipo de polimerización requiere una fuente constante de radiación para la formación y mantenimiento de un frente de polimerización.
2. **Polimerización Frontal Isotérmica:** este es un proceso lento de polimerización, donde un polímero (semilla) se introduce en una mezcla de su monómero y un iniciador. El monómero disuelve el polímero semilla; esto genera una zona de alta viscosidad (gel). El agente iniciador se descompone y comienza la polimerización, debido al “efecto gel” la velocidad de polimerización es mayor en el gel que en el resto de la disolución.
3. **Polimerización Frontal Térmica:** en este tipo de polimerización, la polimerización se inicia al aplicar un estímulo térmico, capaz de activar al agente iniciador.

Para que la PF se lleve a cabo, son necesarias cuatro condiciones [9-13]:

1. Los monómeros deben tener altos puntos de ebullición.
2. La mezcla de reacción debe tener baja velocidad de reacción a la temperatura inicial, generalmente, temperatura ambiente.
3. La velocidad de reacción (propagación) debe ser alta a la temperatura del frente para favorecer la formación del polímero.



4. La producción de calor en el frente de reacción debe ser superior a la pérdida natural de calor, es decir, debe ser suficiente para mantener el frente.

La mayoría de los trabajos que se han reportado empleando esta técnica, se han llevado a cabo mediante la PF vía radicales libres. No obstante, también se ha reportado PF aniónica, por metátesis de rompimiento de anillo, co-polimerización y sistemas binarios [9]. La PF también puede clasificarse en función del mecanismo de polimerización; puede ser iónica (catiónica o aniónica), radicalaria, etc. En este trabajo se ha empleado la polimerización frontal térmica radicalaria, de aquí en adelante omitiremos el término radicalaria.

2.1.2 Polimerización Frontal Térmica (PFT)

Una vez que se ha aplicado el estímulo térmico, se ha iniciado el proceso de polimerización y además la pérdida de calor del reactor a los alrededores es pequeña; el proceso de la PFT emplea el calor liberado por la descomposición del iniciador, generalmente un generador de radicales libres. La formación de oligómeros activos inducen una polimerización localizada, formándose un frente de polimerización que es capaz de mantenerse y auto propagarse de manera direccional a través del reactor [9,12].

En la Figura 1 se muestra un esquema del proceso de PF; en la parte derecha se muestran los cambios en la temperatura y concentraciones de monómero y polímero. La conversión del monómero a polímero no es completa. La concentración del polímero no alcanza el 100%. Una de las características de la PF radicalaria es que no es estequiométrica, es decir, la concentración de iniciador no afecta el porcentaje de conversión, sólo afecta la velocidad del frente.



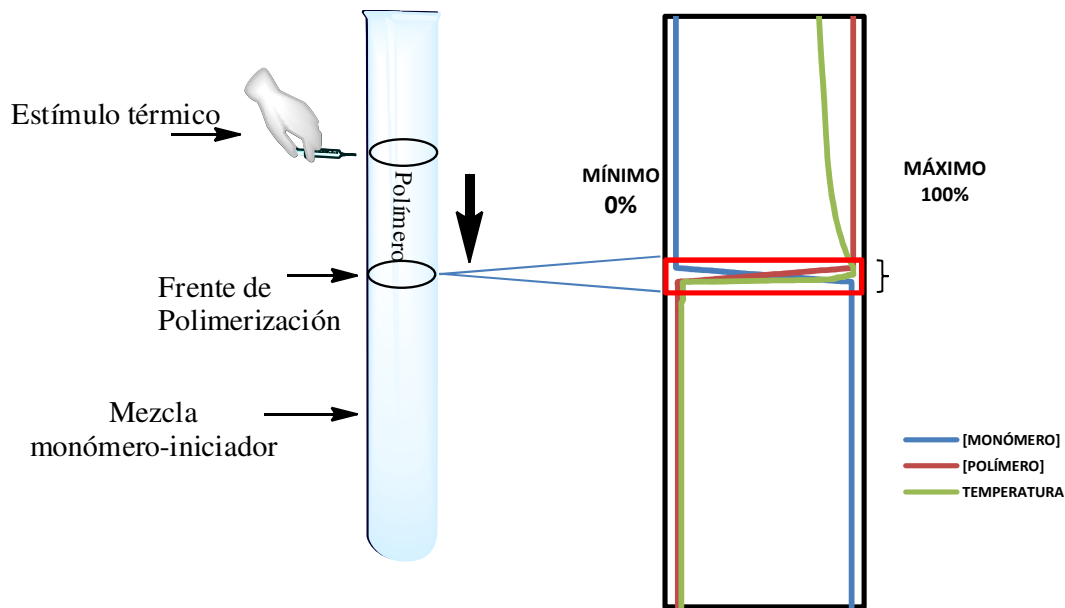


Figura 1. Esquema general de la PFT. En la parte derecha se muestra un diagrama de los cambios existentes (monómero, polímero y temperatura) durante el proceso [9].

2.1.3. Velocidad del Frente

La PF pura, aquella donde ^{ZONA DE REACCIÓN} la polimerización es espontánea, se caracteriza por tener una velocidad del frente constante, generalmente medida en cm/min [13,14]. En la figura 2 se observa la posición del frente en función del tiempo de una PF.

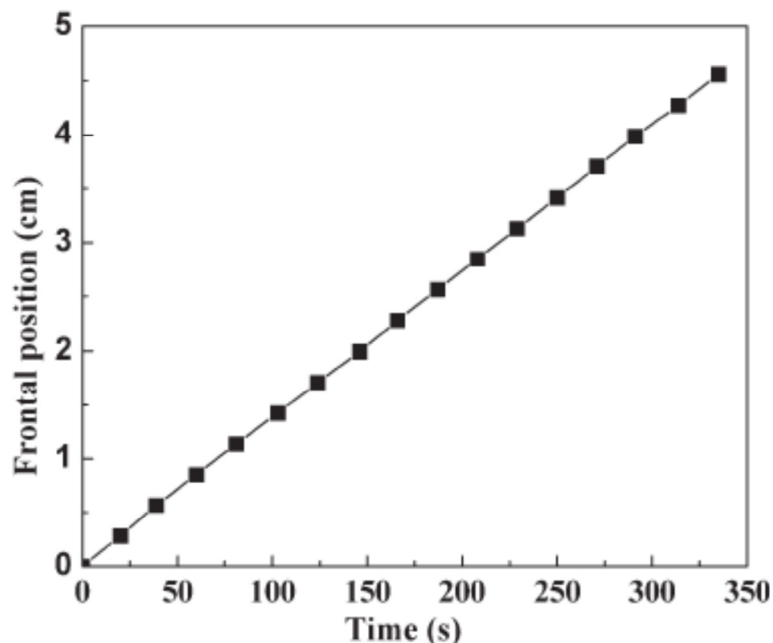


Figura 2. Posición del frente de propagación en función del tiempo de poly(VI-co-v HEA) preparada mediante PF [15].



Se han hecho diversos estudios sobre la velocidad del frente [9-16] y se ha encontrado que ésta se ve afectada directamente por el tipo de iniciador, concentración del mismo, tipo de monómero, temperatura inicial y ΔT observado. Goldfeder et al. [17] hicieron un modelo en el cual la velocidad del frente es una función de T inicial y ΔT mediante la expresión:

$$u^2 = \frac{kR_g T_b^2}{2E_1(T_b - T_0)} k_d^0 e^{-\frac{E_d}{R_g T_b}}$$

Donde u es la velocidad de propagación, k es la difusividad térmica, k_d^0 es un factor preexponencial de la descomposición del iniciador, $E_1 = E_d =$ energía de disociación del iniciador, R_g es la constante de los gases y T_b es la temperatura máxima. Este modelo se ajusta muy bien para el acrilato de butilo, pero no funciona para monómeros multifuncionales como el diacrilato de etilenglicol.

2.1.4. Perfil Térmico.

La PF tiene un perfil térmico muy definido en forma de S. La medición de la temperatura del frente de propagación nos indica que la mezcla de reacción alcanza la temperatura máxima sólo en unos segundos. Ya que la velocidad del frente es constante, encontramos que la zona de reacción se encuentra en un pequeño intervalo [13]. Si tenemos un reactor simétrico y midiéramos la temperatura en tres puntos equidistantes, obtendríamos tres perfiles térmicos idénticos. En la Figura 3 se muestran tres perfiles térmicos de un reactor; como el frente tiene una velocidad constante, la separación entre los perfiles es la misma.

Los perfiles térmicos nos brindan información importante, por ejemplo:

- a) La temperatura máxima (T_{MAX}) y el ΔT están relacionados con el porcentaje de conversión y entrecruzamiento.
- b) La adiabaticidad del proceso se puede observar por la pendiente del salto observado de $T_{inicial}$ a T_{max} .



- c) La ausencia o presencia de polimerización espontánea. Si la temperatura aumenta sólo hasta que el frente llegue al punto de medición, nos indica que la polimerización espontánea es mínima o inexistente.

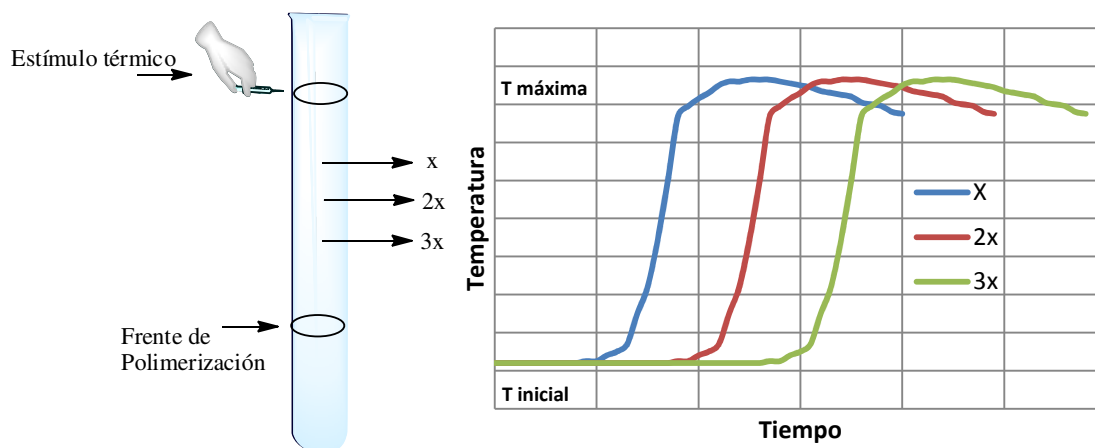
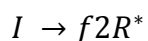


Figura 3. Perfiles térmicos de la PF en diferentes puntos del reactor.

2.2 Cinética y Mecanismo

La polimerización vía radicales libres es la más apropiada para la PF, debido a que es muy exotérmica, lo cual propicia que sea capaz de mantener el frente de propagación. La PF radicalaria involucra tres pasos: iniciación, propagación y terminación [11, 13, 15].

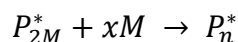
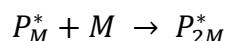
1. **Iniciación:** el agente iniciador, por lo general es un peróxido o azocompuesto (sustancias inestables), que se descompone para producir radicales libres.



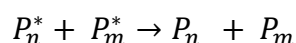
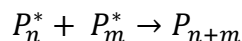
Donde f es el factor de eficiencia, que depende del tipo de iniciador y disolvente.

2. **Propagación:** un radical libre generado en el paso anterior, reacciona con una molécula de monómero e inicia la formación de la cadena polimérica (P^*). Este nuevo radical reacciona con otra molécula de monómero, generándose así un nuevo radical (P_M^*). Este proceso se repite indefinidamente.





3. Terminación: el proceso de propagación continúa hasta que la cadena, con un radical terminal, reacciona con otra cadena radical o con un radical iniciador.



Asumiendo un estado estacionario, para el modelo de polimerización, se obtiene una relación entre la energía de activación efectiva del proceso de polimerización y la energía de reacción de descomposición del iniciador.

$$E_{ef} = E_p + \left(\frac{E_i}{2}\right) - \left(\frac{E_t}{2}\right)$$

Donde E_p es la energía de propagación, E_i es la energía de descomposición del iniciador y E_t es la energía de terminación. El segundo término, que depende de la energía del iniciador, es el término más grande, por lo que juega un papel importante y determina si el frente puede o no existir. Así, que se concluye que, a pesar de que el proceso de propagación es el que libera más calor, éste no es suficiente para mantener el frente. La autocatálisis de la PF se debe en gran medida a la descomposición del agente iniciador.

2.3 Ventajas de la PF

La PF se presenta como una técnica novedosa y prometedora para la obtención de polímeros y redes poliméricas uniformes, ya que presenta ventajas respecto a la polimerización tradicional en masa. Entre ellas se pueden resaltar [9, 12, 13]:

- a) La simplicidad del proceso
- b) Cortos tiempos de síntesis
- c) Bajo requerimiento de energía



- d) Reducción de desechos, por la eliminación de disolventes
- e) Alta uniformidad en la textura y composición del producto obtenido
- f) Reducción de defectos
- g) Se pueden obtener morfologías únicas
- h) La velocidad del proceso impide la separación de fases

2.4 Algunas aplicaciones de PF

Pojman et al. [9] considera que las aplicaciones potenciales de la PF son primordialmente:

1. Facilitar la síntesis de polímeros existentes o síntesis de nuevas formas del polímero, como polímeros macroporosos o con gradientes de concentración.
2. Fabricación de dispositivos poliméricos diversos, como materiales compuestos, redes interpenetradas, copolímeros, etc.
3. Por la versatilidad de la técnica, la aplicación del polímero *in situ*.

La PF aún no tiene alguna aplicación comercial muy conocida, sin embargo, se han registrado patentes relacionadas con esta técnica. Hasta hoy la PF se ha desarrollado a nivel laboratorio. Dentro de las aplicaciones reportadas para la PF se encuentran: Adhesivos, materiales de relleno, hidrogeles, copolímeros, redes interpenetrantes, mezclas de polímeros, etc [9]. En la tabla 1 se presenta un resumen de algunas aplicaciones que han sido reportadas.

2.5 Fullerenos

Los Fullerenos, también llamados buckminsterfullerenos o “bucky balls” en honor al arquitecto Buckminster Fuller, son una nueva forma alotrópica del carbono. Fueron descubiertos en 1985 por Harry Kroto, en el laboratorio de Richard Smalley [30-33]. En 1970, Eiji Osawa predijo la estructura del fullereno C60 en uno de los artículos que había escrito sobre hidrocarburos superaromáticos, sin embargo, la barrera del idioma (japonés) y las barreras computacionales para moléculas tan grandes en esa época,



hicieron que se perdiera el interés en esta nueva molécula. En 1984, un grupo de investigación de Exxon publicó la existencia de cúmulos de carbono con números pares C_n , $1 \leq n \leq 30$ y solamente pares C_{2n} , $20 \leq n \leq 90$. Exxon había descubierto una nueva familia de cúmulos; pero ellos concluyeron que se trataban de cadenas lineales.

Tabla 1. Aplicaciones descritas para la PF

Aplicación	Tipo de PF	Monómero / iniciador	Ref.
Copolímero, hidrogel, separación de Cu (II)	Térmica	N-vinilimidazol, acrilato de 2-hidroxietyl /persulfato de amonio, N,N,N',N'- tetrametiletilendiamina	[15]
Hidrogel sensible a la temperatura	Térmica	Isopropil acrilamida, bisa acrilamida/ persulfato de amonio	[18]
Copolímero, hidrogel, separación de tintas catiónicas	Térmica	Ácido acrílico, acrilamida, N,N'- metilbisacrilamida/persulfato de amonio	[19]
Copolímero, redes interpenetradas	Térmica	Metacrilato de 2-hidroxietyl, dimetacrilato de etilen glicol / AIBN	[20]
Sistemas liberador de fármaco	Térmica	Acrilamida, N,N'.metilbisacrilamida/ peroxodisulfato de amonio	[21]
Polímeros Macroporosos	Térmica	Acrilamida/ persulfato de amonio	[22]
Nano composito, Hidrogel termosensible	Térmica	N-isopropilacrilamida, N-etilpirrolidona / Aliquat persulfato	[23]
Curado de películas delgadas	fotofrontal	Peróxido de metacrilatos	[24]
Polímeros superabsorbentes	Térmica	Ácido acrílico, acrilamida, N,N'- metilbisacrilamida/persulfato de amonio	[25]
Geles anfífilos, extracción de disolventes tóxicos	Térmica	2-hidroxietyl acrilato, N-metil-2-pirrolidona, N,N'- metilbisacrilamida/ persulfato de amonio, N,N,N',N'- tetrametiletilendiamina	[26]
Copolímero fotoactivo	Térmica	Bisfenol A etoxilato diacrilato, (E)-2-(etil(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)amino)etil metacrilato/ persulfato de trihexiltetradecilfosfonio	[27]
Copolímero fotoactivo	Térmica	Poly(etilen glicol) diacrilato, (E)-2-(etil(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)amino)etil metacrilato/ peróxido de benzoilo	[28]
Copolímero luminiscente	Térmica	di(etilene glicol) etil éter acrilato, 1-pirenilbutil acrilato/ tert-butyl peroxineodecanoato	[29]

En 1985 en el laboratorio de Rick Smalley (Rice University, Houston, Texas), Kroto inició una serie de experimentos para investigar cadenas largas de carbono que él había descubierto en el espacio interestelar. Kroto *et al*, notaron que al variar las condiciones



de los experimentos un pico a 720 uma se intensificaba, 30 veces más que cualquier otro pico, lo que indicaba la existencia de algún tipo de molécula con 60 átomos de carbono. El grupo supuso que debía ser algún compuesto de tipo esferoide.

2.5.2 Fulereo C60

El fulereo C60 está constituido por 6 unidades de piracileno, también llamado piracleno, (Figura 4) cuatro unidades forman un cinturón y las dos restantes se ubican en la parte superior e inferior [33,34]. La estructura del piracileno contiene enlaces dobles en los pentágonos, a diferencia del Fulereo C60 donde los enlaces dobles se encuentran distribuidos en los hexágonos y los pentágonos contienen enlaces sencillos; debido a que el piracileno tiene hidrógenos unidos en su estructura. El enlace que se encuentra en el centro de la unidad piracileno es el más reactivo; aun así el fulereo C60 cuenta con 30 sitios reactivos, (enlaces dobles) en total. Esta cantidad de enlaces genera una gran posibilidad de reacciones, las cuales no son selectivas.

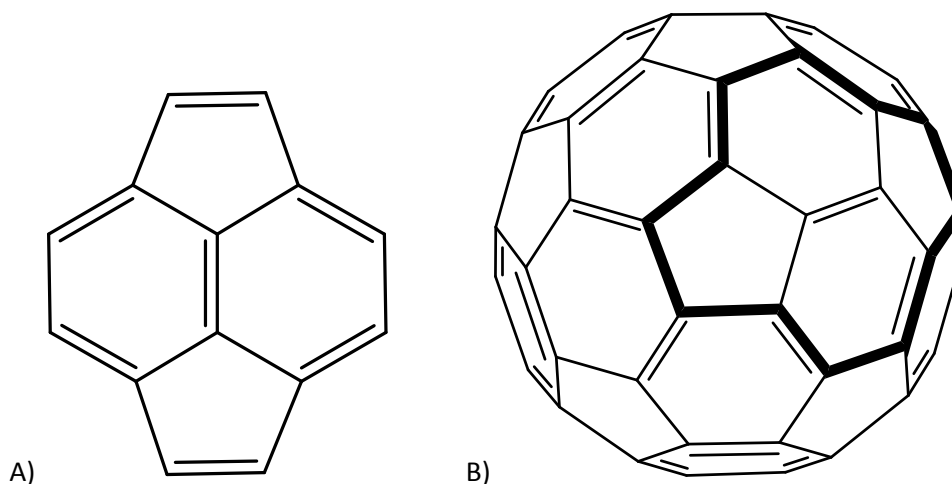


Figura 4. A) Piracileno, estructura básica de C60. B) Fulereo C60, la estructura del piracileno se resalta con líneas gruesas.

En general, los fulerenos, son electrófilos debido a que son capaces de aceptar hasta seis electrones. En la Figura 5, se muestra el voltamperograma del fulereo C60 y el



polarograma de pulso diferencial. Con estos métodos, se pueden observar seis reducciones reversibles a -0.98 , -1.37 , -2.35 , -2.85 y -3.26 Volts respectivamente.

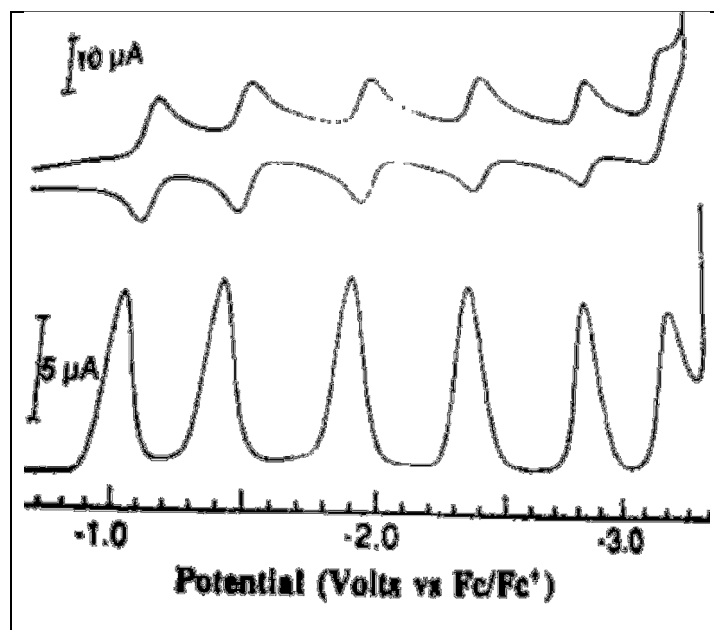
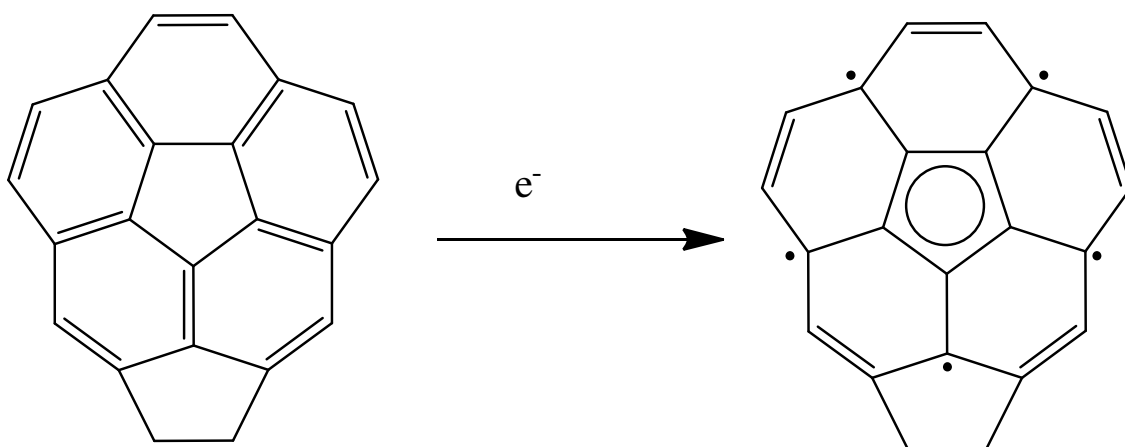


Figura 5. Voltamperometría cíclica de C60 en tolueno/acetonitrilo empleando una sal de hexafluoruro de fósforo como electrolito [34].

La capacidad de los fullerenos para aceptar electrones se puede explicar si consideramos que la unidad piracileno acepta un electrón extra. Dicho electrón extra, junto con cinco electrones adyacentes al pentágono, favorecen la formación del ciclopentadienil radical aromático en la unidad piracileno. Este nuevo arreglo deja cinco electrones desapareados.



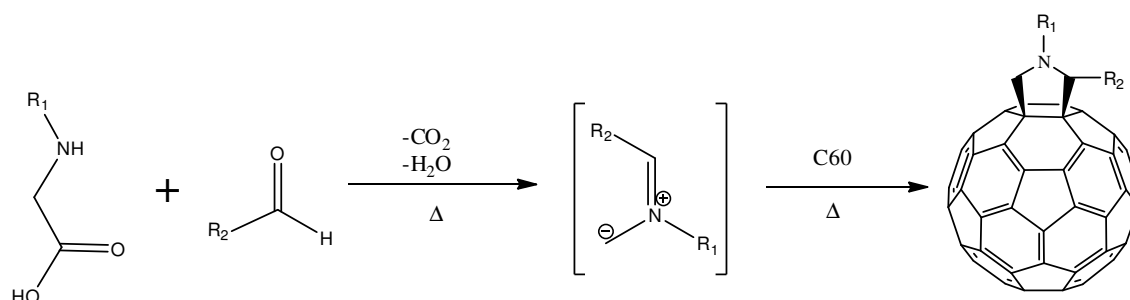
2.6 Reacciones de Fullerenos

Los fullerenos son electrófilos capaces de aceptar hasta 6 electrones y en las reacciones en las que se encuentran involucrados actúan como tales. Sólo cuando reaccionan con oxígeno, para formar epóxidos se comportan como nucleófilos. Dresselhaus *et al*, clasificaron las reacciones de forma general en función del tipo de compuesto obtenido (halogenación, cicloadición y formación de puente, hidrogenación, alquilación, aminación y compuestos en estado sólido). En la Figura 6 se muestra un esquema general de las reacciones mencionadas.

En el presente trabajo se utilizaron dos reacciones diferentes de fullereno. En la primera, se emplea un iluro para generar una fulleropirrolidona. En la segunda reacción, se usa un derivado del bismalonato para obtener un fullerometano (ciclopropanación). Estas reacciones se describen a continuación.

2.6.2 Cicloadición De Iluros Azometino

Las fulleropirrolidonas pueden prepararse por medio de una cicloadición 1,3-dipolar [35]. Los iluros de azometino pueden sintetizarse por diferentes métodos. Uno de los métodos, fácil y ampliamente usado, involucra la descarboxilación de sales de amonio generadas por la condensación de α -aminoácidos con aldehídos.



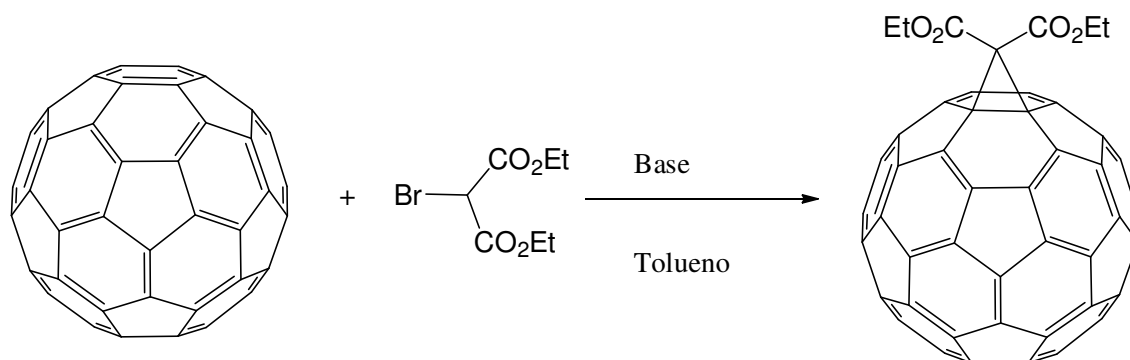
Esta reacción ofrece la posibilidad de obtener gran cantidad de derivados, ya que por una parte se puede emplear cualquier aldehído y por otra, se pueden tener diferentes grupos unidos al nitrógeno del α -aminoácido. Uno de los reactivos que más se emplea



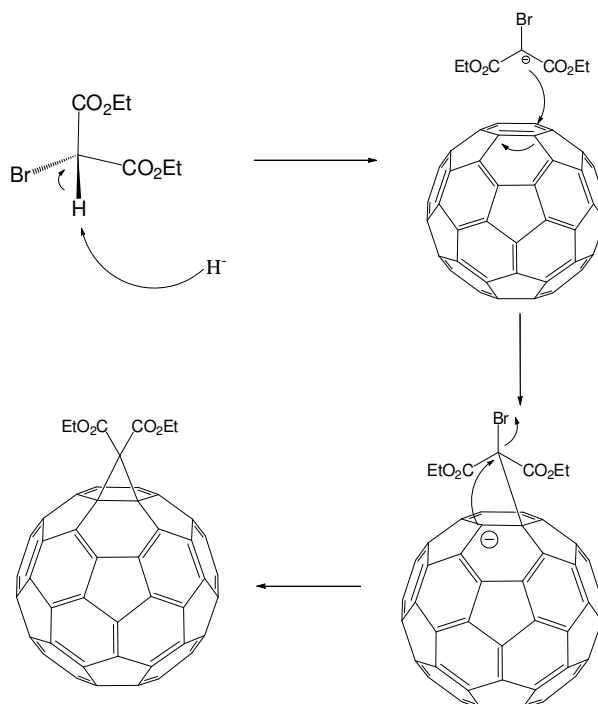
para esta reacción es la N-metilglicina (sarcosina) [35-37] generando *in situ* el iluro correspondiente.

2.6.3 Ciclopropanación, reacción de Bingel-Hirsch

La reacción de Bingel-Hirsch se ilustra a continuación [35,36]:



Las condiciones originales de la reacción involucran el tratamiento del bromomalonato de dietilo con NaH para generar un carbanión nucleofílico. Este carbanión ataca al fullereno C60 generando un carbanión localizado en el fullereno que, mediante una reacción SN2 desplaza al Bromo. En este paso se elimina un bromuro y se genera un ciclopropano. Éste compuesto también es conocido como metanofullereno. El mecanismo descrito para esta reacción es el siguiente:



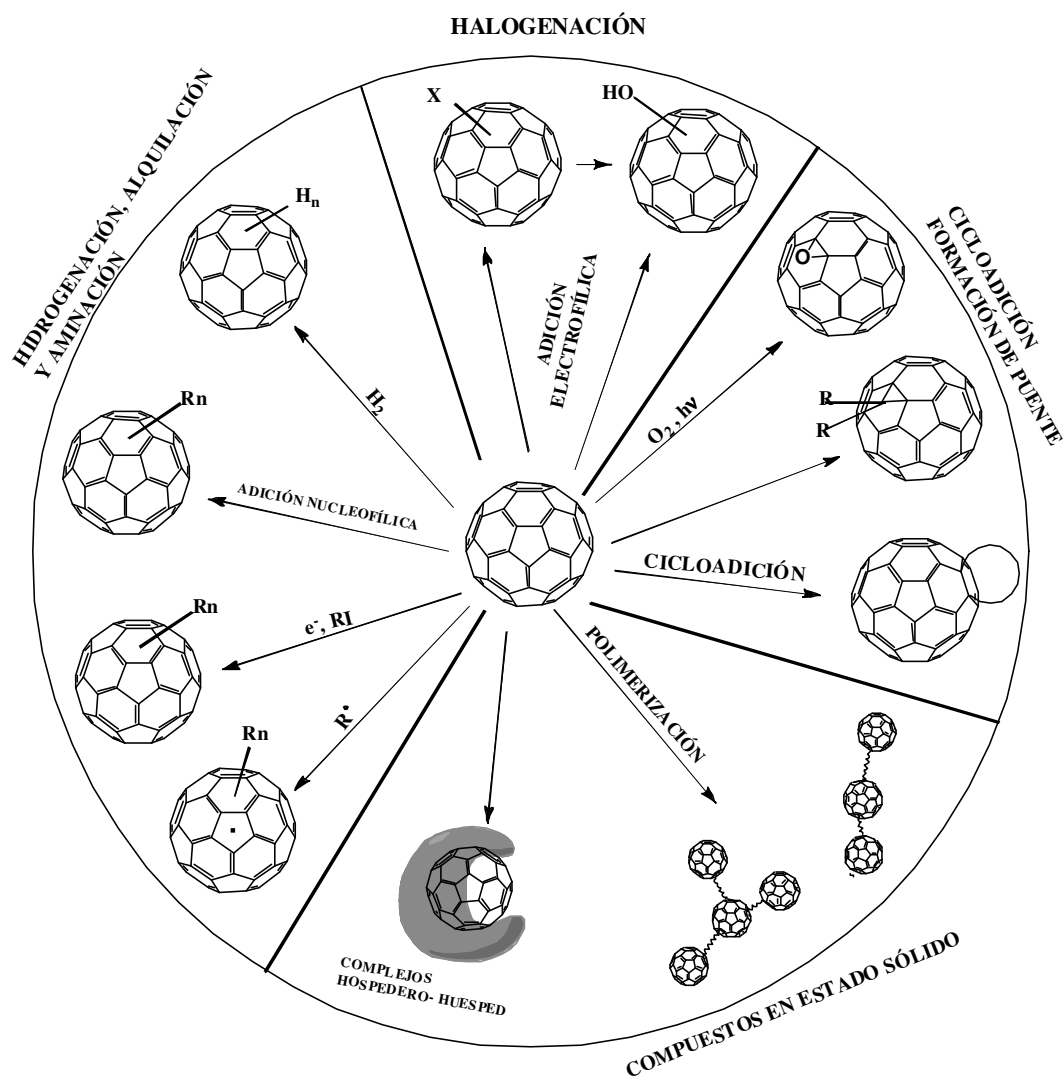


Figura 6. Clasificación general de las reacciones de fullereno C60 [36].



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se describe la síntesis y caracterización (^1H RMN) de 2 nuevos fulerenos funcionalizados. El primero es un derivado del éster malónico y el segundo un derivado de la bencil pirrolidona. Cada uno de los fulerenos modificados y fulereno C_{60} , por separado, se mezclaron en un tubo de ensayo (reactor) de 16 cm de longitud y 16 mm de diámetro interno, con acrilato de 2-feniletíl (2-PEA) y persulfato de tetrabutilfosfonio (TBPPS) a diferentes concentraciones. La PF se promovió mediante un estímulo térmico en la parte superior de la mezcla de reacción. Finalmente los materiales compuestos obtenidos se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo (FTIR-ATR) y resonancia magnética nuclear de ^{13}C (RMN). Asimismo se estudiaron sus propiedades térmicas mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Por último, se estudiaron las propiedades ópticas de estos compuestos empleando espectroscopía de absorción en la región del UV-vis.

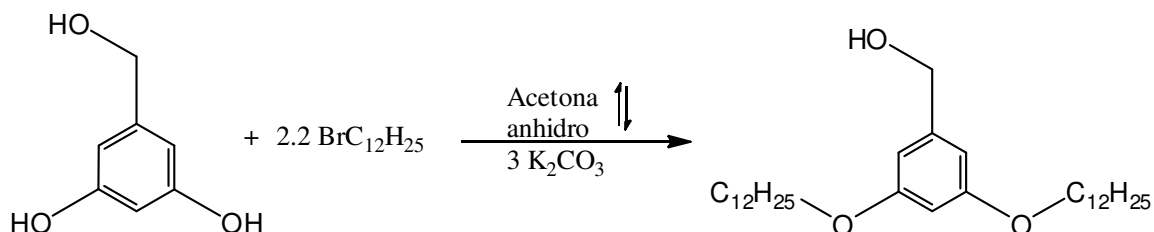
3.1 Reactivos

Reactivos	Especificaciones
alcohol 3,5-dihidroxi bencílico	Sigma-Aldrich, 99%
Bromuro de dodecilo	Aldrich, 97%
Carbonato de potasio	Sigma Aldrich $\geq 98\%$
Óxido de manganeso	Química Meyer, Polvo Técnico
N-metil glicina	Aldrich, 98%
Fulereno C_{60}	Bucky USA, 99,5 %/ MER Co. 99,9%
Ácido de Meldrum	Sigma-Aldrich 98%
DBU	Sigma-Aldrich 98%
Yodo	Sigma-Aldrich, Regeant Plus [®] , $\geq 99,8\%$
Acrilato de 2-feniletíl	Sigma- Aldrich
persulfato de tetrabutilfosfonio	Sintetizado por el grupo de trabajo[37]
Acetona	Tecsiquim R.A. $\geq 99,5$
Tetrahidrofurano	Sigma-Aldrich 99,0%
Tolueno	Tecsiquim R.A. $\geq 99,5$
Acetato de etilo	Tecsiquim R.A. $\geq 99,5$
Hexano	Tecsiquim R.A. $\geq 98,5$
Diclorometano	Tecsiquim R.A. $\geq 99,5$
Cloroformo	Tecsiquim R.A. $\geq 99,8$



3.2 Síntesis de los derivados del fullereno C60

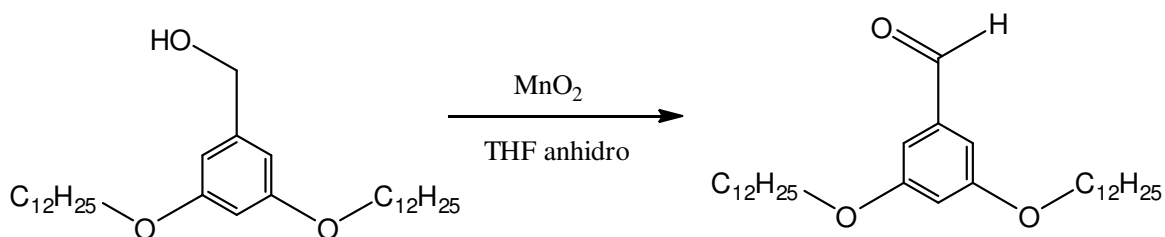
En la síntesis de los derivados se empleó el alcohol 3,5-didodeciloxi bencílico como agente precursor. La preparación de este compuesto se llevó a cabo de la siguiente manera:



La reacción se llevó a cabo en un matraz bola de 500 mL, donde se mezclaron: alcohol 3,5-dihidroxi bencílico (6 g; 0,043 mol), 23 mL de bromuro de dodecilo (23,92g; 0,094 mol) y carbonato de potasio (23,46 g; 0,172 mol). Se empleó acetona anhidra como disolvente. La mezcla se calentó a reflujo durante 3 días, después se filtró para separar el carbonato, se lavó con acetona y los extractos orgánicos se concentraron evaporando a presión reducida. El producto bruto se purificó mediante cromatografía en una columna en gel de sílice, empleando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo 80/20. Como resultado de la reacción se obtuvieron 10,28 g (0,0216 mol) de cristales blancos transparentes. Rendimiento: 50, 41 %.

3.2.2 Síntesis de la Fuleropirrolidona

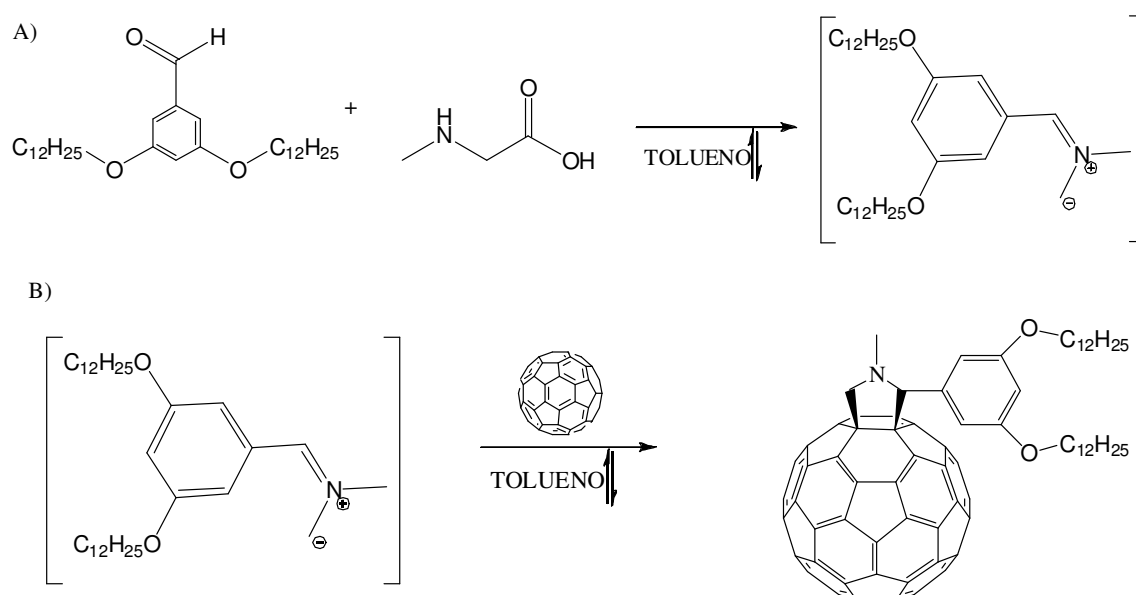
El alcohol 3,5-didodeciloxi bencílico se oxidó al aldehído correspondiente empleando la siguiente reacción:



En matraz bola de 500 mL se mezclaron alcohol 3,5-didodeciloxi bencílico (2 g; 4,2 mmol) y MnO_2 (1,52 g; 0,017 mol) usando THF anhidro como disolvente. La mezcla se calentó a reflujo por 3 h. Después se filtró para separar el MnO_2 que no reaccionó y la disolución se evaporó a presión reducida en un rotavapor. La mezcla de compuestos se separó por cromatografía en columna empleando una mezcla hexano/acetato de etilo 80/20 como eluente. Se obtuvo un polvo blanco (0,6075 g; 1,2 mmol).

Rendimiento: 30,50 %.

El 3,5-dodeciloxi benzaldehído se incorporó al fullereno C_{60} mediante la siguiente secuencia de reacciones:



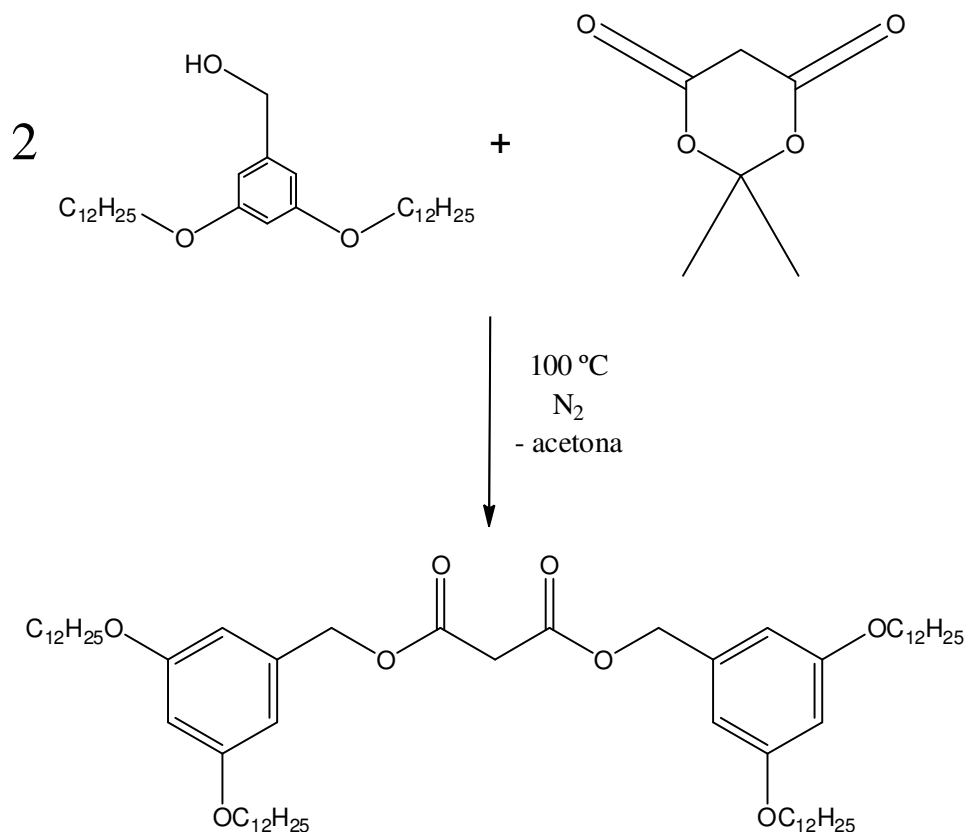
En un matraz bola de 500 mL se colocó fullereno C_{60} (200 mg; 0,278 mmol), 3,5-dodeciloxi benzaldehído (0,110 g; 0,231 mmol), N-metil glicina (0,180 g; 2 mmol), empleando 200 mL de tolueno anhidro como disolvente. El sistema se purgó 3 veces empleando argón y la reacción se calentó a reflujo durante 24 horas bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida empleando un rotavapor. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna en silica gel, usando una mezcla hexano/tolueno 50/50 como eluyente. Se obtuvo un sólido café (0,168 g).

Rendimiento: 49,5 %.



3.2.3. Síntesis del Metanofulfereno

Para la síntesis del fulereno modificado 2, se promovió una doble esterificación del ácido de Meldrum con el alcohol 3,5-didodeciloxi bencílico, preparado inicialmente vía la siguiente reacción:

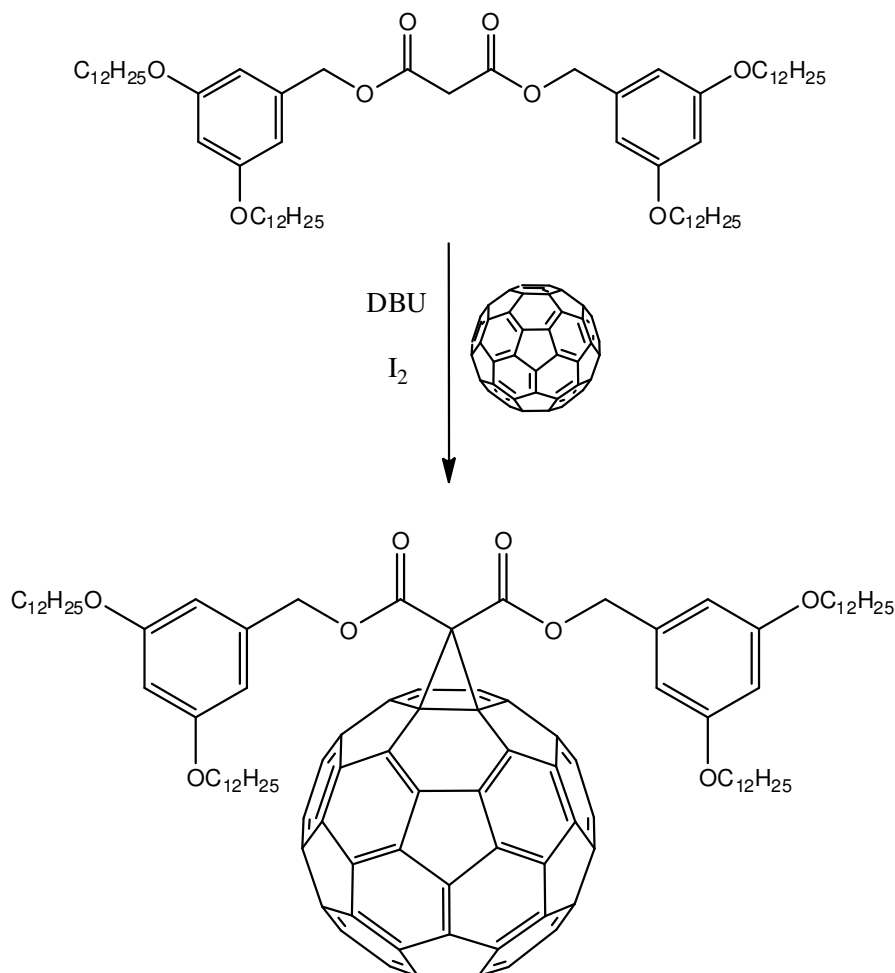


En un matraz bola de 50 mL se mezclaron alcohol 3,5 di dodeciloxi bencílico (0,6297 g; 4,5 mmol), ácido de Meldrum de (0,087 g; 0,604 mmol). La mezcla se calentó a 100 °C durante 5 horas, usando un baño de aceite, bajo atmósfera inerte (N₂) y con agitación constante. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna, usando una mezcla hexano/acetato de etilo 90/10 como eluyente. Se obtuvo un sólido amarillo ámbar (0,2698 g 0,26 mmol).

Rendimiento: 43,8 %.



El bismalonato de 3,5-didodeciloxi bencilo obtenido se usó para funcionalizar el fullereno C₆₀ mediante una la reacción de Bingel-Hirsch. La reacción empleada es la siguiente:



En un matraz bola de 500 mL se colocó bismalonato de 3,5-didodeciloxi bencilo (0,2698 g; 0,265 mmol), I_2 (0,674 g; 0,265 mmol) y fullereno C₆₀ (0,193 g; 0,268 mmol). El matraz se purgó con argón para tener atmósfera inerte. Se adicionaron 200 mL de tolueno anhidro como disolvente y finalmente con ayuda de una jeringa se agregaron, gota a gota, 0,13 mL de DBU (0,1323 g, 0,87 mmol); la reacción se dejó por 24 horas. Después, la disolución resultante se lavó con una disolución de HCl 2×10^{-3} M para neutralizar el DBU remanente. Posteriormente, la misma se concentró a presión reducida empleando un rotavapor. El producto bruto se purificó por cromatografía en



columna en alúmina usando como eluyente una mezcla hexano/cloroformo 50/50. Se obtuvo un sólido café (0,265 g, 0,153 mmol).

Rendimiento: 57,50 %

3.4 Síntesis de materiales compuestos por PF

En tubos de ensayo de vidrio (reactor) se hicieron mezclas, con una masa total de 8 g, con diferentes composiciones de 2-PEA, TBPPS y fullereno. El fullereno sintetizado por medio de la ciclopropanación, no se empleó en éstos experimentos, debido a que mostró ser muy insoluble en el monómero 2-PEA. Las cantidades empleadas para la síntesis de estos materiales compuestos se encuentran reportadas en la Tabla 2. Además se preparó un material compuesto sin fullereno (F0), el cual se usó como referencia o blanco. Las mezclas fueron homogenizadas empleando un sonicador durante 3 min en intervalos de un minuto. Posteriormente, empleándola punta de un caudín, el tubo de ensayo se calentó de forma localizada en la parte superior de la mezcla monómero-iniciador (ver Figura 1). El calentamiento se retiró una vez que se observó la formación de un frente propagativo de polimerización.

Tabla 2. Composición de las mezclas empleadas en la PF.

Fullereno C60						
Tubo	F1	F2	F3	F4	F5	F6
mg C60	1	1,8	2,6	3,2	4,3	4,9
mg TBPPS	41,1	39,6	41,8	40,7	39,8	40,8
mg 2-PEA	7956	7995	7966,1	7973,8	7979,2	7960,3
Fullereno funcionalizado (fuleropirrolidona)						
Tubo	FNA	FNB	FNC	FND	FNE	FNF
mg C60	1,2	2,3	3,8	5,9	7,2	8,1
mg TBPPS	41,2	40,6	41,1	41	40,7	44,4
mg 2-PEA	7974,2	7951,8	7978,5	7989,2	7968,6	7981,9

3.4.2 Polimerización Tradicional en Masa

Se sintetizaron 3 materiales poliméricos compuestos mediante la técnica de polimerización tradicional en masa (PTM). Se prepararon un blanco y dos muestras



más con fulereno C60 y con fuleropirrolidona respectivamente. La composición de estos materiales se presenta en la Tabla 3. Las mezclas se prepararon con la metodología descrita para la PF. Posteriormente los reactores (tubos de ensayo) se sumergieron en un baño de aceite, cuidando que el aceite cubriera el nivel máximo de la mezcla. El baño se calentó empleando una parrilla de calentamiento hasta 100 °C durante 24 horas. Estos materiales tienen la misma composición que los materiales compuestos preparados por PF: F0, F3 y FNC (Tabla2) respectivamente. El objetivo de esta síntesis es la comparación directa de las propiedades térmicas de los materiales en función del método de síntesis.

Tabla 3. Composición de los materiales poliméricos compuestos preparados por polimerización tradicional en masa

Material compuesto	BLANCO (T1)	C60 (T2)	Fuleropirrolidona (T3)
mg C60	-----	2,6	-----
mg Fuleropirrolidona	-----	-----	3,9
mg TBPPS	40	41	40,1
mg 2-PEA	7968	7979	7995

3.4.3 Elaboración De Películas Delgadas

Las películas fueron elaboradas con dos gotas de las diferentes mezclas. Las gotas se colocaron sobre un portaobjetos de vidrio; se colocó un cubreobjetos de vidrio sobre las mismas. Los portaobjetos se colocaron sobre una parrilla de calentamiento a 100 °C durante 24 horas.

Asimismo, se preparó una película de Fulero C60. En una parrilla de calentamiento se colocó un portaobjetos. Sobre él se colocaron gotas de una disolución del Fulero C60 en tolueno. Se inició el calentamiento y con ayuda de una pipeta Pasteur se dispersó la disolución remanente para obtener una película uniforme.

Las películas se usaron para determinar las propiedades ópticas mediante espectroscopía de absorción en la región del UV-vis.



3.4.3 Caracterización

La velocidad de propagación del frente se determinó cuando éste mostró ser estable, usando como referencia marcas en el tubo de ensaye. Estas marcas se pusieron cada 30 segundos a nivel del frente. Posteriormente, se midieron las marcas y se obtuvo el promedio. El perfil térmico y la temperatura máxima se obtuvieron empleando un termopar tipo k inmerso en la mezcla de reacción. La temperatura se registró cada 5 segundos usando un termómetro digital Delta Ohm 9416 y el software Scanlink 2.

La caracterización térmica por DSC se llevó a cabo empleando un Calorímetro TA Instruments, Modelo Q100 Waters, a través de una corrida de calentamiento en el intervalo de -70 a 270 °C, a una velocidad de 10 °C·min⁻¹ bajo atmósfera inerte (N₂). Con esta medición, se determinó el porcentaje de conversión y la temperatura de transición vítrea (T_g). El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo empleando una Termobalanza TA Instruments, Modelo SDT Q600. Las mediciones se realizaron bajo atmósfera inerte (N₂) con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ en el intervalo de 25 a 500 °C.

La caracterización de los materiales compuestos obtenidos se llevó a cabo mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR) en un espectrometro Perkin Elmer Spectrum GX (FT-IR Sytem). Se obtuvieron realizando 40 barridos con una resolución de 1 cm⁻¹. La caracterización mediante la espectroscopía de absorción en la región UV-vis se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV-UNICAM UV-300, haciendo un barrido en el intervalo de 250 a 900 nm, con una resolución de 0,2 nm.

La caracterización mediante Resonancia Magnética Nuclear de los Fullerenos (¹H RMN, 400MHz), así como de los materiales compuestos (¹³C, 100MHZ) se llevó a cabo en el equipo Bruker AVANCE 400.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis y Caracterización Estructural de Fulerenos

La caracterización de los fulerenos sintetizados se llevó a cabo mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón RMN ^1H .

4.1.2 Fuleropirrolidona

El espectro de RNM ^1H de la fuleropirrolidona obtenida y la asignación de las señales correspondientes se muestran en la Figura 7:

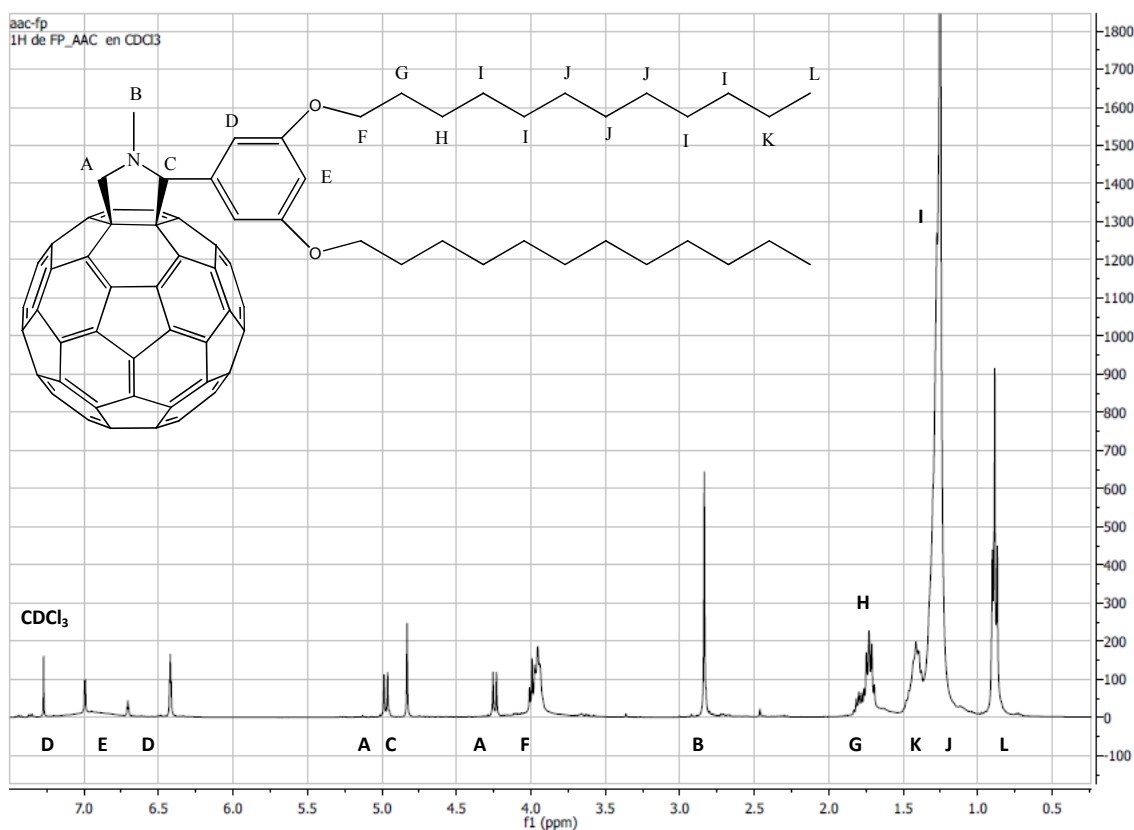


Figura 7. Espectro de RMN ^1H de la fuleropirrolidona.



4.1.3 Metanofulfereno

El espectro de RNM ^1H del metanofulfereno así como la asignación de las señales se presentan en la Figura 8. Desafortunadamente, la baja solubilidad de este derivado favorece la formación de agregados, lo que impide tener una buena resolución en las señales. Por esta razón, no son visibles los desplazamientos de los protones fenilo y del metileno unido al mismo (F, E y G) respectivamente.

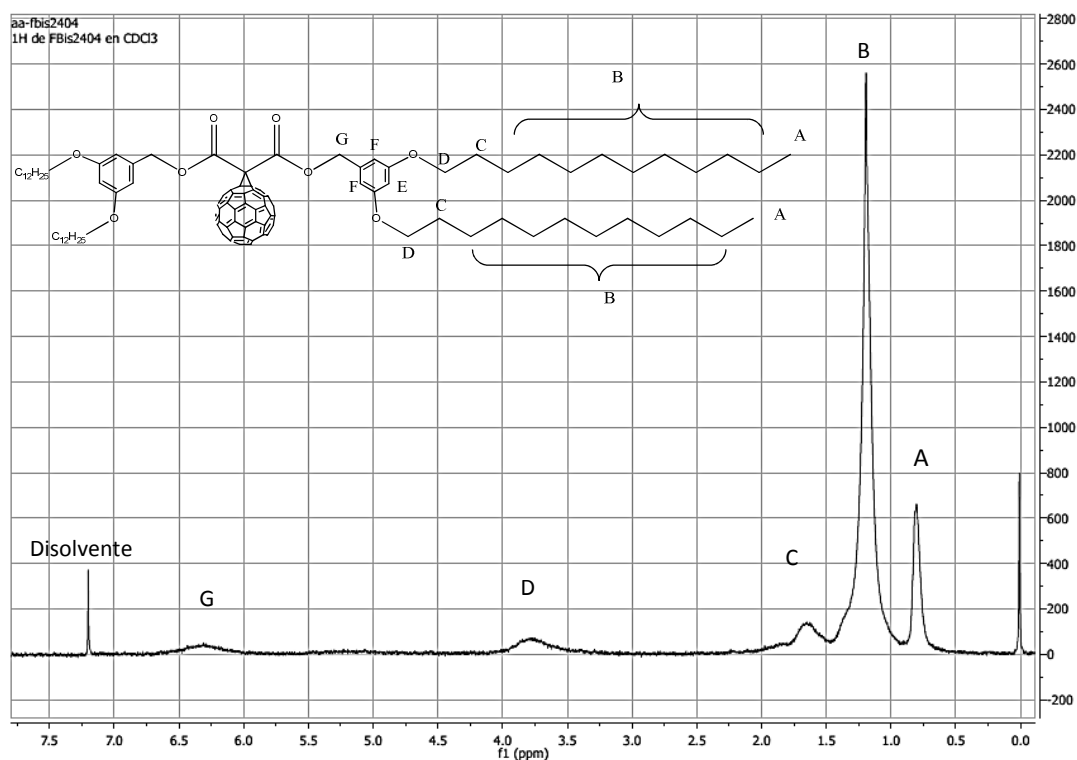


Figura 8. Espectro de RNM ^1H del metanofulfereno.

4.2 Materiales Poliméricos Compuestos

El metanofulfereno obtenido, no presenta solubilidad alguna en el monómero 2-PEA, por esta razón no fue posible preparar materiales compuestos con este derivado. En la Figura 9 se muestran fotografías de los materiales compuestos obtenidos. Se puede observar que éstos presentan una coloración ámbar, la cual se torna café oscuro al aumentar la concentración de los Fullerenos. Asimismo, los materiales obtenidos



mediante PF presentan uniformidad en el aspecto y textura, mientras que los materiales que se obtuvieron mediante polimerización tradicional en masa presentan una superficie no uniforme con rugosidades, cavidades e incluso pueden observarse fisuras en los mismos.

4.3 Polimerización Frontal

4.3.1 Perfiles Térmicos

Los perfiles térmicos de las polimerizaciones llevadas a cabo se muestran en las Figuras 10 y 11. En la Figura 10, se ilustran los perfiles de temperatura de las reacciones de PF para obtener materiales compuestos que contienen Fulereo C60.

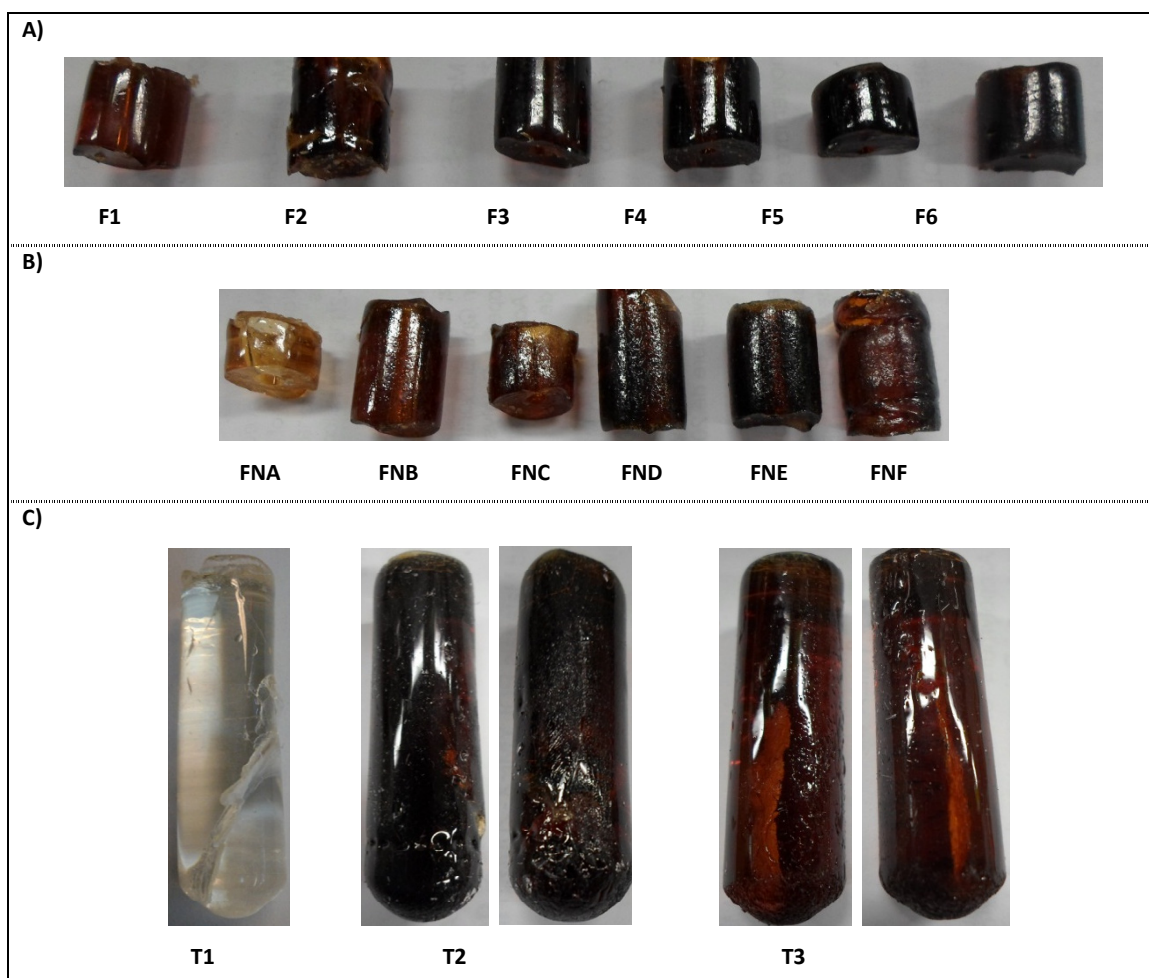


Figura 9. Materiales poliméricos compuestos. A) Con Fulereo C60; B) Con Fuleropirrolidona; C) materiales obtenidos por polimerización tradicional en masa.



Las gráficas obtenidas confirman que la reacción procedió exclusivamente vía PF, sin la presencia de polimerización espontánea. Es decir, la temperatura sólo aumenta cuando el frente alcanza el termopar.

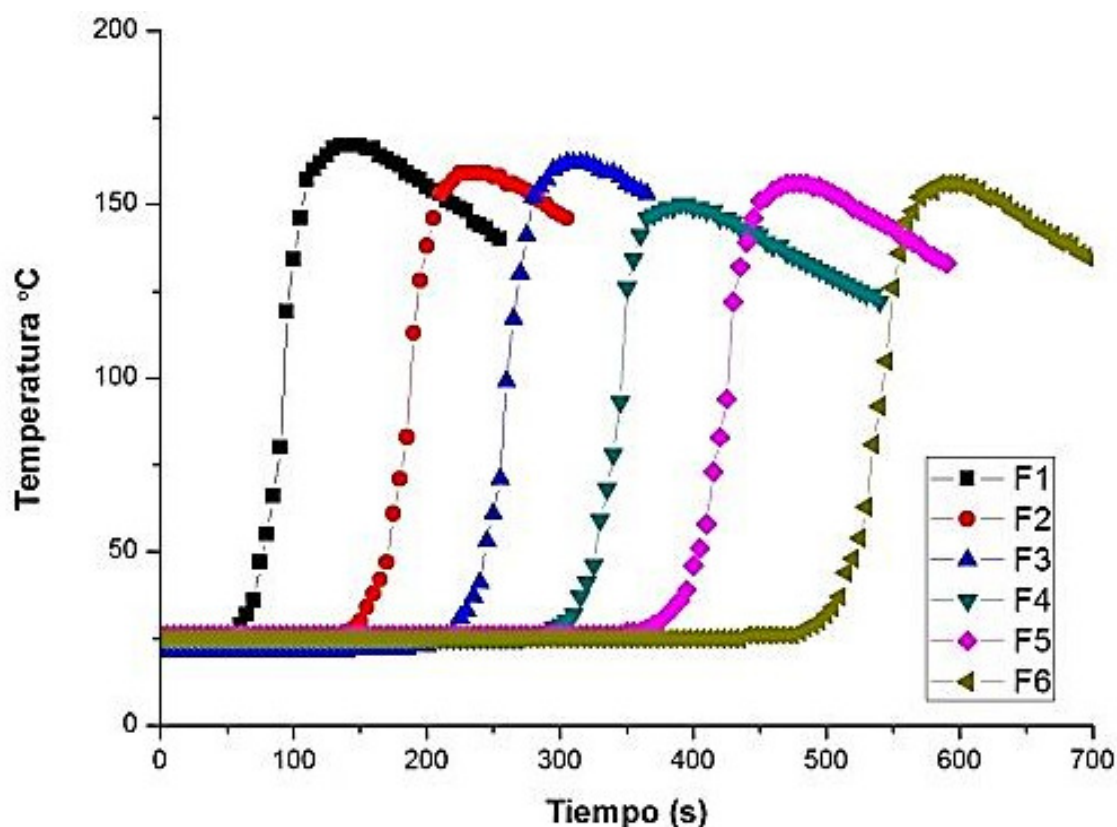


Figura 10. Perfiles de temperatura para la obtención de materiales poliméricos compuestos que contienen Fulleren C60.

En la Figura 11, se observan los perfiles de temperatura para la obtención de materiales poliméricos compuestos que contienen fulleropirrolidona; como se puede apreciar la PF ocurre selectivamente. En la gráfica del material FNF, se observa un descenso en la temperatura a los 260 segundos. Además, la pendiente de la línea existente entre la $T_{inicial}$ y T_{max} es menor respecto a la de las otras muestras. Este comportamiento se debe a la formación de “dedos”^a en el reactor, es decir, con esta composición ya no es posible mantener un frente estable. La consecuencia de este fenómeno se muestra claramente en la Figura 9, donde el material compuesto FNF muestra defectos en la morfología de su superficie.

^a Fingering en inglés. El polímero formado tiende a descender por efecto de la diferencia de densidades.



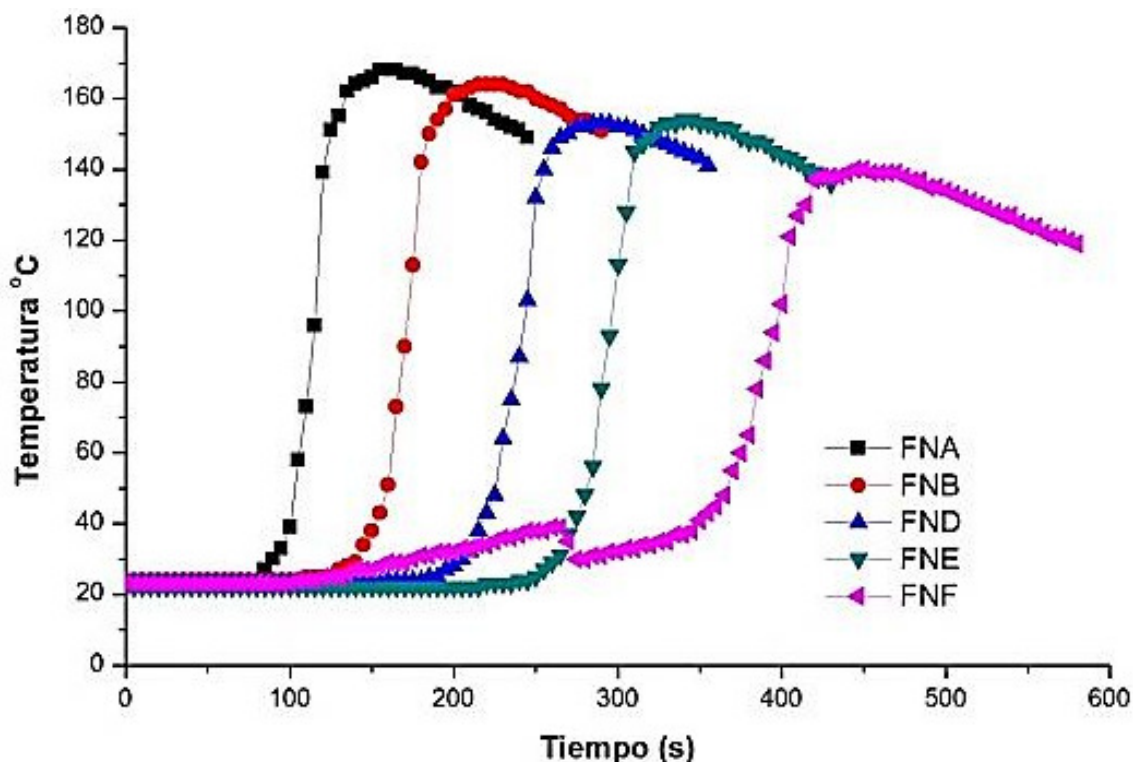


Figura 11. Perfiles de temperatura para la obtención de materiales poliméricos compuestos que contienen fulleropirrolidona

4.3.2. Velocidad del Frente y Temperatura Máxima

La velocidad del frente de polimerización y la T_{\max} son parámetros que se correlacionan. Por esta razón, es conveniente estudiarlos en conjunto. Las temperaturas máximas y la velocidad del frente de los compuestos que contienen Fullereno C60 se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Temperatura máxima y velocidad del frente observados en los experimentos de PF (Fullereno C60)

Material compuesto	F0	F1	F2	F3	F4	F5	F6
T_{\max} °C	167	167	159	162	150	156	156
Velocidad del frente (cm/min)	0,92	0,82	0,73	0,73	0,80	0,70	0,72

Las concentraciones de TBPPS se encuentran en el intervalo de $1,38 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-5}$ (fracción mol). La variación en las concentraciones no justifica el cambio en la velocidad del frente ni en el descenso de la T_{\max} . El cambio en estos parámetros debe



ser ocasionado por la presencia del Fullereno C60. En la Figura 12 se presenta el cambio en estos parámetros en función del contenido de Fullereno C60. Aquí se puede observar que al adicionar Fullereno C60 se presenta una tendencia, la T_{max} y la velocidad del frente disminuyen al aumentar la concentración de éste.

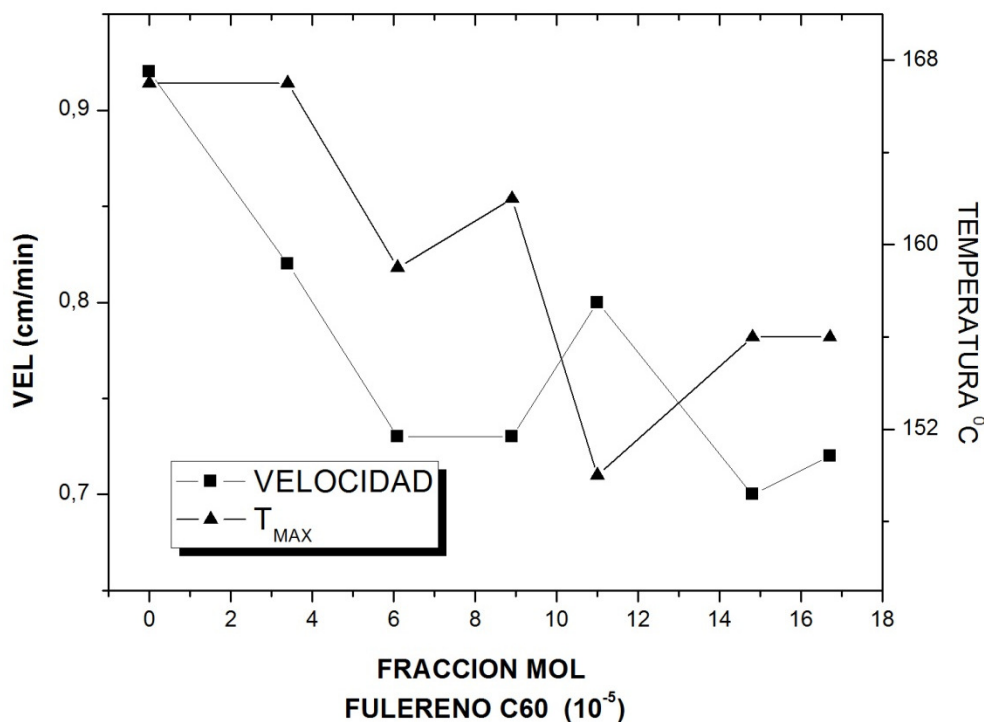


Figura 12. Dependencia de la velocidad del frente y temperatura máxima en PF en función de la concentración de Fullereno C60 agregado.

En la Tabla 5 se presentan las T_{max} y las velocidades de los frentes, de los materiales compuestos que contienen la fulleropirrolidona. De igual manera, la concentración de TBPPS ($1,41 \times 10^{-3} \pm 4,8 \times 10^{-5}$ en fracción mol) no justifica el descenso ni el aumento después de FNE de estos parámetros.

Tabla 5. Temperatura máxima y velocidad del frente observados en los experimentos de PF (con fulleropirrolidona)

Material compuesto	F0	FNA	FNB	FNC	FND	FNE	FNF
T_{max} $^{\circ}C$	167	168	164	ND ^b	153	154	167
Velocidad del frente (cm/min)	0,92	0,93	0,85	0,80	0,75	0,82	ND

^b ND: dato no determinado



En la Figura 13 se presenta el cambio de éstos parámetros en función de la concentración de fuleropirrolidona. Como en la figura anterior se observa una tendencia mucho más marcada en el descenso de los valores de los parámetros. Sin embargo en los últimos puntos del gráfico este comportamiento cambia, aumentando la velocidad y Tmax respectivamente. Dicho comportamiento se debe a que el fullereno es un agente oxidante capaz de aceptar electrones. Esta propiedad le da la capacidad de actuar como un agente inhibidor de radicales libres, ya reacciona con ellos.

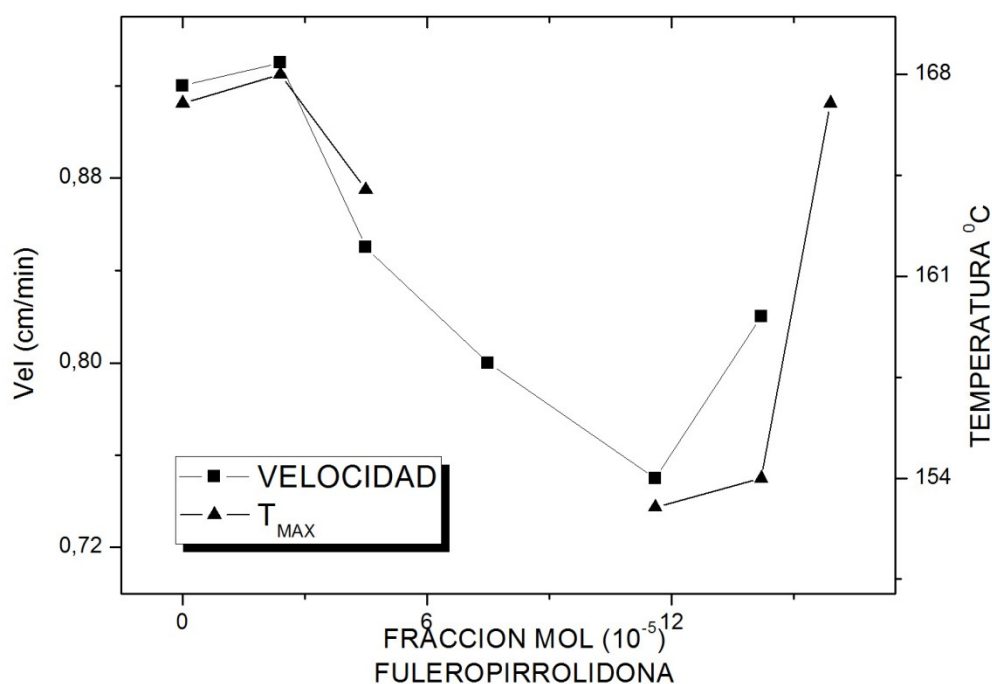


Figura 13. Dependencia de la velocidad del frente y temperatura máxima en la PF en función de la concentración de fuleropirrolidona.

4.4. Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR-ATR)

Los espectros de infrarrojo no presentan alguna diferencia perceptible entre los materiales sintetizados. La concentración de fullereno agregado a la matriz polimérica es tan baja, que es prácticamente indetectable por esta técnica. Al superponerse, los espectros son idénticos al blanco. Entre las bandas de absorción que destacan encontramos una serie a: 2960, 2921, 2869 cm^{-1} debidas a metilenos; otra a 3027,



1598, 1582 cm^{-1} , debidas al anillo aromático y 1729 cm^{-1} debida al carbonilo del éster. En la Figura 14 se muestran los espectros de absorción del Fullereno C60, del Blanco (poliacrilato de 2 feniletilo) y de los materiales compuestos F3 y FNC respectivamente^c.

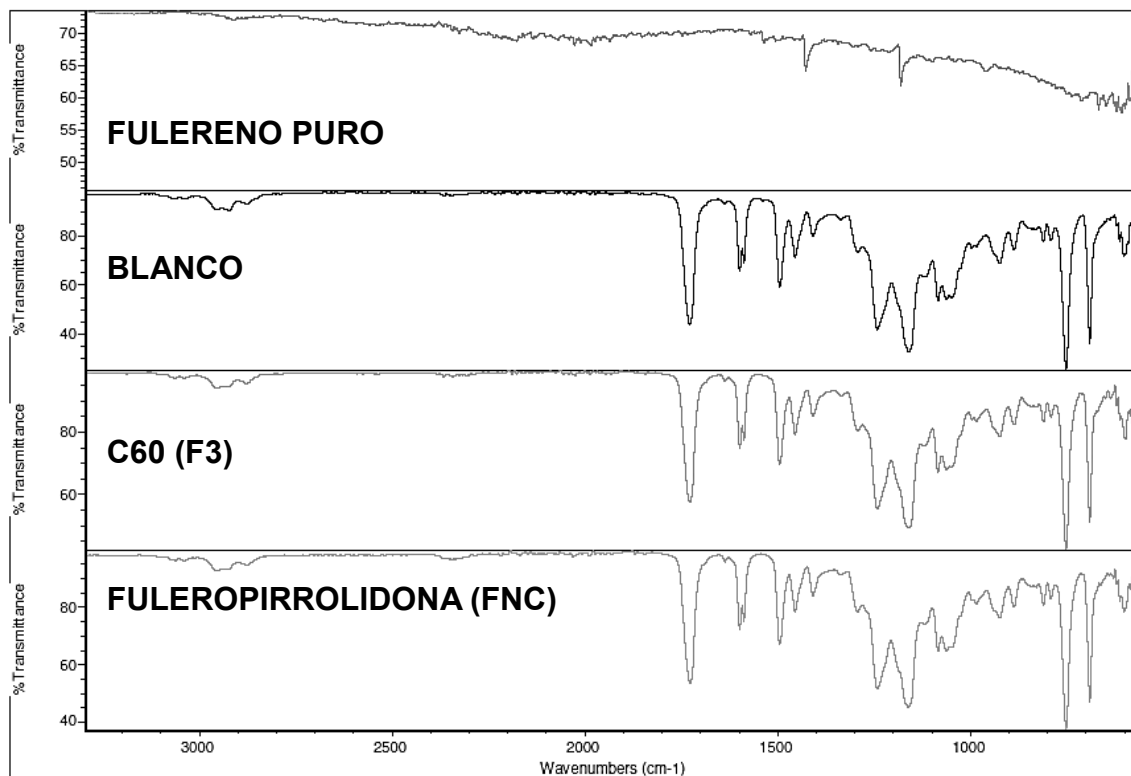


Figura 14. Espectros de IR de los materiales compuestos sintetizados mediante PF.

4.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido se empleó para la determinación de la temperatura de Transición vítrea (T_g) y la determinación del porcentaje de conversión del monómero a polímero. El porcentaje se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión (\%)} = \left[1 - \left(\frac{\Delta H_r}{\Delta H_t} \right) \right] \times 100$$

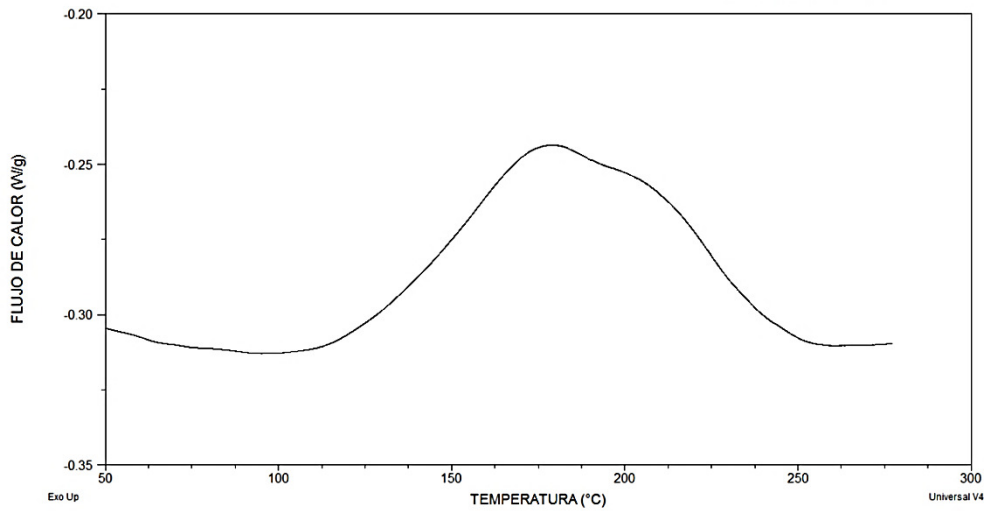
Donde ΔH_r representa la entalpía de polimerización residual, ΔH_t representa la entalpía de polimerización total de la mezcla monómero-iniciador correspondiente.

^c Todos los espectros obtenidos se encuentran en el apéndice 1.



ΔH_t y ΔH_r se determinan con el área bajo la curva de los termogramas correspondientes a la mezcla monómero-iniciador y polímero respectivamente. En la Figura 15 se muestran los termogramas obtenidos del material compuesto F2^d.

A)



B)

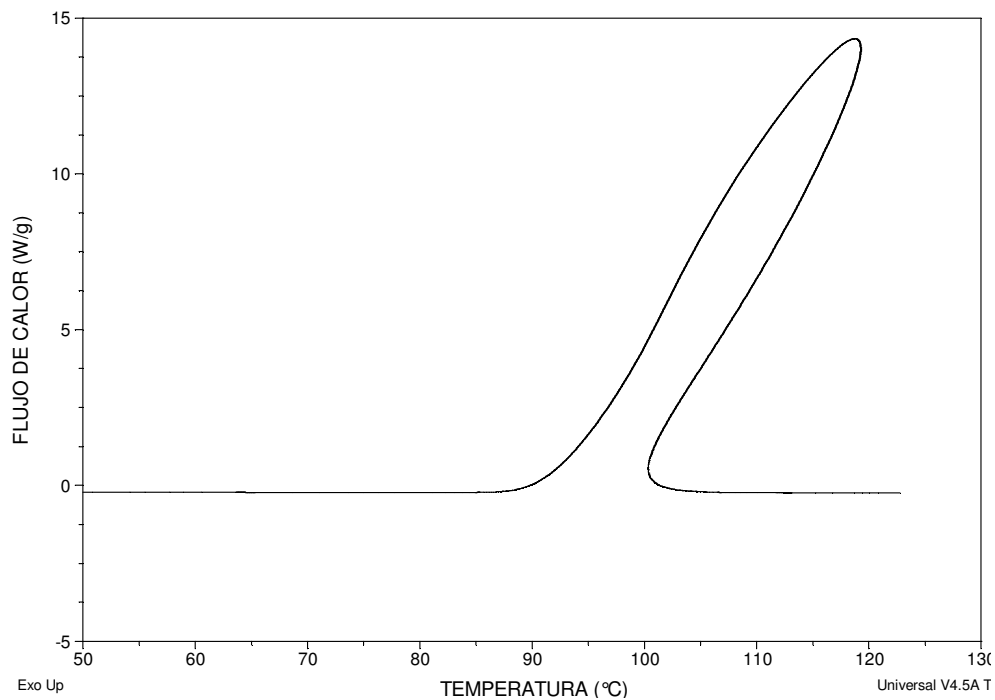


Figura 15. Termogramas de: A) material compuesto F2 y B) Mezcla precursora. El pico exotérmico observado en A se debe a la polimerización residual.

^d Los termogramas se anexan en el apéndice 2



En la Tabla 6 se presentan los resultados obtenidos en el porcentaje de conversión y T_g . De manera similar a los resultados de velocidad del frente y T_{max} , se observa que la adición del Fulereo tiene efecto en las propiedades térmicas, al aumentar la concentración de fulereo, disminuye el valor de la T_g .

Tabla 6. Velocidad del frente, T_{max} , Porcentaje de conversión y T_g , de los materiales compuestos sintetizados.

MATERIAL COMPUESTO	VELOCIDAD (cm/min)	T_{MAX}	% CONVESIÓN	T_g (°C)
F0	0,92	167	87,85	-16,79
F1	0,82	167	87,83	-17,41
F2	0,73	159	86,54	-19,67
F3	0,73	162	90,99	-24,71
F4	0,80	150	96,09	-23,04
F5	0,70	156	87,97	-21,29
F6	0,72	156	92,76	-24,32
FNA	0,93	168	89,74	-16,73
FNB	0,85	164	84,54	-18,44
FNC	0,80	ND	94,55	-24,79
FND	0,75	153	90,63	-19,86
FNE	0,82	154	91,58	-20,88
FNF	ND	ND	87,43	-25,65

En la Figura 16 se muestra el cambio en la T_g de los materiales compuestos en función de la concentración de Fulereo agregado. Se puede observar que en ambos casos existe un descenso en la T_g hasta el tercer miembro de cada serie, F3 y FNC respectivamente, posteriormente la T_g aumenta ligeramente y vuelve a descender.

Como se había mencionado, la PF vía radicales libres no es estequiométrica, el porcentaje de conversión no se ve afectado por la concentración del iniciador. Parece ser que la adición de Fulereo en los materiales compuestos, tampoco tiene algún



efecto en el porcentaje de conversión. En la Figura 17 se muestra una gráfica del porcentaje de conversión de los materiales sintetizados, se aprecia que el porcentaje de conversión se mantiene constante y no sigue alguna tendencia.

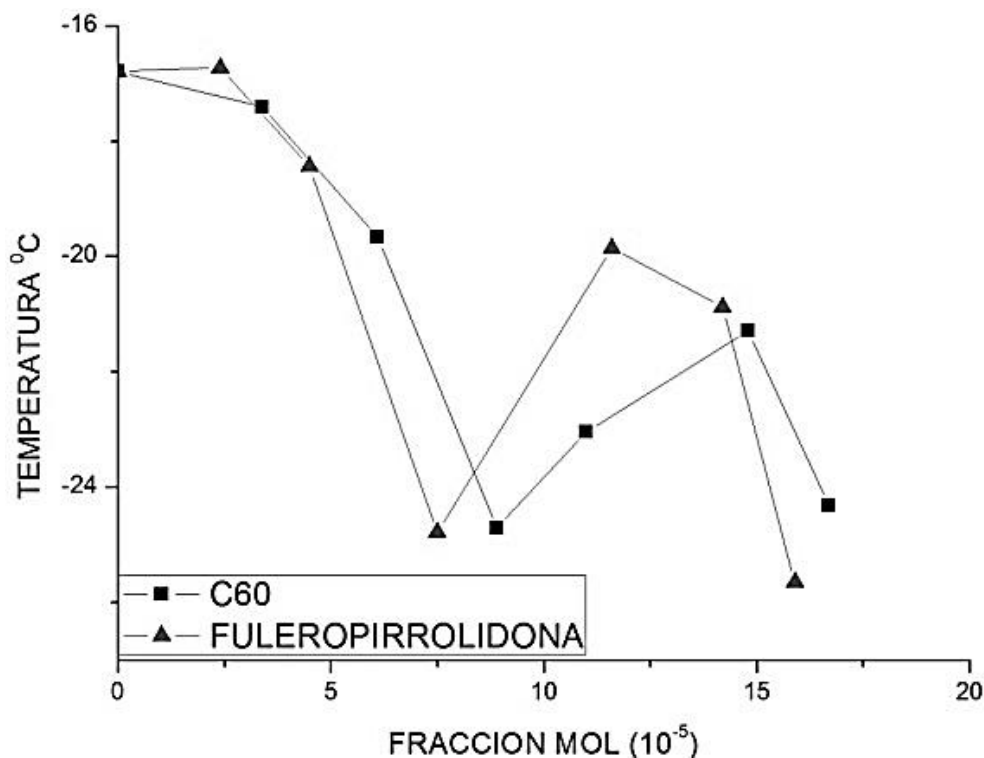


Figura 16. Dependencia de la Tg en función de la concentración de fullereno agregado.

Para descartar la existencia de alguna tendencia, se hizo un estudio de los residuos:

1. Tomamos todos los datos de conversión y obtenemos el promedio.
2. A cada valor se le resta el promedio.
3. Los resultados obtenidos se suman. Si la variación en los datos es debida a errores aleatorios, la suma debe ser igual a cero.

Como resultado obtenemos que la suma de los residuos es igual a: $-2,8 \times 10^{-14}$; prácticamente cero. Finalmente, para confirmar este resultado, empleamos el programa (software) OriginPro 8 y sometemos los porcentajes de conversión a la prueba de normalidad Shapiro-Wilk. Como resultado obtenemos que, con una confianza del 95%, estos resultados provienen de una población con distribución normal. Por estas razones, podemos asegurar que la variación observada en los



porcentajes de conversión de los materiales obtenidos, es debida a errores experimentales aleatorios.

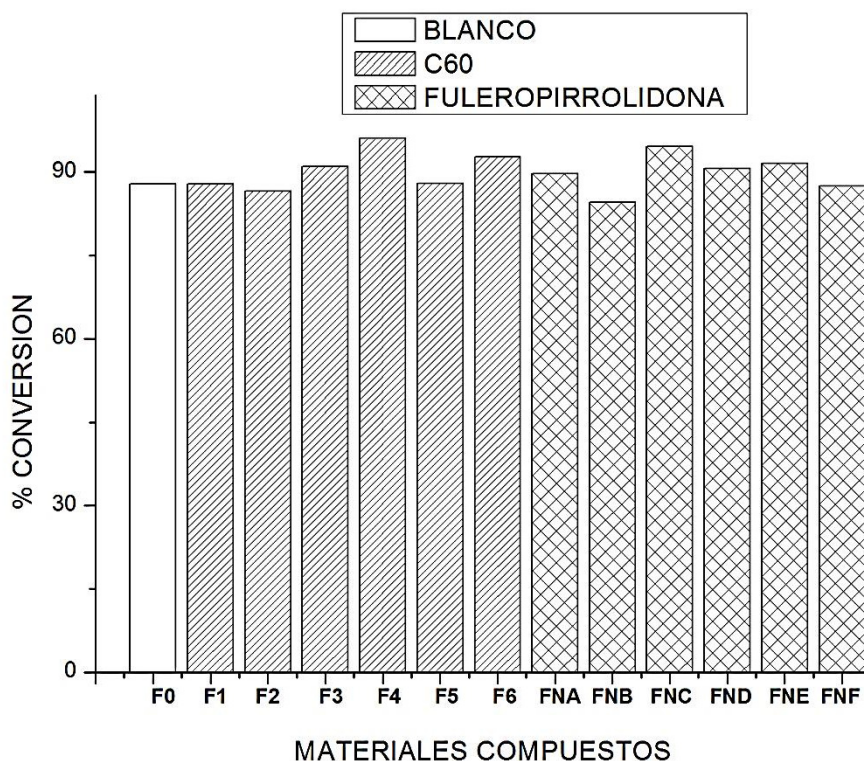


Figura 17. Porcentaje de conversión. Se observa que la conversión es prácticamente constante en los materiales compuestos.

4.6. Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 18 se presentan los termogramas del material compuesto F3^e. El termograma muestra dos pérdidas de masa. La primera pérdida está asociada a un proceso exotérmico y la segunda a un proceso endotérmico. Los componentes del material y la atmósfera empleada en el experimento de TGA no justifican la existencia de un proceso exotérmico que favorezca la pérdida de masa.

El proceso exotérmico es la polimerización residual. La pérdida de masa es consecuencia de la evaporación del monómero así como a pequeños oligómeros formados. La segunda pérdida de masa es debida a un proceso endotérmico de descomposición de la matriz polimérica.

^e Los termogramas se presentan en el apéndice 3.



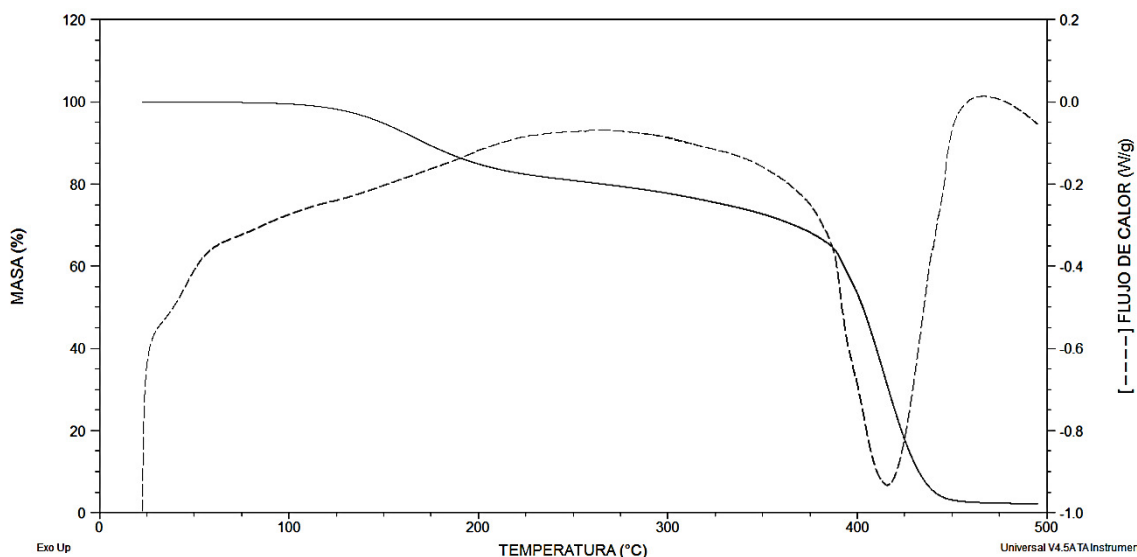


Figura 18. Termogramas (TGA y DSC) del material compuesto F3.

En la Tabla 7 se presentan los resultados de todos los materiales compuestos. Se presentan los valores de T_i y T_f para cada pérdida de masa, así como el ΔT observado.

Tabla 7. Resultados de los experimentos de termogravimetría de los materiales compuestos.

Material Compuesto	PRIMER PÉRDIDA				SEGUNDA PÉRDIDA			
	T_i	T_f	%	ΔT	T_i	T_f	%	ΔT
F0	121,35	192,01	13,2	70,66	389,34	430,84	81,74	41,5
F1	124,91	193,71	15,7	68,8	386,60	431,49	82,1	44,89
F2	128,85	204,21	15,4	75,36	387,95	434,50	82,00	46,55
F3	128,92	200,57	20,0	71,65	389,14	433,54	77,82	44,4
F4	124,15	192,14	18,2	67,99	387,79	432,12	78,44	44,33
F5	130,42	201,44	18,5	71,01	388,83	435,06	78,4	46,23
F6	129,03	199,75	17,4	70,72	388,93	434,94	79,0	46,01
FNA	132,42	210,12	12,8	77,7	391,06	436,9	84,5	45,84
FNB	130,60	205,85	15,7	75,25	389,57	435,63	81,7	46,06
FNC	131,72	203,27	17,63	71,55	390,46	436,41	80,2	45,95
FND	121,86	191,3	17,0	69,44	388,18	434,26	80,3	46,08
FNE	130,12	201,11	18,2	70,99	388,29	436,43	79,4	48,14
FNF	120,84	194,19	18,2	73,35	390,01	435,26	79,0	45,25

En la Tabla anterior podemos observar que, a excepción de FNA, existe un aumento en el porcentaje de la primera pérdida, sin embargo, no es evidente algún comportamiento significativo en los datos; que permanecen aparentemente constantes. Pero, al sobreponer los termogramas se percibe una tendencia. En la Figura 19 se presentan los termogramas de los materiales compuestos elaborados con



Fulereo C60. En una ampliación se logra ver que, a pesar de perder porcentajes similares, el proceso de pérdida no es idéntico.

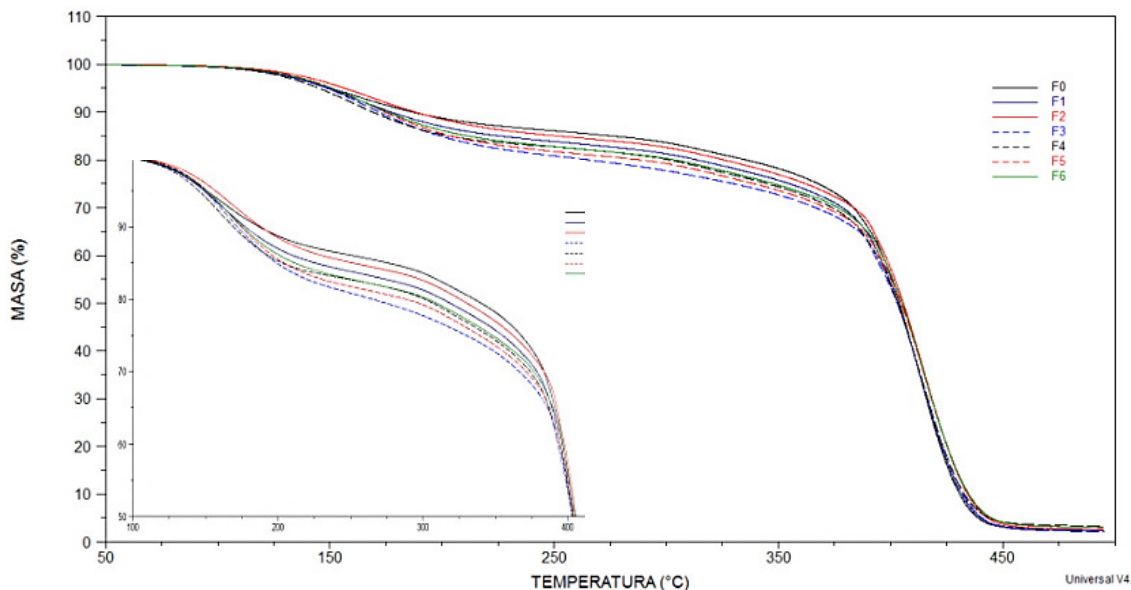


Figura 19. Termogramas de la serie de materiales compuestos preparados con Fulereo C60.

En las Figuras 20 y 21 se presentan gráficas en las que se muestran las temperaturas a las cuales se observan diferentes pérdidas de masa.

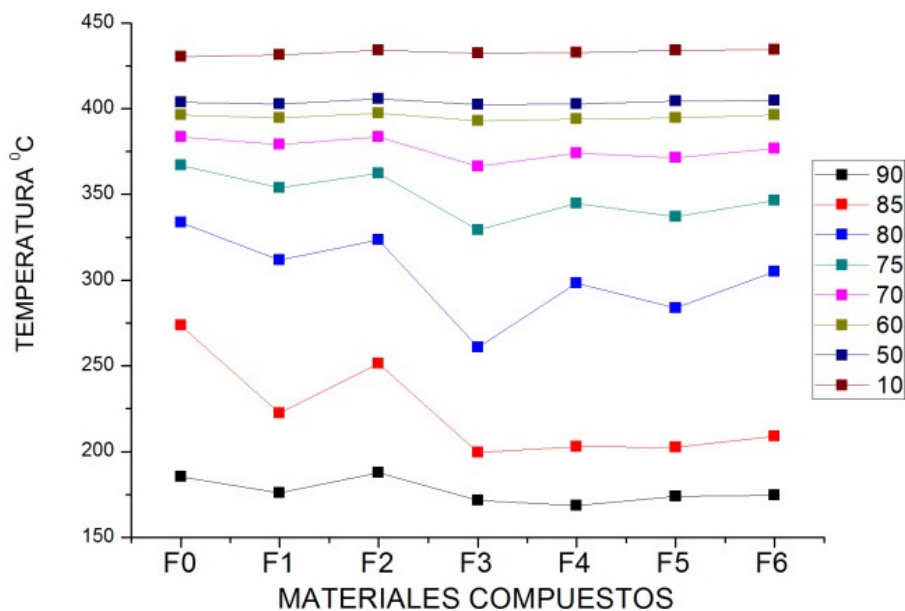


Figura 20. Relación temperatura-pérdida de masa observada en los materiales compuestos preparados con Fulereo C60.



En la Figura 20 se presenta el comportamiento de la serie preparada con Fulereo C60, observamos que cuando la pérdida de masa se encuentra en el intervalo del 90% al 70%, no existe una tendencia entre los miembros de la serie. Lo que sí se puede afirmar es que en todos los casos, las pérdidas de masa se observan a mayores temperaturas para F0, es decir, la adición de Fulereo C60 a la matriz polimérica afecta la estabilidad térmica de los mismos. Cuando la pérdida es igual o superior al 60 % la temperatura, de descomposición, es la misma.

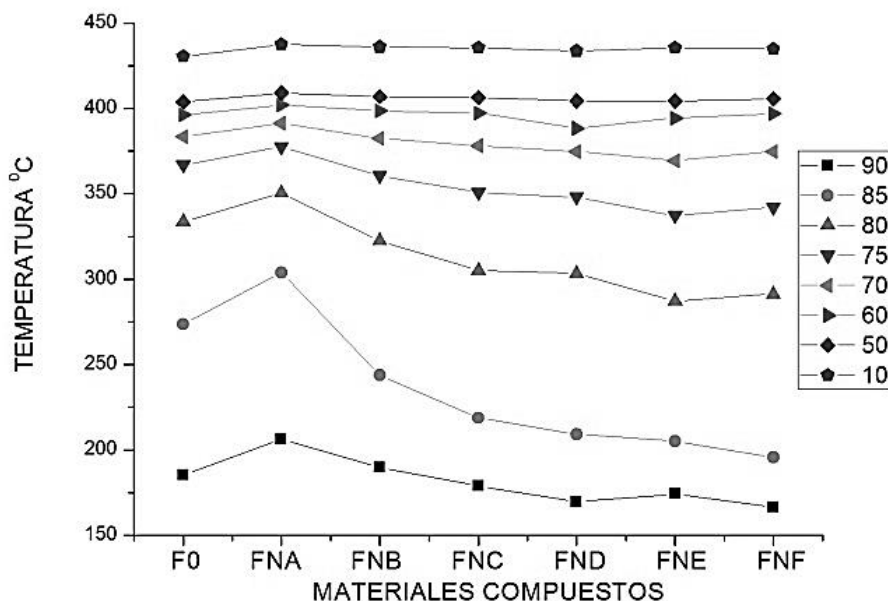


Figura 21. Relación temperatura-pérdida de masa observada en los materiales compuestos preparados con la Fuleropirrolidona.

En la Figura 21 se presenta el comportamiento de la serie preparada con la Fuleropirrolidona. En este caso, se observa que el material FNA es el que presenta una mayor estabilidad térmica en todo el intervalo. En esta serie, sí se logra percibir una tendencia, al aumentar la concentración de Fuleropirrolidona, la estabilidad térmica disminuye.

4.7. Comparación de la Estabilidad Térmica PF - PTM

Para hacer una comparación de la estabilidad térmica de las muestras, sometimos las muestras preparadas mediante polimerización tradicional en masa (PTM) a experimentos de termogravimetría, con las mismas condiciones de los materiales preparados por PF. En las Figuras 22 y 23 mostramos los termogramas obtenidos.



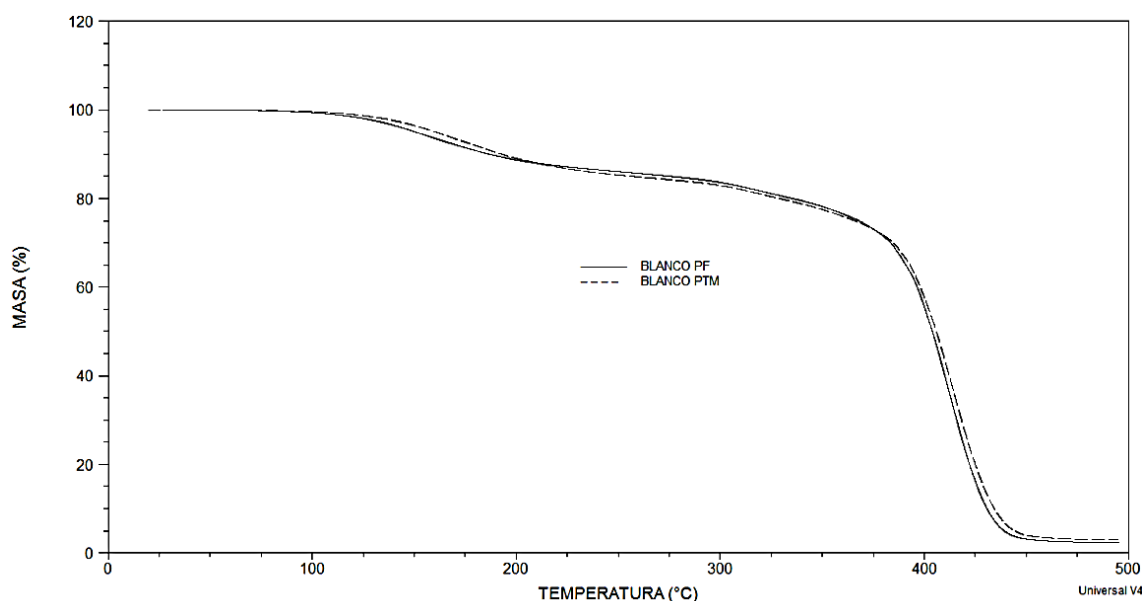


Figura 22. Termogramas de F0 y T1.

En la Figura 22 se presentan los termogramas del polímero sin adicionar Fullerenos. Se logra observar que se presenta el mismo proceso de pérdidas de masa, sin embargo se aprecia un ligero descenso en las temperaturas de los procesos.

En la Figura 23 se puede observar que, como habíamos mencionado, los procesos de pérdida son los mismos y que las temperaturas de pérdida en el caso de la PF son menores. Este comportamiento es esperado, debido a que el proceso de PF es tan rápido, que no existe la posibilidad de reducir la polidispersidad. La PF generalmente genera polímeros con polidispersidades mayores que con la PTM. Sin embargo, los resultados obtenidos nos muestran que, en realidad, la diferencia en la estabilidad térmica es tan pequeña que podría despreciarse.

Es así que, a falta de más evidencia experimental, podemos afirmar que no existe una diferencia significativa en la estabilidad térmica que nos haga discriminar el uso de cualquiera de las técnicas de polimerización.



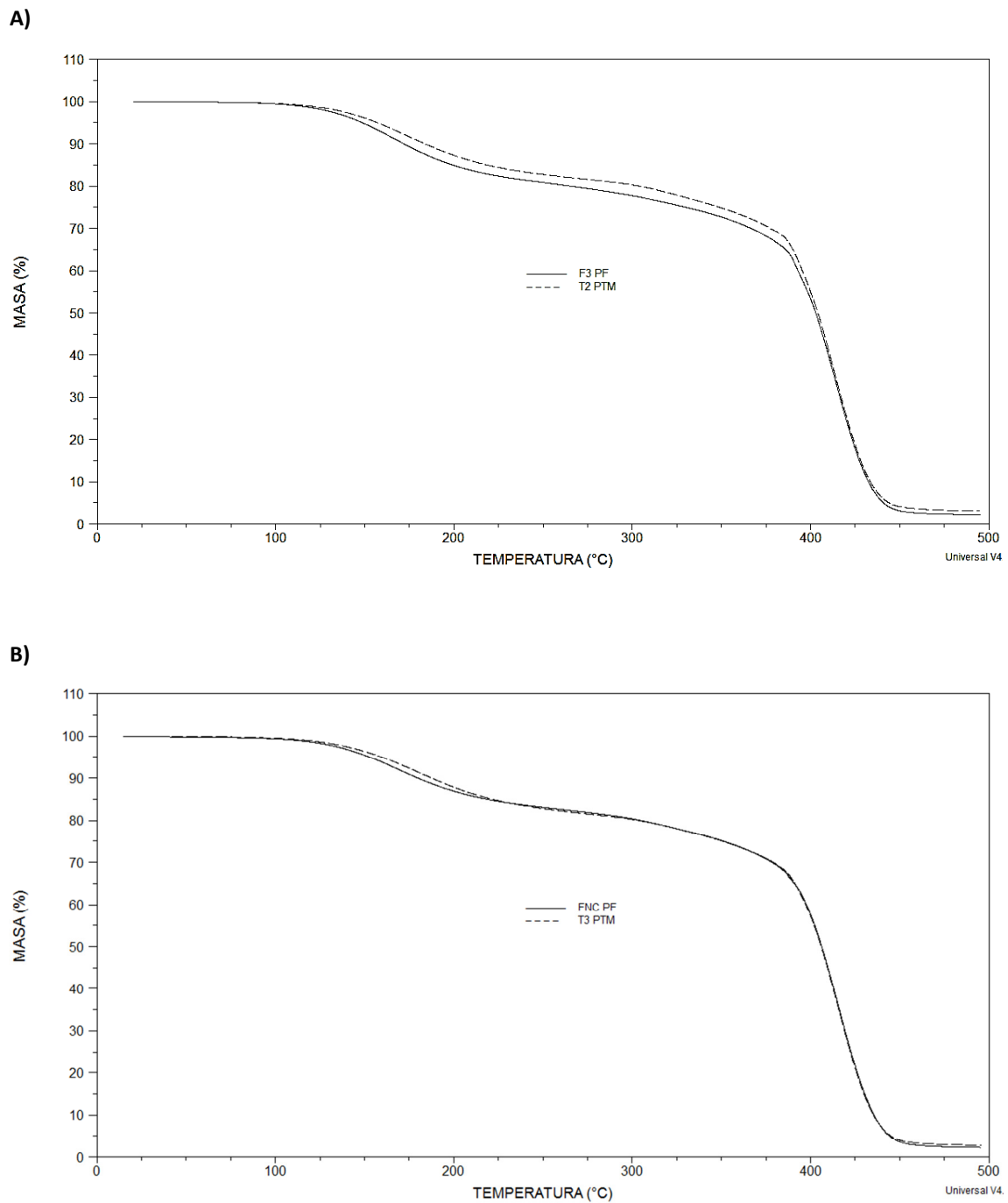


Figura 23. Termogramas de: A) F3 y T2; B) FNC y T3.



4.8. Resonancia Magnética Nuclear ^{13}C

En esta sección presentamos los espectros de RMN ^{13}C en sólidos de tres materiales compuestos F0, F6 y FNA. En la Figura 24 se muestran los espectros superpuestos, así como la asignación de las señales. Podemos observar que, debido a la baja concentración del Fulereo adicionado, se observa prácticamente el espectro de la matriz polimérica. Sin embargo, la presencia de los fulerenos si es evidente cuando se realiza una ampliación, ya que existe un desplazamiento en las señales de los materiales que contienen fulerenos hacia campos más altos, es decir, valores δ (ppm) más bajos. Si tomamos como referencia los dos picos más importantes, vemos que los desplazamientos químicos (ppm) de F0 son: 126,47 y 140,45. Mientras que los desplazamientos químico (ppm) de F6 y FNA son: 114,28 y 129,41; 114,37 y 129,41 respectivamente.

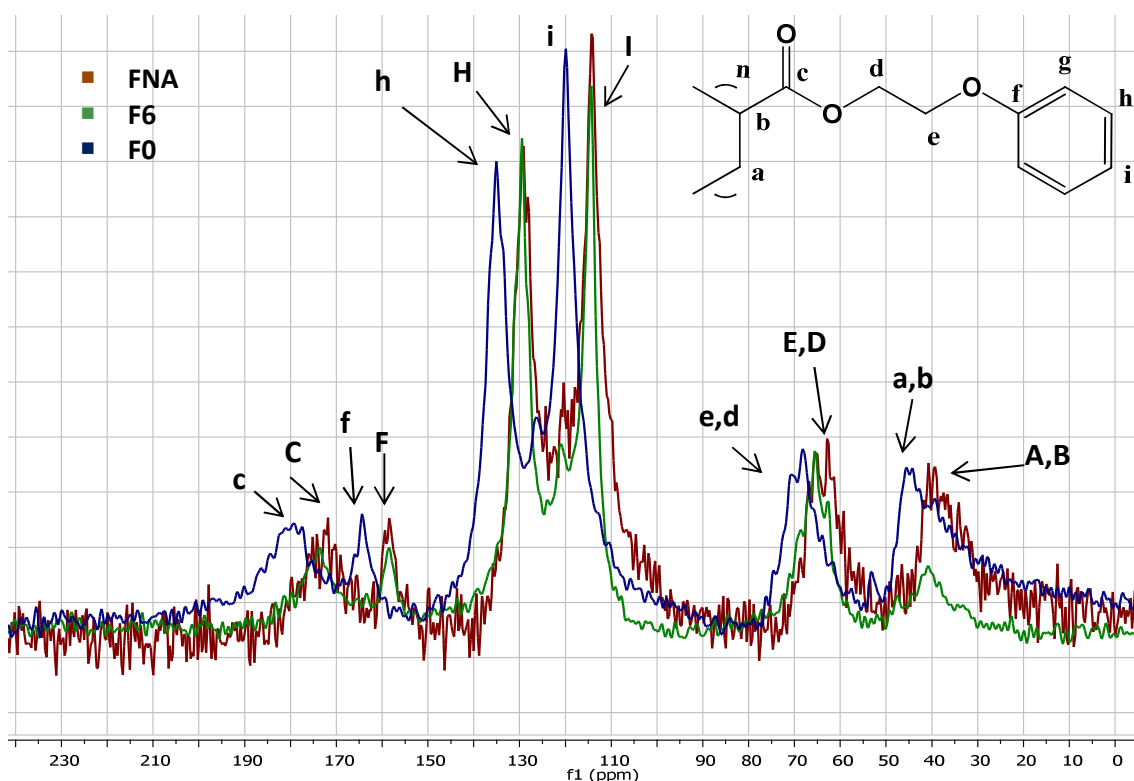


Figura 24. RNM ^{13}C de los materiales compuestos F0, F6 y FNA respectivamente. Las asignaciones con letras mayúsculas pertenecen a los materiales compuestos.



4.8 Espectroscopía UV-vis

Las propiedades ópticas de los materiales compuestos se estudiaron mediante espectroscopia de absorción en la región del UV-vis en películas delgadas, las cuales se prepararon con las mezclas iniciales.

En la Figura 25 se muestran los espectros de absorción de las películas F0, F5, FNE y Fulereo C60. Se puede ver que F0 no presenta absorción, durante todo el intervalo la señal se mantiene debajo del cero.

Taylor [27] reporta bandas delgadas y definidas de absorción del Fulereo C60 en 213, 257, 329 nm, y bandas anchas en 500, 540, 570, 600 y 625 nm. De igual forma menciona que los derivados de fulereo presentan una banda característica a 435 nm. Cabe señalar que estas bandas han sido detectadas en disoluciones diluidas del Fulereo C60. Cuando tenemos disoluciones diluidas, podemos asegurar que las bandas de absorción encontradas se deben exclusivamente a la presencia de las especies en el estado no asociado, es decir, se previene la formación de agregados.

En nuestro caso, no podemos despreciar las interacciones existentes entre el Fulereo con la matriz polimérica. Dado que los espectros de absorción se registran en película en estado sólido, se observan bandas con ruido debido a la saturación. Lo que observamos en la Figura 25 es la presencia de al menos tres bandas superpuestas en el intervalo de 300 hasta 450 nm, con máximos a 315, 335 y 360 nm.



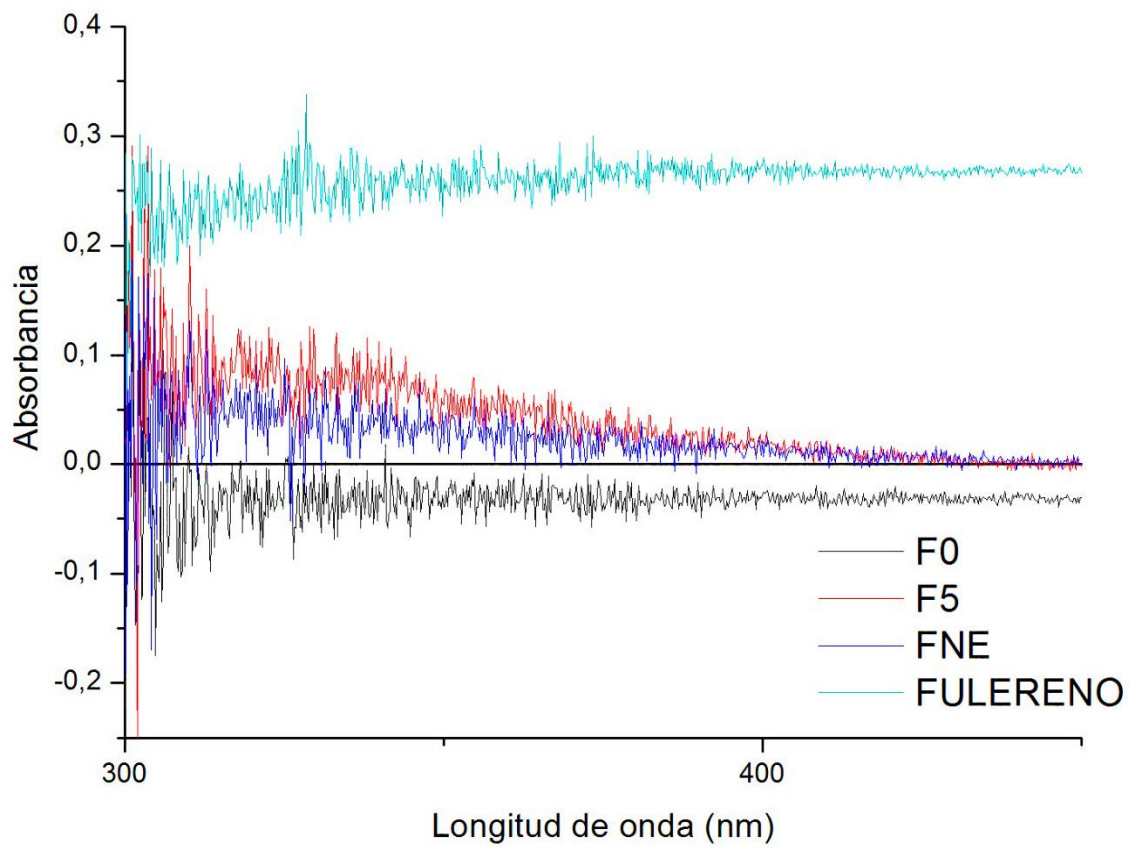


Figura 25. Espectroscopía de absorción en la región UV-vis de las películas delgadas preparadas con las mezclas precursoras y de Fullereno C60.



5. CONCLUSIONES

- ✓ Se sintetizaron exitosamente dos nuevos derivados del Fullereno C60: un metanofulereno y una fulleropirrolidona.
- ✓ Mediante la técnica de polimerización frontal se prepararon dos nuevos materiales poliméricos compuestos a base de poliácrilato de 2-feniletilo, uno contiene Fullereno C60 y el segundo contiene la fulleropirrolidona sintetizada.
- ✓ Se determinó que la adición de fulerenos a la matriz polimérica tiene un efecto en los desplazamientos químicos, los cuales se observan a mayores campos, es decir a menores valores de ppm.
- ✓ Empleando la espectroscopía de absorción en el intervalo del UV-Vis determinamos que la banda de absorción de los materiales poliméricos compuestos que contienen, tanto Fullereno C60 como Fulleropirrolidona, aparece en el intervalo de 300 a 420 nm. La absorción del poliácrilato de 2-feniletilo usado como matriz es nula.
- ✓ La estabilidad térmica se determinó empleando TGA. Además, con esta técnica se observó que no existe diferencia en la estabilidad de los materiales obtenidos por PTM y PF.
- ✓ Se determinaron los porcentajes de conversión y la propiedad térmica Tg de todos los materiales sintetizados mediante la técnica de DSC.
- ✓ Se determinó que el frente de polimerización deja de ser estable cuando la fracción mol de fulleropirrolidona alcanza un valor de $1,6 \times 10^{-4}$. En el caso del Fullereno C60 se alcanzó la misma concentración, como concentración máxima, pero el frente no se vio afectado.
- ✓ La adición de Fulerenos reduce la velocidad de propagación del frente.
- ✓ La presencia de fullereno en los materiales compuestos obtenidos no pudo ser detectada mediante espectroscopía FTIR-ATR, esto se debe a la baja concentración de los mismos.
- ✓ El Metanofulereno presenta una baja solubilidad en los disolventes, cloroformo y diclorometano, y una nula solubilidad en el monómero 2-PEA.



6. APÉNDICES

Apéndice 1 (FTIR-ATR)

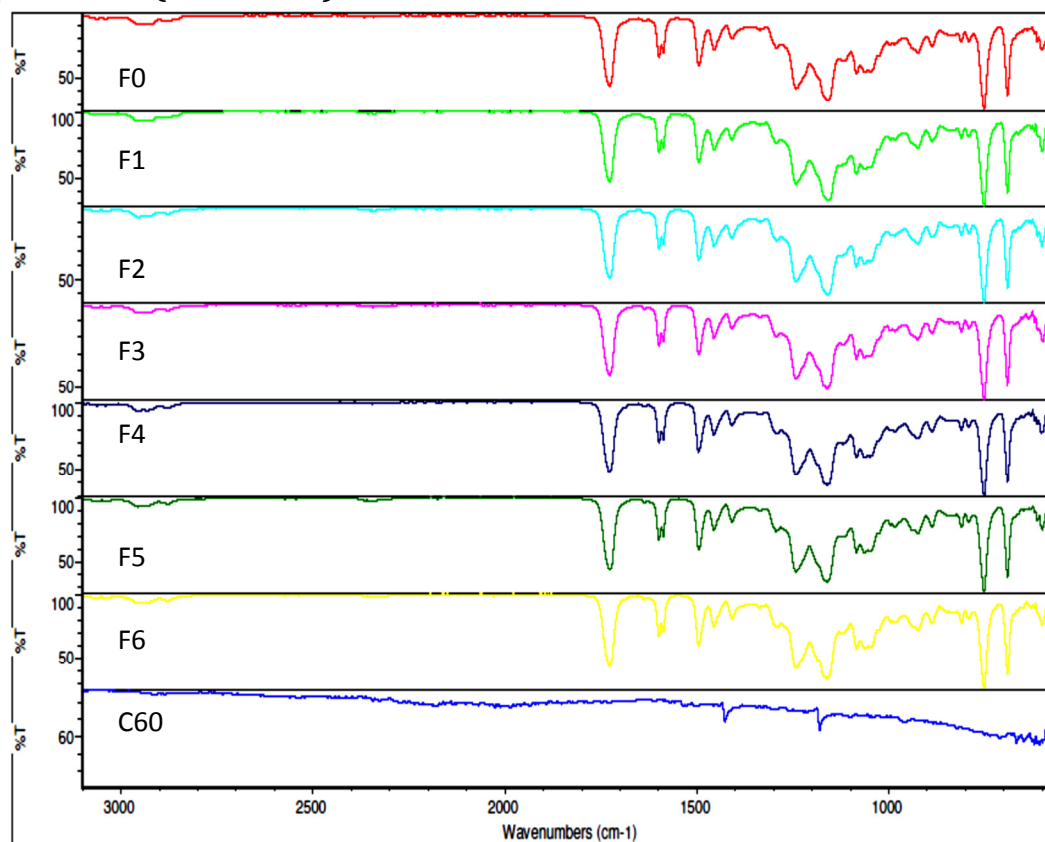


Figura 26. Espectros de FTIR-ATR de la serie de materiales compuestos preparados con Fullereno C60.

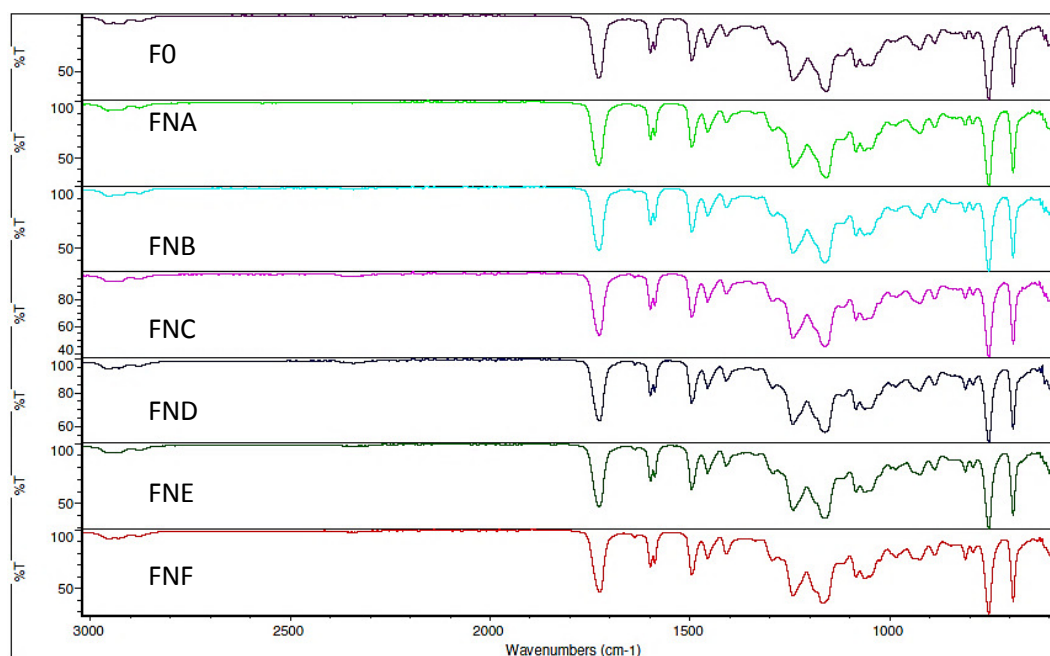


Figura 27. Espectros de FTIR-ATR de la serie de materiales compuestos preparados con Fullereno C60.



Apéndice 2 (DSC)

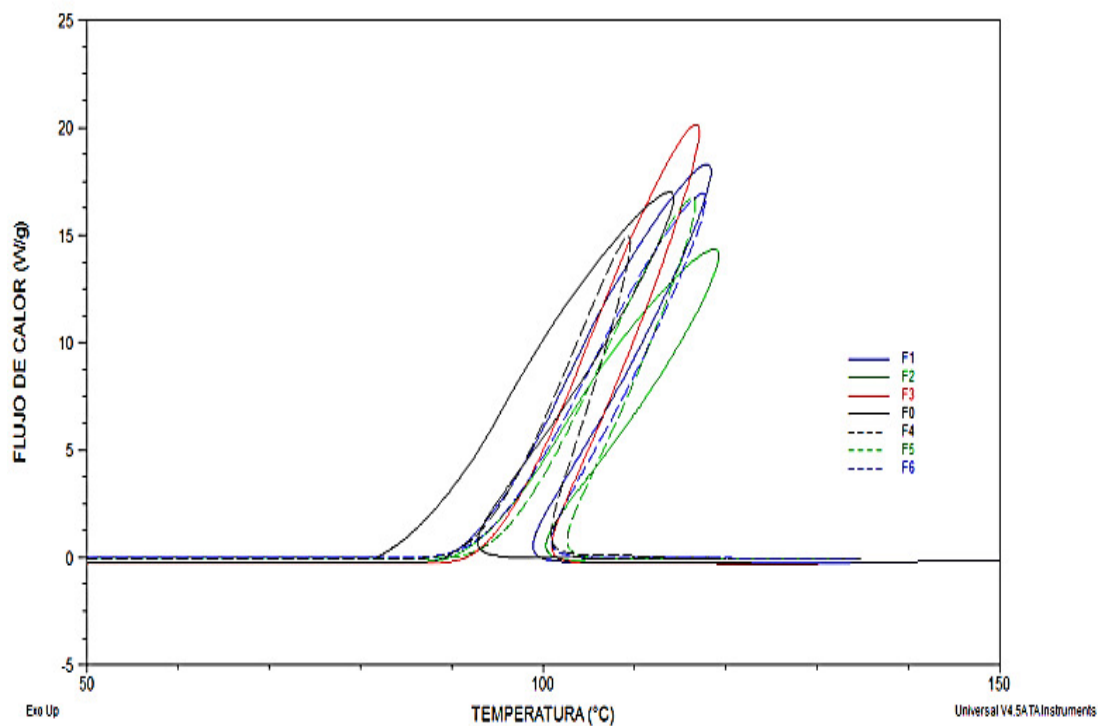


Figura 28. DSC de las mezclas precursoras de los materiales compuestos preparados con Fullerenos C60.

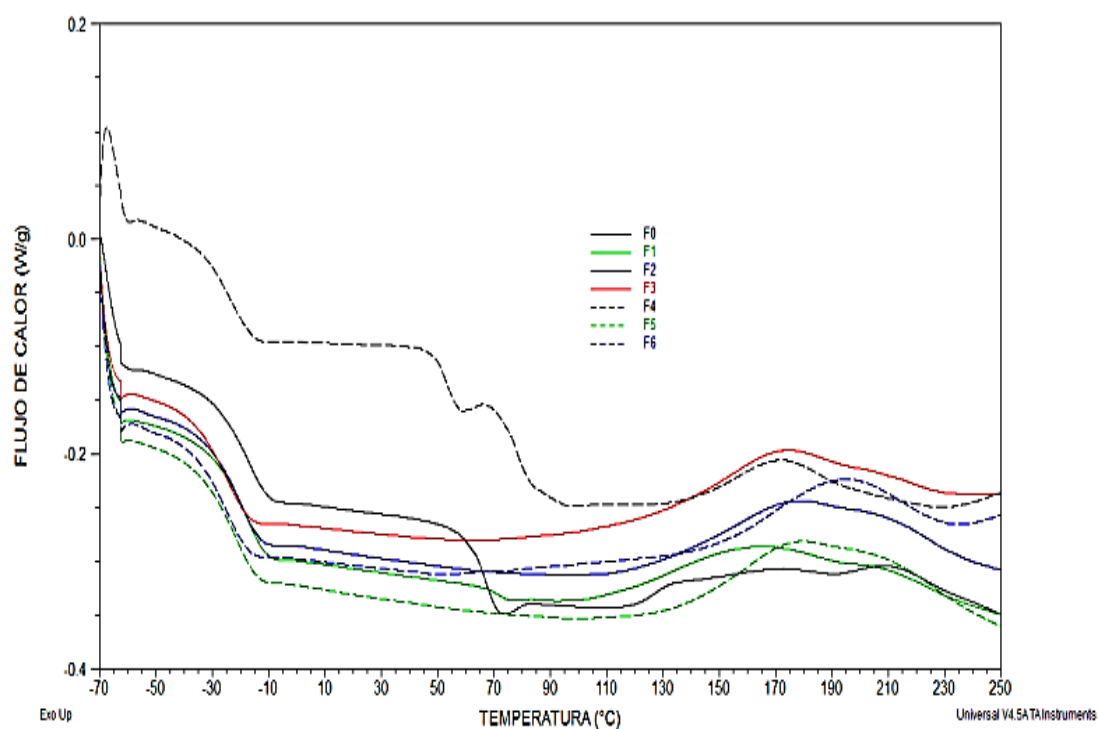


Figura 29. DSC de los materiales compuestos preparados con Fullerenos C60.



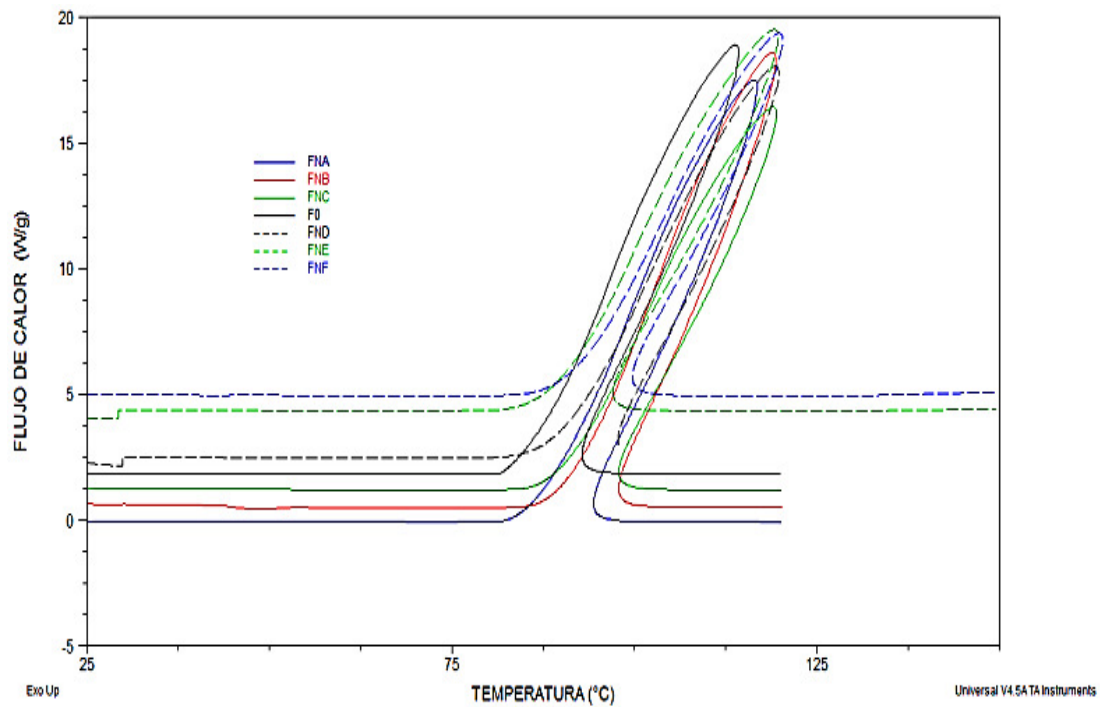


Figura 30. DSC de las mezclas precursoras de los materiales compuestos preparados con la Fuleropirrolidona.

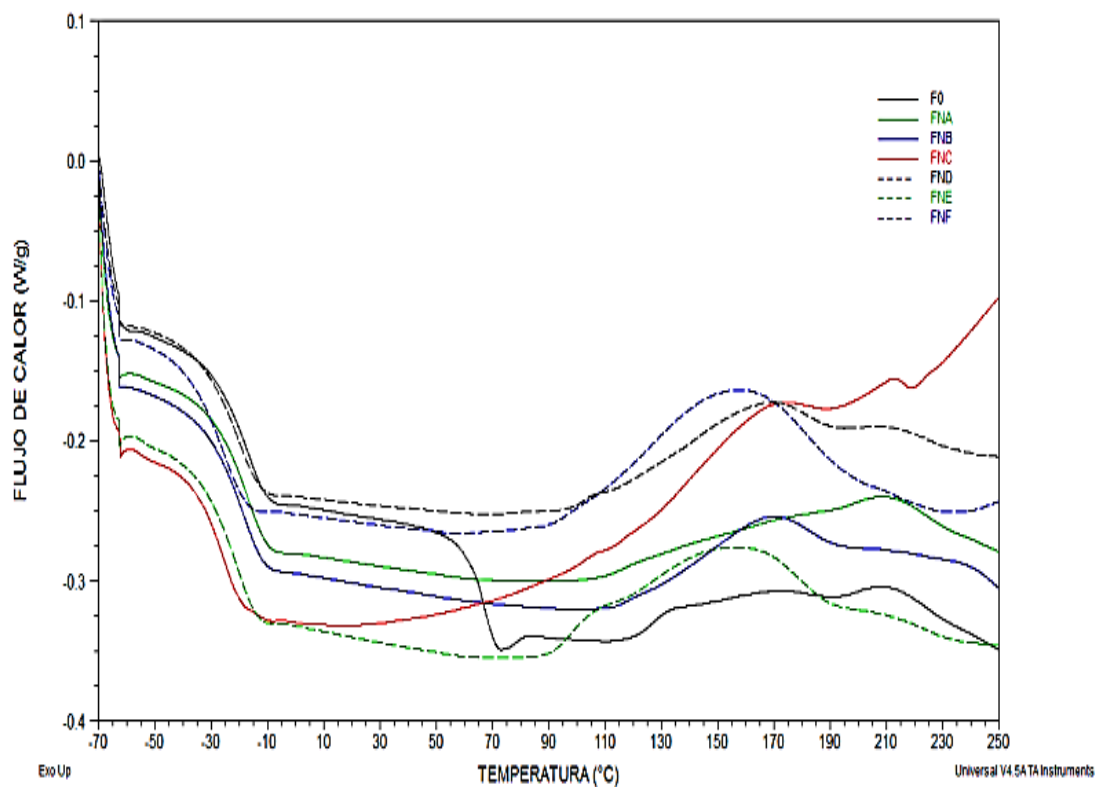


Figura 31. DSC de los materiales compuestos preparados con Fullerenos C60.



Apéndice 3 (TGA)

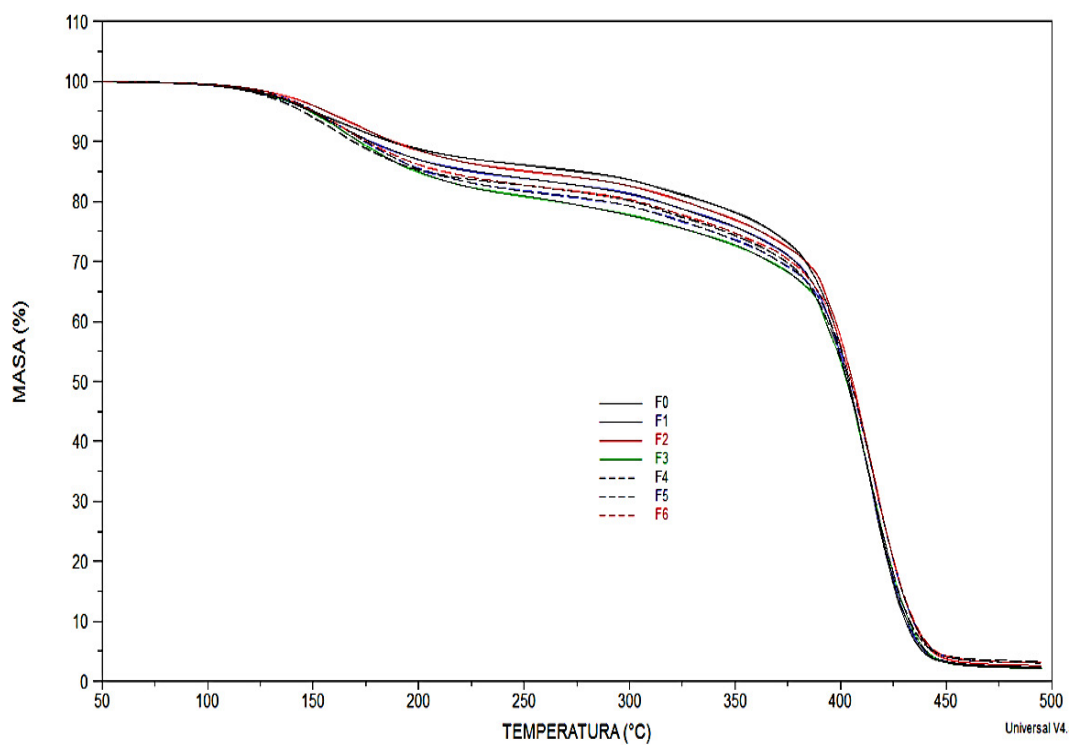


Figura 32. TGA de materiales compuestos preparados con Fullereno C₆₀.

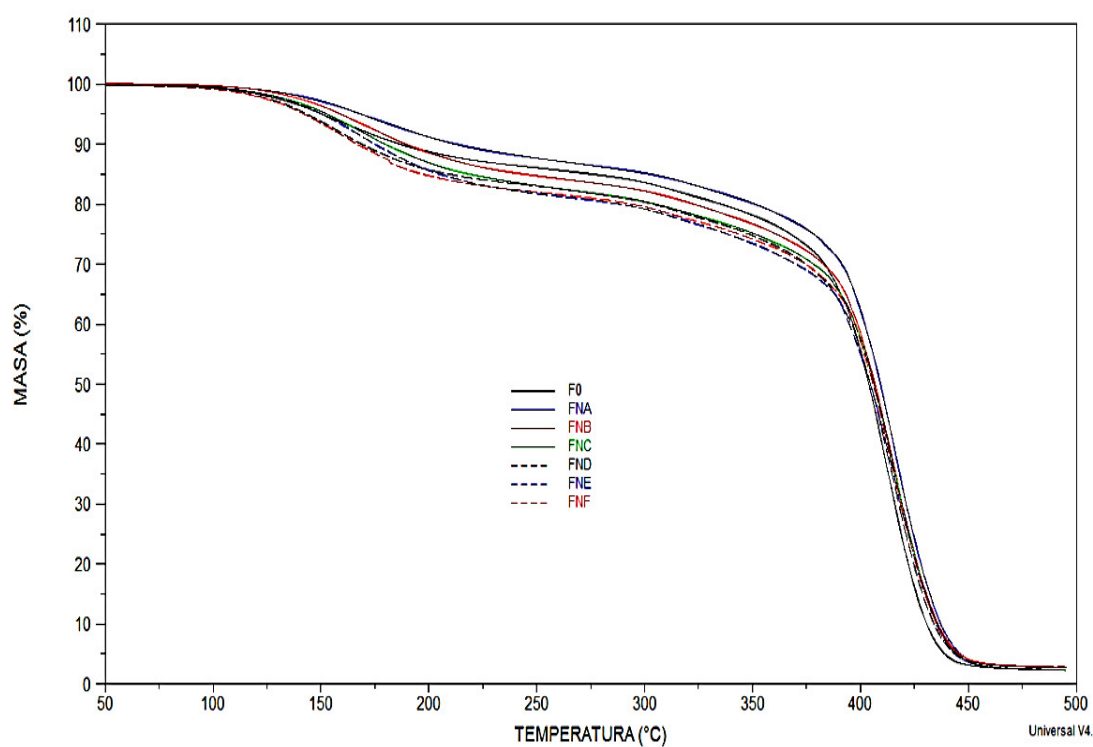


Figura 33. TGA de materiales compuestos preparados con la Fulleropirrolidona.



7. BIBLIOGRAFÍA

1. Elias, Hans-Georg; *Macromolecules*, vol. 4; Wiley-VCH; Alemania; 2009.
2. Sabu, Thomas; Kuruvilla, Joseph; *Polimer Composites*; Wiley-VCH; Singapur; 2012.
3. Shalaev Vladimir M., Poliakov E.Y., Markel V.A., Botet R., Nonlinear optics of fractal nanomaterials: Small-particle composites and self-affine thin films, *Physica A* 241 (1997) 249-258.
4. Kim H., Kim J.Y., Lee K. Park Y., Jin Y. Suh H., Organic photovoltaic cells based on conjugated polymer/fullerene composites, *Current Applied Physics* 1 (2001) 139-143.
5. Han Zhiyue, Zhang Jingchang, Yang Xiuying, Zhu Hong, Cao Weiliang, Synthesis and application in solar cell of poly(3-octylthiophene)/titania nanotubes composite, *Organic Electronics* 11 (2010) 1449–1460.
6. Prassides K.; *Fulerene-Based Materials*; Springer; Alemania; 2004.
7. Chechilo, N. M.; Khvilivitskii, R. J.; Enikolopyan, N. S. *Dokl Akad Nauk SSSR* (1972) 204, 1180-1181.
8. Chechilo, N. M.; Enikolopyan, N. S. *Dokl Phys Chem* (1976) 230 840-843.
9. Pojman, J. A.; Miyata, Q. T. C. In *Nonlinear Dynamics with Polymers. Fundamentals, Methods and Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Singapore, 2010.
10. Pojman JA; Matyjaszewski K; Möller M; *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Vol 4, Elsevier; Holanda; 2012.
11. Mariani, Alberto, Bidali S., Fiori S., Malucelli G., Ricco L., *New Vistas In Frontal Polymerization*, *Macromol. Symp* (2004) 218 1-9.
12. Washington, Randy P., Steinbock Oliver, *Frontal Free-Radical Polymerization: Applications to Materials Synthesis*, *Polymer News* (2003) Vol. 28 303–310.
13. Mariani, Alberto, Fiori S., Malucelli G., Pincin S., Ricco L., Russoet S.; *Nonlinear Dynamics in Polymeric Systems*; capitulo 10; *ACS Symposium Series*, Vol. 869; Estados Unidos; 2003.
14. Jun Tu, Jin Zhou, Cai-Feng Wang, Qiang Zhang, Su Chen, Facile Synthesis of N-Vinylimidazole-Based Hydrogels via Frontal Polymerization and Investigation of Their Performance on Adsorption of Copper Ions, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, (2010) Vol. 48 4005–4012.
15. Pojman, J. A.; Ilyashenko, Victor M.; Khan Akhtar M., *J. Chem. SOC., Faraday Trans.* (1996) 92(16) 2825-2837.
16. Goldfeder, P. M.; Volpert, V. A.; Ilyashenko, V. M.; et al. *J. Phys. Chem. B* (1997) 101 3474–3482.



17. Washington, Randy P. Steinbock, Oliver, Frontal Polymerization Synthesis of Temperature-Sensitive Hydrogels, *J. Am. Chem. Soc.* (2001) 123 7933-7934.
18. Shengfang Li, Hong Zhang, Jiangtao Feng, Rui Xu, Xianli Liu, Facile preparation of poly(acrylic acid-acrylamide) hydrogels by frontal polymerization and their use in removal of cationic dyes from aqueous solution, *Desalination* 280 (2011) 95–102.
19. NS Pujari, AR Vishwakarma, TS Pathak, SA Mule and S Ponrathnam, Frontal copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate without porogen: comparison with suspension polymerization, *Polym Int* (2004) 53 2045–2050.
20. Elisabetta Gavini, Alberto Mariani, Giovanna Rassa, Simone Bidali, Gianpiera Spada a, Maria Cristina Bonferoni c, Paolo Giunchedi, Frontal polymerization as a new method for developing drug controlled release systems (DCRS) based on polyacrylamide, *European Polymer Journal* 45 (2009) 690–699.
21. Qing Zhi Yan, Guo Dong Lu, Wen Feng Zhang, Xiao Hai Ma, and Chang Chun Ge, Frontal Polymerization Synthesis of Monolithic Macroporous Polymers, *Adv. Funct. Mater.* (2007) 17 3355–3362.
22. Alzari Valeria, Nuvoli Daniele, Scognamillo Sergio, Piccinini Massimo, Gioffredi Emilia, Malucelli Giulio, Marceddu Salvatore, Sechi Mario, Sannab Vanna, Mariani Alberto, Graphene-containing thermoresponsive nanocomposite hydrogels of poly(N-isopropylacrylamide) prepared by frontal polymerization, *J. Mater. Chem.* (2011) 21 8727.
23. Gugg Astrid, Gorsche Christian, Moszner Norbert, Liska Robert, Frontal Polymerization: Polymerization Induced Destabilization of Peracrylates, *Macromol. Rapid Commun.* (2011) 32 1096–1100.
24. Jing Li, Jie Ji, Jun Xia, Bin Li, Preparation of konjac glucomannan-based superabsorbent polymers by frontal polymerization, *Carbohydrate Polymers* 87 (2012) 757– 763
25. Chao Yu, Jin Zhou, Cai-feng Wang, Li Chen, Su Chen, Rapid Synthesis of Poly(HPA-co-VeoVa 10) Amphiphilic Gels Toward Removal of Toxic Solvents via Plasma-Ignited Frontal Polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2011) 49 5217–5226
26. Illescas Javier, Ortíz-Palacios J., Esquivel-Guzmán J., Ramirez-Fuentes Y. S., Rivera E. Morales-Saavedra O. G., Rodríguez-Rosales A. A., Alzari V., Nuvoli D., Scognamillo S., Mariani A., Preparation and Optical Characterization of Two Photoactive Poly(bisphenol A ethoxylate diacrylate) Copolymers Containing Designed Amino-Nitro-Substituted Azobenzene Units, Obtained via Classical and Frontal Polymerization, Using Novel Ionic Liquids as Initiators, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2001) 50 1906–1916.
27. Illescas Javier, Ramirez-Fuentes Y., Rivera E., Morales-Saavedra O., Rodríguez-Rosales A., Alzari V., Nuvoli D., Sconamillo S., Mariani A., Synthesis and Characterization of Poly(ethylene glycol) Diacrylate Copolymers Containing Azobenzene Groups Prepared by Frontal Polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (2011) Vol. 49 3291–3298.



28. Ramírez-Fuentes Yessica S., Illescas J., Gelover-Santiago A., Rivera Ernesto, Luminescent polymers containing pyrenyl groups prepared by frontal polymerization of di(ethylene glycol) ethyl ether acrylate using Trigonox-23 as initiator, *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 772-779.
29. Ginsberg Judah, *The Discovery of Fullerenes*, American Chemical Society, (2010).
30. Nazario Martín, Sobre Fullerenos, Nanotubos De Carbono Y Grafenos, *ARBOR Ciencia, Pensamiento y Cultura*, CLXXXVII EXTRA (2011) 115-131.
31. Hammonnd, George S.; Kuck, Valerie J.; *Fullerenes*; ACS, Estados Unidos; 1992.
32. Koruga, Djuro; Hameroff, Stuart; Withers, James; Loutfy, Raoulf; Sundaesham, Malur; *Fullerene C60*; Elsevier; 1993.
33. Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C.; *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*; Academic Press Inc.; Reino Unido; 1996.
34. Kadish, Karl M.; Ruoff, Rodney S.; *Fullerenes*; Wiley-Interscience; Estados Unidos; 2000
35. Taylor, R.; *The Chemistry of Fullerenes*; World Scientific Publishing Co.; Singapur; 1995
36. Tasis Dimitrios, Tagmatarchis Nikos, Georgakilas Vassilios, Gamboz Claudio, Soranzo Maria-Rosa, Prato Maurizio, *Supramolecular organized structures of fullerene-based materials and organic functionalization of carbon nanotubes*, *C. R. Chimie* 6 (2003) 597–602
37. Illescas Martínez, Francisco Javier; *Estudio De La Polimerización Frontal De Monómeros Vinílicos Con La Incorporación De Cromóforos Fotoactivos*; Tesis Doctoral; UNAM; México; 2011

