



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**PREPARACIÓN DE COPOLÍMEROS A PARTIR DE
PROPORCIONES VARIABLES DE MONÓMEROS
RETICULANTES POR PUENTES DE HIDRÓGENO Y SU
EFECTO EN SUS PROPIEDADES TÉRMICAS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

**PRESENTA:
MIGUEL ÁNGEL GARCÍA REYES**

**TUTOR:
DR. GUSTAVO ADOLFO ZELADA GUÍLLEN**



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: José Manuel Méndez Stivalet**
VOCAL: **Profesor: Margarita Romero Ávila**
SECRETARIO: **Profesor: Gustavo Adolfo Zelada Guillén**
1er. SUPLENTE: **Profesor: José Federico del Río Portilla**
2° SUPLENTE: **Profesor: Martha Verónica Escárcega Bobadilla**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 207, UNIDAD DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Ernesto Enríquez Palacios

SUSTENTANTE:

Miguel Ángel García Reyes

Agradecimientos y dedicatorias

- A la UNAM, por brindarme la oportunidad de estudiar en la mejor universidad del país y por obsequiarme el orgullo de ser universitario.
- A la Facultad de Química, por ofrecer una educación de excelente calidad y un profesorado que en la mayoría de las veces, resultaba inspirador y promovía el amor por la química y las ciencias.
- A los programas DGAPA-PAPIIT de la UNAM (No. IN100720) y Ciencia Básica SEP-CONACYT (No. 283975), por el apoyo proporcionado para llevar a cabo esta tesis.
- Al Dr. Gustavo y la Dra. Martha, por darme la oportunidad de colaborar con ellos y por compartirme un poco de su conocimiento y vasta experiencia.
- Al Dr. Ernesto, por las valiosas observaciones y comentarios acerca de la escritura de este trabajo.
- A la Q. Paulina, por brindarme la ayuda y los consejos necesarios para sobrevivir durante mi estancia en el laboratorio.
- A mis padres: Ángel y Paty, por el amor y el apoyo absoluto que me han brindado a lo largo de toda mi vida. Sin ellos, nada de esto sería posible.
- A mis hermanos: Lulú, Ángel y Andy, por toda la comprensión y el apoyo indirecto que me ofrecieron durante estos años.
- A Gaby y Ceci, por la alegría y la motivación que me daban mientras escribía este trabajo.
- A mis abuelitos: José, Aurelia y Avelino, por los innumerables consejos, el cariño y por siempre creer en mí.
- A Michelle Frutero, por todo el amor incondicional que nos dimos en estos últimos años. Nuestro paso juntos por CU siempre hizo todo más fácil.
- A Leonel González, por la incomparable amistad y por todas esas grandes anécdotas que dejamos inmortalizadas en nuestra carrera universitaria. Del río.
- A todos mis amigos y conocidos, que de alguna u otra manera me han apoyado y han estado ahí a lo largo de este maravilloso viaje. En especial a ti: Alondra Moctezuma, Verónica Casasola y Mariana Baruch.

Índice

Abreviaturas, acrónimos y unidades usadas	2
Capítulo 1. Resumen	5
Capítulo 2. Objetivos e hipótesis	6
2.1 Objetivo general	6
2.2 Objetivos particulares	6
2.3 Hipótesis	6
Capítulo 3. Introducción	7
3.1 Polímeros	7
3.2 Puente de hidrógeno	9
3.3 Técnicas de caracterización	10
3.3.1 Espectroscopia infrarroja	10
3.3.2 Resonancia magnética nuclear de protón	11
3.3.3 Análisis termogravimétrico	12
3.3.4 Calorimetría diferencial de barrido	13
Capítulo 4. Desarrollo experimental	14
4.1 Generalidades	14
4.2 Síntesis del PMAA	14
4.3 Síntesis del PDEAEMA	15
4.4 Síntesis de los copolímeros 1, 2 y 3	15
Capítulo 5. Resultados y discusión de resultados	17
5.1 Síntesis de los polímeros PMAA, PDEAEMA, 1, 2 y 3	17
5.2 Caracterización por IR de los polímeros PMAA, PDEAEMA, 1, 2 y 3	19
5.3 Caracterización por ¹ H RMN de los polímeros PMAA, PDEAEMA, 1, 2 y 3	24
5.4 Caracterización por TGA de los polímeros PMAA, PDEAEMA, 1, 2 y 3	29
5.5 Caracterización por DSC de los polímeros PMAA, PDEAEMA, 1, 2 y 3	34
5.6 Discusión	39
Capítulo 6. Conclusiones	42
Capítulo 7. Bibliografía	43

Abreviaturas, acrónimos y unidades usadas

AIBN	Azobisisobutironitrilo
cm	Centímetro
Copolímero 1	copoli(ácido metacrílico/metacrilato de 2-(dietilamino)etilo) relación molar 1:3, respectivamente.
Copolímero 2	copoli(ácido metacrílico/metacrilato de 2-(dietilamino)etilo) relación molar 1:1, respectivamente.
Copolímero 3	copoli(ácido metacrílico/metacrilato de 2-(dietilamino)etilo) relación molar 3:1 respectivamente.
C_p	Capacidad calorífica específica
DEAEMA	Metacrilato de 2-(dietilamino)etilo
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
g	Gramo
H	Campo magnético externo
h	Hora
I	Espín nuclear
IR	Espectroscopia infrarroja
J	Joule
K	Kelvin
m	masa
MAA	Ácido metacrílico
mg	Miligramo
MHz	Megahercio
min	Minuto
mmol	Milimol
mW	Miliwatts
N	Neutrones

PDEAEMA	Poli(metacrilato de 2-(dietilamino)etilo)
PMAA	Poli(ácido metacrílico)
ppm	Parte por millón
q/t	Flujo de calor
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Segundo
t	Tiempo
T ₅	Temperatura a la que se ha perdido el 5% de la masa de la muestra
T ₁₀	Temperatura a la que se ha perdido el 10% de la masa de la muestra
T.A.	Temperatura ambiente
T _c	Temperatura de cristalización
T _d	Temperatura de desintegración
T _g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
T _m	Temperatura de fusión
T _p	Temperatura de velocidad máxima de descomposición
Z	Protones
ΔT/t	Velocidad de calentamiento
μL	Microlitro
¹ H RMN	Resonancia magnética nuclear de hidrógeno
°C	Grado centígrado
%MR	Porcentaje de masa residual

Capítulo 1. Resumen

Los polímeros son moléculas grandes formadas por la conexión de muchas moléculas más pequeñas denominadas monómeros, en algunos casos, estos se unen mediante la formación de enlaces covalentes por medio de una reacción de adición conocida como polimerización, la cual puede ocurrir a partir de la formación de radicales libres por parte de moléculas orgánicas con algún enlace doble. Cuando en un polímero todos los monómeros son iguales, este recibe el nombre de homopolímero, mientras que, cuando los monómeros son diferentes, se le llama copolímero. En general, las propiedades químicas de los polímeros son muy similares a las de la molécula que se repite a lo largo de toda su estructura, y las propiedades físicas dependen principalmente de la longitud de la cadena y de las interacciones electrostáticas inter e intramoleculares presentes, donde para algunos polímeros destaca especialmente el puente de hidrógeno, por tener una fuerza relativa mucho mayor que las interacciones de van der Waals y de dispersión de London. Por lo que, el estudio de su presencia condicional en polímeros es de vital importancia en la búsqueda y preparación de nuevos materiales con propiedades fisicoquímicas funcionales. Por ello, durante el desarrollo de esta investigación, se prosiguió a preparar homopolímeros y copolímeros con proporciones variables de monómeros reticulantes por puentes de hidrógeno, MAA/DEAEMA, para comparar la contribución de las interacciones de puente de hidrógeno en los materiales y determinar así su efecto en las propiedades térmicas del material, especialmente T_p y T_g . La caracterización mediante IR, señala que con excepción del PDEAEMA, todos los demás polímeros muestran frecuencias de estiramiento del enlace OH del grupo carboxilo. Sin embargo, existe una diferencia significativa en tamaño y forma para esta banda en los distintos materiales por una contribución diferente por parte de los puentes de hidrógeno formados por las diferentes especies hechas por los ácidos carboxílicos (monómeros, dímeros, y oligómeros) en las cadenas de los polímeros. Por lo tanto, se sugiere que una menor contribución de puentes de hidrógeno en copolímeros derivados de MAA/DEAEMA proporcionan una mayor estabilidad durante su calentamiento y una mayor contribución de puentes de hidrógeno incrementa el número de temperaturas de transición vítrea que experimenta el sistema.

Capítulo 2. Objetivos e hipótesis

2.1 Objetivo general

Preparar lotes prístinos de copolímeros a partir de proporciones variables de monómeros reticulantes por puentes de hidrógeno para observar su efecto en sus propiedades térmicas.

2.2 Objetivos particulares

- I. Sintetizar a través de polimerización radicalaria, lotes prístinos de homopolímeros de MAA y DEAEMA.
- II. Sintetizar mediante polimerización radicalaria, lotes prístinos de tres copolímeros derivados de MAA/DEAEMA en proporciones molares 1:3, 1:1 y 3:1, respectivamente.
- III. Caracterizar los cinco lotes prístinos de polímeros por las técnicas de IR, ^1H RMN, TGA y DSC.
- IV. Comparar las interacciones de puente de hidrógeno entre los copolímeros a partir de IR.
- V. Observar el efecto de las interacciones de puente de hidrógeno en los materiales a través de sus propiedades térmicas.

2.3 Hipótesis

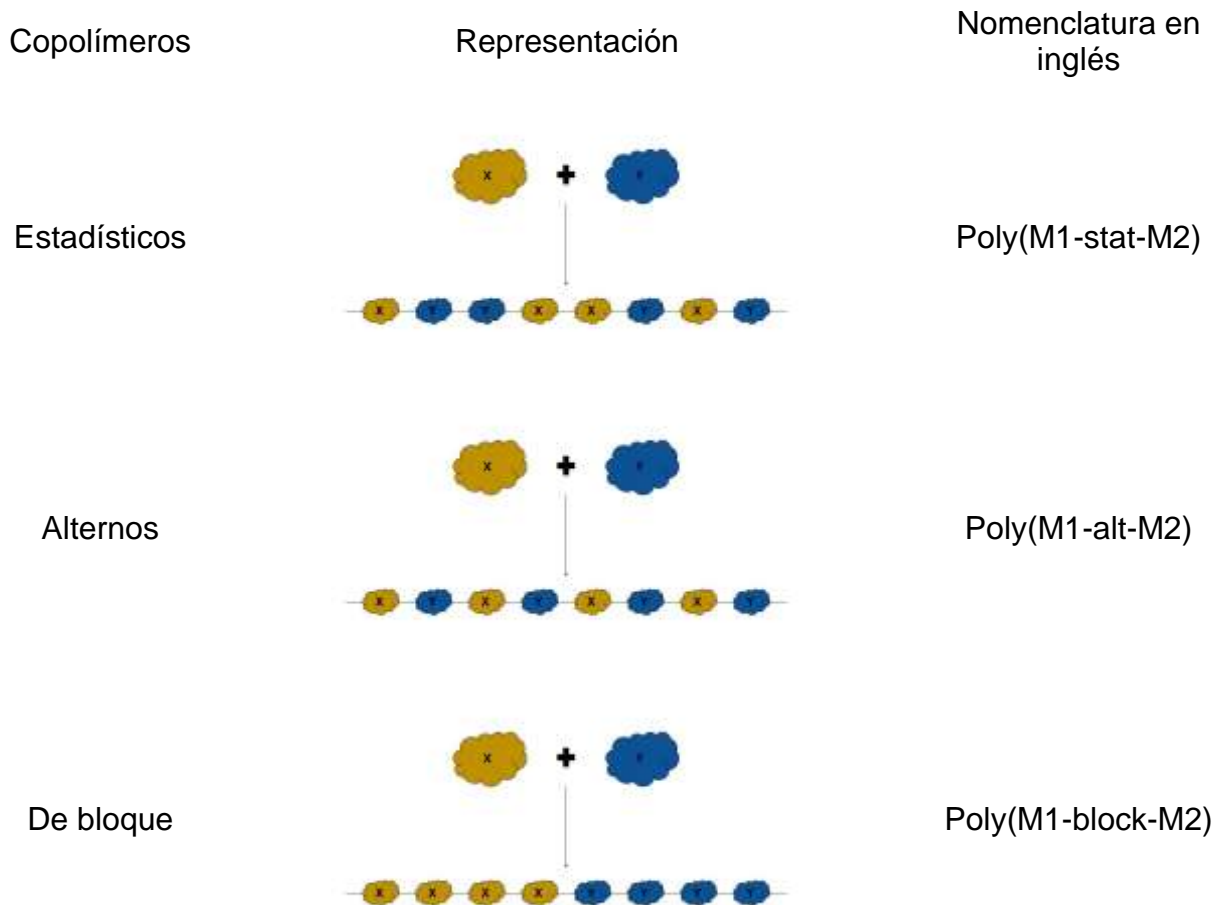
Mediante la formación de puentes de hidrógeno en los lotes prístinos de los materiales, podremos observar efectos en sus propiedades térmicas.

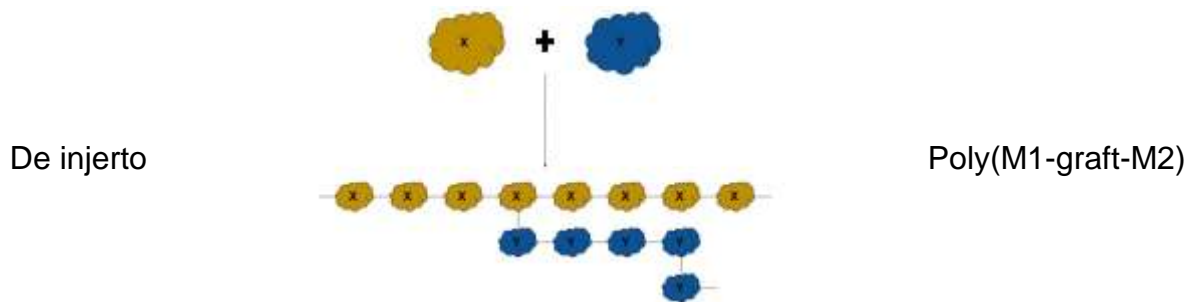
Capítulo 3. Introducción

3.1 Polímeros

La palabra polímero tiene una etimología griega que parte de dos palabras, polys que significa “muchos” y meros que significa “parte o segmento” [1]. Entonces, básicamente un polímero es una macromolécula formada por la unión de muchas moléculas más pequeñas, denominadas monómeros [2]. En algunos casos, la unión entre monómeros se da mediante enlaces covalentes y cuando el polímero está formado únicamente por una sola unidad que se repite a lo largo de toda la cadena, recibe el nombre de homopolímero. Mientras que, cuando está formado de dos o más monómeros diferentes se le llama copolímero [3].

Los copolímeros pueden clasificarse de acuerdo con su arquitectura como:





Donde, cada una de las estructuras nace de la reactividad química entre los monómeros empleados, ya que pueden tener preferencia por reaccionar consigo mismo o con el otro monómero en cuestión. Sin embargo, cuando no se especifica su tipo de arquitectura, basta únicamente con nombrarlos poli(M1-co-M2) o copoli(M1/M2) [4, 5].

Otra clasificación muy importante de los polímeros está relacionada con su estado físico, pues estos se pueden observar como semicristalinos o amorfos, pero nunca cien por ciento cristalinos, ya que siempre se encontrarán parcialmente desordenados en algún punto de la cadena [5]. Los polímeros amorfos son aquellos que presentan poco orden en su estructura y su estado físico depende principalmente de su energía térmica. La temperatura a la cual este tipo de polímeros establece su comportamiento, se le conoce como temperatura de transición vítrea, T_g . Por encima de su T_g , los bloques del polímero presentan una mayor movilidad y espacio, y por lo tanto, una composición física blanda y gomosa. Mientras que, por debajo de su T_g , los segmentos de la cadena pierden su libre movilidad y el polímero pasa a ser duro. Por otra parte, los polímeros semicristalinos, al ser parcialmente amorfos, también presentan una temperatura de transición vítrea. Además de que, por encima de su T_g , al tener una mayor movilidad, los segmentos de la cadena pueden reacomodarse para formar un arreglo cristalino más ordenado, y a la temperatura a la que ocurre este proceso se le conoce como temperatura de cristalización, T_c . Aunque, si el polímero se sigue calentando después de su T_c , este puede fundirse a una temperatura de fusión determinada, T_m [2].

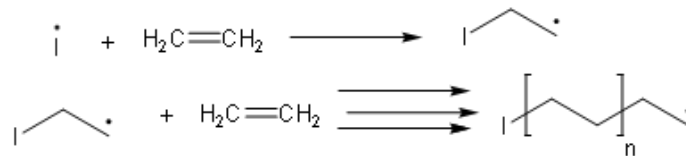
Algunos polímeros pueden formarse mediante una reacción de polimerización que cuando involucra la formación de radicales libres, se le conoce como polimerización radicalaria, figura 1. Esta consiste en tres etapas consecutivas: en una primera etapa, una sustancia denominada como iniciador, sufre una ruptura homolítica formando dos

radicales libres, los cuales, en una segunda etapa, reaccionan con algún monómero vinílico en el medio, formando así otro radical y de manera consecutiva, la propagación de la cadena del polímero. Finalmente, en una tercera etapa, dos cadenas radicalarias se unen en sus sitios activos para dar por terminada la reacción de polimerización [6].

Primera etapa



Segunda etapa



Tercera etapa

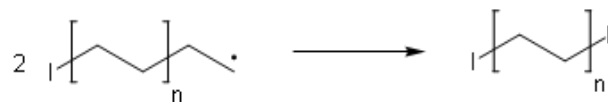


Figura 1. Polimerización radicalaria.

Las propiedades químicas de los polímeros son muy similares a las del monómero que se repite a lo largo de toda la cadena, mientras que, las propiedades físicas dependen principalmente de la longitud del polímero, pues existen interacciones electrostáticas inter o intramoleculares en las cadenas que afectan en gran medida estas propiedades [7].

3.2 Puente de hidrógeno

El enlace de hidrógeno es un tipo de interacción electrostática atractiva que se forma entre el hidrógeno de un enlace polar y un átomo electronegativo de otro enlace polar. Regularmente se representa como: $A-H \cdots B$, donde A y B son átomos ricos en densidad electrónica, por ejemplo, átomos que tienen uno o más pares de electrones libres, y que en la mayoría de los casos son átomos de F, O y N [8].

Los puentes de hidrógeno tienen fuerza del orden de (4-25 kJ/mol), son más débiles que los enlaces covalentes (100-500 kJ/mol) pero más fuertes que las fuerzas de van der Waals y de dispersión de London (<4 kJ/mol), por lo que su presencia en los materiales poliméricos tiene un efecto muy significativo en sus propiedades físicas, principalmente

las térmicas, donde puede verse un aumento en la temperatura de transición vítrea y degradación [9, 10].

Las técnicas espectroscópicas IR y ^1H RMN, son entre algunas otras, las más utilizadas para caracterizar puentes de hidrógeno porque son técnicas muy sensibles a su aparición. En IR, la formación de puentes de hidrógeno, resulta en un debilitamiento del enlace A-H, debido a que este se alarga y por lo tanto se observa una menor frecuencia de vibración (corrimiento al rojo). Además, en el átomo B, su enlace polar que se encuentra adyacente al puente de hidrógeno, también se verá afectado por un alargamiento. Es decir, en el espectro infrarrojo se puede observar los dos corrimientos al rojo de los enlaces de las moléculas polares que forman el puente [11]. Como actualmente no existe un método para evaluar la fuerza del enlace de hidrógeno en estado sólido, la IR permite evaluar la fuerza relativa entre diferentes enlaces de hidrógeno [8].

No obstante, en ^1H RMN, el debilitar y alargar el enlace A-H por la formación del puente de hidrógeno, resulta en un cambio del entorno electrónico del átomo de hidrógeno y para los otros protones adyacentes al puente, por lo tanto, el cambio en el desplazamiento químico de los protones evidencia la formación de puentes de hidrógeno [11].

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Espectroscopia infrarroja

La técnica de IR es una herramienta de análisis cualitativo que se basa en la interacción entre fotones de luz infrarroja y la materia. Esta región de IR tiene un intervalo característico de número de onda que va de $10\text{-}14000\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, el intervalo útil para la técnica únicamente es de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ [12]. Su aplicación permite el conocimiento a detalle de los grupos funcionales presentes en la estructura química de una molécula, o en el caso de los polímeros, aquellos presentes en los monómeros [13]. El principio de la técnica es sencillo, si imaginamos una molécula diatómica polar, su energía total de la molécula estará dada en términos de la suma de sus energías: energía electrónica, energía traslacional, energía rotacional y energía vibracional. Dónde, esta última está definida por la frecuencia de oscilación en la longitud de enlace, similar a la de un oscilador armónico en mecánica clásica [13, 14].

La energía vibracional puede tener transiciones a niveles de energía más altos si la molécula absorbe energía de luz infrarroja con la misma frecuencia que la frecuencia de oscilación del enlace. Y esta frecuencia de vibración es directamente proporcional a la constante de fuerza del enlace e inversamente proporcional a la masa reducida de los átomos involucrados. Es decir, esto implica que un enlace fuerte vibrará a una frecuencia más rápida que un enlace débil y que la frecuencia de vibración de un enlace entre átomos pesados será menor comparada con aquella entre átomos ligeros [13].

Por lo tanto, no todos los enlaces vibran a la misma frecuencia y por ende no absorben a la misma frecuencia. Así que, esta selectividad de la técnica nos permite identificar los grupos funcionales presentes en la molécula en función de la frecuencia característica a la que estos absorben. Además, es muy importante mencionar que, en un espectro IR, no se pueden asignar todas las bandas de absorción, pues también naturalmente se presentan bandas conocidas como “huellas dactilares” y que son únicas de la molécula. De este modo, en un espectro IR solo se asignan las bandas más importantes correspondientes a los grupos funcionales [15].

3.3.2 Resonancia magnética nuclear de protón

La ^1H RMN es una herramienta de análisis cualitativo y cuantitativo que permite estudiar las macromoléculas a un nivel detallado, con ella podemos determinar la estructura de los monómeros, la secuencia, los extremos de la cadena, y los mecanismos de polimerización [16].

La técnica nos dice que en la naturaleza, los núcleos atómicos tienen una propiedad inherente conocida como espín nuclear (I), que permite al núcleo poseer un momento angular, es decir, un movimiento en rotación. El espín nuclear está definido principalmente por el número de protones (Z) y neutrones (N) en el núcleo, ya que I es igual a la suma de las contribuciones de los espín de estos, y cuando estos se encuentran en número impar, el valor de $I \neq 0$, como el ^1H ($Z=1$, $N=0$) o el ^{13}C ($Z=6$, $N=7$). Mientras que, cuando $Z=N$, el valor de $I=0$, como el ^{12}C ($Z=6$, $N=6$). Cuando el valor de $Z \neq N$, el núcleo no tiene una circulación homogénea de las cargas por lo que se genera un dipolo magnético que le permite tener una interacción con un campo magnético externo. Por lo tanto, una condición necesaria para que un núcleo atómico pueda ser analizado por RMN, es que el $I \neq 0$ [17, 18].

No obstante, un núcleo atómico en presencia de un campo magnético externo intenso y homogéneo, H , a través de su dipolo magnético, puede orientarse de dos formas: a favor (estado alfa) y en contra (estado beta) de H . Y generalmente, la mitad de los campos magnéticos se orienta a favor y la otra mitad en contra. En tal caso, es de esperar que los núcleos orientados en un estado beta posean una mayor energía que los núcleos orientados en un estado alfa porque su campo magnético está en contra de H y es más inestable. Entonces, esta brecha de energía entre los dos estados del núcleo es directamente proporcional a la fuerza del campo magnético externo y a la constante giromagnética propia de cada núcleo atómico con $I \neq 0$. Por ello, cada núcleo atómico tendrá asociada una frecuencia a la que se producirá el fenómeno de absorción para producir una transición energética del estado alfa al estado beta (llamada frecuencia de Larmor o resonancia). Y en seguida, la relajación de los núcleos excitados presentará un movimiento de precesión cuya frecuencia asociada será detectada y producirá la señal en el espectro de RMN [14, 18, 19].

La frecuencia de Larmor es particular para cada tipo de núcleo activo en RMN, sin embargo, un mismo tipo de núcleo puede tener pequeñas variaciones en sus frecuencias en función de su entorno químico en la molécula, debido a los campos magnéticos asociados a los electrones que lo rodean, y por esta razón podemos “ver” a los núcleos de manera individual [17].

3.3.3 Análisis termogravimétrico

El TGA es un análisis cuantitativo que permite determinar la estabilidad térmica de un material en una atmósfera determinada. Y en el caso de polímeros, esta técnica es muy importante porque permite conocer la temperatura de degradación de la cadena (T_d), o bien, si aún se encuentra monómero, disolvente u otro material volátil [4].

El análisis consiste en el monitoreo continuo de la pérdida de masa de una muestra en función de la temperatura. La masa de la muestra se mide en una termobalanza, y su temperatura se determina mediante un termopar situado a un costado de esta [15]. El intervalo de calentamiento generalmente es de temperatura ambiente hasta los 1000-1600 °C y la velocidad de calentamiento puede ser de 0.1-100 °C por minuto, pero típicamente va de 1-20 °C por minuto [20].

3.3.4 Calorimetría diferencial de barrido

La DSC es una técnica de análisis cualitativo y cuantitativo que permite determinar las transiciones térmicas en materiales cuando se calientan en una atmósfera inerte. En el caso de polímeros, el análisis permite estimar la temperatura de transición vítrea, cristalización y fusión, aunque estas dos últimas se presentan únicamente en polímeros semicristalinos [21].

El estudio consiste en calentar a una velocidad constante, $\Delta T/t$, de manera individual y al mismo tiempo, dos crisoles idénticos. Uno de ellos contiene la muestra y el otro está completamente vacío. Como ambos crisoles deben de mantener igual temperatura, es obvio que se requerirá mayor potencia eléctrica para mantener la temperatura del crisol con la muestra, a la misma temperatura que el crisol de referencia. Esta diferencia de potencia eléctrica entre ambos calentadores puede registrarse como flujo de calentamiento, q/t , y así, mediante un gráfico de flujo de calentamiento en función de la temperatura, se puede determinar la cantidad de calor involucrado en cada una de las transiciones térmicas [3, 15]. Por ejemplo, en el caso de la T_g , al ser una transición térmica de segundo orden, sólo ocurre un cambio en la capacidad calorífica del material, y esta puede ser determinada como se observa en la figura 2. Mientras que, en la T_c y T_m , que son transiciones térmicas de primer orden, el área de los picos correspondientes, indica la cantidad de calor involucrado en la transición [15].

$$C_p = \frac{\frac{q}{t} \left(\frac{J}{s} \right)}{m (g) * \frac{\Delta T}{t} \left(\frac{K}{s} \right)} = \frac{q}{m * \Delta T} \left(\frac{J}{g K} \right)$$

Figura 2. Capacidad calorífica del sistema.

Capítulo 4. Desarrollo experimental

4.1 Generalidades

Para cada una de las síntesis, se utilizaron los siguientes reactivos: ácido metacrílico (MAA; 99%), azobisisobutironitrilo (AIBN; 12% en acetona) y metacrilato de 2-(dietilamino)etilo (DEAEMA; 99%), todos de la marca Sigma-Aldrich.

La caracterización de los polímeros sintéticos se llevó a cabo mediante los servicios proporcionados por la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria de la Facultad de Química (USAII-FQ). Los espectros IR se obtuvieron con un espectrofotómetro FTIR por reflectancia en un intervalo de 400-4000 cm^{-1} . Mientras que, los espectros de ^1H RMN se obtuvieron en un equipo Magritek modelo Spinsolve de 80 MHz, empleando como disolvente deuterado dimetilsulfóxido ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ o DMSO- D_6) para los polímeros 2, 3 y PMAA, y cloroformo deuterado (CDCl_3) para los polímeros 1 y PDEAEMA.

Los análisis de TGA se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico TGA 4000, marca PerkinElmer, en un intervalo de temperatura de 30-500 $^\circ\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ y en una atmósfera de aire. Mientras tanto, los análisis de DSC se obtuvieron de un calorímetro diferencial de barrido DSC1/700, marca Mettler-Toledo, en un intervalo de medición de -100 a 250 $^\circ\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ y empleando una atmósfera de nitrógeno. Para cada uno de los análisis de DSC, se llevó a cabo un pre-acondicionamiento de 4 ciclos y medición de un ciclo final: ciclo 1 (T.A. a 130 $^\circ\text{C}$), ciclo 2 (isoterma a 130 $^\circ\text{C}$ por 10 min), ciclo 3 (130 a -100 $^\circ\text{C}$), ciclo 4 (isoterma a -100 $^\circ\text{C}$ por 10 min) y ciclo 5 (-100 a 250 $^\circ\text{C}$).

4.2 Síntesis del PMAA

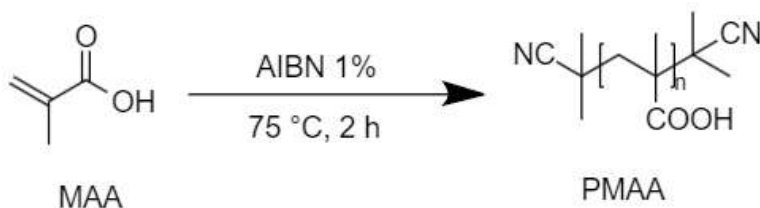


Figura 3. Síntesis del PMAA.

A 2.5 mL (29.04 mmol) de MAA se le adicionaron 25 mg de AIBN como iniciador y la mezcla de reacción se agitó 2 minutos en el vortex, después, el sistema se calentó en baño de agua a 75 °C durante 2 horas.

4.3 Síntesis del PDEAEMA

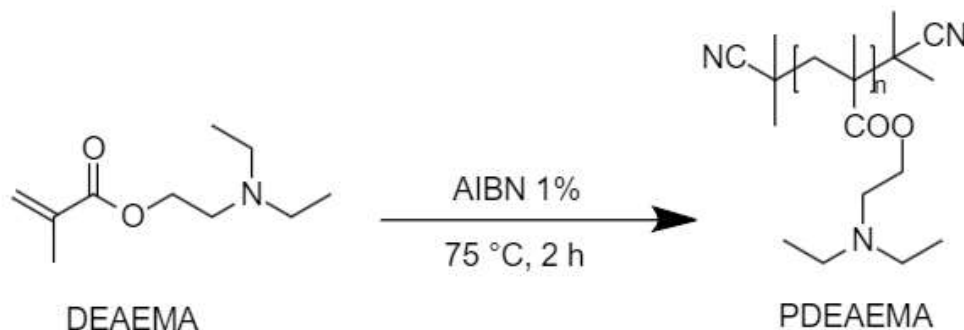


Figura 4. Síntesis del PDEAEMA.

A 2.7 mL (13.49 mmol) de DEAEMA se le adicionaron 25 mg de AIBN como iniciador y la mezcla de reacción se agitó 2 minutos en el vortex, después, el sistema se calentó en baño de agua a 75 °C durante 2 horas.

4.4 Síntesis de los copolímeros 1, 2 y 3

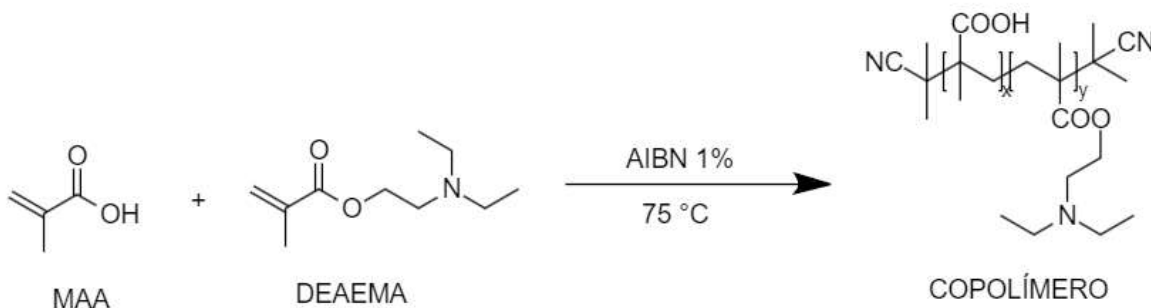


Figura 5. Síntesis del copolímero 1, 2 y 3.

Síntesis del copolímero 1: A 334 μL (3.89 mmol) de MAA se le agregó 2.4 mL (11.68 mmol) de DEAEMA. La mezcla de reacción se agitó en el vortex durante 2 minutos y después se adicionaron 25 mg de AIBN como iniciador. El sistema se calentó en baño de agua a 75 °C hasta su polimerización.

Síntesis del copolímero 2: A 0.8 mL (9.21 mmol) de MAA se le agregó 1.9 mL (9.21 mmol) de DEAEMA. La mezcla de reacción se agitó en el vortex durante 2 minutos y después se adicionaron 25 mg de AIBN como iniciador. El sistema se calentó en baño de agua a 75 °C hasta su polimerización.

Síntesis del copolímero 3: A 1.4 mL (16.91 mmol) de MAA se le agregó 1.1 mL (5.64 mmol) de DEAEMA. La mezcla de reacción se agitó en el vortex durante 2 minutos y después se adicionaron 25 mg de AIBN como iniciador. El sistema se calentó en baño de agua a 75 °C hasta su polimerización.

Capítulo 5. Resultados y discusión de resultados

5.1 Síntesis de los polímeros PMAA, PDEAEMA, 1, 2 y 3

Síntesis del PMAA: figura 6, el polímero polimerizó en una hora y se obtuvieron 1.8 g (73%) de un sólido color blanco que tenía una consistencia dura. Sin embargo, al ser triturado, el polímero era un polvo fino.

Síntesis de PDEAEMA: figura 7, el polímero se dejó reaccionar durante dos horas y como resultado se obtuvieron 2.1 g (83%) de un líquido transparente bastante viscoso.



Figura 6. PMAA sintetizado.



Figura 7. PDEAEMA sintetizado.

Síntesis del copolímero 1: figura 8, el polímero se sintetizó a partir de una relación molar 1:3 de MAA/DEAEMA. El sistema polimerizó en 1 hora con 45 minutos y se obtuvieron 2.5 g (100 %) de un sólido transparente que mostró una composición física dura pero pegajosa. Además, al realizar cortes, este adquiere una coloración ligeramente blanca en la superficie del corte.

Síntesis del copolímero 2: figura 9, el polímero se sintetizó a partir de una relación equimolar de MAA/DEAEMA. El material polimerizó en 30 minutos y se obtuvo un sólido transparente que tenía una consistencia física muy dura (mayor que la de los otros dos copolímeros), pero al realizar cortes, este se quebró como un cristal.



Figura 8. Copolímero 1 sintetizado.



Figura 9. Copolímero 2 sintetizado.

Síntesis del copolímero 3: figura 10, el polímero se sintetizó a partir de una relación molar 3:1 de MAA/DEAEMA. El producto resultante polimerizó en 17 minutos y se obtuvieron 2.1 g (83 %) de un sólido transparente que mostraba una estructura física frágil (en comparación con la de los otros dos copolímeros), pero al realizar cortes, este se quebró fácilmente en pequeños cristales.



Figura 10. Copolímero 3 sintetizado.

5.2 Caracterización por IR de los polímeros PMAA, PDEAEMA, 1, 2 y 3

PMAA: en la figura 11, el espectro IR muestra entre 3300-2500 cm^{-1} la banda de estiramiento del enlace O-H del ácido carboxílico con formación de puentes de hidrógeno. En 1694 cm^{-1} se observa la señal característica de estiramiento del carbonilo del ácido carboxílico que presenta interacciones diméricas, además, esta presenta un hombro en 1684 cm^{-1} que también puede ser asignada a esta misma interacción. En 1634 cm^{-1} se encuentra la señal asociada al estiramiento del carbonilo del ácido carboxílico que presenta interacciones oligoméricas.

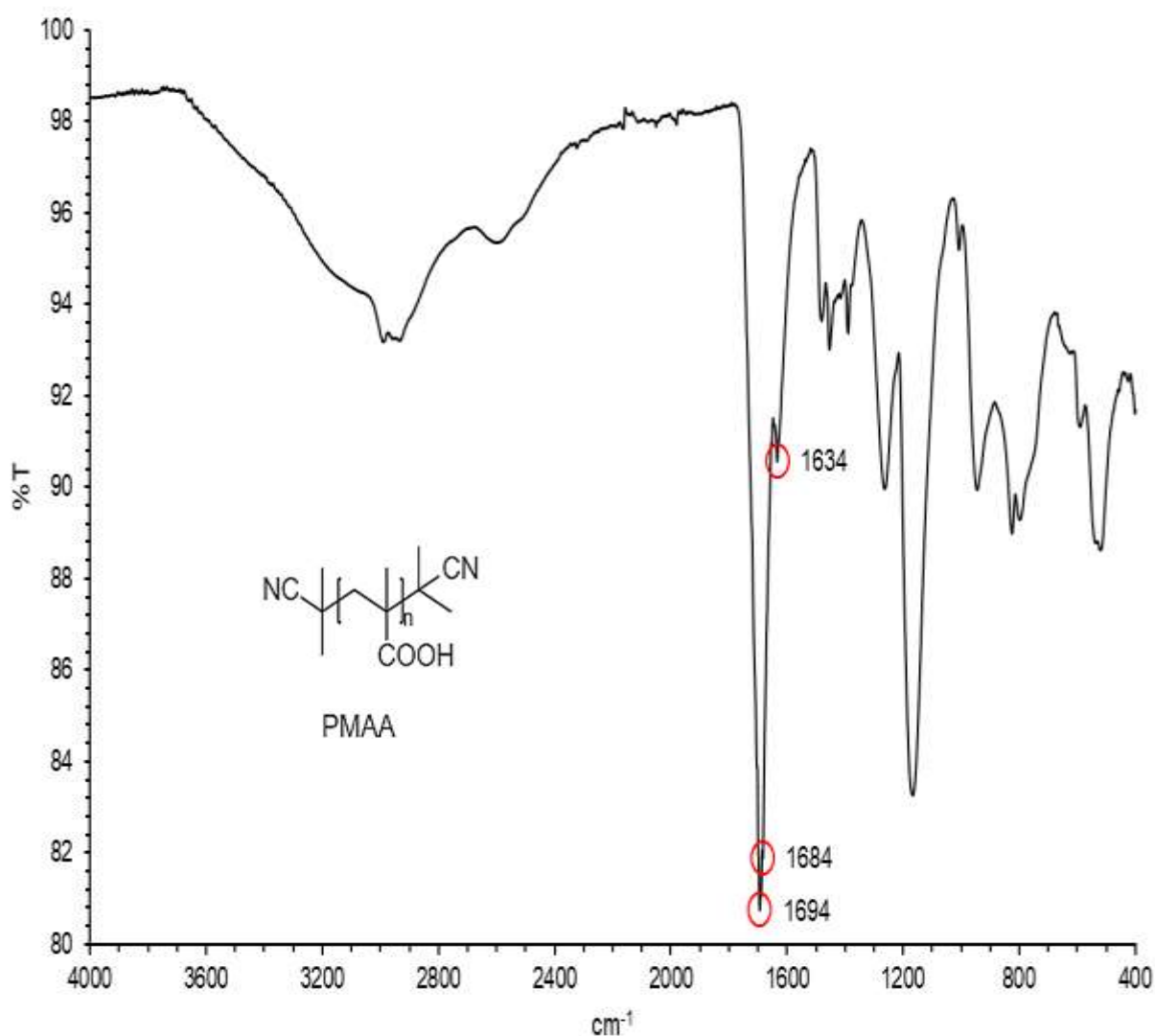


Figura 11. Espectro IR del PMAA.

PDEAEMA: en la figura 12, el espectro IR muestra en 2968, 2935, 2874 y 2799 cm^{-1} las frecuencias de estiramiento del enlace C-H de metilos y metilenos, de las cuales, las dos últimas corresponden a los metilenos unidos al oxígeno del éster y al nitrógeno de la amina, respectivamente. La señal esperada para el estiramiento del carbonilo del grupo éster se muestra en 1724 cm^{-1} y las dos bandas características del estiramiento del enlace C-O, también del grupo éster, se encuentran en 1149 y 1067 cm^{-1} .

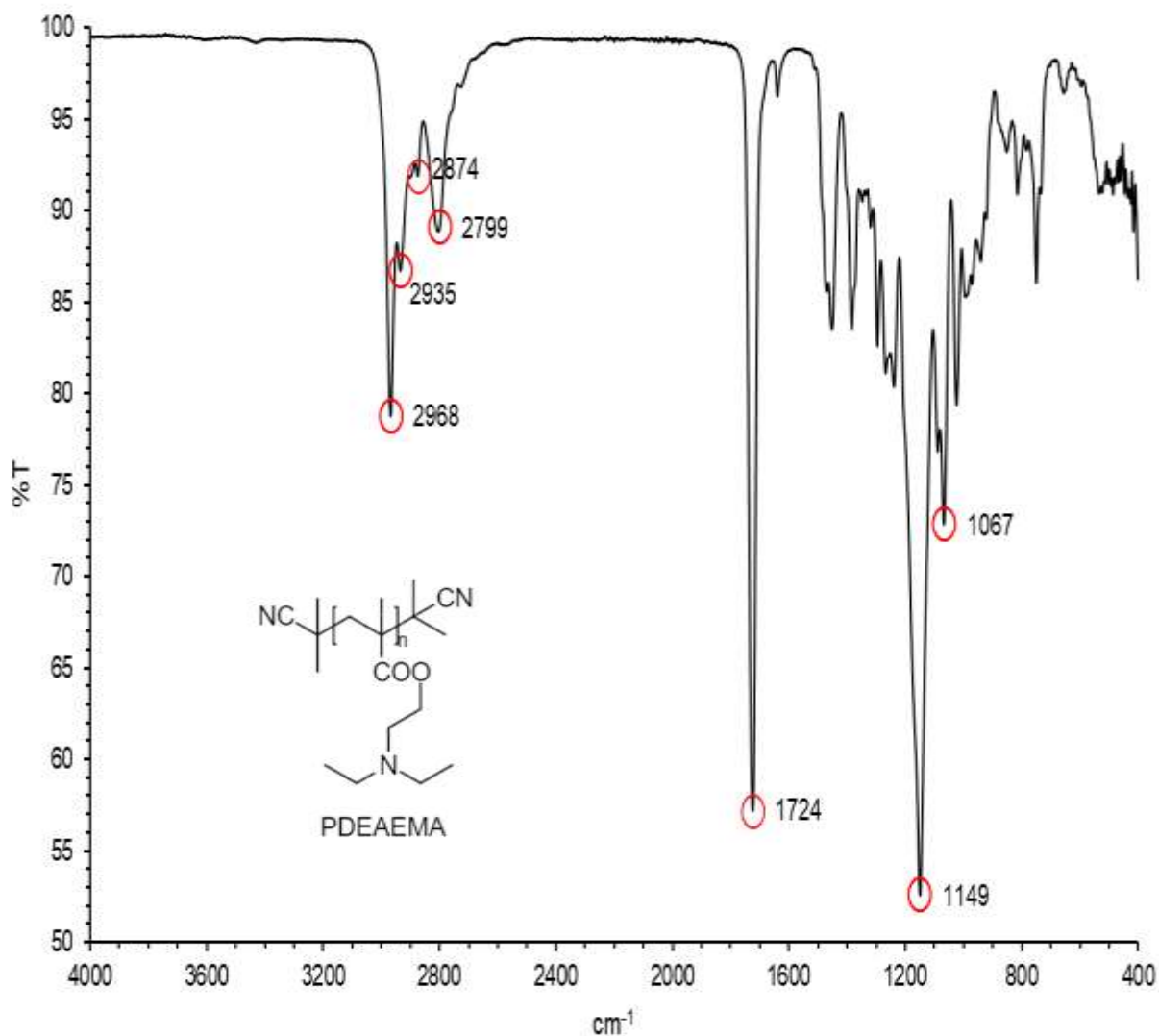


Figura 12. Espectro IR del PDEAEMA.

Copolímero 1: en la figura 13, el espectro IR muestra entre 3300-3000 cm^{-1} la banda de estiramiento del enlace O-H del ácido carboxílico con formación de puentes de hidrógeno. En 2968, 2935 y 2810 cm^{-1} se observan las bandas de estiramiento del enlace C-H de metilos y metilenos, con la última correspondiente a los metilenos unidos al nitrógeno de la amina. La frecuencia de estiramiento del carbonilo en 1724 cm^{-1} puede asignarse tanto para el grupo éster, como para el ácido carboxílico con formación de puentes de hidrógeno. La señal en 1633 cm^{-1} corresponde al estiramiento del carbonilo de los grupos COOH con interacciones oligoméricas y la banda en 1588 cm^{-1} es característica del estiramiento de los grupos carboxilato (COO^-). Las dos frecuencias de estiramiento del enlace C-O del grupo éster se encuentran en 1148 y 1064 cm^{-1} .

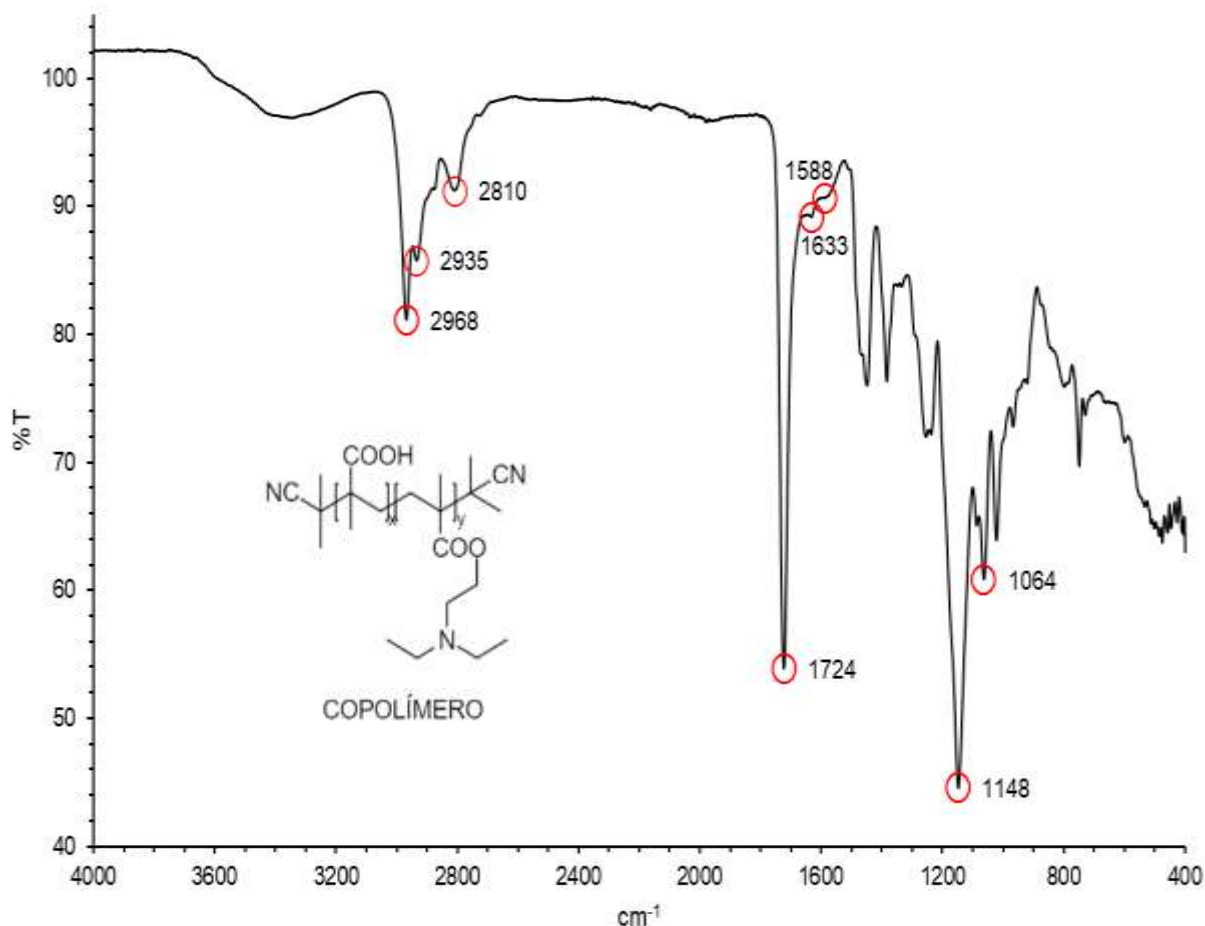


Figura 13. Espectro IR del copolímero 1.

Copolímero 2: en la figura 14, el espectro IR muestra entre 3300-3000 cm^{-1} la banda de estiramiento del enlace O-H del ácido carboxílico con formación de puentes de hidrógeno. En 2974, 2940 y 2824 cm^{-1} se observan las frecuencias de estiramiento del enlace C-H de metilos y metilenos, con la última correspondiente a los metilenos unidos al nitrógeno de la amina. La banda de estiramiento del carbonilo en 1722 cm^{-1} puede asignarse tanto para el grupo éster, como para el ácido carboxílico con formación de puentes de hidrógeno. La señal en 1645 cm^{-1} corresponde al estiramiento del carbonilo de los grupos COOH con interacciones oligoméricas y la banda en 1567 cm^{-1} es característica del estiramiento de los grupos carboxilato (COO^-). Las dos frecuencias de estiramiento del enlace C-O del grupo éster se encuentran en 1151 y 1065 cm^{-1} .

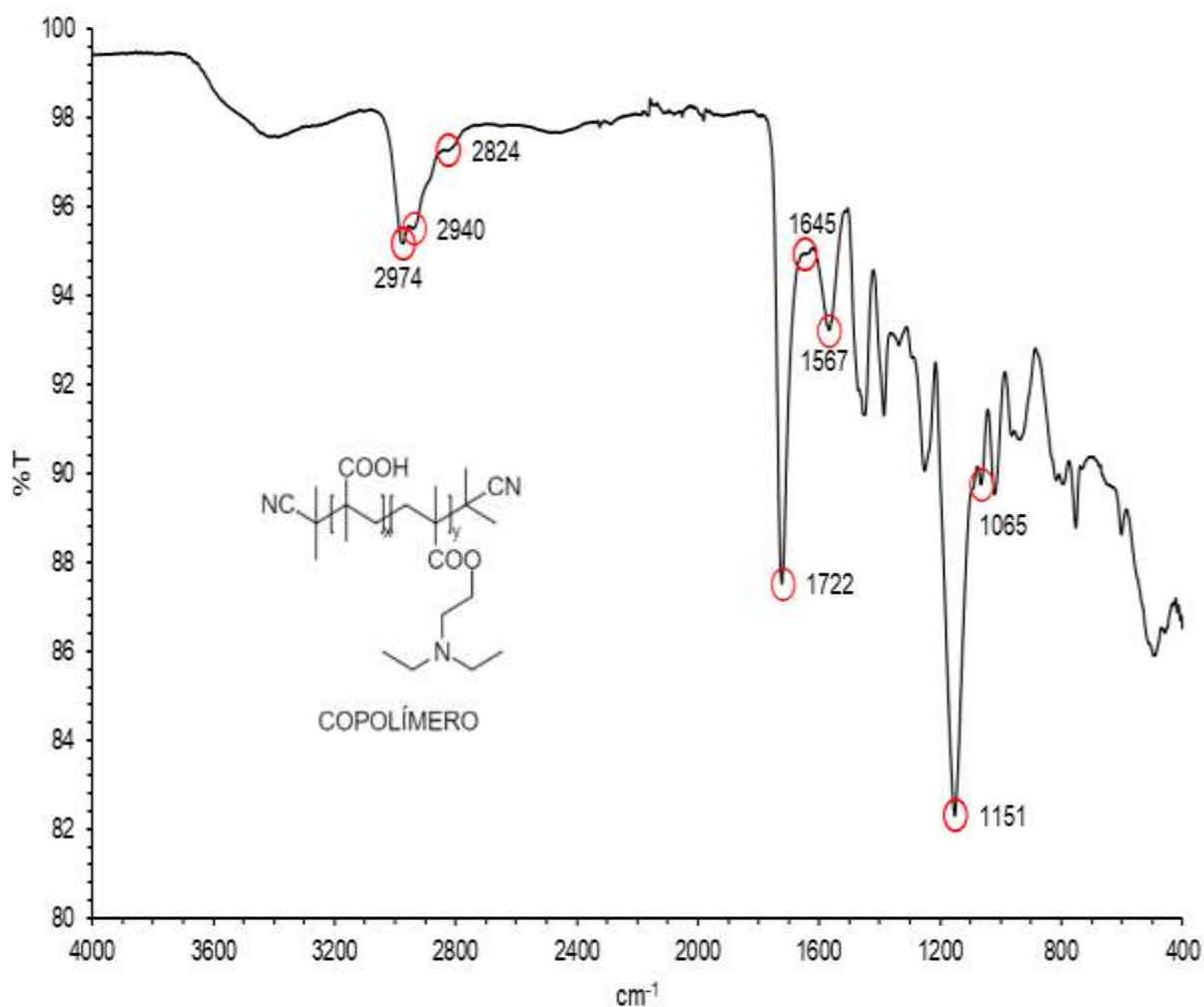


Figura 14. Espectro IR del copolímero 2.

Copolímero 3: en la figura 15, el espectro IR muestra entre 3300-3000 cm^{-1} la banda de estiramiento del enlace O-H del ácido carboxílico con formación de puentes de hidrógeno. En 2986 y 2949 cm^{-1} se observan las bandas de estiramiento del enlace C-H de metilos y metilenos. La frecuencia de estiramiento del carbonilo en 1717 cm^{-1} puede asignarse tanto para el grupo éster, como para el ácido carboxílico con formación de puentes de hidrógeno. Las señales en 1697 y 1636 cm^{-1} corresponden al estiramiento del carbonilo de los grupos COOH con interacciones diméricas y oligoméricas, respectivamente. La banda en 1559 cm^{-1} es característica del estiramiento de los grupos carboxilato (COO^-). Las dos frecuencias de estiramiento del enlace C-O del grupo éster se encuentran en 1151 y 1065 cm^{-1} .

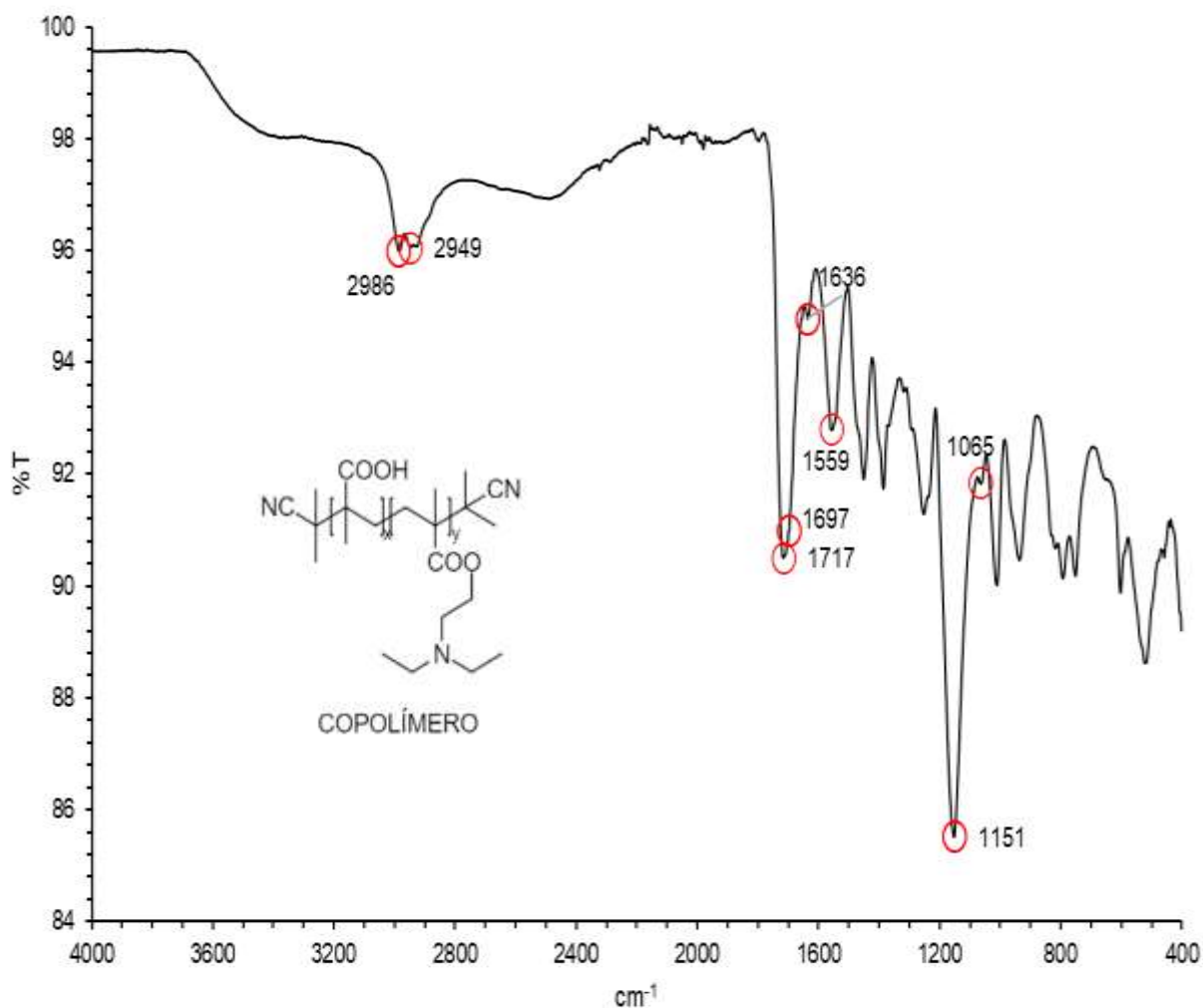


Figura 15. Espectro IR del copolímero 3.

5.3 Caracterización por ^1H RMN de los polímeros PMAA, PDEAEMA, 1, 2 y 3

PMAA: en la figura 16, la señal en aproximadamente 0.95 ppm representa los hidrógenos del metilo unido al carbono alfa del ácido carboxílico. Mientras que, la señal en 1.83 ppm indica los hidrógenos unidos al carbono beta. El resto de las señales a partir de 5 ppm son propias de la caracterización del monómero MAA.

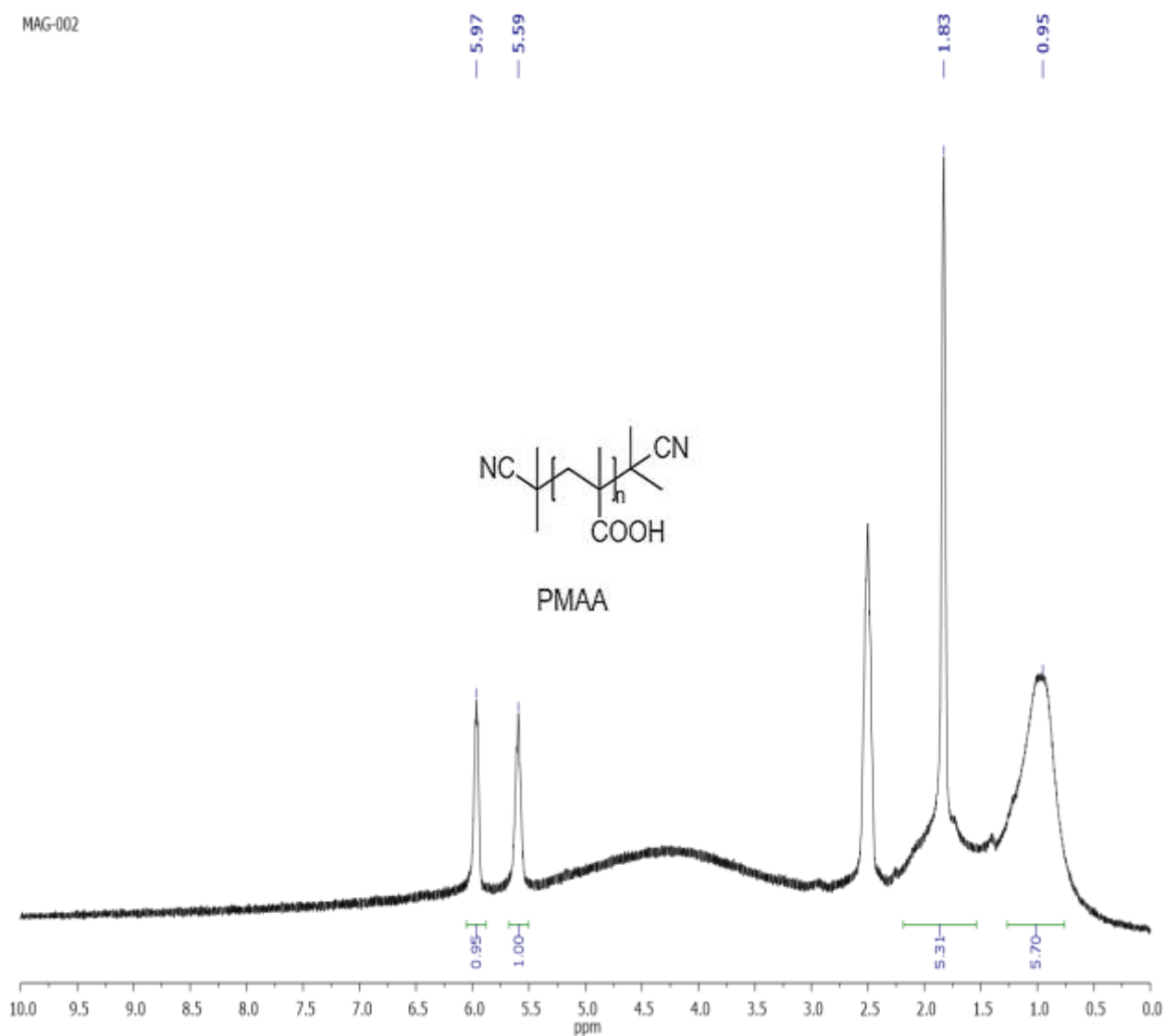


Figura 16. Espectro de ^1H RMN del PMAA en DMSO-D_6 .

PDEAEMA: en la figura 17, las señales en aproximadamente 1.02 ppm indican los hidrógenos de los metilos terminales del grupo amino y los hidrógenos del metilo unido al carbono alfa del grupo éster. En 1.91 ppm se muestran los hidrógenos unidos al carbono beta, también del grupo éster, y en aproximadamente 2.50 ppm se observan las señales de los hidrógenos de los metilenos unidos al nitrógeno de la amina. Finalmente, en 4.20 ppm se observan las señales de los hidrógenos del metileno unido al oxígeno del éster y el resto de las señales a partir de 5 ppm son propias de la caracterización del monómero DEAEMA.

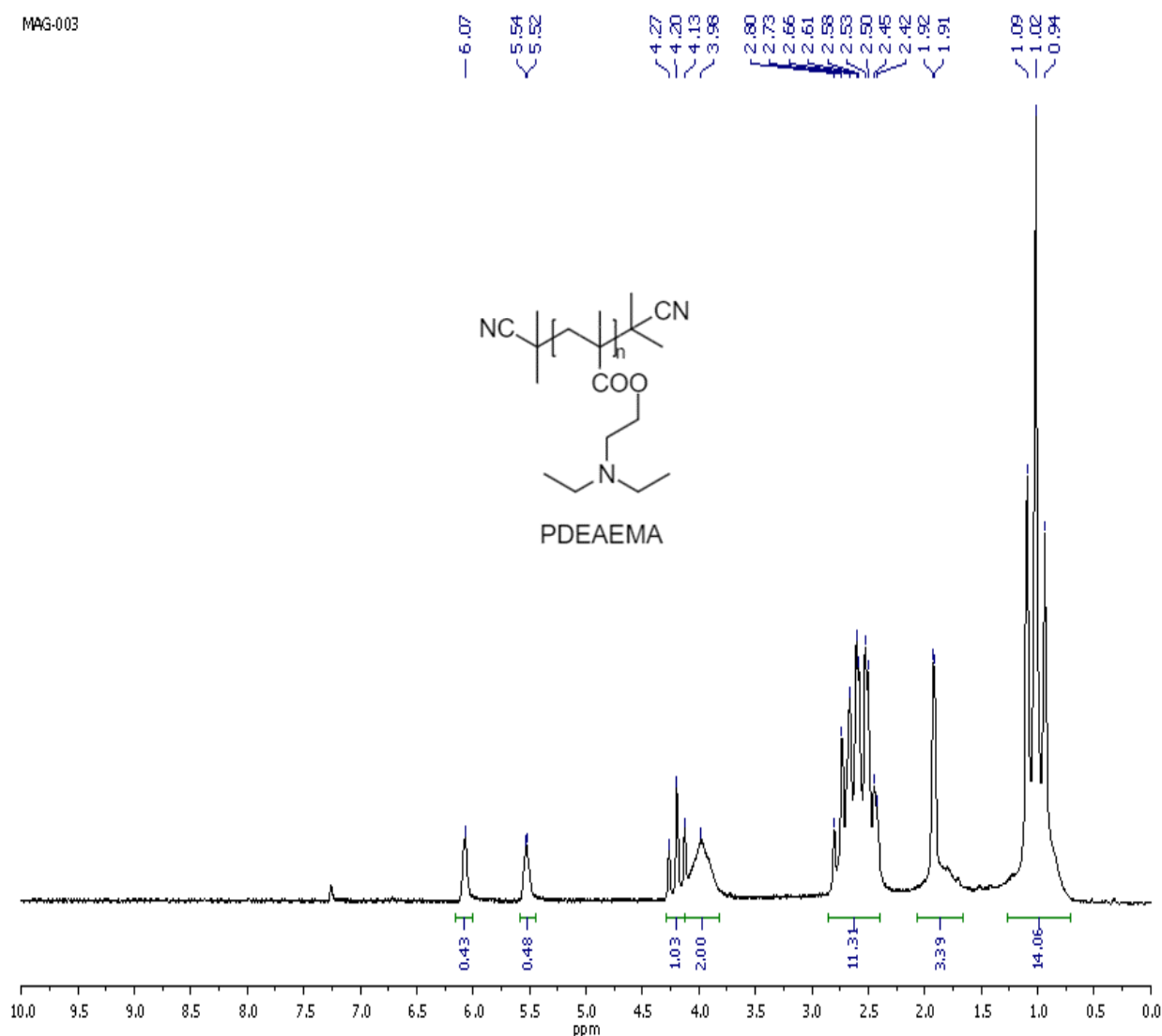


Figura 17. Espectro de ^1H RMN del PDEAEMA en CDCl_3 .

Copolímero 1: en la figura 18, las señales en aproximadamente 1.01 ppm representan los hidrógenos de los metilos terminales del grupo amino y los hidrógenos de los metilos unidos al carbono alfa del ácido carboxílico y al carbono alfa del grupo éster. En 1.90 ppm se muestran los hidrógenos unidos al carbono beta del grupo éster y al carbono beta del COOH. Aproximadamente en 2.64 ppm se observan las señales de los hidrógenos de los metilenos unidos al nitrógeno de la amina y en 3.98 ppm se observa la señal de los hidrógenos del metileno unido al oxígeno del éster.

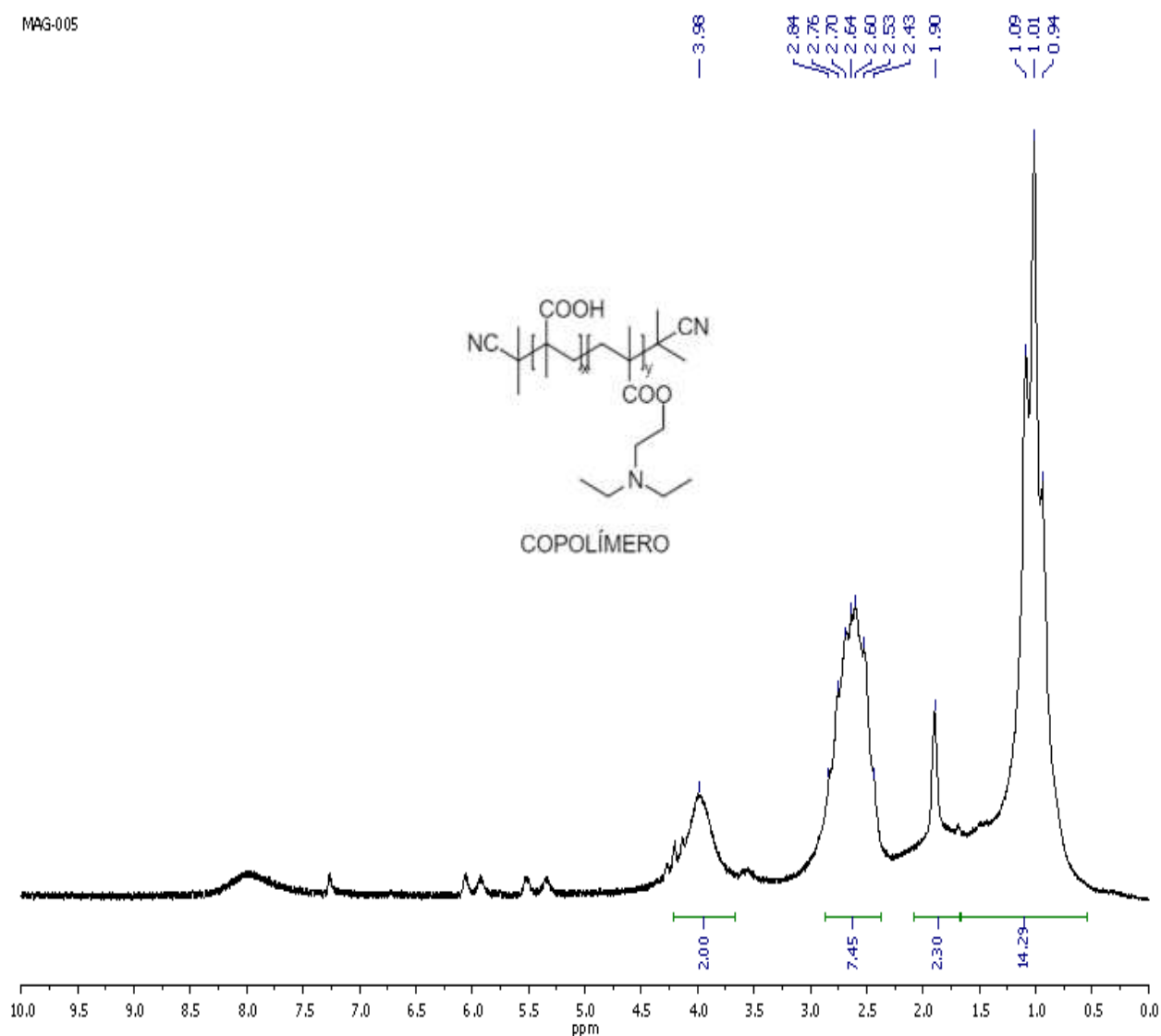


Figura 18. Espectro de ^1H RMN del copolímero 1 en CDCl_3 .

Copolímero 2: en la figura 19, las señales en aproximadamente 1.03 ppm indican los hidrógenos de los metilos terminales del grupo amino y los hidrógenos de los metilos unidos al carbono alfa del ácido carboxílico y al carbono alfa del grupo éster. En 1.85 ppm se muestran los hidrógenos unidos al carbono beta del grupo éster y al carbono beta del COOH. Aproximadamente en 2.68 ppm se observan las señales de los hidrógenos de los metilenos unidos al nitrógeno de la amina y en 4.14 ppm se observa la señal de los hidrógenos del metileno unido al oxígeno del éster. El resto de las señales a partir de 5 ppm son propias de la caracterización de los monómeros MAA y DEAEMA.

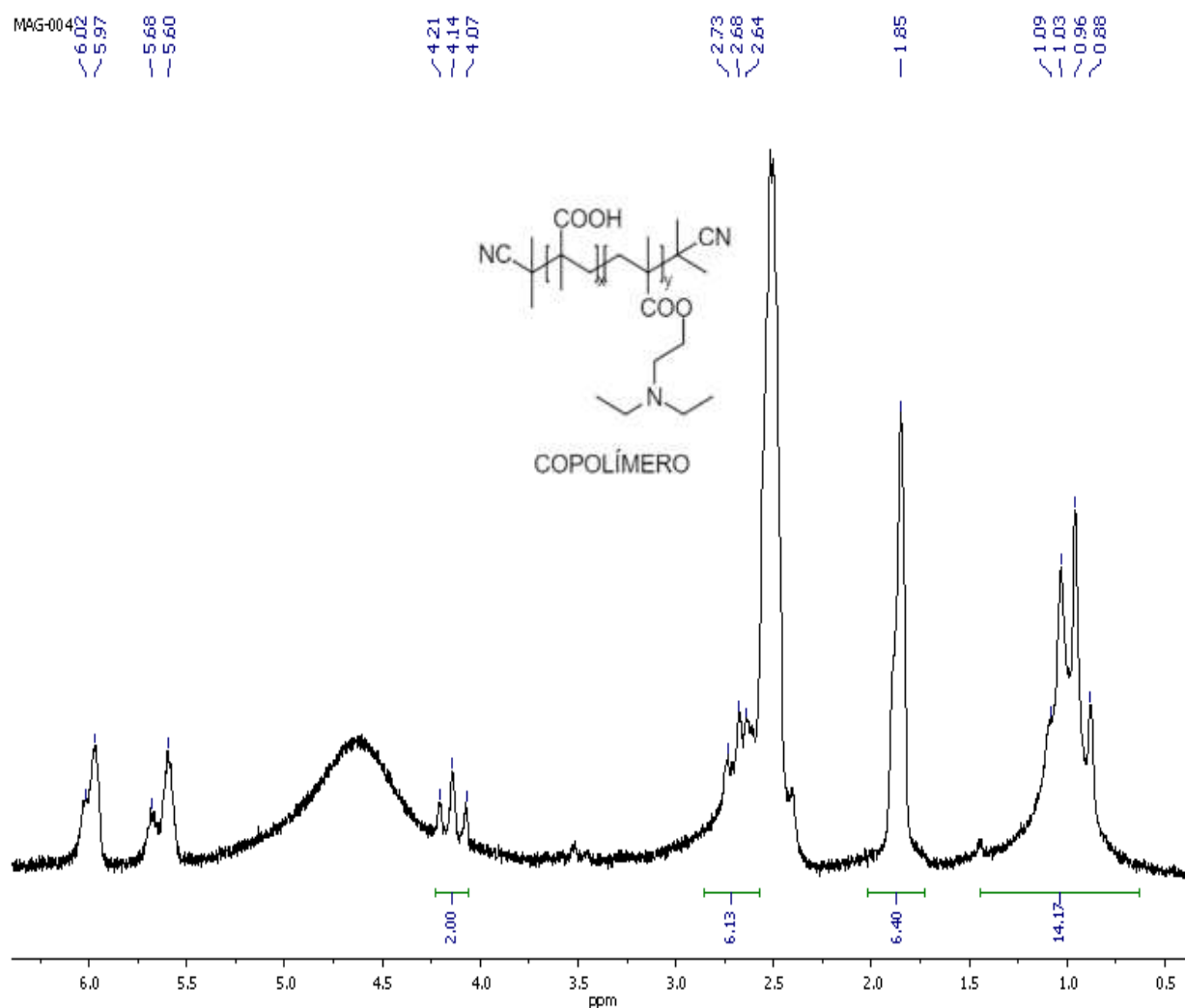


Figura 19. Espectro de ^1H RMN del copolímero 2 en DMSO-D_6 .

Copolímero 3: en la figura 20, las señales en aproximadamente 1.03 ppm representan los hidrógenos de los metilos terminales del grupo amino y los hidrógenos del metilo unido al carbono alfa del ácido carboxílico y al carbono alfa del grupo éster. En 1.84 ppm se muestran los hidrógenos unidos al carbono beta del grupo éster y al carbono beta del COOH. Aproximadamente en 2.68 ppm se observan las señales de los hidrógenos de los metilenos unidos al nitrógeno de la amina y en 4.13 ppm se observan las señales de los hidrógenos del metileno unido al oxígeno del grupo éster. El resto de las señales a partir de 5 ppm son propias de la caracterización de los monómeros MAA y DEAEMA.

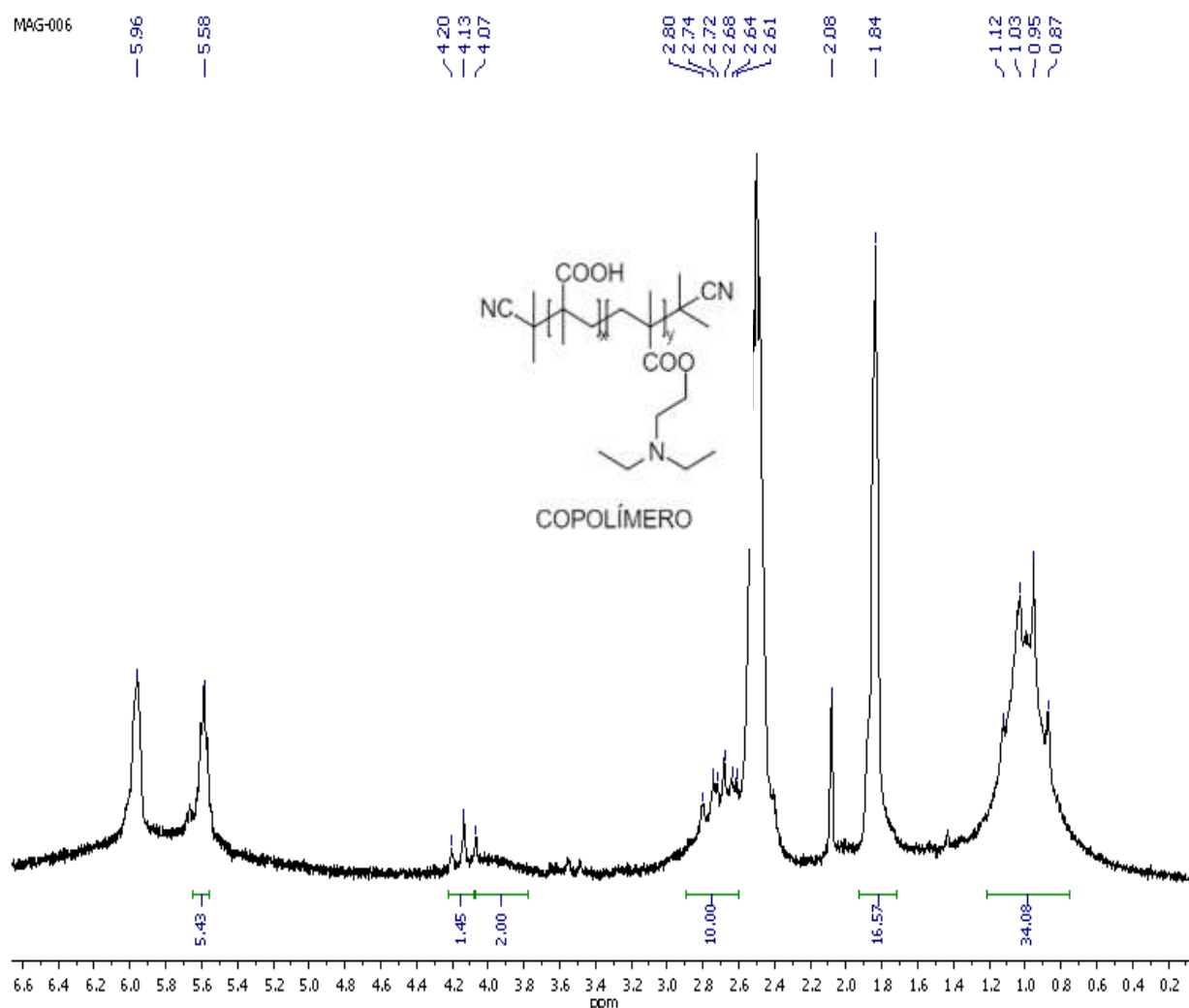


Figura 20. Espectro de ^1H RMN del copolímero 3 en DMSO-D_6 .

5.4 Caracterización por TGA de los polímeros PMAA, PDEAEMA, 1, 2 y 3

PMAA: en la figura 21, el análisis termogravimétrico para el homopolímero indica la T5 y T10, en 88 y 132 °C, respectivamente. La temperatura de desintegración, Td, inicia a los 216 °C y termina a los 459 °C. La temperatura a la que ocurre con mayor velocidad la desintegración es 237 °C. Y a los 480 °C la muestra terminó con una masa residual del 10%.

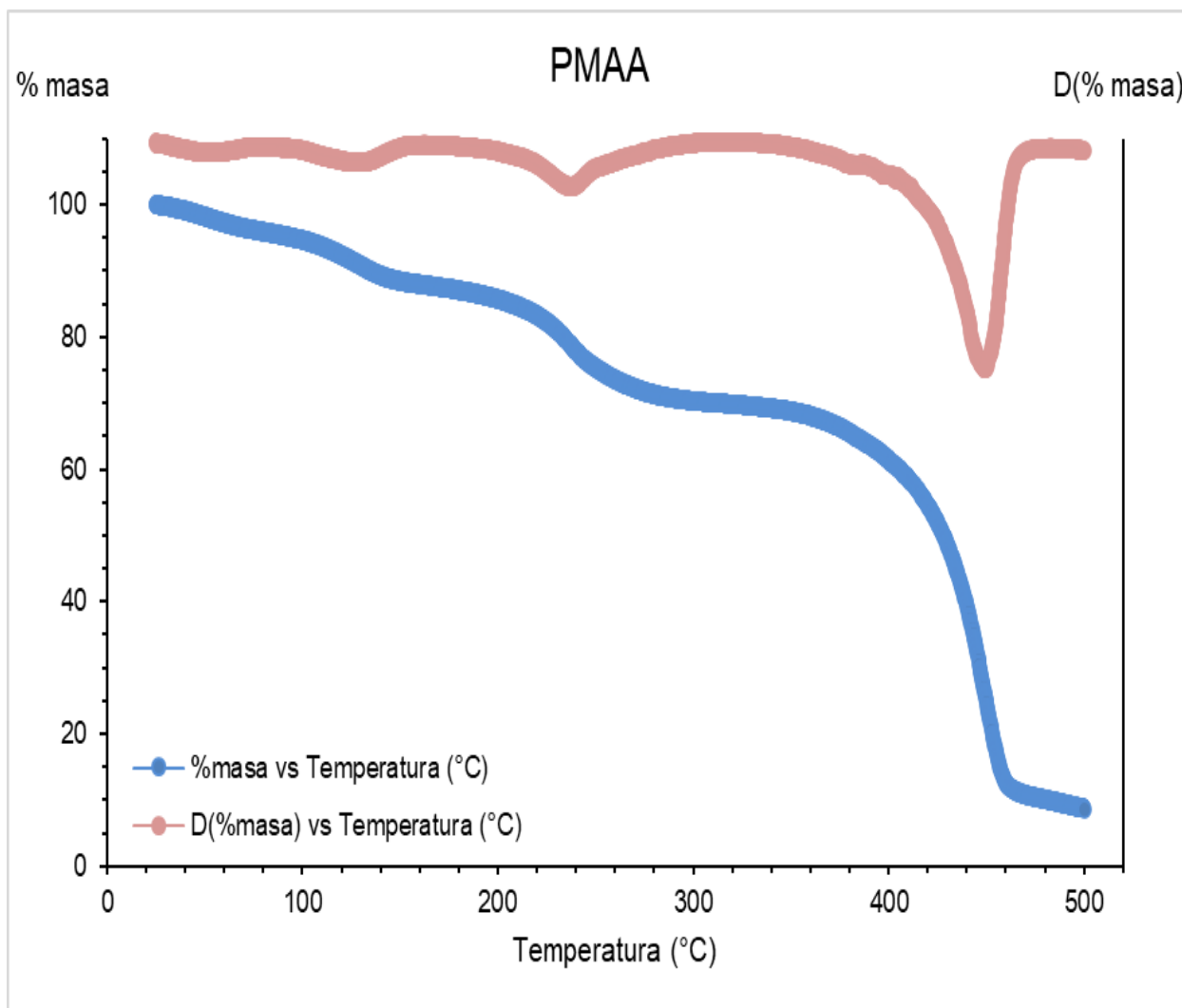


Figura 21. Análisis termogravimétrico del PMAA

PDEAEMA: en la figura 22, el análisis termogravimétrico para el homopolímero indica la T_5 y T_{10} , en 95 y 114 °C, respectivamente. La temperatura de desintegración, T_d , inicia a los 259 °C y termina a los 449 °C. La temperatura a la que ocurre con mayor velocidad la desintegración es 363°C. Y a los 480 °C la muestra terminó con una masa residual del 6%.

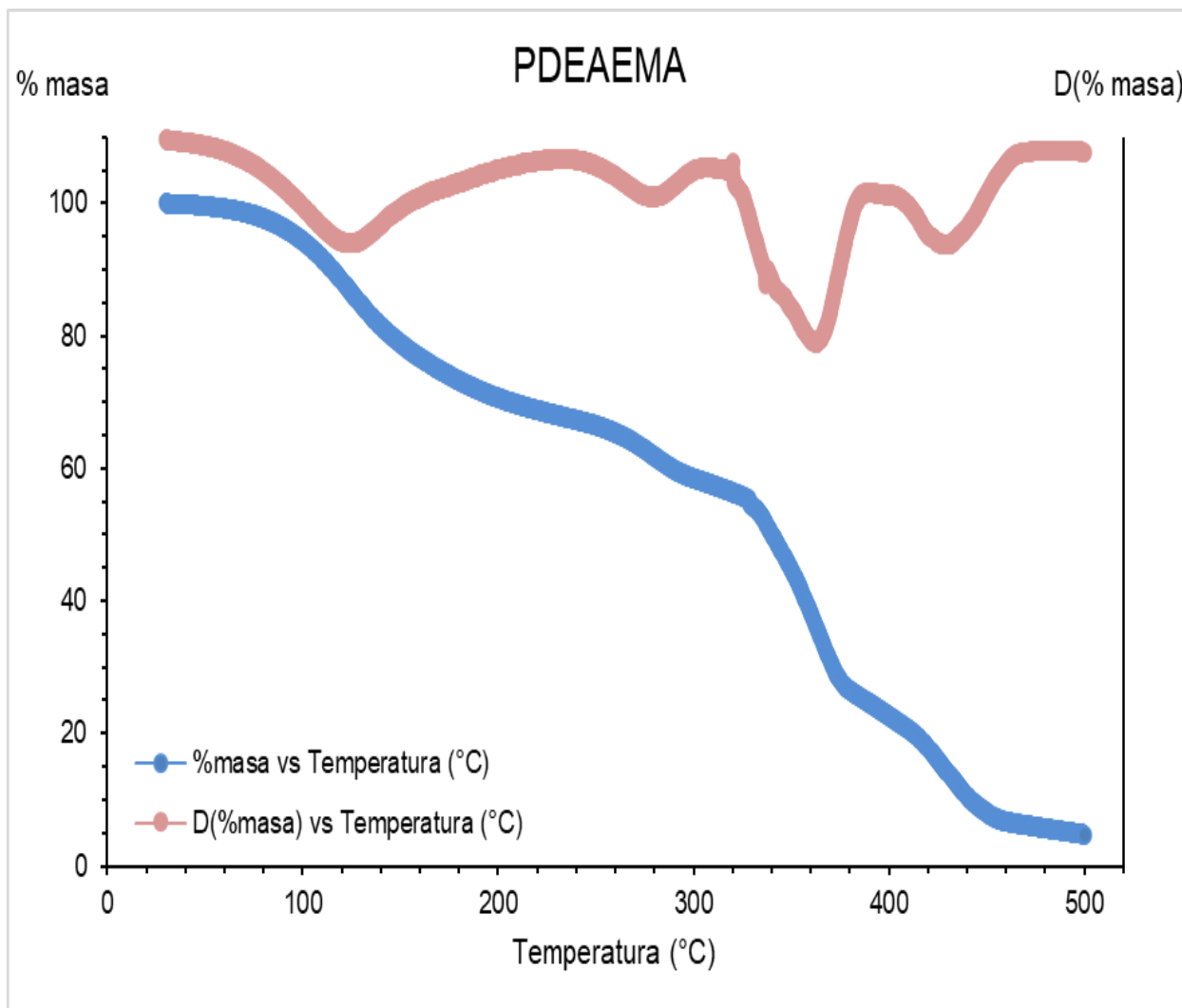


Figura 22. Análisis termogravimétrico del PDEAEMA.

Copolímero 1: en la figura 23, el análisis termogravimétrico para el copolímero 1 indica la T_5 y T_{10} , en 157 y 225 °C, respectivamente. La temperatura de desintegración, T_d , inicia a los 277 °C y termina a los 441 °C. La temperatura a la que ocurre con mayor velocidad la desintegración es 334 °C. Y a los 480 °C la muestra terminó con una masa residual del 10%.

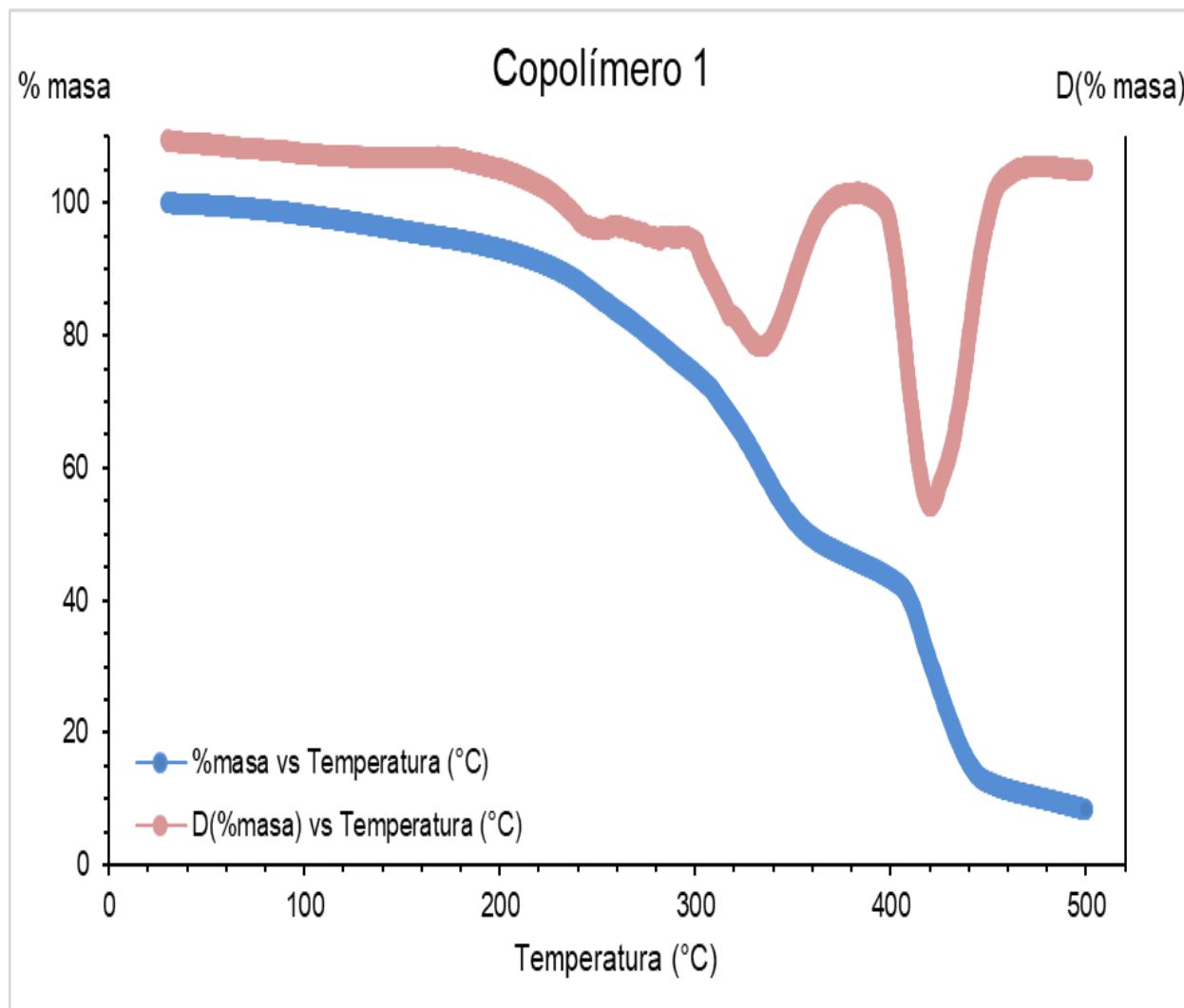


Figura 23. Análisis termogravimétrico del copolímero 1.

Copolímero 2: en la figura 24, el análisis termogravimétrico para el copolímero 2 indica la T_5 y T_{10} , en 102 y 175 °C, respectivamente. La temperatura de desintegración, T_d , inicia a los 205 °C y termina a los 437 °C. La temperatura a la que ocurre con mayor velocidad la desintegración es 236 °C. Y a los 480 °C la muestra terminó con una masa residual del 12%.

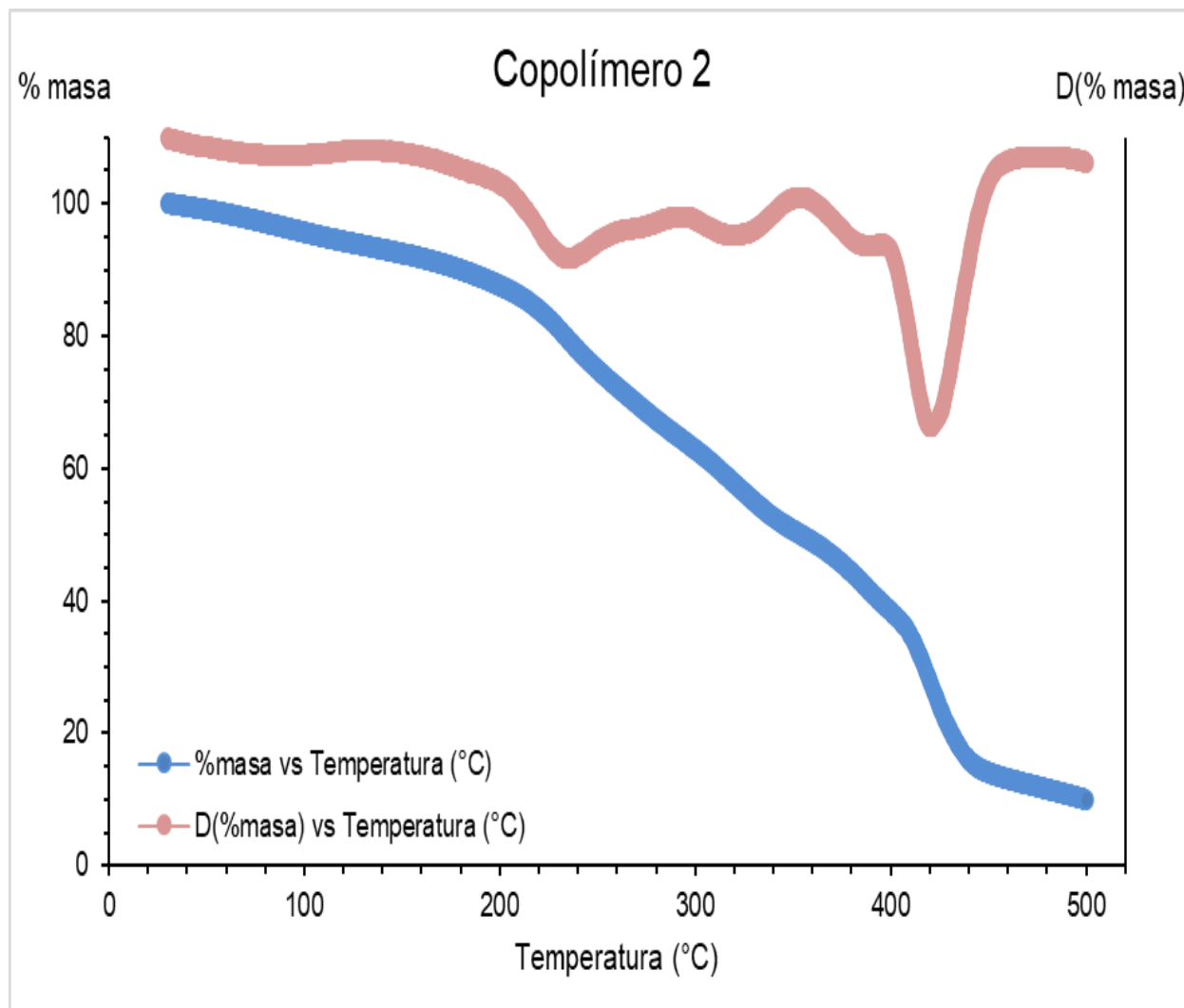


Figura 24. Análisis termogravimétrico del copolímero 2.

Copolímero 3: en la figura 25, el análisis termogravimétrico para el copolímero 3 indica la T_5 y T_{10} , en 139 y 199 °C, respectivamente. La temperatura de desintegración, T_d , inicia a los 195 °C y termina a los 436 °C. La temperatura a la que ocurre con mayor velocidad la desintegración es 230 °C. Y a los 480 °C la muestra terminó con una masa residual del 13%.

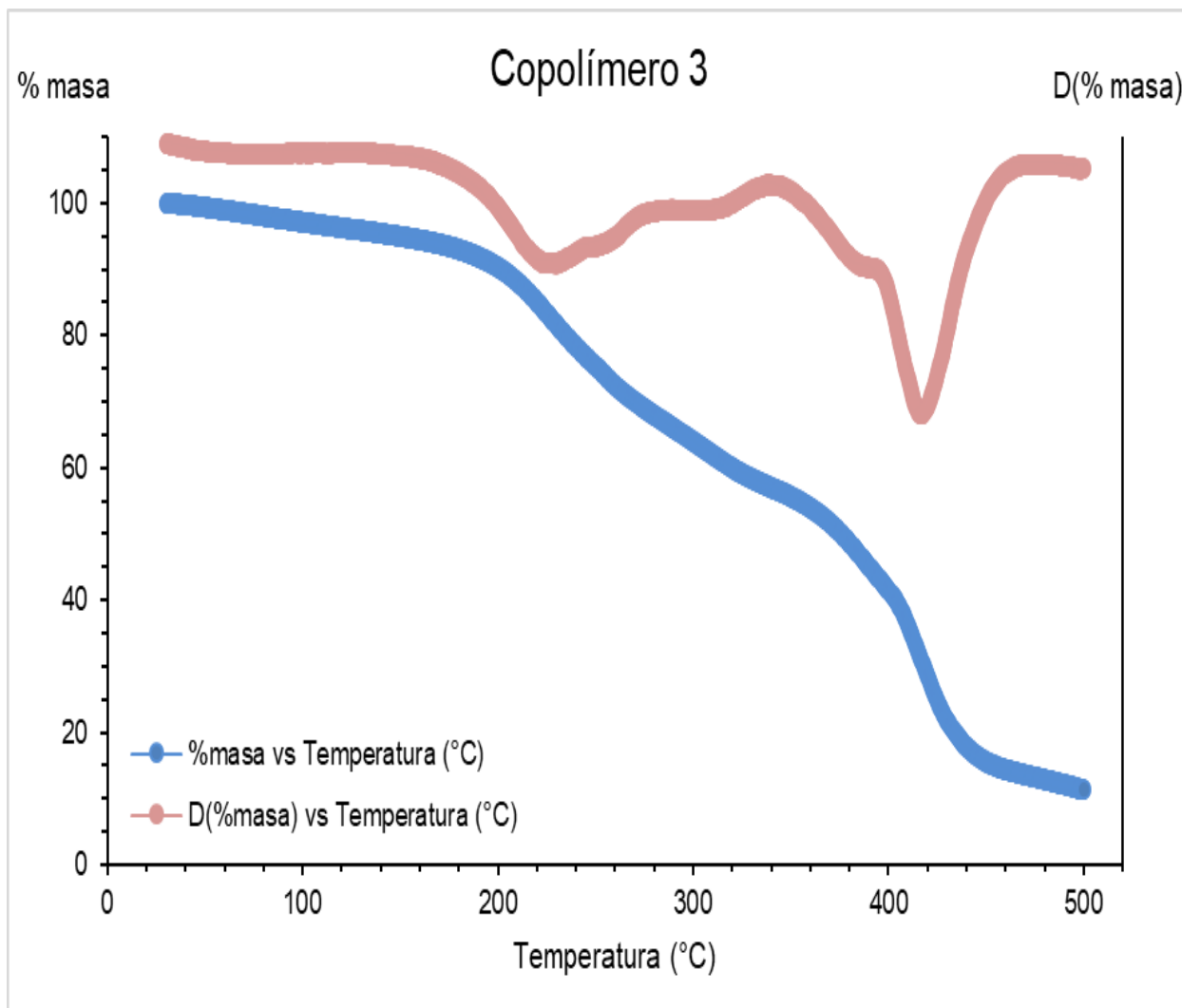


Figura 25. Análisis termogravimétrico del copolímero 3.

5.5 Caracterización por DSC de los polímeros PMAA, PDEAEMA, 1, 2 y 3

PMAA: la figura 26, muestra que hay cuatro temperaturas de transición vítrea para el polímero puro y entre más alta es la T_g más aumenta su capacidad calorífica específica. Las temperaturas de transición vítrea son -89, -9, 39 y 134 °C, y sus C_p correspondientes son 0.07, 0.10, 0.12 y 0.17 J g⁻¹ K⁻¹, respectivamente.

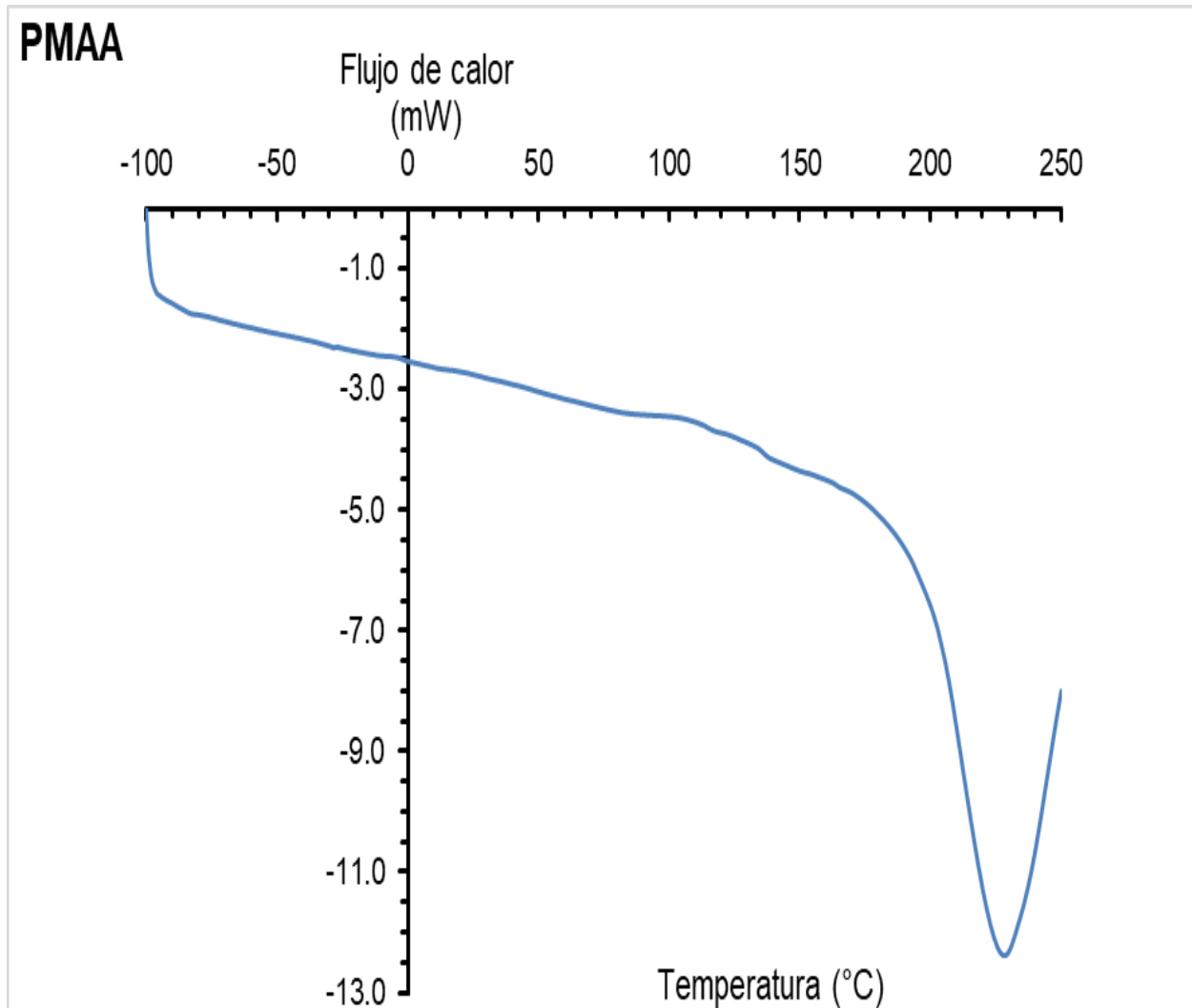


Figura 26. Análisis de DSC del PMAA.

PDEAEMA: la figura 27, señala que hay dos temperaturas de transición vítrea para el homopolímero, la primera en $-66\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la segunda en $1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sus C_p relacionados son 0.09 y $0.11\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$, respectivamente.

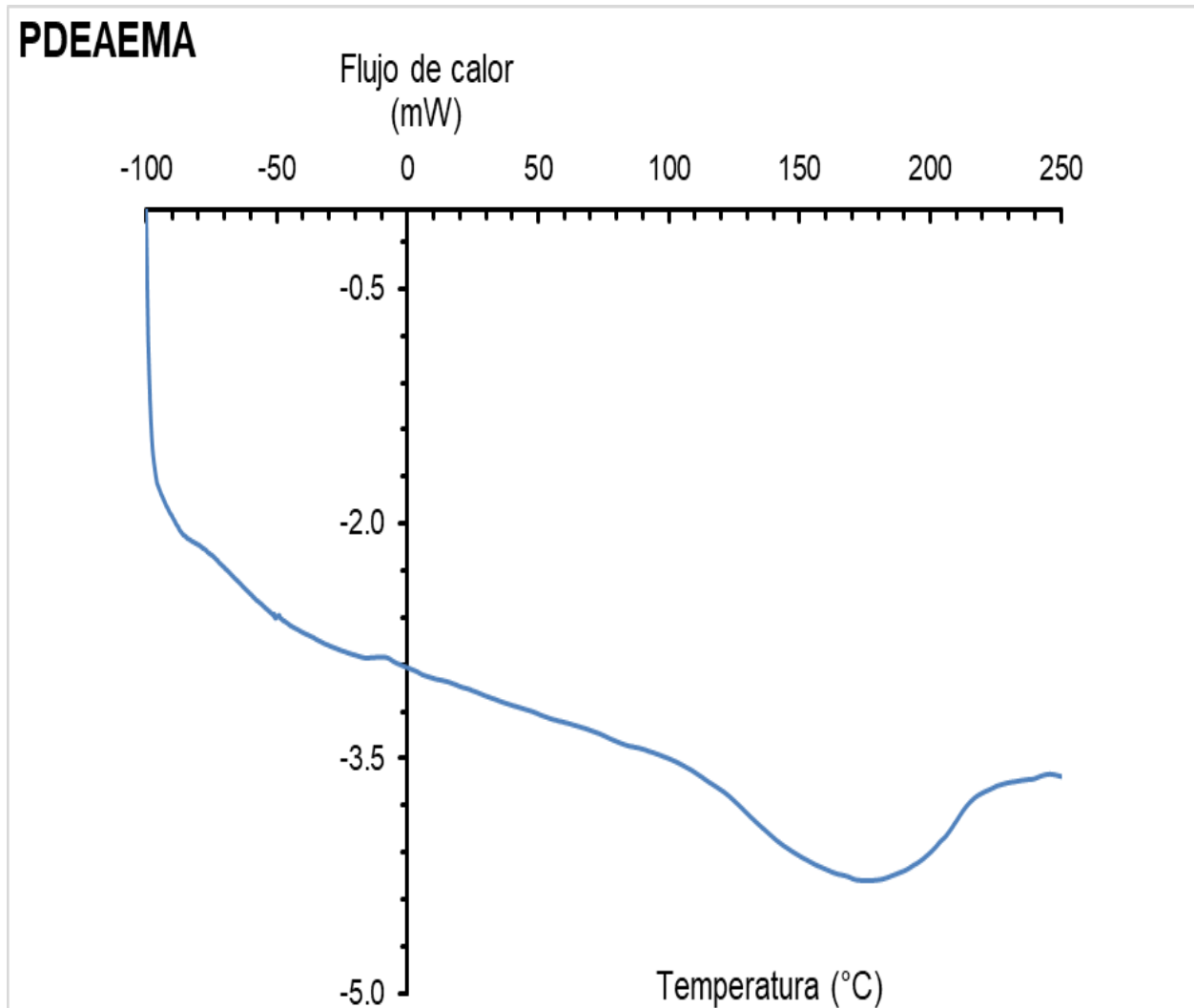


Figura 27. Análisis de DSC del PDEAEMA.

Copolímero 1: la figura 28, indica que hay dos temperaturas de transición vítrea para el copolímero con relación molar 1:3 de MAA/DEAEMA. La primera T_g está en $-86\text{ }^\circ\text{C}$ y la segunda en $29\text{ }^\circ\text{C}$. Sus C_p correspondientes son 0.08 y $0.12\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$, respectivamente.

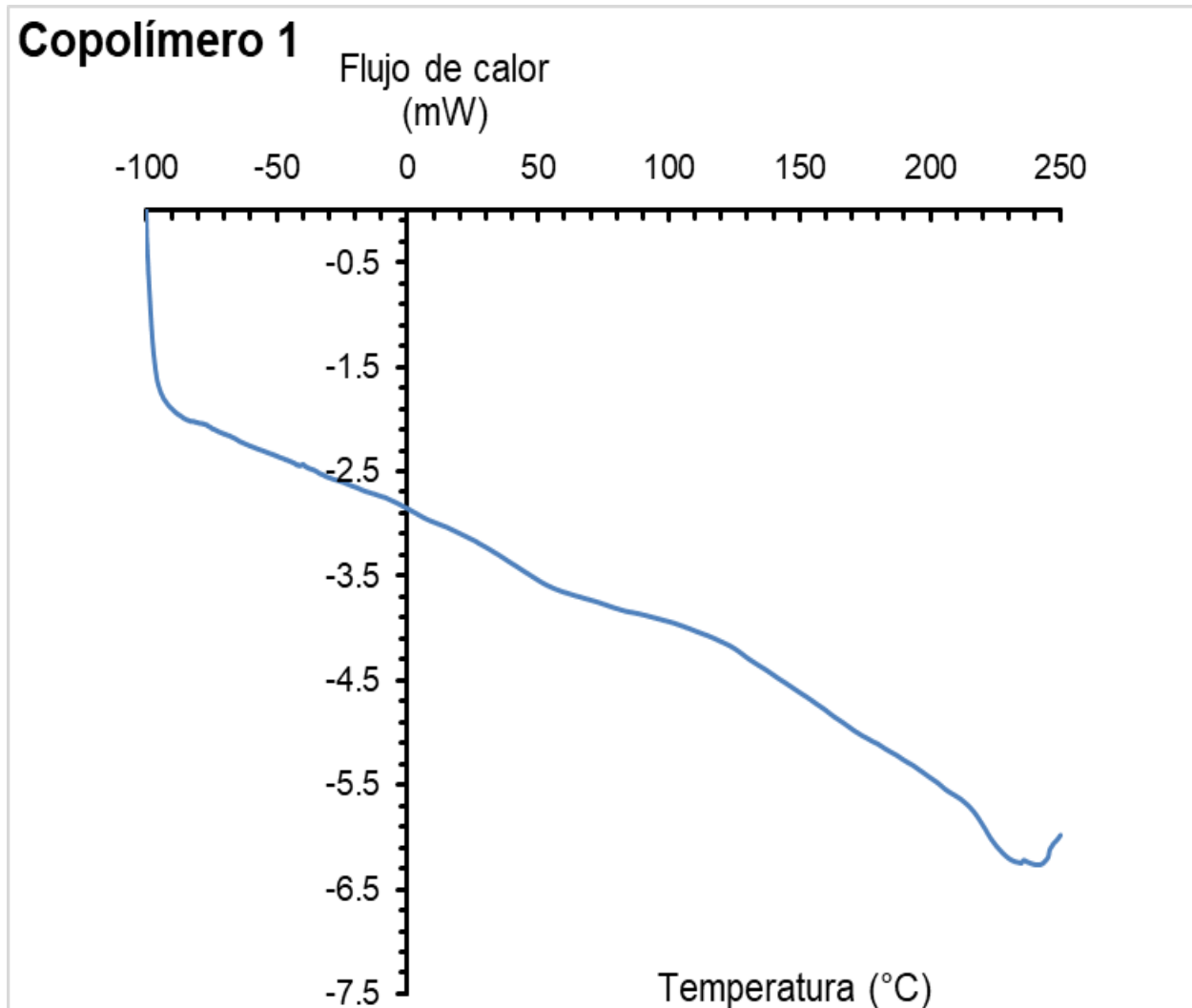


Figura 28. Análisis de DSC del copolímero 1.

Copolímero 2: la figura 29, muestra que hay tres temperaturas de transición vítrea para el copolímero con cantidades equimolares de MAA y DEAEMA. Las temperaturas de transición vítrea son -65, -6 y 37 °C, y sus C_p correspondientes son 0.08, 0.10 y 0.12 $J g^{-1} K^{-1}$, respectivamente.

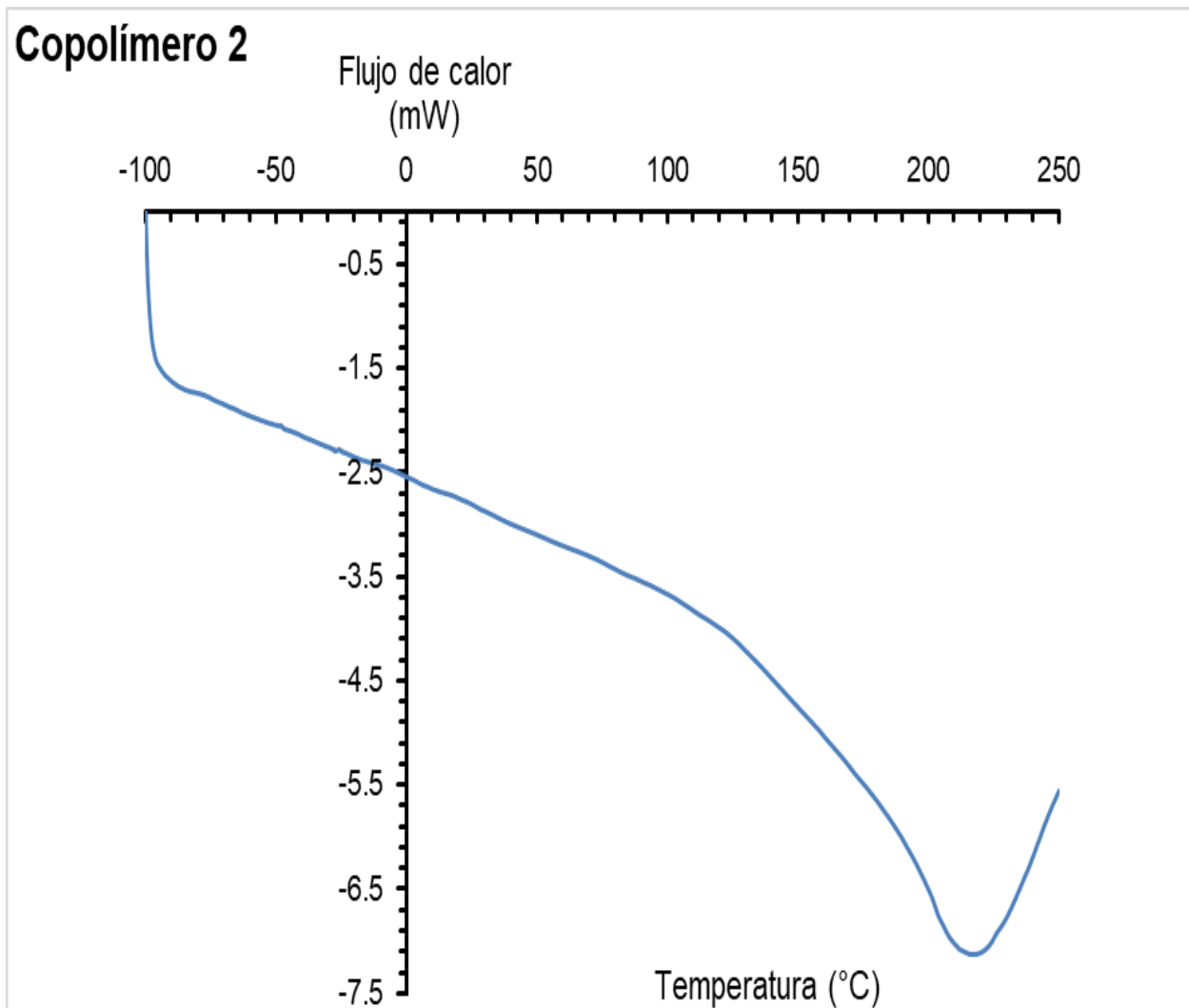


Figura 29. Análisis de DSC del copolímero 2.

Copolímero 3: la figura 30, señala que hay cuatro temperaturas de transición vítrea para el copolímero con relación molar 3:1 de MAA/DEAEMA. Las temperaturas de transición vítrea son -67, -4, 27 y 135 °C, y sus C_p correspondientes son 0.08, 0.10, 0.11 y 0.16 $J g^{-1} K^{-1}$, respectivamente.

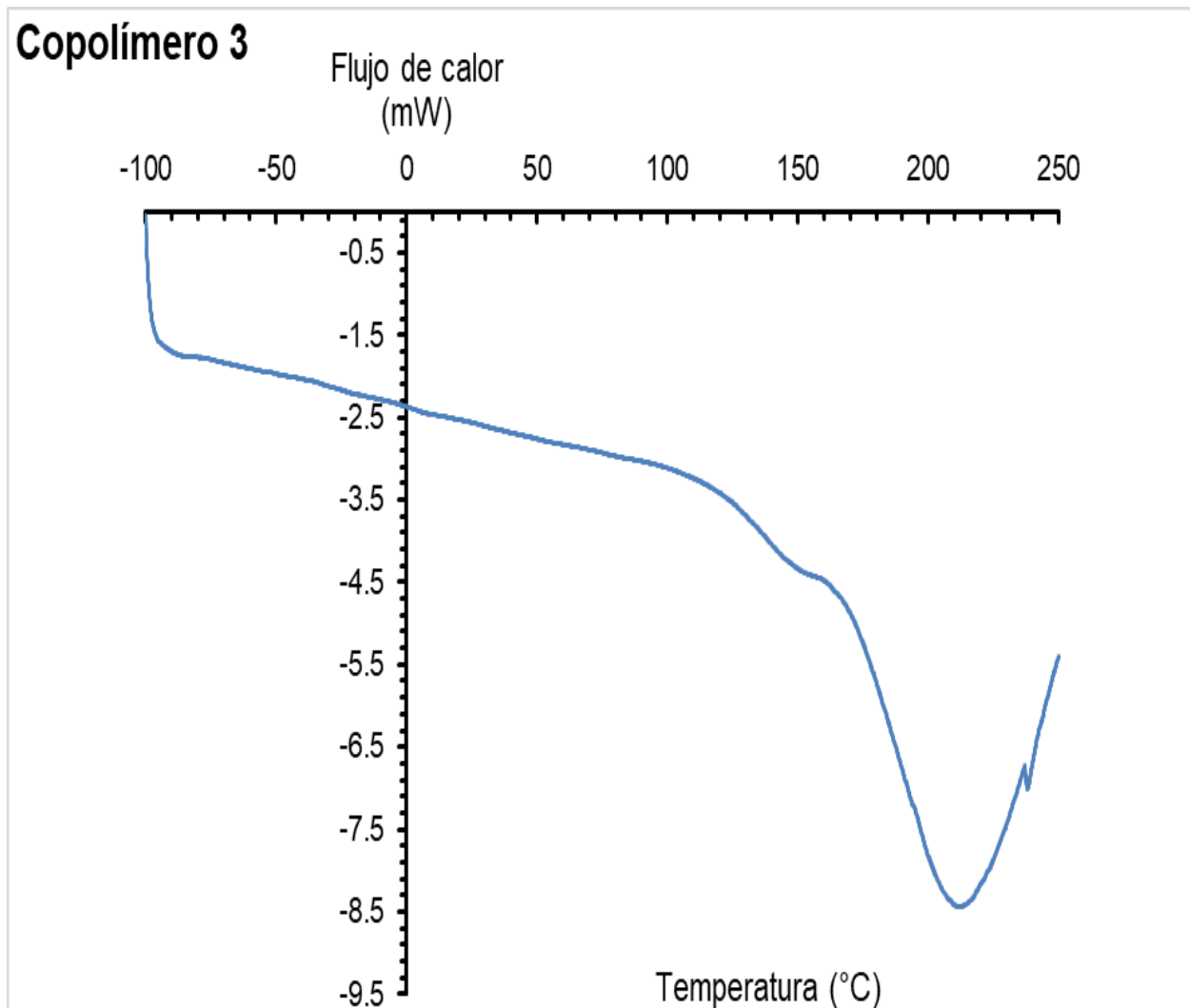


Figura 30. Análisis de DSC del copolímero 3.

5.6 Discusión

Al observar los espectros de infrarrojo de los polímeros preparados se confirma que, con excepción del PDEAEMA, todos los demás polímeros muestran frecuencias de estiramiento del enlace OH del grupo carboxilo. Sin embargo, existe una diferencia significativa en el tamaño y forma de esta banda ($3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) para los diferentes materiales, por ejemplo, en el espectro de PMAA se puede apreciar una zona muy ancha, la cual está formada por la contribución de diversas bandas que se pueden asignar a las diferentes especies formadas por los ácidos carboxílicos (monómeros, dímeros, y oligómeros) en las cadenas de los polímeros. Además, según algunos reportes, [22], la banda de estiramiento del grupo carbonilo del ácido carboxílico en 1694 cm^{-1} que presenta un ensanchamiento considerable, y hombros en la región de 1684 cm^{-1} , puede ser asignada a las especies diméricas. Mientras que, la señal en 1634 cm^{-1} puede ser asignada a aquellas que presentan interacciones oligoméricas. En conjunto estas bandas nos dan un indicio de la cantidad de puentes de hidrógeno que se forman en el homopolímero y comparando estas contra los copolímeros formados, podemos darnos una idea de las interacciones generadas en estos y determinar así su efecto en sus propiedades térmicas.

Por otra parte, aunque se puede observar que en los tres copolímeros sintetizados se forman enlaces por puente de hidrógeno, existe una diferencia de contribución entre estos. En el copolímero 1, que es aquel que tiene una menor relación molar de grupos de ácido carboxílico (MAA/DEAEMA 1:3), se comienza a observar una pequeña contribución de puentes de hidrógeno en su estructura: la frecuencia de vibración del enlace OH no es tan ancha e intensa con relación a la del PMAA. Por su parte la frecuencia de la banda de alargamiento debida al grupo carbonilo en 1724 cm^{-1} no se modifica respecto al PDEAEMA (1724 cm^{-1}), lo cual tiene sentido tomando en cuenta que se tienen tres grupos éster por cada grupo de ácido carboxílico, sin embargo, se puede apreciar una pequeña contribución de los puentes de hidrógeno en lo que parece ser una pequeña señal en 1633 cm^{-1} , correspondiente a las interacciones oligoméricas. Otra señal interesante es la que se aprecia como un hombro alrededor de 1588 cm^{-1} , región en la cual comienza a aparecer los grupos carboxilato (COO^-), que probablemente

se generen por la interacción entre el grupo amino de la DEAEMA y el ácido carboxílico del MAA. En el copolímero 2, que tiene una relación equimolar entre el MAA/DEAEMA, se muestra una mayor contribución por parte de los puentes de hidrógeno con respecto al copolímero 1: la frecuencia del enlace OH se aprecia con mayor intensidad y los hombros hacia frecuencias menores de 3250 cm^{-1} , son característicos de los grupos COOH con interacciones de puente de hidrógeno. También, se observa que la frecuencia de estiramiento del enlace del carbonilo en 1722 cm^{-1} ya no es igual con respecto al DEAEMA (1724 cm^{-1}), lo cual sugiere un ligero desplazamiento por la formación de puentes hidrógeno por parte del carbonilo del grupo éster o por parte del carbonilo de los grupos COOH con formación de puentes de hidrógeno. Además, se sigue observando una ligera contribución de los puentes de hidrógeno en lo que parece ser una pequeña señal en 1645 cm^{-1} , correspondiente a las interacciones oligoméricas. La señal en 1567 cm^{-1} es más definida e intensa con respecto al copolímero 1, lo cual sugiere una mayor cantidad de grupos carboxilato formados, esto tiene mucho sentido tomando en cuenta el aumento de grupos COOH por parte de un incremento de MAA en la relación molar del copolímero. Por último, en el copolímero 3, que es aquel que tiene una mayor relación molar de grupos de ácido carboxílico (MAA/DEAEMA 3:1), se aprecia la mayor contribución por parte de los puentes de hidrógeno con respecto con los otros dos copolímeros: la frecuencia de estiramiento del enlace OH es ancha e intensa, similar a la del PMAA, lo cual es entendible considerando que se tienen tres grupos de ácido carboxílico por cada grupo de éster, sin embargo, la frecuencia de estiramiento del carbonilo en 1717 cm^{-1} puede seguir correspondiendo tanto como para el grupo éster como para el grupo COOH con formación de puentes de hidrógeno, pero ahora los hombros en 1697 y 1636 cm^{-1} sugieren la presencia de interacciones diméricas y oligoméricas, respectivamente, por parte de los grupos de ácido carboxílico. Además, otra señal interesante que se aprecia en el copolímero 3 es la frecuencia de vibración del enlace NH^+ del grupo amonio, la cual se observa como una ligera meseta entre 2700 - 2250 cm^{-1} y sugiere la contribución de los puentes de hidrógeno formados por el grupo amino de la DEAEMA. Finalmente, la señal en 1559 cm^{-1} es más definida e intensa con respecto al copolímero 1 y 2, lo que propone una mayor cantidad de grupos carboxilato

formados, que de igual manera, tiene mucho sentido considerando que el copolímero formado tiene una relación 3:1 de MAA/DEAEMA.

Por otra parte, a través del TGA, se puede observar que el copolímero 1 que es aquel que tiene la menor contribución de puentes de hidrógeno, tiene la temperatura T_p (334 °C) más alta con respecto a los otros dos copolímeros, seguido del copolímero 2 T_p (236 °C), y por último el copolímero 3 T_p (230 °C). Lo que sugiere que una menor contribución de puentes de hidrógeno en las estructuras de los copolímeros formados por MAA/DEAEMA, proporciona una mayor estabilidad durante su calentamiento al incrementar su temperatura a la que ocurre con mayor velocidad su descomposición. Por lo que se refiere al análisis de DSC, se puede observar que el número de temperaturas de transición vítrea de los copolímeros tiene mucha relación en comparación con la del homopolímero de su monómero en mayor proporción, es decir, el copolímero 3 que es aquel que tiene la mayor proporción de MAA y una mayor contribución de puentes de hidrógeno, tiene un número de temperaturas de transición vítrea (-67, -4, 27 y 135 °C) similares a las del PMAA (-89, -9, 39 y 134°C) y el copolímero 1 que es aquel que tiene la mayor proporción de DEAEMA y una menor contribución de puentes de hidrógeno, tiene un número de temperaturas de transición vítrea (-86 y 29 °C) similares a las del PDEAEMA (-66 y 1 °C). Lo cual sugiere que una mayor contribución de puentes de hidrógeno en los materiales, aumenta el número de temperaturas de transición vítrea que experimentará el material.

Capítulo 6. Conclusiones

- Se sintetizó a través de polimerización radicalaria lotes prístinos de PMAA, PDEAEMA y tres copolímeros derivados de MAA/DEAEMA en proporciones molares 1:3, 1:1 y 3:1, respectivamente.
- Se caracterizaron los lotes prístinos de los cinco polímeros por las técnicas de IR, ^1H RMN, TGA y DSC. Se observó a partir de IR que todos los polímeros, con excepción del PDEAEMA, presentan interacciones de puente de hidrógeno y mediante su comparación con el PMAA, se determinó que el copolímero 3 que tiene una relación molar 3:1 de MAA/DEAEMA tiene una mayor contribución de puentes de hidrógeno en comparación con la de los otros dos copolímeros, seguido del copolímero 2 (1:1 MAA/DEAEMA) y por último el copolímero 1 (1:3 MAA/DEAEMA).
- Se observó el efecto de las interacciones de puente de hidrógeno en los materiales a través de sus propiedades térmicas determinadas mediante TGA y DSC, estas sugieren que una menor contribución de puentes de hidrógeno en copolímeros derivados de MAA/DEAEMA proporcionan una mayor estabilidad durante su calentamiento y una mayor contribución de puentes de hidrógeno incrementa el número de temperaturas de transición vítrea que experimenta el sistema.

Capítulo 7. Bibliografía

1. Stuart, B. H. (2007). *Polymer Analysis*. Wiley, pp. 1-2, 37-41. 10.1002/9780470511343
2. Ravve, A. (2012). *Principles of Polymer Chemistry*. Springer New York, pp. 1-15, 17-67. 10.1007/978-1-4614-2212-9
3. Su, W.-F. (2013). *Principles of Polymer Design and Synthesis*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 1-8, 90-92, 104-108. 10.1007/978-3-642-38730-2
4. Gedde, U. W., & Hedenqvist, M. S. (2019). *Fundamental Polymer Science*. Springer International Publishing, pp. 1-35. 10.1007/978-3-030-29794-7
5. Maskos, M., Koltzenburg, S., & Nuyken, O. (2017). *Polymer Chemistry* (K. Hughes, Trans.). Springer Berlin Heidelberg, pp. 1-16, 93-103. 10.1007/978-3-662-49279-6
6. Bruice, P. Y. (2008). *Química orgánica* (V. González y Pozo, Trans.). Pearson Educación, pp. 1234-1236.
7. Gamboa Suarez, A. (1995). *Polímeros*. *Educ. quim.*, 6(2), 104-110. 10.22201/fq.18708404e.1995.2.66717
8. Li, Z.-T., & Wu, L.-Z. (Eds.). (2015). *Hydrogen Bonded Supramolecular Structures*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 1-36. 10.1007/978-3-662-45756-6
9. Kuo, S.-W. (2008). Hydrogen-bonding in polymer blends. *J Polym Res*, 15, 459-486. 10.1007/s10965-008-9192-4
10. LeMay, H. E., Brown, T. L., Burdge, J. R., & Bursten, B. E. (2004). *Química: la Ciencia Central*. Pearson Educación, pp. 301, 409-414.
11. He, Y., Zhu, B., & Inoue, Y. (2004). Hydrogen bonds in polymer blends. *Prog. Polym. Sci.*, 29(10), 1021-1051. 10.1016/j.progpolymsci.2004.07.002
12. Silverstein, R. M., Kiemle, D. J., & Webster, F. X. (2005). *Spectrometric identification of organic compounds*. Wiley, pp. 72-76.
13. Hedenqvist, M. S., Nilsson, F., Hakkarainen, M., Gedde, U. W., & Das, O. (2021). *Applied Polymer Science*. Springer International Publishing, pp. 6-16, 109-130. 10.1007/978-3-030-68472-3

14. Tashiro, K. (2022). *Structural Science of Crystalline Polymers: Basic Concepts and Practices*. Springer Nature Singapore, pp. 399-400, 733-742. 10.1007/978-981-15-9562-2
15. Braun, D., Cherdrón, H., Rehahn, M., Ritter, H., & Voit, B. (2012). *Polymer Synthesis: Theory and Practice: Fundamentals, Methods, Experiments*. Springer Berlin Heidelberg, pp. 1-32, 74-77, 116-117. 10.1007/978-3-642-28980-4
16. Spiess, H. W. (2017). 50th Anniversary Perspective: The Importance of NMR Spectroscopy to Macromolecular Science. *Macromolecules*, 50(5), 1761-1777. 10.1021/acs.macromol.6b02736
17. García González, M. A., Sánchez Mendonza, E., Waksman Minsky, N. H., Saucedo, A. L. (2022). Fundamentos y analogías para entender mejor la espectroscopía de RMN. *Educ. quím.*, 33(4), 3-13. 10.22201/fq.18708404e.2022.4.0.81520
18. Hosur, R. V., & Kakita, V. M. R. (2022). *A Graduate Course in NMR Spectroscopy*. Springer International Publishing, pp. 1-40. 10.1007/978-3-030-88769-8
19. Claridge, T. D.W. (2016). *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*. Elsevier Science, pp. 11-59. 10.1016/C2015-0-04654-8
20. Ng, H. M., Saidi, N. M., Omar, F. S., Ramesh, K., Ramesh, S., & Bashir, S. (2018). Thermogravimetric Analysis of Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (pp. 1-29). Wiley. 10.1002/0471440264.pst667
21. Meyer, E. F. (2000). THE THERMAL ANALYSIS OF POLYMERS. In *Applied Polymer Science: 21st Century* (pp. 893-911). Elsevier Science. 10.1016/B978-008043417-9/50044-1
22. Dong, J., Tsubahara, N., Fujimoto, Y., Ozaki, Y., & Nakashima, K. (2001). Fourier Transform Infrared Studies of pH- and Temperature-Dependent Conformational Changes of Solid Poly(methacrylic acid). *Appl. Spectrosc.*, 55, 1603-1609. 10.1366/0003702011954161
23. Pretsch, E., Bühlmann, P., & Badertscher, M. (2009). *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*. Springer, pp. 218-220, 269-270, 314-320. 10.1007/978-3-540-93810-1