



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES ACRÍLICOS PARA SER UTILIZADOS EN REACCIONES LIBRES DE ISOCIANATOS PARA LA GENERACIÓN DE POLIURETANOS

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

M. EN C. GUSTAVO ANDRÉS MOLINA LABASTIDA

TUTOR PRINCIPAL

MIRIAM ROCIO ESTEVEZ GONZÁLEZ
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

ÁNGEL RAMÓN HERNÁNDEZ MARTÍNEZ
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

MARGARITA TERESA DE JESÚS GARCÍA GASCA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

Santiago de Querétaro, Querétaro, México (CFATA). Febrero de 2023



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.

DEDICATORIA

A Dios, por siempre darme la fuerza e iluminar mi camino para salir adelante y librar todos los obstáculos que se presentaron y sobre todo para nunca rendirme. Gracias por darme la bendición de tener siempre un día nuevo para conocer personas maravillosas en la vida y por encima de todo, la oportunidad de vivir día a día con las personas que más amo.

*A mis dos ángeles en la tierra, a mi mamá **Adriana Labastida** y a mi papá **Gustavo Molina**. Gracias a todo el esfuerzo, amor y apoyo es que estoy aquí hoy día cumpliendo todos los sueños y metas que me propuse, ellos son quienes me dieron el valor de emprender un camino completamente desconocido y nuevo desde muy joven y esta tesis es el reflejo de todo el sacrificio que han hecho durante años. Gracias por todas sus enseñanzas, consejos y amor incondicional; gracias por darme todos los valores que día a día me hacen un mejor hombre en todos los aspectos: respeto, honestidad, tolerancia, humildad y nobleza. No existen palabras para decir todo el amor y agradecimiento que tengo por ustedes... simplemente los amo.*

*A ese otro hermoso ángel con el que comparto todo tipo de momentos en la vida, mi hermano **Adrián Molina**. Gracias por siempre escucharme, quererme, darme apoyo y darme una visión de las cosas distintas a las que puedo tener. Gracias por darme la oportunidad y convencerme a probar cosas nuevas, conocer cosas fuera de mi burbuja y cuidarme siempre. No tengo más que palabras de amor también para ti, que eres mi cómplice en lo bueno y en lo poquito malo.*

*A ese alguien que llegó de imprevisto en mi vida, que me ha transformado de una manera en la que nunca me imagine, que me ha hecho un mejor hombre y que simplemente adoro... **Roxana Gutiérrez**. Gracias por estar a mi lado, darme apoyo, consejo y tal vez unos golpes de vez en cuando; gracias por compartir conmigo y dejarme compartir contigo toda clase de momentos en la vida. Tu presencia no la puedo comparar con nada que haya vivido, has cambiado mi mundo y pensamiento completamente, soy un hombre sumamente feliz al estar a tu lado y contigo he descubierto la mejor versión de mi mismo. No hay palabras, ni expresiones para describir todo lo que siento por ti.*

*Finalmente, y no por ellos menos importante, a la persona que tiene toda mi admiración y todo mi respeto por su gran carácter, enorme personalidad y hermosos sentimientos y valores; mi asesora **Miriam Estévez**. Gracias, en verdad gracias por absolutamente todo lo que ha hecho por mí durante mi crecimiento académico y personal, sin usted, este momento no hubiese sido posible, gracias por demostrarme todo lo que necesita una persona para ser mejor día a día, por hacerme notar todo el sacrificio que se debe de realizar para salir adelante y demostrarme que detrás de todo gran académico, también hay un hermoso ser humano lleno de grandes virtudes. Gracias por creer en mí, por hacerme un gran hombre y gran académico que siempre va a demostrar todo lo que usted me ha enseñado y por ser una segunda madre en mi vida.*

AGRADECIMIENTOS

Primero a mi directora de tesis, la Dra. Miriam Rocío Estévez González; ya que, sin su apoyo, guía, confianza y eterna dedicación para buscar las oportunidades y recursos para formar personas de excelencia académica, este trabajo no hubiese sido posible. Como siempre lo he mencionado, una mujer digna del mayor respeto y una inspiración personal.

A los miembros de mi Comité Tutor, la Dr. Ángel Ramón Hernández Martínez y la Dra. Margarita Teresa de Jesús García Gasca, por semestre a semestre estar al pendiente del avance del presente trabajo, por su tiempo y siempre valiosos aportes que hicieron que el presente trabajo creciera sustanciosamente.

Al M. en Ing. Gerardo Antonio Fonseca por su apoyo y orientación en la caracterización térmica, estructural, de masa molecular y de propiedades mecánicas de los polímeros sintetizados. Sin su apoyo y dedicación dentro de los laboratorios de Biomateriales Aplicados, Laboratorio de Análisis Termogravimétrico y Laboratorio de Propiedades Mecánicas, muchos de estos resultados mostrados no pudieron haber sido posibles.

A la M. en C. Alicia del Real quien me estuvo apoyando en todo lo referente al diseño, montaje y optimización de la síntesis que se presentan en este trabajo

Adicionalmente me gustaría agradecer al Dr. Ángel Luis Rodríguez Morales, al M. en C. Guillermo Vázquez Sánchez y el apoyo de Luis Aguilar, Alejandro De León, Carlos Flores y Jair García del Laboratorio Nacional de Visualización Científica Avanzada, quienes, sin su ayuda, la parte correspondiente a las simulaciones en Gaussian 16, no hubiese sido posible.

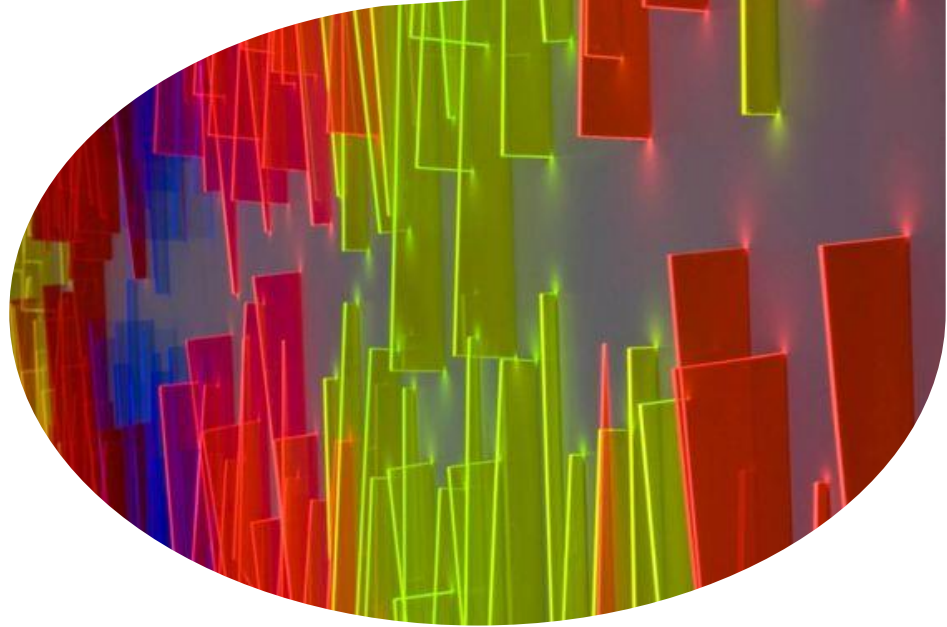
Al Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales (LaNCaM) por el apoyo brindado en la caracterización e interpretación de las propiedades morfológicas de los polímeros sintetizados durante el desarrollo del proyecto, a través del Dr. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz.

Gracias al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada a través del CVU: 744098 para realizar mis estudios de posgrado dentro del Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNCP), con la cual fue posible dedicarme de forma exclusiva y de tiempo completo a la presente investigación. Adicionalmente, agradecer también al proyecto otorgado de Ciencias de Frontera 2019, modalidad Sinergias, con clave 845101, titulado DAMA- Descubrimiento Acelerado de Materiales Antibioincrustantes, ya que con dicho apoyo económico el proyecto se llevó a cabo sin contratiempos.

Finalmente, y no por ellos menos importante, gracias a todos mis amigos y compañeros del grupo de Biomateriales Aplicados, en especial a la Dra. Marlen Alexis González Reyna quien me ayudo y orientó en todo lo referente a las pruebas de corrosión presentadas en la tesis; a los M. en C. Alberto Elizalde Mata y M. en C. Eugenia Trejo Caballero quienes siempre estuvieron apoyando dentro del laboratorio y a Emilia Reyes quien siempre está detrás de nosotros en el laboratorio para que las cosas se lleven a cabo de forma adecuada

CONTENIDO

Índice de Figuras vii
Índice de Tablas xv



Capítulo 1: Introducción..... 01

- 1.1 Antecedentes..... 03
- 1.2 Hipótesis..... 09
- 1.3 Justificación..... 09
- 1.4 Planteamiento del problema..... 09
- 1.5 Objetivos..... 11
 - 1.5.1 Objetivo General..... 11
 - 1.5.2 Objetivos Específicos 12

Capítulo 2: Marco Teórico..... 13

- 2.1 Poliuretanos..... 14
 - 2.1.1 ¿Qué son los poliuretanos? 14
 - 2.1.2 Componentes en la formación de poliuretanos..... 14
 - 2.1.2.1 Isocianatos..... 14
 - 2.1.2.2 Polioles..... 16
 - 2.1.2.3 Extensores de cadena..... 17
 - 2.1.2.4 Aditivos comúnmente utilizados en la formación de poliuretanos. 17
 - 2.1.3 Rutas convencionales en la formación de poliuretanos..... 18
 - 2.1.3.1 Síntesis de poliuretanos a través de un prepolímero..... 18
 - 2.1.3.2 Síntesis de poliuretanos en una sola etapa..... 20
 - 2.1.3.3 Síntesis de poliuretanos a través de uso de un “cuasi-prepolímero” 20

2.1.3.4 Síntesis de dispersiones acuosas de poliuretanos (PUD)	20
<u>2.2 Poliuretanos por reacciones libres de isocianatos (NIPU)</u>	<u>21</u>
2.2.1 NIPU por reacciones de policondensación.....	22
2.2.2 NIPU por reacciones de transposición.....	22
2.2.3 NIPU por reacciones de apertura de anillo.....	23
2.2.4 NIPU por reacciones de poliadición.....	23
2.2.4.1 Reacciones de ciclo-adición de epóxidos.....	24
2.2.4.2 Reacción de carbonatos cíclicos con aminas.....	25
<u>2.3 Parámetros que afectan en las reacciones de formación de NIPU.....</u>	<u>26</u>
2.3.1 Efecto del solvente en la formación de NIPU.....	26
2.3.2 Reactividad de la estructura de los anhídridos cíclicos.....	27
2.3.3 Efecto del grupo lateral en anhídridos cíclicos (CC5)	28
2.3.4 Influencia en la formación del NIPU de acuerdo con la selección de la amina (CC5)	29
2.3.5 Selección del catalizador.....	30
2.3.6 Efectos en la masa molecular de los NIPU.....	31
Capítulo 3: Metodología.....	33
<u>3.1 Reactivos.....</u>	<u>34</u>
3.1.1 Purificación de monómeros acrílicos (MMA y GMA)	34
<u>3.2 Solventes verdes.....</u>	<u>35</u>
3.2.1 Síntesis de los solventes eutécticos profundos naturales (NADES)... ..	36
3.2.2 Caracterización de los solventes eutécticos profundos naturales (NADES).	38
<u>3.3 Polimerización del homopolímero de PMMA.....</u>	<u>40</u>
3.3.1 Polimerización en suspensión de PMMA utilizando NADES como medio de reacción.....	41
3.3.2 Caracterización del PMMA obtenido mediante NADES.....	43
3.3.2.1 Caracterización estructural de PMMA sintetizado a través de NADES.....	43
3.3.2.2 Análisis de propiedades térmicas de los PMMA sintetizados.	44

3.3.2.3 Caracterización de propiedades físicas del homopolímero de PMMA.....	44
3.3.3 Pruebas de aplicación del PMMA sintetizado mediante NADES.....	46
3.3.3.1 Aplicación como recubrimiento anticorrosivo.....	46
<u>3.4 Polimerización del copolímero de P(MMA-co-GMA)</u>	<u>50</u>
<u>3.5 Simulaciones moleculares.....</u>	<u>52</u>
Capítulo 4: Resultados y Discusión.....	53
<u>4.1 Caracterización de los solventes verdes (NADES)</u>	<u>54</u>
4.1.1 Caracterización estructural de los solventes por FT-IR.....	55
4.1.2 Caracterización de polaridad de los solventes por UV-Vis.....	63
4.1.3 Caracterización de propiedades térmicas de los solventes.....	65
<u>4.2 Caracterización del polímero en solución-suspensión de PMMA.....</u>	<u>70</u>
4.2.1 Característica físicas (aparición) y conversión final por gravimetría de los polímeros.....	70
4.2.2 Caracterización estructural por técnicas espectroscópicas.....	74
4.2.2.1 Caracterización de PMMA por FT-IR.....	74
4.2.2.2 Caracterización de PMMA por RMN.....	82
4.2.3 Caracterización de propiedades térmicas (TGA y DSC)	85
4.2.3.1 Caracterización de termogravimetría (TGA) de los PMMA Sintetizados.....	86
4.2.3.2 Caracterización de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los PMMA sintetizados.....	91
4.2.4 Análisis de peso molecular mediante dispersión de luz estática (SLS)	95
4.2.5 Caracterización de propiedades físicas de PMMA.....	99
4.2.5.1 Pruebas de hinchamiento en agua de acuerdo con la norma ASTM D1037-99.....	99
4.2.5.2 Pruebas de degradación hidrolítica de acuerdo con la norma ASTM D6002-96.....	101
<u>4.3 Aplicaciones de los PMMA sintetizados.....</u>	<u>102</u>

4.3.1 Prueba como recubrimiento anticorrosivo.....	102
4.3.1.1 Prueba de rugosidad de películas sobre placas de acero AISI 304.....	102
4.3.1.2 Análisis del grosor de película sobre placas de acero AISI 304.....	103
4.3.1.3 Análisis de adhesión de película sobre placas de acero AISI 304..	105
4.3.1.4 Análisis de la hidrofobicidad de las películas sobre el acero AISI 304.....	106
4.3.1.5 Pruebas de corrosión mediante espectroscopía de impedancia Electroquímica.....	107
4.3.2 Análisis de conductividad de los polímeros sintetizados.....	112
4.3.2.1 Pruebas de potencial zeta (ζ).....	112
4.3.2.2 Prueba de conductividad iónica.....	114
<u>4.4 Caracterización del copolímero en solución-suspensión de P(MMA-co-GMA).....</u>	<u>116</u>
4.4.1 Caracterización estructural por técnicas espectroscópicas.....	116
4.4.1.1 Caracterización de los copolímeros propuestos por FT-IR.....	116
4.4.1.2 Caracterización de PMMA por RMN.....	120
4.4.2 Caracterización de propiedades térmicas del copolímero (TGA y DSC).....	122
4.4.3 Peso molecular y conversión final por gravimetría.....	127
4.4.3.1 Conversión final del copolímero por gravimetría.....	127
4.4.3.2 Análisis de peso molecular del copolímero mediante dispersión de luz estática (SLS)	128
4.4.4 Pruebas de hinchamiento como organogel para posibles aplicaciones....	130
<u>4.5 Modelado de estados de transición mediante Gaussian 16.....</u>	<u>133</u>
4.5.1 Optimización geométrica de las estructuras base.....	133
4.5.2 Optimización geométrica de reactivos, productos y posibles estados de Transición.....	136
<u>4.6 Referencias del capítulo.....</u>	<u>139</u>
 Capítulo 5: Conclusiones	147

Figuras

Capítulo 1: Introducción

Figura 1.1. Ecuación general para la obtención de un poliuretano. Se puede observar la reacción entre un diisocianato con un diol.

Figura 1.2. Esquema de clasificación de los poliuretanos de acuerdo con sus propiedades mecánicas.

Figura 1.3. Estructura química de: 1) carbonato de vinil etileno (VEC), 2) carbonato de propileno acrilado (PCA) y 3) carbonato de propileno metacrilado (PCMA)

Figura 1.4. Esquema de las diferentes rutas de reacción para la obtención del carbonato de propileno metacrilato.

Figura 1.5. Esquema general de la reacción que se produce entre un isocianato y agua. 1) Se da en primera instancia la reacción del isocianato con agua generando un intermediario uretano que se puede hidrolizar y genera una amina y dióxido de carbono. 2) La amina formada del paso anterior reacciona con otra molécula de isocianato para la formación de un grupo urea.

Figura 1.6. Esquema simplificado del objetivo general de la presente tesis

Capítulo 2: Marco Teórico

Figura 2.1. Estructura general de un grupo carbamato

Figura 2.2. Rutas de síntesis para la formación de isocianatos: 1) reacción de fosgenación, 2) reacción de nitro-carbonilación y 3) reacción a través de ácido isocianáico

Figura 2.3. Ejemplo de un poliisocianato multifuncional como lo es el poli(metil-difenil-isocianato)

Figura 2.4. Síntesis convencional de poliuretanos por un proceso de dos etapas o pasos.

Figura 2.5. Posibles rutas de síntesis para la formación de poliuretanos por reacciones sin el uso de isocianatos.

Figura 2.6. Estructura química de un poli(hidroxiuretano). a) PHU con un alcohol primario y b) PHU con un alcohol secundario

Figura 2.7. Reacción generalizada de ciclo adición de epóxidos o carbonatación.



► Contenido

Figura 2.8. Mecanismo de reacción entre un anhídrido cíclico y una amina

Figura 2.9. Curvas de conversión contra tiempo de (A) CC5 o CC6 con diversos sustituyentes (alifáticos, éter o éster) y hexilamina a 50 °C y (B) diferentes sustituyentes en CC5 y hexilamina a 70 °C. Todas las reacciones están a 1 mol·L⁻¹ en dimetil sulfóxido deuterado.

Figura 2.10. Reactividad de diversas aminas en presencia de un anhídrido de éter CC5 a temperatura ambiente.

Figura 2.11. Diferentes mecanismos para realizar la catálisis de la reacción de aminólisis en anhídridos cíclicos. 1) Se muestra la catálisis por aumento en la capacidad como electrófilo del carbonilo, 2) aumento de la capacidad como nucleófilo de la amina y 3) apertura del anillo por ataque nucleofílico del catalizador sobre el carbonilo.

Figura 2.12. Todas las posibles rutas de reacción entre un anhídrido cíclico y una amina.

Capítulo 3: Metodología

Figura 3.1. a) Estructura molecular de 4- metoxifenol y b) estructura molecular del óxido de aluminio (III), principal componente de la columna preenvasada

Figura 3.2. a) Esquema para la remoción del inhibidor 4-metoxifenol. Montaje experimental de la remoción del 4-metoxifenol del b) MMA y del c) GMA

Figura 3.3. a) Estructura molecular del hidrocloreuro de betaína

Figura 3.4. a) Método de agitación y calentamiento para la formación de los NADES basados en polioles e hidrocloreuro de betaína y b) método de liofilización para la síntesis del NADES B:SG.

Figura 3.5. Equipo de espectroscopia infrarrojo Perkin Elmer Spectrum Two sin accesorios.

Figura 3.6. Equipo de espectroscopia UV-Vis Perkin Elmer Lambda 365.

Figura 3.7. Equipo de análisis térmico Mettler Toledo TGA/DSC Model 2 Stare System

Figura 3.8. Reactor utilizado para las reacciones de polimerización en suspensión vía radicales libres de PMMA

Figura 3.9. a) PMMA suspendido en una solución de metanol (color amarillo) y en una solución de agua (color blanco-lechoso) y b) los polvos obtenidos de PMMA después del proceso de secado en el horno.

► Contenido

Figura 3.10. Equipo de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) Bruker Advance III HD.

Figura 3.11. a) Máquina de pruebas mecánicas Zwick/Roell Z005 del Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales (LaNCaM) del CFATA-UNAM. b) Probeta utilizada para las pruebas de tensión para la norma ASTM D638, todas las distancias mostradas se encuentran en unidades de milímetros [mm].

Figura 3.12. Agua con ligero asiento de microbiota de acuerdo con la norma ASTM D6002-96, utilizada para las pruebas de degradación hidrolítica.

Figura 3.13. Esquema del tratamiento de desbaste utilizado en sustratos de acero AISI 304

Figura 3.14. Esquema del tratamiento de desbaste en sustratos de acero AISI 304, utilizando una técnica de lijado orbital y lijado perpendicular. a) Sustratos de acero AISI 304, b) técnica de lijado orbital, c) técnica de lijado perpendicular, resultado d) del lijado orbital y e) del lijado en líneas perpendiculares en el sustrato metálico

Figura 3.15. a) Equipo de inmersión, b) imagen de cómo se realizan los recubrimientos sobre los sustratos de acero AISI 304 y c) diferencias entre los sustratos sin y con el recubrimiento..XX

Figura 3.16. a) Prueba ASTM D 4541-09 original, b) montaje experimental de la optimización y modificación de la prueba ASTM D 4541-09 y c) desprendimiento de la película de PMMA después de la prueba de adhesión

Figura 3.17. Resultados de la prueba de adhesión del polímero de PMMA de referencia utilizando a) lijado entrecruzado y b) lijado orbital.

Figura 3.18. Rugosímetro TRIBOtechnic Skidless Tracer

Figura 3.19. Celda electroquímica personalizada, acoplada al potencióstato Gill AC.

Figura 3.20. Reactor utilizado para las reacciones de copolimerización en suspensión vía radicales libres sin iniciador de P(MMA-co-GMA) utilizando un NADES de B:Gly.

Figura 3.21. Posibles mecanismos de reacción y por lo tanto de intermediarios (estados de transición) para la formación de polihidroxiuretanos partiendo de un precursor que podría ser alguno de los copolímeros sintetizados por medio de solventes verdes.

Capítulo 4: Resultados

Figura 4.1. Muestras de los NADES sintetizados: a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:SG

► Contenido

Figura 4.2. Resultados de FTIR correspondiente al NADES de B:Gly y sus precursores hidrocloreuro de betaína y glicerol

Figura 4.3. Resultados de FTIR correspondiente al NADES de B:EG y sus precursores hidrocloreuro de betaína y etilenglicol

Figura 4.4. Resultados de FTIR correspondiente al NADES de B:PG y sus precursores hidrocloreuro de betaína y propilenglicol

Figura 4.5. Resultados de FTIR correspondiente al NADES de B:SG y sus precursores hidrocloreuro de betaína, sacarosa y glicerol

Figura 4.6. a) Espectro de UV-Vis del colorante rojo de Nilo en presencia de agua y metanol. b) Obtención del parámetro E_{NR} utilizando la $\lambda_{m\acute{a}x}$ para conocer la polaridad relativa de los solventes seleccionados.

Figura 4.7. a) Curvas de termogravimetría y DTGA y b) curvas de DSC y la segunda derivada del DSC correspondiente al NADES de B:Gly.

Figura 4.8. a) Curvas de termogravimetría y DTGA y b) curvas de DSC y la segunda derivada del DSC correspondiente al NADES de B:EG

Figura 4.9. a) Curvas de termogravimetría y DTGA y b) curvas de DSC y la segunda derivada del DSC correspondiente al NADES de B:PG.

Figura 4.10. a) Curvas de termogravimetría y DTGA y b) curvas de DSC y la segunda derivada del DSC correspondiente al NADES de B:SG.

Figura 4.11. Apariencia física de los diferentes PMMA sintetizados, utilizando diversos NADES como medio de reacción para la polimerización en suspensión vía radicales libres, en presencia o ausencia de diferentes tipos de iniciadores

Figura 4.12. Espectros de FT-IR para moléculas de referencia, MMA y PMMA. En el espectro se marcan cinco diferentes zonas de comparación, donde se pueden ver las semejanzas y diferencias en los diferentes modos vibracionales del monómero y del polímero.

Figura 4.13. Resultados de FTIR correspondiente a las muestras de PMMA sintetizadas con diferentes iniciadores en presencia del NADES de B:Gly y su comparación con el monómero de MMA y un PMMA de referencia.

► Contenido

Figura 4.14. Resultados de FTIR correspondiente a las muestras de PMMA sintetizadas con diferentes iniciadores en presencia del NADES de B:EG y su comparación con el monómero de MMA y un PMMA de referencia.

Figura 4.15. Resultados de FTIR correspondiente a las muestras de PMMA sintetizadas con diferentes iniciadores en presencia del NADES de B:PG y su comparación con el monómero de MMA y un PMMA de referencia.

Figura 4.16. Resultados de FTIR correspondiente a las muestras de PMMA sintetizadas con diferentes iniciadores en presencia del NADES de B:Sa:G y su comparación con el monómero de MMA y un PMMA de referencia.

Figura 4.17. Ejemplo de un espectro de RMN. La molécula medida fue metanol y se puede observar una clara distinción de las bandas correspondientes a los tres tipos de átomos de H presentes en la molécula.

Figura 4.18. Espectro de RMN de ^1H correspondiente al PMMA sintetizado sin iniciador utilizando el NADES de a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:Sa:Gly. El 0 en el espectro indica el inicio de este y corresponde al solvente de referencia utilizado.

Figura 4.19. Curvas de termogravimetría y DTGA para todos los polímeros de PMMA sintetizados en ausencia de iniciador utilizando como medio de reacción a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:SG.

Figura 4.20. Curvas de termogravimetría y DTGA para todos los polímeros de PMMA sintetizados utilizando APS como iniciador y como medio de reacción los NADES de a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:SG.

Figura 4.21. Curvas de termogravimetría y DTGA para todos los polímeros de PMMA sintetizados con AIBN como iniciador y utilizando como medio de reacción los NADES de a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:SG.

Figura 4.22. Curvas de calorimetría diferencial de barrido y su segunda derivada para todos los polímeros de PMMA sintetizados en ausencia de iniciador utilizando como medio de reacción a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:SG.

Figura 4.23. Curvas de calorimetría diferencial de barrido y su segunda derivada para todos los polímeros de PMMA sintetizados utilizando APS como iniciador y como medio de reacción los NADES a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:SG

► Contenido

Figura 4.24. Curvas de calorimetría diferencial de barrido y su segunda derivada para todos los polímeros de PMMA sintetizados utilizando APS como iniciador y como medio de reacción los NADES a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:SG

Figura 4.25. Evaluación de masa molecular utilizando una medición de dispersión de luz estática a través de la gráfica de Debye.

Figura 4.26. Resultados obtenidos mediante la técnica de SLS y la ecuación de Debye-Zimm, utilizando un ajuste de forma en espiral como morfología de la cadena polimérica, para todos los polímeros sintetizados.

Figura 4.27. Gráfica de resultados de absorción de agua para todos los polímeros sintetizados durante 24 horas.

Figura 4.28. Gráfica de resultados de degradación hidrolítica para todos los polímeros sintetizados durante 30 días.

Figura 4.29. Análisis de la integridad del recubrimiento para las muestras: a) BG-S, b) BG-A y c) BE-S.

Figura 4.30. Resultados del perfilómetro, obtenidos para medir el grosor de películas correspondiente a las muestras de a) BG-S, b) BG-A y c) BE-S.

Figura 31. Curvas de pruebas mecánicas de tensión, adaptadas para la medición de adhesión del recubrimiento polimérico de PMMA de las muestras BG-S, BG-A y BE-S.

Figura 32. Imágenes obtenidas para la medición de ángulo de contacto de las muestras a) BG-S, b) BG-A y c) BE-S.

Figura 4.33. a) Diagrama de Nyquist y b) diagrama de Bode para las muestras del recubrimiento polimérico correspondiente a BG-S, BG-A y BE-S.

Figura 4.34. Dos de las tres placas de recubrimiento polimérico de PMMA después de la prueba de EIS: a) BG-S y b) BG-A.

Figura 4.35. a) Circuito eléctrico equivalente (ECM) para los recubrimientos de todas las muestras y su simulación- comparación de b) diagrama de Nyquist.

Figura 4.36. Diferencias entre observar el recubrimiento polimérico a) sin proceso de limpieza y b) después de un proceso de limpieza de muestra.

Figura 4.37. Imágenes de SEM para placas de acero inoxidable AISI 304m, donde se colocó el recubrimiento polimérico BG-S. a) Visión general de la porosidad en toda la muestra, b)

► Contenido

campo donde se ven los poros más pequeños del recubrimiento, c) vista de uno de los poros más grande del recubrimiento y d) observación de los procesos de corrosión dentro de los poros más grandes.

Figura 4.38. Resultados obtenidos de potencial zeta de los polímeros de PMMA utilizados como recubrimientos anticorrosivos y su comparación con un polímero de referencia.

Figura 4.39. Gráficas de voltaje contra corriente medidas utilizando una celda BT-115 para conocer la resistividad eléctrica de membranas de PMMA sintetizadas utilizando diferentes NADES: a) BG-S, b) BG-A y c) BG-B.

Figura 4.40. Resultados de FTIR correspondiente a las muestras de los diferentes copolímeros propuestos de P(MMA-co-GMA) sintetizados utilizando el NADES seleccionado de B:Gly.

Figura 4.41. Apariencia física de los diferentes copolímeros sintetizados de P(MMA-co-GMA): a) 75:25, b) 50:50 y c) 25:75.

Figura 4.42. Espectros obtenidos por RMN para el copolímero P(MMA-co-GMA) para las proporciones: a) 75:25, b) 50:50 y c) 25:75.

Figura 4.43. a) Curvas de termogravimetría y DTGA y b) curvas de DSC y la segunda derivada del DSC correspondiente al copolímero de P(MMA-co-GMA) en una relación 75:25.

Figura 4.44. a) Curvas de termogravimetría y DTGA y b) curvas de DSC y la segunda derivada del DSC correspondiente al copolímero de P(MMA-co-GMA) en una relación 50:50.

Figura 4.45. a) Curvas de termogravimetría y DTGA y b) curvas de DSC y la segunda derivada del DSC correspondiente al copolímero de P(MMA-co-GMA) en una relación 25:75.

Figura 4.46. Resultados de SLS y la ecuación de Debye-Zimm, manteniendo un ajuste de forma en espiral como morfología del polímero, para los copolímeros sintetizados.

Figura 4.47. Propuesta para la formación del organogel basado en el copolímero P(MMA-co-GMA)

Figura 4.48. Gráfica de resultados de absorción de diferentes solventes y sustancias para todas las formulaciones de copolímero sintetizados durante 14 días.

Figura 4.49. Gráfica de tensión superficial con respecto al porcentaje de hinchamiento para los copolímeros sintetizados.

► Contenido

Figura 4.50. Estructuras optimizadas de a) carbonato cíclico con el cual se realizarán las primeras pruebas para la obtención de estados de transición (carbonato de propileno) y del producto final que es un polihidroxiuretano basado en la reacción del carbonato y metilamina.

Figura 4.51. Estructuras optimizadas de algunas aminas biológicas que pueden ser de interés para la formación de polihidroxiuretanos: a) metilamina, b) etilendiamina, c) putrescina, d) cadaverina, e) espermidina y f) norespermidina.

Figura 4.52. Estructuras optimizadas de los reactivos de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto, en donde se aprecia el carbonato de propileno en conjunto con las aminas de interés: a) etilendiamina, b) putrescina, c) cadaverina, d) espermidina y e) norespermidina.

Figura 4.53. Estructura de la primera propuesta de un posible estado de transición para la reacción de etilendiamina.

Figura 4.54. Estructura optimizada del estado de transición propuesto para el carbonato de propileno y la etilendiamina, con el cálculo de sus frecuencias de vibración.

Figura 4.55. Estructura optimizada del producto final correspondiente al polihidroxiuretano obtenido de la reacción del carbonato de propileno y de la etilendiamina.

Tablas

Capítulo 1: Introducción

Tabla 1.1. Estructura general de compuestos funcionales de anhídridos cíclicos

Capítulo 2: Marco Teórico

Tabla 2.1. Reactividad relativa de compuestos poseedores de hidrógeno con un grupo isocianato

Capítulo 3: Metodología

Tabla 3.1. Arreglo experimental de las síntesis a realizar para sintetizar PMMA utilizando NADES como medios de reacción.

Capítulo 4: Resultados

Tabla 4.1. Datos y resultados obtenidos del análisis de descomposición térmica por termogravimetría y de conversión final por gravimetría

Tabla 4.2. Resultados obtenidos del análisis por dispersión de luz estática para la masa molecular y el segundo coeficiente del virial de los polímeros sintetizados.

Tabla 4.3. Resultados obtenidos por el método de cuatro puntas para membranas de polímero de PMMA

Tabla 4.4. Datos y resultados obtenidos del análisis de conversión final por gravimetría para las diferentes proporciones de copolímero sintetizado

Tabla 4.5. Análisis por SLS para la masa molecular y el segundo coeficiente del virial de los copolímeros sintetizados.

Tabla 4.6. Resultados de la energía mínima en hartrees, obtenida de la optimización geométrica utilizando el funcional ω B97X-D y el set de operaciones base 6-311 G(d,p)

Tabla 4.7. Resultado para la energía mínima en hartrees, obtenida de la optimización geométrica utilizando el funcional ω B97X-D y el set de operaciones base 6-311 G(d,p) del carbonato de propileno en conjunto con algunas aminas.



CAPÍTULO 1

Introducción

- 1.1 Antecedentes
- 1.2 Hipótesis
- 1.3 Justificación
- 1.4 Planteamiento del problema
- 1.5 Objetivos



Los poliuretanos son una clase de polímeros que fueron inventados por Otto Bayer basado en los trabajos realizados de Wurzt en el año de 1849 donde descubrió que la reacción que generaba grupos uretanos era la reacción entre un grupo alcohol y un isocianato (Figura 1.1).

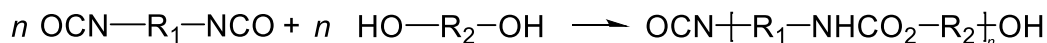


Figura 1.1. Ecuación general para la obtención de un poliuretano. Se puede observar la reacción entre un diisocianato con un diol.

La intención al fabricar este tipo de polímeros (poliuretanos) surgió como alternativa a las poliamidas ya que poseían propiedades similares, pero las primeras se encontraban protegidas por patentes norteamericanas. Por su versatilidad y su capacidad de sustituir otros tipos de materiales, los poliuretanos han permitido su desarrollo en diversas aplicaciones; por ejemplo, en los años cincuenta, encontraron aplicaciones como recubrimientos, adhesivos, elastómeros y esponjas rígidas; posteriormente con el desarrollo de poliols de poliéteres de bajo costo, se pudieron obtener esponjas flexibles para otro tipo de aplicaciones. Hoy día los poliuretanos tienen aplicaciones en productos de nuestra vida diaria como: mobiliario, automóviles, ropa, zapatos, paredes, aislamiento de habitaciones, recubrimientos, entre otras.

Al existir diversos precursores isocianatos y poliols, se pueden sintetizar varios tipos de poliuretanos, por lo que el término “poliuretano” hace referencia a una serie de productos que tienen diferentes propiedades y estructura; por lo que el mercado de los poliuretanos se puede dividir principalmente en tres grandes grupos divididos en cuanto a sus propiedades mecánicas (Figura 1.2): esponjas flexibles, esponjas rígidas y materiales no porosos.

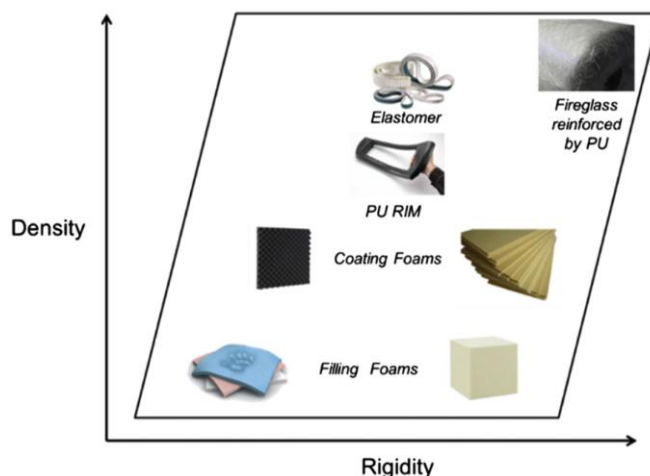


Figura 1.2. Esquema de clasificación de los poliuretanos de acuerdo con sus propiedades mecánicas.

En el año de 2016, se produjeron alrededor de 18 millones de toneladas de poliuretanos, siendo el sexto polímero con mayor producción en todo el mundo; la mayor parte de esta producción se encuentra en Asia (8 Mt), seguido de Europa (4 Mt) y finalmente Estados Unidos (3 Mt). Este mercado se encontró evaluado alrededor de 53 billones de euros y el 35% del mercado total se reparte entre empresas como *Badische Anilin- und Soda-Fabrik* (BASF), Bayer, Dow, Huntsman y Yantai Wanhua.

1.1 Antecedentes

Es en el año de 1957 cuando se inicia el estudio de la síntesis de poliuretanos por reacciones de no isocianatos, con dos trabajos que son pioneros en el área:

- ↳ Groszos, et. al.: establecieron la reacción entre un anhídrido cíclico y una poli(amina-urea), dando un procedimiento para la preparación de hidroxicarbamatos en donde algunos grupos nitrógeno de la amida se encuentran substituidos, mientras otros no. Este método es de las primeras inspiraciones para la preparación de poliuretanos sin el uso de isocianato
- ↳ Dyer & Scott: utilizaron el carbonato de etileno para la preparación de poliuretanos; encontraron que el uso del bis(2-hidroxiethyl carbamato), que se podía obtener a través de la reacción del carbonato de etileno con diaminas primarias como la 1,6-hexanodiamina. Prosiguieron con procesos para la preparación con N-sustituyentes con el uso de una amina secundaria, pero resultaron infructíferos, pero lo lograron a través del uso de alcoholes aminados como el 1,10-aminodecanol o el 4-aminometilbencil alcohol y utilizando el carbonato de etileno para la formación del intermediario.

Estos dos trabajos iniciaron lo que actualmente, después de diversas investigaciones, se nombra poliuretanos por no isocianatos. Generalmente estos son preparados a través de un proceso en donde se utilizan anhídridos cíclicos y aminas, sin la necesidad de usar un grupo isocianato. Debido a que se puede dar la formación de un grupo hidroxilo durante la reacción, se pueden crear estructuras lineales o redes de poliuretanos con enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos hidroxilos y el carbón β de la unidad uretano.

Después de treinta años la investigación de estos materiales continua con las investigaciones de Rokicki et al., donde se preparó una un poliuretano, pero a través de una reacción de transuretización del bis(2-hidroxiethyl carbamato) que se obtiene del carbono de etileno con 1,4-diaminobutano o 1,6-diaminohexano con 1,5-hexanodiol o 1,10-decanodiol en presencia de

catalizadores de estaño, obteniendo poliuretanos que además de su grupo uretano, también tenían presencia de grupos urea.

Otra posible ruta de preparación es a través de la síntesis de uretanos por medio de una reacción de transesterificación entre una urea y etanol. El etil uretano ((C₂H₅)OCONH₂) es un solvente industrial que se prepara a través de esta reacción y se encuentra disponible de forma comercial. El trabajo realizado por Malshe y colaboradores, sugiere el uso de este tipo de reacciones químicas para la preparación de dioles que puedan ser curados por tecnologías convencionales, ya que en la mayoría de las reacciones de curado de los isocianatos se usan extensores de cadena que producen enlaces uretano o biuretano en la estructura del polímero.

Posteriormente Mandlecha intentó la síntesis de dioles partiendo de la etanolamina, etilenglicol y urea; realizó una serie de síntesis en los cuales los productos poseían una alta viscosidad que podían ser entrecruzados con formaldehído de melamina o diisocianatos para producir recubrimiento duros o flexibles. Con esto se demostraba que se podían realizar recubrimientos con las propiedades de los uretanos que podían ser producidos sin o en baja presencia de diisocianatos, reduciendo así su riesgo de forma considerable. Sin embargo, estas reacciones dan subproductos como carbamatos, etil urea, carbonato de etileno o 2-oxazolidona.

A pesar de estos desarrollos, la síntesis entre anhídridos cíclicos de cinco o seis miembros en presencia de una amina es la reacción que produce los llamados hidroxietiluretanos y hoy día es la mejor alternativa en cuanto a la ruta de reacción tradicional para la síntesis de poliuretanos.

Se pueden usar los anhídridos cíclicos de dos diversas formas, como reactivos químicos ya producidos comercialmente o como productos de diferentes reacciones para su obtención. Sin embargo, se requieren diversas condiciones para la síntesis de anhídridos cíclicos lo que los hace realmente costos de forma comercial, por lo que las investigaciones se centran en obtener a través de reacciones relativamente sencillas en obtener estos anhídridos con una buena pureza, estructura adecuada o ideal y bajo costo.

Los anhídridos más utilizados de forma comercial son el carbonato de vinil etileno (VEC), el carbonato de propileno acrilado (PCA) y carbonato de propileno metacrilado (PCMA) (Figura 1.3). De forma particular el VEC es un monómero muy inactivo para la obtención de polímeros anhídridos funcionales debido a la estructura electrónica de su doble enlace.

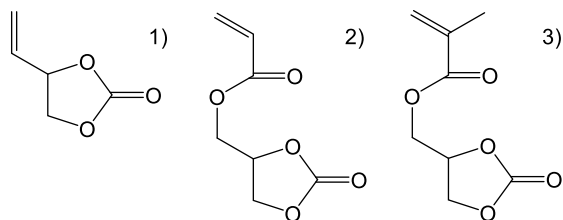


Figura 1.3. Estructura química de: 1) carbonato de vinil etileno (VEC), 2) carbonato de propileno acrilado (PCA) y 3) carbonato de propileno metacrilado (PCMA)

De forma convencional, lo que se utiliza es un oligómero o mezcla de oligómeros que posean diversos grupos anhídrido-terminales y estos se pueden obtener por cualquiera de los siguientes procedimientos:

- 1) Polimerización de monómeros anhídridos no saturados
- 2) Copolimerización de monómero anhídridos no saturados con monómeros de ésteres vinílicos
- 3) Reacción de oligómeros de 2-cloro etano con carbonatos que posean metales alquílicos
- 4) Reacción de oligómeros de polioles con ácido clorhídrico o ácido carbónico
- 5) Inserción de dióxido de carbono a oligómeros con grupos epóxidos en presencia de un catalizador

Debido a las necesidades que se requieren para la fabricación de poliuretanos por no isocianatos, por lo que se tiene la necesidad de explotar la síntesis de anhídridos cíclicos que puedan ser utilizados como precursores. Existen diversos tipos de síntesis como la fosgenación, el uso de halohidrinás, de anhídridos halogenados o de alcohol propargílico; pero debido a su toxicidad, la reacción más común es la inserción de CO₂ a algunos oxiranos.

Algunos ejemplos de todos los monómeros de anhídridos cíclicos que se han podido sintetizar, se pueden observar en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Estructura general de compuestos funcionales de anhídridos cíclicos

Nombre	Estructura	Nombre	Estructura
Carbonato de vinil etileno		Carbonato de propileno metacrilado	
Carbonato de vinileno		Carbonato de triglicidil isocianurato	
Carbonato de glicerol vinil eter		Éter de trimetilol propano tris(glicerol carbonato)	
Carbonato de propileno acrilado		Ácido funcional insaturado de carbonato cíclico	
Carbonato funcional alquilado		Carbonato de aceite de soya	

Con respecto al carbonato de propileno metacrilado (Figura 1.3c), llamado de forma sistemática como ácido 2-propenoico, 2-metil-(2-oxo-1,3-dioxolan-4-il) metil-éster, se tienen reportes de sus síntesis a través de diferentes rutas químicas (Figura 1.4) como: reacciones sucesivas partiendo de carbonato dietílico a través de diversas reacciones de catálisis como clicloadición con dioles, seguida de una de-alkilación utilizando Pd, para finalmente utilizar una esterificación con cloruro de metacrililo, reacción de glicilmetacrilato con CO₂, transesterificación de carbonato de glicerina con metil metacrilato, reacción de carbonato de glicerina con cloruro de metacrililo y reacción de carbonato de glicerina cloroformiato con ácido metacrílico.

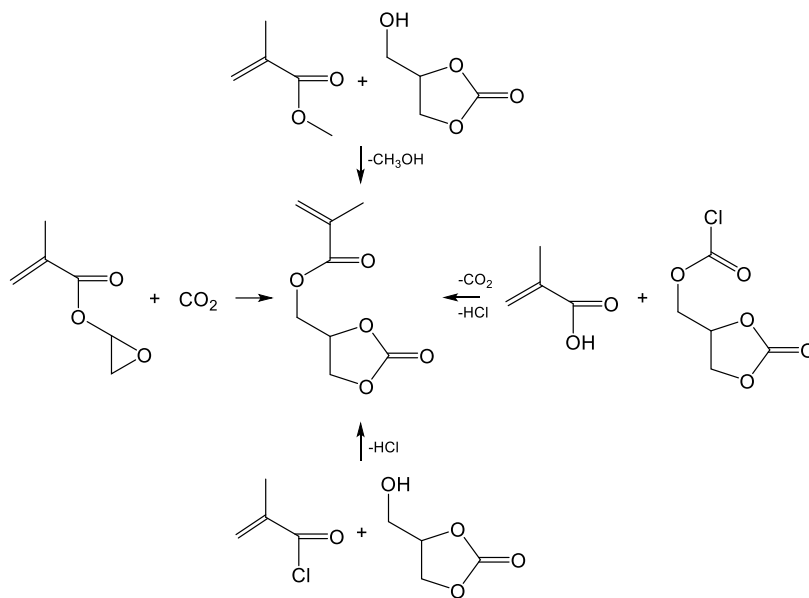


Figura 1.4. Esquema de las diferentes rutas de reacción para la obtención del carbonato de propileno metacrilato.

A pesar de que la síntesis de este monómero es relativamente sencilla, se ha reportado que es un monómero altamente reactivo y tiende a polimerizar durante su purificación por destilación, incluso con grandes cantidades de inhibidor; por lo que se ha recurrido a otro tipo de métodos como la recristalización o la cromatografía en columna.

Adicionalmente, existen diversos estudios de la formación de poliuretanos por reacciones de no isocianatos, los cuales se mencionan de forma resumida a continuación:

- ✎ A través del uso de resinas epóxicas, las cuales son de los materiales que tienen mejores propiedades de desempeño en el mercado para recubrimiento o adhesivos. La más utilizada es el diglicidil éter de bisfenol A (BPA) que posee un grupo epóxido en sus terminaciones el cual puede sufrir una reacción de cicloadición de CO_2 , producto que puede ser posteriormente modificado o curado a través de compuestos amino funcionales para mejorar su rendimiento, pero partiendo de un precursor que ha generado mucha controversia como lo es el BPA. Otra resina que ha sido modificada es la resina Novalac, que ha sido modificada, pero tiene una gran limitación para ser utilizada ya que tiene baja durabilidad en exteriores siendo resultado de absorción directa de radiación ultravioleta por los grupos aromáticos éter, lo que lleva a una degradación por fotooxidación.

- ↳ El uso de poliésteres también puede ser requerido en el desarrollo de recubrimientos de alto rendimiento a través de poliuretanos por no isocianatos. Por ejemplo, se modificó una resina base ácido adípico, hexanediol y trimetilolpropano con epiclorohidrina para incorporar un grupo funcional epóxido en la posición terminal de la cadena polimérica; esto fue posteriormente modificado como un anhídrido y finalmente curado con diamina isoforona.
- ↳ Actualmente se tiene una necesidad importante en el uso de fuentes naturales, por lo que se han realizado en los años estudios con este tipo de precursores. El aceite de soya epoxidado (ESO) se encuentra disponible comercialmente a un bajo costo y es frecuentemente utilizado como plastificador en la industria del PVC. El ESO puede ser convertido a carbonato de aceite de soya de forma fácil y posteriormente poder reaccionar con aminas para poder realizar las redes correspondientes de poliuretanos por no isocianatos. Estos poliuretanos por fuentes naturales pueden variar en su fuerza de tensión y otras propiedades mecánicas dependiendo del tipo de amino y oligómero utilizado; por ejemplo se ha utilizado aceite de linaza, dióxido de limoneno o lignina para tener su anhídrido correspondiente, aunque la desventaja en este tipo de poliuretanos basados en aceites es que los tiempos de curado generalmente van acompañados de anclajes de grupo éster y reducen la densidad de la red así disminuyendo sus propiedades mecánicas.
- ↳ Se pueden utilizar sistemas nanoestructurados para ofrecer un rendimiento superior; se han reportado la síntesis de nanocompuestos con SiO_2 donde se aumentan las propiedades de rigidez, dureza y transparencia. Estos compuestos son preparados a través de un anhídrido funcional de nanopartículas de SiO_2 usando como precursor tetraetilortosilicato y carbonato cíclico de glicidoxisilano vía un proceso de sol-gel, donde también las partículas pueden ser utilizadas como agentes de entrecruce y mejorar la adhesión o la absorción de agua. También se han reportado síntesis de uretanos con precursores silanos como el 3-aminopropiltrimetoxisilano con carbonato de glicidoxipropil trimetoxisilano con trietilamina como catalizador.

Como se puede observar en el mundo, las aplicaciones de los poliuretanos han ido incrementando con el paso de los años y los poliuretanos por reacciones de no isocianatos, como se ha visto, tienen mejoras en sus propiedades físicas y químicas, por lo que su desarrollo a nivel industrial se ha vuelto una necesidad para satisfacer las demandas de sus clientes y cumplir con regulaciones ambientales, pero su desarrollo y comercialización bajo estas condiciones sigue siendo un tema de importancia en la actualidad, por lo que el diseño molecular de los precursores anhídridos y sus oligómeros sigue siendo un tema de gran relevancia para mejorar su rendimiento.

1.2 Hipótesis

A partir de un diseño teórico a través de simulaciones computacionales por teoría del funcional de la densidad, partir de la copolimerización vía radicales libres de los monómeros metil metacrilato y del 2,3,-epoxipropil metacrilato el cual cuenta con un grupo oxirano, para generar un poliuretano libre de reacciones de isocianatos a través de una reacción de poli-adición que pueda ser utilizado en aplicaciones de recubrimientos.

1.3 Justificación

En los últimos tiempos investigadores y tecnólogos han dirigido sus esfuerzos en utilizar fuentes verdes y sustentables como sustitutos de polioles y diisocianatos derivados de la industria petrolera. Lo ideal sería la síntesis de un poliuretano verde (GPU) y para esto se requiere de diversos pasos, pero de primera instancia sería la obtención/síntesis de polioles e isocianatos a través de fuentes sustentables.

Sin embargo, existe un método eficiente, ambientalmente amigable, de gran aplicabilidad y que no requiere del uso isocianatos... síntesis de poliuretanos libres de isocianatos (NIPU) a base de precursores utilizando solventes verdes.

1.4 Planteamiento del problema

El impacto ambiental de todas las sustancias químicas con las que cuenta un polímero, se puede evaluar durante su ciclo de vida, el cual consiste en la síntesis del monómero, el proceso de polimerización y el fin de su vida útil; desafortunadamente los poliuretanos presentan riesgos en cada una de las etapas.

En primera instancia, en la síntesis de los isocianatos se requiere como precursor el fosgeno, un gas el cual es letal, que ocasiona grandes daños ambientales, pero es el que permite realizar la conversión de aminas a isocianatos.

En segunda instancia, los dos isocianatos más usados en la industria que son el metil-difenil-isocianato (MDI) y el diisocianato de tolueno (TDI) están clasificadas como sustancias cancerígenas, mutagénicas y repro-tóxicas (CMR). Este tiempo de sustancias clasificadas como CMR tienen efectos muy dañinos al ser humano y al ambiente, ya que su prolongada exposición puede ocasionar asma, dermatitis, conjuntivitis y envenenamiento agudo. En conjunto con

estos daños a la salud, existen algunas disposiciones ambientales que limitan o prohíben el uso de algunos tipos de isocianatos.

Adicionalmente, se tiene un serio problema durante el proceso de formación y almacenamiento de algunos poliuretanos, el cual es la humedad; para dichos poliuretanos, hasta el momento de su aplicación, su aislamiento debe ser muy cuidadoso ya que de otra forma el componente poliisocianato y el agua tienen una reacción irreversible formando urea y dióxido de carbono (Figura 1.5), dejando un producto inestable y sumamente rígido.

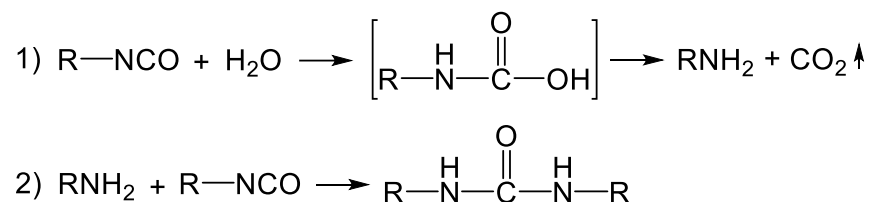


Figura 1.5. Esquema general de la reacción que se produce entre un isocianato y agua. 1) Se da en primera instancia la reacción del isocianato con agua generando un intermediario uretano que se puede hidrolizar y genera una amina y dióxido de carbono. 2) La amina formada del paso anterior reacciona con otra molécula de isocianato para la formación de un grupo urea.

Finalmente, en el fin de su ciclo de vida, los poliuretanos son quemados para su descomposición o dispuestos como relleno sanitario. En el primer caso, durante su combustión, los poliuretanos son degradados a isocianatos, los cuales se descomponen principalmente en ácido cianhídrico (CHN), una sustancia extremadamente venenosa; en el segundo caso, como relleno sanitario, los poliuretanos sufren reacciones de hidrólisis y son degradados en aminas tóxicas.

Bajo este contexto, surge la necesidad de crear nuevas rutas de síntesis donde se pueden sintetizar poliuretanos sin utilizar como precursor isocianatos, dicho de otra manera, sintetizar poliuretanos libres de isocianatos.

Exceptuando algunas propiedades mecánicas, estos pueden ser comparables con los poliuretanos convencionales, adicionalmente debido a su composición molecular, la cual es única, este tipo de poliuretanos no tienen poros y una vez sintetizados no son sensibles a la humedad ambiental como los poliuretanos convencionales, también su resistencia química es alrededor de un 30 o 50% mayor, su permeabilidad es menor y por lo tanto tienen una mejor absorción de agua, mayor estabilidad térmica y su ciclo de vida es entre tres o cinco veces mayor; lo que permite que tengan potenciales aplicaciones como recubrimiento de barrera,

sellados, esponjas, entre otras. Desafortunadamente tienen un problema con respecto al peso molecular, que es difícil de controlar y generalmente es muy bajo.

Es por esto por lo que en el presente proyecto se presenta en primera instancia, la polimerización por adición mediante radicales libres de un polímero para explorar solventes más verdes y hacer la reacción más amigable con el medio ambiente; además poder controlar su peso molecular y así realizar un copolímero que tenga la capacidad formar un carbonato cíclico mediante reacciones químicas y posteriormente realizar la síntesis de novedosos polihidroxiuretanos (PHU). Los polímeros y copolímeros por radicales libres son caracterizados y pueden ser utilizados en una aplicación como remoción de metales pesados, liberación de fármacos o como recubrimiento de barrera en bio-incrustación y se realiza el análisis de su facilidad para reaccionar una vez formado el anillo a través de teoría del funcional de la densidad (DFT).

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Síntesis de un precursor acrílico a través de polimerización por radicales libres, utilizando solventes no convencionales; que puedan ser utilizados para la síntesis de polihidroxiuretanos (PHU) a través de reacciones libres de isocianatos. La viabilidad de los precursores para la formación de PHU será estudiada teóricamente por teoría del funcional de la densidad (DFT).

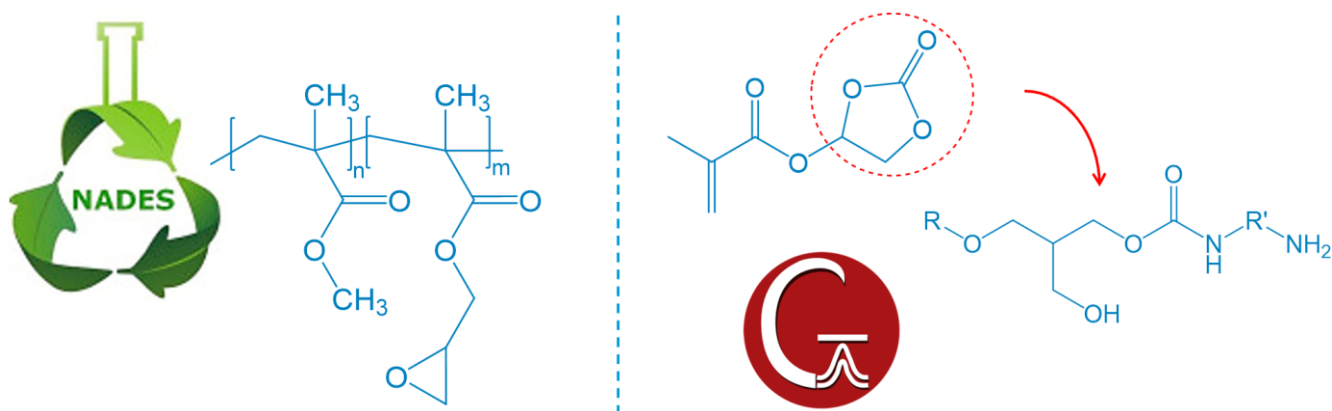


Figura 1.6. Esquema simplificado del objetivo general de la presente tesis

1.5.2 Objetivos Específicos

- ↪ Síntesis y caracterización por medio de espectroscopía infrarrojo, espectroscopia UV-Vis y propiedades térmicas (TGA/DSC) de solventes eutécticos profundos naturales (NADES) basados en betaína y polioles.
- ↪ Síntesis de PMMA a través de polimerización en suspensión por medio de radicales libres utilizando los diferentes NADES utilizados.
- ↪ Caracterización del PMMA obtenido por las técnicas de dispersión de luz estática (SLS), espectroscopia infrarroja (FT-IR)/Raman y propiedades térmicas (TGA/DSC), pruebas mecánicas de tensión (ASTM D638-03), pruebas de absorción de agua (ASTM D1037-12) y de degradación (ASTM D6002-96/D5338-98).
- ↪ Realizar un recubrimiento del PMMA en placas de acero AISI-304 y medir sus propiedades de adhesión (ASTM D 4541-09), grosor por un perfilómetro y corrosión (impedancia electroquímica). Realizar la síntesis del precursor p(MMA-co-GMA) por medio de polimerización en suspensión por radicales libres, utilizando el mejor NADES.
- ↪ Caracterización del p(MMA-co-GMA) por espectroscopia infrarrojo (FT-IR)/Raman y propiedades térmicas (TGA/DSC), pruebas mecánicas de tensión (ASTM D638-03), pruebas de absorción de agua (ASTM D1037-12) y de degradación (ASTM D6002-96/D5338-98).
- ↪ Realizar un recubrimiento del p(MMA-co-GMA) en placas de acero AISI-304 y medir sus propiedades de adhesión (ASTM D 4541-09), grosor por un perfilómetro y corrosión (impedancia electroquímica).
- ↪ Análisis teórico por medio de DFT, para obtener estados de transición de los mecanismos de reacción propuestos para la construcción de diagramas energéticos que nos permitan observar la viabilidad de las reacciones para la formación de un PHU.

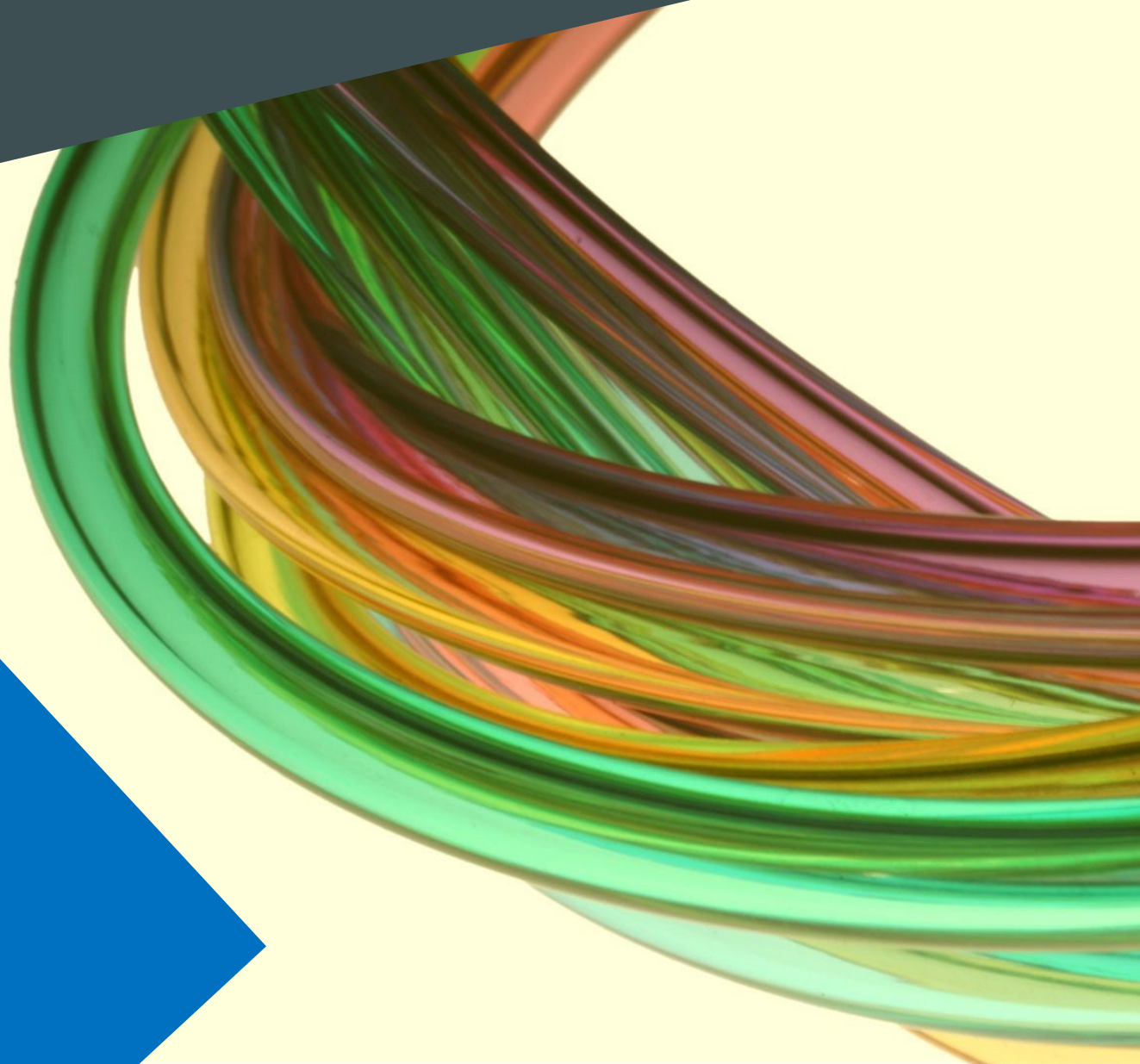
CAPÍTULO 2

Marco Teórico

2.1 Poliuretanos

2.2 Poliuretanos por reacciones libres de isocianatos

2.3 Parámetros que afectan en las reacciones de formación de NIPU's



2.1 Poliuretanos

2.1.1 ¿Qué son los poliuretanos?

Son una clase muy versátil de materiales poliméricos que contienen varios grupos funcionales carbamato (Figura 2.1) en su cadena polimérica.

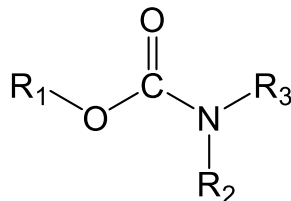


Figura 2.1. Estructura general de un grupo carbamato

Son una clase muy especial de polímeros, ya que pueden ser termofijos y termoplásticos, es decir, pueden tener un comportamiento rígido o de elastómero, dependiendo de su estructura química y de su morfología. Es debido a estas propiedades que son materiales que han llamado mucho la atención tanto en el área académica como en las diversas áreas de la industria.

2.1.2 Componentes en la formación de poliuretanos

Existen dos principales componentes en el proceso de polimerización de poliuretanos: los isocianatos y los polioles. No son los únicos componentes existentes, a continuación, se enlistan algunos de los componentes que se utilizan de forma convencional en la formación de poliuretanos.

2.1.2.1 Isocianatos

Los diisocianatos o poliisocianatos pueden ser representados como $R - (NCO)_n$, donde $n \geq 2$, se caracterizan principalmente por su funcionalidad (n), la naturaleza del grupo sustituyente (R , ya sea alifático o aromático) y el contenido de isocianato donde:

$$\text{wt. \% } NCO = \frac{4200}{NCO \text{ eq. wt.}} \dots (1)$$

La mayoría de los bloques que forman parte de la estructura del poliuretano son diisocianatos con una masa molecular menor a 300 g/mol. Adicionalmente a los diisocianatos aromáticos más comunes como el TDI y el MDI, existen alifáticos como el diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), y metil-difenil isocianato hidrogenado (H₁₂MDI).

Existen diversas rutas para la creación de isocianatos (Figura 2.2), pero la más común es la reacción de fosgeno con diaminas, la cual se da utilizando como solvente cloro-benceno. La diamina se agrega a una solución concentrada de fosgeno para la formación de cloruro de carbamoil y amina hidrociorhídrica, esta mezcla posteriormente se calienta y se da la adición de más fosgeno para la formación del diisocianato. El exceso de fosgeno y de ácido clorhídrico se remueve y el fosgeno es reutilizado. A nivel laboratorio se puede utilizar algunos sustitutos de fosgeno como lo son de difosgeno (triclorometil cloroformato) y el trifosgeno (bis(triclorometil) carbonato).

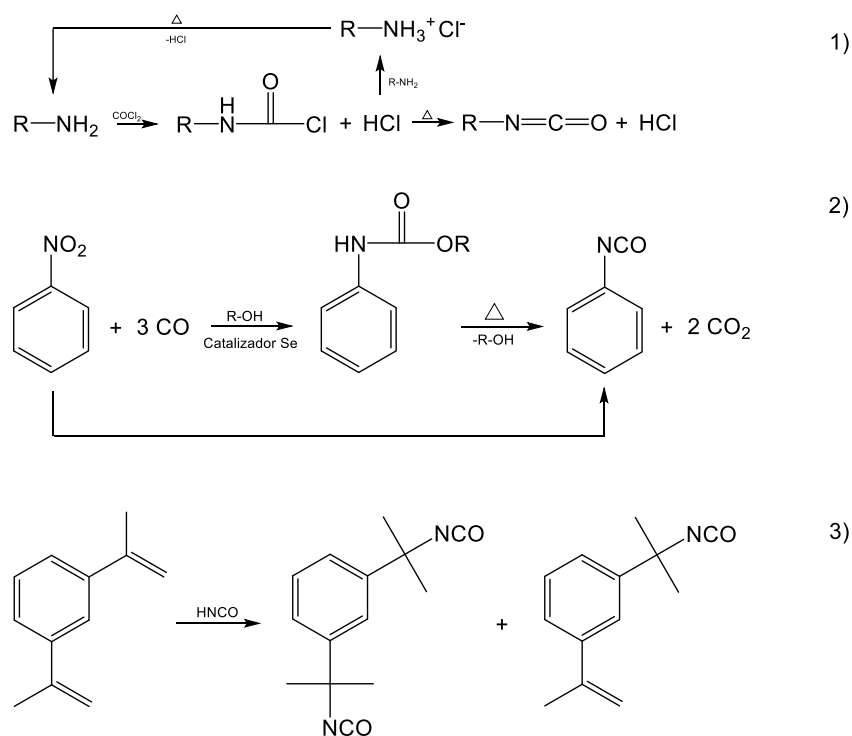


Figura 2.2. Rutas de síntesis para la formación de isocianatos: 1) reacción de fosgenación, 2) reacción de nitro-carbonilación y 3) reacción a través de ácido isocianico

También es muy común realizar reacciones de derivación u oligomerización de diisocianatos para la formación de poliisocianatos o modificar isocianatos, todos estos compuestos pueden formarse *in-situ* durante la reacción de poliadición utilizando el catalizador adecuado o producir de forma específica los bloques de formación en reacciones de dos componentes, una práctica común cuando el poliuretano se utiliza como recubrimiento. Uno de los ejemplos más claros es la formación del poliisocianato aromático, MDI polimérico (Figura 2.3), que se da a través de la reacción con fosgeno de oligoaminas polinucleares que se dan como resultado de condensación de anilina con formaldehído.

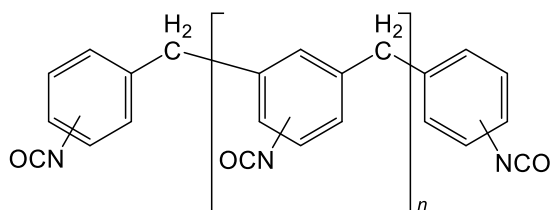


Figura 2.3. Ejemplo de un poliisocianato multifuncional como lo es el poli(metil-difenil-isocianato)

2.1.2.1 Polioles

Es un término general que se utiliza para referirse a diferente macromonómeros que cuando con un grupo funcional hidroxilo y que son utilizados como bloques de formación en los poliuretanos. Estos pueden ser representados como $R - (OH)_n$ con $n \geq 2$ y R representa una unidad homo u heteropolimérica con una masa molecular que va desde los 400 hasta los 15,000 g/mol. Están caracterizados principalmente por su funcionalidad (n); la unidad estructural (R) y su número de grupos hidroxilo como:

$$OH\# = \frac{56,100}{OH \text{ eq. wt.}} \dots (2)$$

Los grupos funcionales que forman parte de la estructura son los poliéteres, poliésteres, polibutadienos, policarbonatos, polisiloxanos o poliacrílicos.

La selección del poliol se decide dependiendo de las características deseadas del poliuretano como lo pueden ser, resistencia a la hidrolisis, resistencia a los solventes, resistencia a radiación

UV, entre otras. Materiales di, tri o con una mayor funcionalidad de bajo peso molecular pueden ser utilizados como extensores de cadena o agente de entrecruzamiento; pero cabe resaltar que los polioles con alto peso molecular en conjunto con los isocianatos son los materiales más importantes para la formación de poliuretanos.

2.1.2.3 Extensores de cadena

De forma adicional a los polioles antes mencionados, existen diversos tipos de extensores de cadena como el componente reactivo isocianato. Como se ha venido mencionando, los extensores de cadena son compuestos de baja masa molecular con dos o más grupos reactivos isocianatos que son incorporados en la cadena principal del poliuretano durante la síntesis. La mayoría de los extensores de cadena son dioles, trioles, diaminas o alquilaminas con una masa molecular menor a 400 g/mol.

Algunos de los extensores de cadena más utilizados son el etilenglicol, el 1,4-butanediol, éter de *bis*(beta-hidroxietil) hidroquinona, trimetiol propano, etilendiamina, 4,4-metilenebis(o-cloroanilina), diamina de dietil tolueno, isoforona diamina y dietanolamina.

2.1.2.4 Aditivos comúnmente utilizados en la formación de poliuretanos

Con respecto a la síntesis de poliuretanos, agentes de expansión, surfactantes y catalizadores juegan un papel muy particular.

Los agentes de expansión se utilizan para producir materiales porosos y pueden ser clasificados como químicos o físicos. En cuanto a la expansión física, el calor de la reacción de polimerización es utilizado para volatilizar agentes de expansión líquidos y generar gases, lo que permite la expansión durante el proceso y así generar una red polimérica porosa. Los agentes químicos de expansión involucran la reacción de un agente de expansión (generalmente agua) con el isocianato durante el proceso de polimerización para generar el agente de expansión gaseoso (generalmente dióxido de carbono). En cualquiera de los casos, el gas se mantiene en la red de poros ya sea encerrado o se escapa de la red dejando una porosa semiabierta. Los agentes de expansión son seleccionados de acuerdo con su desempeño (particularmente la baja conductividad térmica para aislar las espumas), así como la seguridad e impacto ambiental en el ambiente.

Los surfactantes son componentes muy importantes en la reducción de la tensión superficial, en la incompatibilidad de ingredientes para emulsificación y promover la nucleación de burbujas o la estabilización de materiales porosos. Estos son más utilizados en la formación de copolímeros en bloques de polidimetilsiloxanos y óxidos de polialquenos como el polietileno o los óxidos de polipropilenos.

Los catalizadores son generalmente utilizados para acelerar la tasa de reacción de polinucleófilos con los grupos isocianatos o promover la trimerización del grupo isocianato para la formación de polímeros con entrecruzamiento. Los catalizadores más utilizados son las aminas terciarias o los organometálicos, generalmente aquellos de estaño. Una de las consideraciones más importantes en el uso de un catalizador es su efecto relativo de catálisis en la tasa de reacción de isocianatos con los grupos hidroxilo en contra de su reacción con agua. Las aminas terciarias, que son conocidas por tener una mayor selectividad de promover la reacción con agua, se conocen como catalizadores de expansión y los organometálicos como catalizadores de gel, por ejemplo, con estos se tiene una mayor selectividad en la reacción de grupos isocianatos con grupos hidroxilo. Se pueden utilizar combinaciones de catalizadores de expansión y de gel para obtener un perfil de reacción deseado.

Existen otros aditivos como rellenos, antioxidantes, estabilizadores, retardadores de flama, pigmentos y plastificantes para obtener las propiedades deseadas y su durabilidad ambiental; la adecuada selección de estos aditivos es altamente específica para la aplicación que se requiera.

[2.1.3 Rutas convencionales en la formación de poliuretanos](#)

[2.1.3.1 Síntesis de poliuretanos a través de un prepolímero](#)

Actualmente la mayoría de los poliuretanos se sintetizan por un proceso de dos pasos (Figura 2.4). Las reacciones de forma general consisten en la polimerización por adición entre di/poliisocianatos con polinucleófilos (grupos funcionales con hidrógeno activo); estos últimos pueden ser polihidroxilos o poliaminas, denominados de forma general como polioles, con compuestos de bajo peso molecular (extensores de cadena) o con combinaciones de todos los anteriores. El primer paso reacción forma la estructura base del polímero que es un prepolímero uretano con terminación de grupos -NCO, que se da a través de la reacción de un exceso de di/poliisocianato con un poliol. El segundo paso es la reacción del prepolímero con otro poliol, ya sea como extensor de cadena o como agente de entrecruzamiento.

2.1.3.2 Síntesis de poliuretanos en una sola etapa

En este proceso, todos los componentes se combinan para realizar la polimerización en una sola etapa de síntesis. Algunas de las ventajas que posee este método es que da posibilidad de realizar una reacción a una baja temperatura de procesamiento y un manejo sencillo de componentes que presentan baja viscosidad. Este método generalmente se utiliza para la síntesis de espumas rígidas/flexibles de poliuretanos o de algunos elastómeros.

A pesar de ser un método que conceptualmente es muy sencillo, en algunos casos, la no homogeneidad o el súbito encogimiento del material son resultado de la alta capacidad exotérmica que presenta la reacción; además, la compatibilidad de polaridad ente los polioles o extensores de cadena (polares) con los isocianatos (no polares), también representa un serio problema.

2.1.3.3 Síntesis de poliuretanos a través de uso de un “cuasi-prepolímero”

Este es un método híbrido entre el proceso de una sola etapa y el de prepolímero. La formación del cuasi-prepolímero se da a través de la reacción parcial de parte del poliol a utilizar con el componente isocianato (di/poli) y posteriormente se combina con el resto del poliol y el extensor de cadena de bajo peso molecular. Este proceso generalmente es bueno ya que ofrece las ventajas que se presentan en los procesos de una sola etapa y de prepolímero.

2.1.3.4 Síntesis de dispersiones acuosas de poliuretanos (PUD)

Las dispersiones de poliuretanos son poliuretanos de alto peso molecular que basan su estructura en isocianatos alifáticos con una estructura base que se compone principalmente de poliéteres, poliésteres o polioles carbonatados.

Dispersiones estables se pueden conseguir a través de la incorporación de grupos hidrófilos en la estructura base del polímero, los cuales pueden ser aniónicos (grupos carboxilato o sulfonatos) o no iónicos (óxidos de etileno). Anteriormente se utilizaba el uso de cosolventes como la N-metil-2-pirrolidona (NMP) pero con la tecnología actual que existe en dispersiones su uso ya no es necesario, por lo que se puede decir que existen dos métodos que se utilizan actualmente en su producción.

El primero es realizar la síntesis de un pre-polímero con terminación isocianato que contenga un grupo carboxilato o sulfonato en su estructura, este se dispersa en agua utilizando fuerzas

de alto corte y se puede agregar NMP para mejorar su dispersión. El producto final con alta masa molecular se logra a través de la reacción de los grupos isocianatos libres con el extensor de cadena que generalmente es una amina o una hidracina.

El segundo proceso hace uso de acetona, donde el prepolímero se forma con el poliisocianato y poliol que se vayan a utilizar en el proceso y posteriormente se disuelve en la misma para ser dispersado en agua donde se tiene una diamina sulfatada y otras diaminas para generar el poliuretano de alto peso molecular. Posteriormente la acetona es destilada para tener una dispersión que sea estable.

En estos procesos se puede hacer uso de un agente de entrecruzamiento para mejorar la resistencia térmica y la estabilidad de la dispersión a través del uso de isocianatos que puedan ser dispersados en agua a través de agregar los grupos aniónicos y no iónicos antes mencionados, donde generalmente se agrega entre el 5 o el 7% en peso de la dispersión.

2.2 Poliuretanos por reacciones libres de isocianatos (NIPU)

Adicionalmente a la mayoría de las rutas basadas en el uso de isocianato como monómero, existen algunas rutas de síntesis que no emplean el uso de monómeros con grupos funcionales poliisocianato como precursores, esto derivado evitar el uso de equipo especial para manejar de forma segura el fosgeno o monómeros que contengan grupos isocianato.

El término general con el que se conocen a los poliuretanos libres de isocianatos son las siglas NIPU, PHU o H-NIPU. Estas siglas provienen de los nombres en inglés de Non-isocyanate PolyUrethane (NIPU), dentro de estos existe una clase especial conocida como PolyhydroxyUrethane (PHU) o polihidroxiuretanos, los cuales son una clase de NIPU obtenidas por la reacción de un anhídrido cíclico y una amina que genera unidades repetitivas de hidroxiuretanos. Finalmente, el término H-NIPU proviene del nombre Hybrid Non-Isocyanate PolyUrethane (H-NIPU), el cual se acuñó para describir copolímeros de NIPU con otros polímeros como poliacrilatos o poliepóxidos.

Existen en la actualidad diversas rutas de síntesis de NIPU, cada una con sus ventajas y desventajas, pero aún, ninguna ha podido ser considerada para su uso y desarrollo a nivel industrial.

Este tipo de poliuretanos ha llamado mucho la atención de la comunidad científica en los últimos años, por lo que se puede decir que existen cuatro principales rutas de síntesis para NIPU: policondensación, transposición, polimerización por apertura de anillo y poliadición (Figura 2.5).

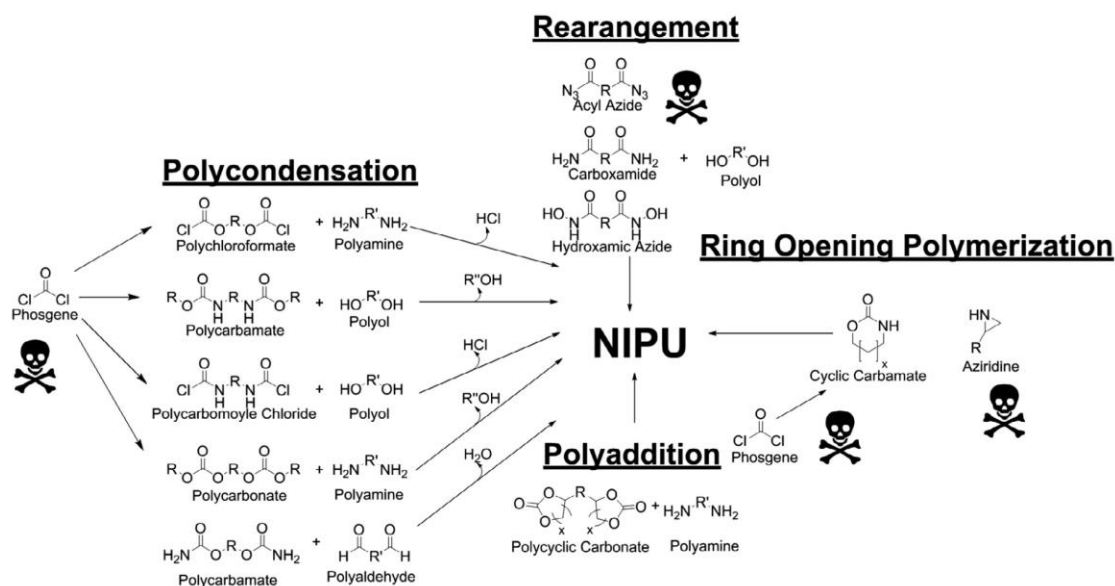


Figura 2.5. Posibles rutas de síntesis para la formación de poliuretanos por reacciones sin el uso de isocianatos.

2.2.1 NIPU por reacciones de policondensación

Dentro de este tipo de reacciones se pueden encontrar algunas reacciones entre policloroformatos y poliaminas, entre polycarbamatos y poliololes por transuretización, cloruro de polycarbamoil y poliololes y polycarbonatos con poliaminas. Sin embargo, el uso de este tipo de rutas requiere el uso de fosgeno o derivados para la síntesis de precursores y además durante la reacción de policondensación se forman subproductos como ácido clorhídrico (HCl) o alcoholes, lo que es una limitación para su implementación industrial. Otras rutas de policondensación también consisten en la reacción de polycarbamatos y polialdehidos la cual es muy interesante, aún poco estudiada, pero que lleva a la formación de agua durante el proceso.

2.2.2 NIPU por reacciones de transposición

Este tipo de reacciones se dan por la transposición de azidas de acilos (reacción de Curtius); carboxiamidas (reacción de Hofmann) o azidas hidroxámica (reacción de Lossen). Durante el reacomodo de los grupos funcionales, se da la formación *in-situ* de un isocianato y con la

presencia de un alcohol se da la formación de un poliuretano. Esta ruta también hace uso de isocianatos, incluso si se forman de forma *in-situ*, pero aún más importante los precursores como los son los azidas de acilo, carboxiamidas y los azidas hidroxámicas, son sustancias sumamente tóxicas.

[2.2.3 NIPU por reacciones de apertura de anillo](#)

Este tercer tipo de reacción consiste en la apertura del anillo de carbamatos cíclicos alifáticos o aziridinas. A pesar de que la síntesis de este tipo de NIPU no genera ningún tipo de subproductos, la mayoría se realizan a altas temperaturas y los carbamatos cíclicos generalmente son producidos a través del uso de fosgeno. También que requieran el uso de aziridinas, es un problema importante por su toxicidad.

[2.2.4 NIPU por reacciones de poliadición](#)

Esta reacción se da por la adición de anhídridos cíclicos con aminas, esta reacción es probablemente la mejor ruta para la síntesis de NIPU ya que evita el uso de isocianatos y de fosgeno. Adicionalmente, los carbonatos cíclicos no son tóxicos y no son sensibles a la humedad como los isocianatos por lo que no generan subproductos como la urea o el dióxido de carbono, por lo que su almacenamiento no requiere ninguna precaución en particular. Por otra parte, la reacción entre carbonatos cíclicos y aminas no libera ningún tipo de compuesto orgánico volátil lo que permite su aplicación como recubrimiento. El polímero resultante de esta reacción se conoce como polihidroxiuretano (PHU) debido a la presencia de un grupo hidroxilo primario y secundario colgante de la cadena principal del polímero (Figura 2.6).

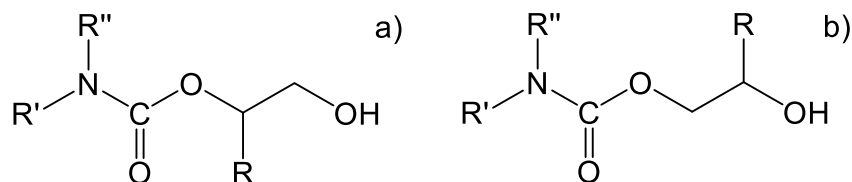


Figura 2.6. Estructura química de un poli(hidroxiuretano). a) PHU con un alcohol primario y b) PHU con un alcohol secundario

La estructura de los PHU difiere mucho de los poliuretanos convencionales, ya que la presencia de los grupos hidroxilo tiene una gran influencia en las propiedades del producto final ya que

pueden participar en la formación de enlaces de hidrógeno inter o intramoleculares con los grupos carbamato, esto permite que tengan una mayor resistencia química en presencia de solventes no polares.

Esta es la reacción más interesante para la formación de NIPU, pero cuenta con dos grandes desventajas en las que se debe de trabajar: la baja reactividad de la reacción que existe entre las aminas y los carbonatos cíclicos y el limitado avance en la reacción de polimerización a temperatura ambiente que lleva a la formación de PHU de baja masa molecular.

2.2.4.1 Reacciones de ciclo-adición de epóxidos

El primer paso para la formación de NIPU es la formación del precursor primero que consiste en oligómeros de carbonatos cíclicos y existen diversos métodos para su formación; uno de los métodos mejor estudiados es la fijación química de dióxido de carbono sobre un precursor epóxido de interés, esta reacción es conocida como carbonatación.

Los grupos epóxidos pueden ser fácilmente modificados con la adición de CO₂ sobre el anillo epóxido a una elevada temperatura en presencia de un catalizador (Figura 2.7). El grupo anhídrido cíclico que fue preparado se puede abrir bajo condiciones de reacción favorables y puede ser utilizado para sintetizar NIPU lineales o con entrecruzamiento dependiendo de la funcionalidad del oligómero unido al anhídrido cíclico. La conversión del óxido de etileno a un anhídrido cíclico también utiliza CO₂ como un solvente sostenible, ya que es no inflamable, tiene baja toxicidad y no es subproducto de bajo costo de las industrias además de ser muy abundante; también, puede ser utilizado como solvente práctico en el sistema de reacción.

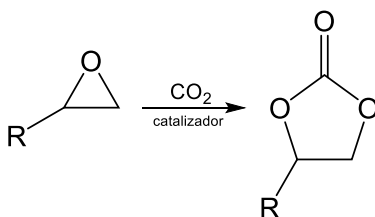


Figura 2.7. Reacción generalizada de ciclo adición de epóxidos o carbonatación.

Generalmente los catalizadores utilizados para este tipo de reacciones son aquellos que cuentan con sitios que funcionan como ácidos de Lewis para promover la activación del electrófilo de los oxiranos y/o el dióxido de carbono y sitios que son bases de Lewis y funcionan

como nucleófilos. Algunos de los catalizadores que han sido estudiados consisten en trifenil fosfina, complejos de fosfina de níquel, compuestos cuaternarios de amonio, cloruro de zinc, guanidinas, aminas, compuestos cuaternarios de fosfonio.

2.2.4.2 Reacción de carbonatos cíclicos con aminas

Existe un mecanismo propuesto de tres pasos para la apertura del anillo de los anhídridos cíclicos por una amina (Figura 2.8). Generalmente este tipo de reacciones de adición suceden lentamente a temperatura ambiente, son menos exotérmicas que las reacciones entre un epóxido y una amina, pero el uso de altas temperaturas es considerado que es más efectivo para que la reacción pueda llevarse a cabo.

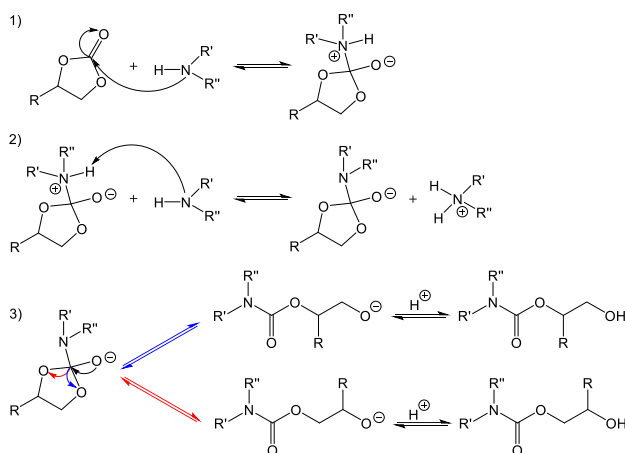


Figura 2.8. Mecanismo de reacción entre un anhídrido cíclico y una amina

El primer paso de la reacción consiste en un ataque nucleofílico de la amina en el carbonilo del anhídrido el cual genera un intermediario tetraédrico y es considerado como el paso limitante en la reacción. En el segundo paso, una segunda amina acarrea la deprotonación del intermediario anteriormente formado. En el último y tercer paso, la alta densidad electrónica inicia la ruptura del enlace carbón-oxígeno que lleva a la formación del hidroxiuetano; sin embargo, dependiendo de la geometría molecular del intermediario, la reacción de apertura lleva a la producción de unidades repetitivas de alcoholes primarios o secundarios.

De forma general, los alcoholes secundarios se ven favorecidos, esta selectividad se puede explicar debido a que presentan una menor energía potencial. Se puede observar en el esquema de reacción de la Figura 2.8, existen diversos parámetros que pueden influenciar en

la reactividad, esto incluye la naturaleza del solvente, la estructura del anhídrido cíclico, la estructura de la amina a utilizar y de la reacción de catálisis que se desee emplear.

2.3 Parámetros que afectan en las reacciones de formación de NIPU

2.3.1 Efecto del solvente en la formación de NIPU

La polaridad del solvente a utilizar juega un rol muy importante en la cinética de la reacción entre el anhídrido y la amina como se muestra en la Figura 2.8.

En presencia de solventes próticos, el paso limitante que determina la reacción es la etapa de deprotonación (el segundo paso de la reacción, II), esto estipula que la reacción sea de tercer orden cinético en general y de segundo orden cinético con respecto a la amina. En este caso, el primer paso de la reacción ocurre relativamente rápido debido al incremento en la carga positiva del átomo de carbono del carbonilo resultando en la formación de enlaces de hidrogeno entre las moléculas de solvente y los átomos de oxígeno del anillo.

En presencia de solventes apróticos, la etapa que controla la tasa de reacción es el ataque nucleofílico de la amina cuaternaria en el carbono del carbonilo del anillo (el primer paso de la reacción, I), en este caso, las moléculas del solvente no son capaces de formar enlaces de hidrógeno lo que favorece la primera etapa de reacción, que se vuelve limitante y determina que la reacción global sea de segundo orden cinético. La presencia de un sustituyente que pueda liberar un electrón en el alquilo carbonatado resulta en la disminución parcial de la carga positiva del carbono en el carbonilo, lo que ocasiona una disminución en la reactividad del anhídrido, pero la presencia de sustituyentes que puedan retirar electrones aumenta la capacidad electrofilia del carbono en el carbonilo, lo que favorece la aminólisis a una mayor velocidad de reacción.

En condiciones acuosas, los anhídridos reaccionan con las aminas a una menor velocidad, además de que las reacciones secundarias como la hidrólisis del anhídrido, se debe de tener en consideración al momento de formular sistemas base agua. Un estudio realizado sobre el sistema de un anhídrido de glicerol con aminas alifáticas en condiciones acuosas reveló que a mayores temperaturas y que con un catalizador alcalino se obtuvo una mayor hidrólisis del anhídrido cíclico pero las cadenas de grupos amino más larga proveía una mayor resistencia a la hidrólisis. En óptimas condiciones, los dos isómeros de hidroxiuretanos fueron obtenidos pero

su conversión era dependiente de la temperatura de reacción y la relación que existía con respecto a la amina añadida.

Toda esta fenomenología es muy interesante para aumentar la cinética de la reacción, pero desafortunadamente la mayoría de los poliuretanos son formados en bulto. Debido a esto, la mayoría de las personas que se dedican a la investigación de NIPU y en especial de PHU, enfocan sus esfuerzos en la influencia que tiene la reacción del anhídrido y las estructuras de los grupos amino en la cinética de reacción y en su catálisis.

2.3.2 Reactividad de la estructura de los anhídridos cíclicos

La cantidad de carbonos dentro del anhídrido cíclico también juega un papel preponderante en la cinética de reacción del anhídrido con la amina y en la actualidad se han realizado síntesis con anhídridos cíclicos de 5 (CC5), 6 (CC6), 7 (CC7) y hasta 8 (CC8) miembros. En un estudio donde se puede comparar la reactividad de estos anhídridos se puede observar que el orden de reactividad en presencia de aminas alifáticas está dado de acuerdo con su estructura: $CC5 < CC6 < CC7$; las constantes de rapidez (k [$L \cdot mol^{-1}$]) son 0.02, 1.19 y 48.5, respectivamente, además de que varios autores han encontrado la misma tendencia de reactividad. Esta diferencia en la reactividad se atribuye principalmente a una mayor tensión en el anillo en el caso de estructuras CC6 en comparación con CC5.

Sin embargo, la preparación de anhídridos altamente reactivos (CC6, CC7 y CC8) involucra el uso de fosgeno o de sus derivados como el difosgeno, los cuales son reactivos sumamente dañinos por lo cual se han realizado estudios en la preparación de estas estructuras por carbonatación de óxido de trimetileno o halohidrinas, pero estas reacciones son sumamente dependientes en la estructura de los precursores y en la catálisis de esta. Además, la formación y propiedades de anhídridos cíclicos CC5 ha sido sumamente estudiada durante los últimos años.

De forma resumida se puede decir que los anhídridos CC6, CC7 y CC8 son más reactivos que los CC5, sin embargo, su síntesis con altas conversiones requiere del uso de químicos sumamente tóxicos para la salud y el medio ambiente, los cuales deben de ser prohibidos eventualmente si se busca una forma sustentable de producir poliuretanos en un futuro. Por lo tanto, sólo los anhídridos CC5 pueden ser preparados con un proceso seguro y económico, como lo puede ser la reacción de ciclo adición de CO_2 (carbonatación) de grupos epóxidos o a partir del glicerol; sin embargo, el ataque nucleofílico de la amina en CC5 es relativamente bajo por lo que se ha

estudiado la influencia del grupo sustituyente lateral en la reactividad de este tipo de anhídridos.

2.3.3 Efecto del grupo lateral en anhídridos cíclicos (CC5)

Se ha demostrado que los grupos sustituyentes que tienen la capacidad de retirar un electrón incrementan la capacidad electrofílica del carbonilo y, por lo tanto, permiten el ataque nucleofílico de la amina; mientras que los grupos sustituyentes con capacidad de donar electrones no favorecen la apertura del anillo del anhídrido cíclico por la amina.

Se ha reportado hasta el momento que el orden de reactividad esta dado por el siguiente orden: $R = \text{Me} < \text{H} < \text{Ph} < \text{CH}_2\text{OH} < \text{CF}_3$, siendo este último un sustituyente bastante promisorio ya que permite una alta conversión del anhídrido CC5, pero hasta el momento no se tiene una publicación donde se demuestre la síntesis de un PHU de un CC5 fluorado. En la Figura 2.9 se puede observar que, a pesar de la elevada temperatura, el cómo va avanzando la reacción es relativamente lento y este mismo tipo de resultados ha sido reportado también en diversos trabajos, lo cual es una gran desventaja para los PHU ya que se obtienen productos de baja masa molecular.

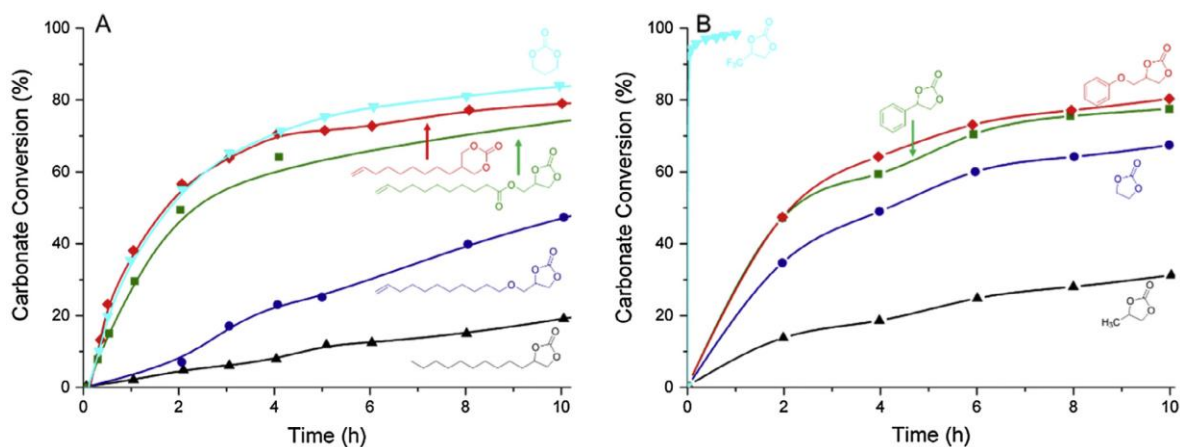


Figura 2.9. Curvas de conversión contra tiempo de (A) CC5 o CC6 con diversos sustituyentes (alifáticos, éter o éster) y hexilamina a 50 °C y (B) diferentes sustituyentes en CC5 y hexilamina a 70 °C. Todas las reacciones están a $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en dimetil sulfóxido deuterado.

También se ha demostrado que los anhídridos CC5 con ésteres como sustituyentes tienen una reactividad similar que los anhídridos CC6 en reacciones simuladas en presencia de la amina y mayor velocidad de reacción que cuando los sustituyentes del anhídrido CC5 son alquílicos o

éteres (Figura 2.9); sin embargo, se puede tener una reacción secundaria de amidificación en el grupo éster, llevando el proceso a la creación de subproductos y reduciendo la masa molar.

También en este aspecto, la compañía BASF tiene una patente en la síntesis de un anhídrido CC5 con doble ligadura el cual se utiliza como un diluyente reactivo para formulaciones de H-NIPU de poliepóxidos en conjunto con agentes de curado de tipo amino y epóxido. La doble ligadura en el anhídrido CC5 es un grupo con capacidad de retirar electrones, lo que aumenta su reactividad y esto ha llevado a la investigación de anclar grupos activos en el anhídrido como ésteres, dobles ligaduras y CF_3 ; sin embargo, los resultados reportados sólo proponen la activación a través de un grupo éter, el cual es más sencillo de sintetizar por carbonatación directa de éteres-epóxidos y no da subproductos de reacción.

2.3.4 Influencia en la formación del NIPU de acuerdo con la selección de la amina (CC5)

Se han realizado diversos estudios de modelado de reacción a temperatura ambiente entre anhídridos CC5 con grupos éter y diversas aminas, donde se ha demostrado que la estructura de la amina tiene una fuerte influencia en la reactividad (Figura 2.10).

En primera instancia, se tiene que aminas primarias y secundarias aromáticas, no presentan reacción a temperatura ambiente. Con respecto a las aminas primarias, los parámetros más importantes son su tamaño y capacidad como nucleófilo, en efecto, cuanto más nucleófilo mayor es la reactividad. Es más, se ha demostrado que algunos grupos con capacidad de retirar electrones en posición α o β , grupos imina o amino (poliaminas) aumentan de forma significativa la reactividad. Algunos grupos de investigación también han podido demostrar esto a través de reacciones de aminas primarias unidas al carbón primario o secundario, donde las primeras reacciones más rápido que las segundas.

También se ha variado el tamaño de la cadena alifática de la amina, donde se ha quedado de manifiesto que entre más larga sea, se ve disminuida la reactividad de la amina; por lo que, las aminas más reactivas son aquellas aminas alifáticas unidas a un carbón primario con grupos que tengan capacidad de retirar electrones en las posiciones α o β .

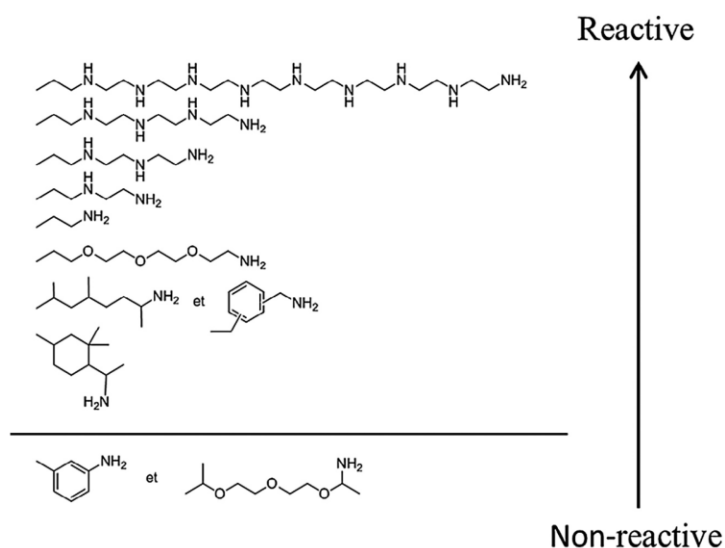


Figura 2.10. Reactividad de diversas aminas en presencia de un anhídrido de éter CC5 a temperatura ambiente.

2.3.5 Selección del catalizador

Los anhídridos cíclicos pueden reaccionar a temperatura ambiente con prácticamente la mayoría de las aminas reactivas, pero los estudios cinéticos han demostrado que al aumentar la temperatura se puede activar la reacción y permite la reacción con aminas poco reactivas, sin embargo, esto produce que se puedan obtener subproductos no deseados como ureas. Por esto, si la reactividad es baja a temperatura ambiente, esta puede ser incrementada a través del uso de un catalizador y existen tres formas de catalizar la reacción de aminólisis del anhídrido cíclico (Figura 2.11): el aumento en la capacidad como electrófilo del carbonilo presente en el anhídrido cíclico, el aumento de la capacidad como nucleófilo de la amina o realizar la apertura del anillo del anhídrido cíclico utilizando un catalizador como nucleófilo.

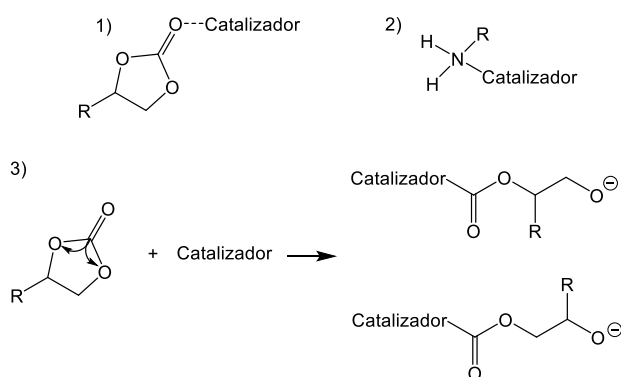


Figura 2.11. Diferentes mecanismos para realizar la catálisis de la reacción de aminólisis en anhídridos cíclicos. 1) Se muestra la catálisis por aumento en la capacidad como electrófilo del carbonilo, 2) aumento de la capacidad como nucleófilo de la amina y 3) apertura del anillo por ataque nucleofílico del catalizador sobre el carbonilo.

Existen diferentes tipos de catalizadores que pueden activar la reacción de aminólisis por cualquiera de los tres mecanismos: ácidos de Lewis, base de Lewis, ácidos fosfóricos, carbenos, fosfinas, enzimas, guanidinas y tioureas. Se ha demostrado que los dos catalizadores más efectivos para la reacción son la fenil-ciclohexil-tiourea y 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]-5-en-deceno (TBD).

[2.3.6 Efectos en la masa molecular de los NIPU](#)

Adicionalmente de la estructura del monómero, del solvente y del catalizador, la temperatura como se ha mencionado juega un papel importante en la masa molecular, por ejemplo, se ha reportado la síntesis de un PHU no termoplástico de baja masa molecular a temperatura ambiente entre la reacción de un anhídrido cíclico CC5 y una amina. Existen dos parámetros que pueden explicar este fenómeno, el primero de ellos tiene que ver con un problema de difusión de monómeros durante el proceso de polimerización; en efecto, durante la poli adición del anhídrido cíclico con la amina, la viscosidad aumenta con el contenido de polímero y es un fenómeno de suma importancia en el cual están involucrados enlaces de hidrógeno que se crean con los grupos carbamato. Se ha reportado la síntesis de un carbonato bicíclico no activo con hexametildiamina a diferentes temperaturas en THF con altas masas moleculares, demostrando que la temperatura disminuye la viscosidad, aumenta la movilidad y por lo tanto permite que la reacción avance y existan masas moleculares mayores.

El segundo parámetro con el que se puede explicar las limitantes de la reacción es que existe una diferencia estequiométrica entre los monómeros por su consumo en reacciones

secundarias como lo pueden ser la carbonatación de la amina, la producción *in-situ* de CO₂, síntesis de urea, reacción de amidificación o síntesis de oxazolidonas (Figura 2.12).

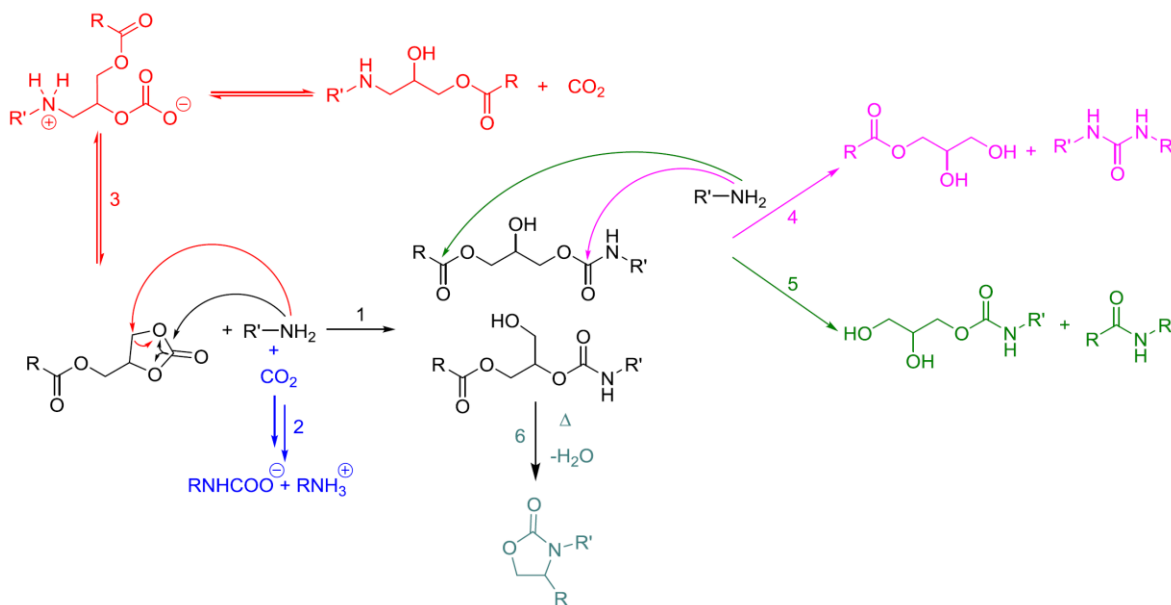


Figura 2.12. Todas las posibles rutas de reacción entre un anhídrido cíclico y una amina.

CAPÍTULO 3

Metodología

3.1 Reactivos

3.2 Solventes verdes

3.3 Polimerización del homopolímero de PMMA

3.4 Polimerización del copolímero de P(MMA-co-GMA)

3.5 Simulaciones moleculares



En la presente sección se exponen todos los aspectos experimentales relacionados con la síntesis y caracterización, tanto de los solventes eutécticos naturales (NADES) que serán utilizados como medios de reacción; como para la polimerización en suspensión tanto del homopolímero como del copolímero seleccionados.

3.1 Reactivos

A continuación, se enlistan todos los reactivos (la mayoría adquiridos a través de Sigma Aldrich Co., México), así como sus características generales; utilizados para el desarrollo del proyecto:

- Hidrocloruro de betaína, $\geq 99\%$.
- Glicerol (Gly), reactivo ACS, $\geq 99\%$.
- Etilenglicol (EG), anhidro, 99.8%.
- Propilenglicol (PG), anhidro, 99.8%.
- Rojo de Nilo, grado técnico.
- Metil metacrilato (MMA), 99%, ≥ 30 ppm de 4-metoxifenol como inhibidor.
- Glicidil metacrilato (GMA), 97%, 100ppm de 4-metoxifenol como inhibidor.
- Persulfato de amonio (APS), reactivo ACS, $\geq 98\%$.
- Azobisisobutironitrilo (AIBN), 12% w/w en acetona.
- Metanol, anhidro, 99,8%.
- Tolueno, reactivo ACS, $\geq 99.5\%$ (GC)⁺.

⁺Reactivo adquirido a través de J.T. Baker.

3.1.1 Purificación de monómeros acrílicos (MMA y GMA)

Antes de realizar cualquier reacción de polimerización en suspensión, se realiza la remoción de la molécula inhibidora de ambos monómeros, el 4-metoxifenol (Figura 3.1a); para ello, se utiliza una columna de resina preenvasada, específica para la molécula de interés (*Inhibitor removers* 306312, Sigma Aldrich Co., Figura 3.1b).

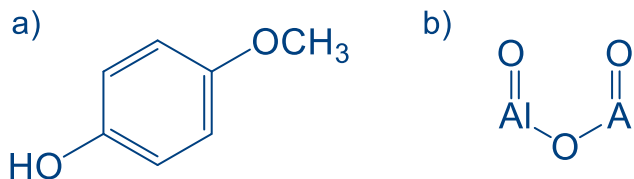


Figura 2.1. a) Estructura molecular de 4- metoxifenol y b) estructura molecular del óxido de aluminio (III), principal componente de la columna preenvasada.

El esquema experimental y su subsecuente montaje experimental para ambos monómeros se pueden observar en la Figura 3.2. Una cantidad determinada de monómero se coloca en un

embudo de separación y se deja caer gota a gota sobre la columna y el monómero purificado se recolecta en un recipiente ámbar de vidrio que se encuentra sobre un baño de hielo dentro de un cristizador, con la finalidad de evitar la polimerización del monómero.



Figura 3.2. a) Esquema para la remoción del inhibidor 4-metoxifenol. Montaje experimental de la remoción del 4-metoxifenol del b) MMA y del c) GMA.

Una vez que el proceso se ha concluido, se procede a guardar la columna y el monómero en refrigeración; esto con la finalidad de evitar la polimerización de monómero en el recipiente y del monómero residual dentro de la columna.

3.2 Solventes verdes

Durante la última década, se han realizado diversos esfuerzos para desarrollar nuevos solventes que puedan ser sintetizados de forma más rápida y simple, que ofrezcan menor toxicidad, reduzcan el consumo de reactivos y que adicionalmente sean más seguros tanto para quienes los manejan, así como para el medio ambiente; en comparación con los solventes orgánicos que son considerados sustancias altamente volátiles, inflamables y tóxicas.

Todo esto ha llevado al desarrollo de una clase especial de líquidos iónicos conocidos como solventes eutécticos profundos (DES), los cuales son considerados como sustentables y que dentro de estos existe una subclase conocida como solventes eutécticos profundos naturales (NADES). Los NADES a diferencia de los DES, son sintetizados de precursores como ácidos orgánicos, aminoácidos, azúcares o derivados de colina que provengan de fuentes naturales y

además su síntesis es más simple, tienen menor toxicidad, cuentan con biodegradabilidad y mejor estabilidad del soluto en comparación del resto de líquidos iónicos.

Debido a esto se seleccionaron cuatro NADES que, debido a su polaridad, son excelentes candidatos para ser utilizados como medios de reacción en una polimerización en suspensión vía radicales libres. Adicionalmente, todos los NADES que serán utilizados, son sintetizados utilizando como base de aceptor de protones el hidrocloreuro de betína (HB) (Figura 3.3).

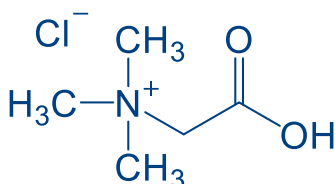


Figura 3.3. a) Estructura molecular del hidrocloreuro de betína.

3.2.1 Síntesis de los solventes eutécticos profundos naturales (NADES)

Los principales métodos reportados en la literatura para la síntesis de los NADES (y también de los DES) son: agitación y calentamiento, liofilización, evaporación, síntesis asistida por microondas y síntesis asistida por ultrasonido.

Para la síntesis de tres de los cuatros NADES seleccionados, los cuales utilizan como donador de protones los polioles: glicerol, etilenglicol y propilenglicol; se utiliza el método de agitación y calentamiento. Para el NADES restante, basado en el azúcar sacarosa como donador de protones, se utiliza el método de liofilización para llevar a cabo su síntesis.

El método de agitación y calentamiento consiste en mezclar los componentes del NADES en presencia/ausencia de agua dentro de un recipiente, el cual posteriormente se agita de forma homogénea, preferentemente con la ayuda de un agitador magnética y se eleva su temperatura hasta la formación de un líquido viscoso transparente.

El método de liofilización consiste en mezclar los componentes del NADES en la menor cantidad de agua posible dentro de un recipiente, el cual posteriormente se lleva a congelamiento ($\leq -20^{\circ}\text{C}$) y finalmente se utiliza un equipo de liofilización para obtener un líquido viscoso.

Para la síntesis de los NADES que utilizan polioles e hidrocloreuro de betína se utilizan las siguientes relaciones molares: HB + glicerol (B:Gly, 1:3), HB + etilenglicol (B:EG, 1:4) y HB +

propilenglicol (B:PG, 1:4). Para el NADES de hidrocloruro de betaína y sacarosa, se utiliza adicionalmente glicerol (B:SG) en una relación 1:4:9, respectivamente.

Para los NADES que son sintetizados por el método de calentamiento y agitación (Figura 3.4a), las mezclas descritas en el párrafo anterior se colocan sobre frascos de cultivo con taparrosa de 250 mL en un baño de aceite por 2 horas sobre una parrilla de agitación y calentamiento. Se utiliza una agitación de 250 rpm y se eleva la temperatura del aceite gradualmente (varía entre cada mezcla) hasta que se observa la formación de un líquido transparente. El solvente formado se guarda dentro de un desecador para evitar la humedad del ambiente, hasta que es utilizado para su caracterización o para la síntesis de los polímeros.

Para la síntesis del NADES por el método de liofilización (Figura 3.4b), la mezcla descrita se coloca sobre tubos Falcon y se utiliza la menor cantidad de agua desionizada posible para homogeneizar los componentes del solvente eutéctico. Posteriormente la mezcla se somete a un proceso de centrifugación de 2000 rpm y una vez concluido, las muestras se congelan durante una noche a aproximadamente -20°C . Una vez que las muestras están congeladas, se someten a un proceso de liofilización durante 18 horas para formar un líquido homogéneo opaco. El solvente formado se guarda dentro de un desecador para evitar la humedad del ambiente, hasta que es utilizado para su caracterización o para la síntesis de los polímeros.

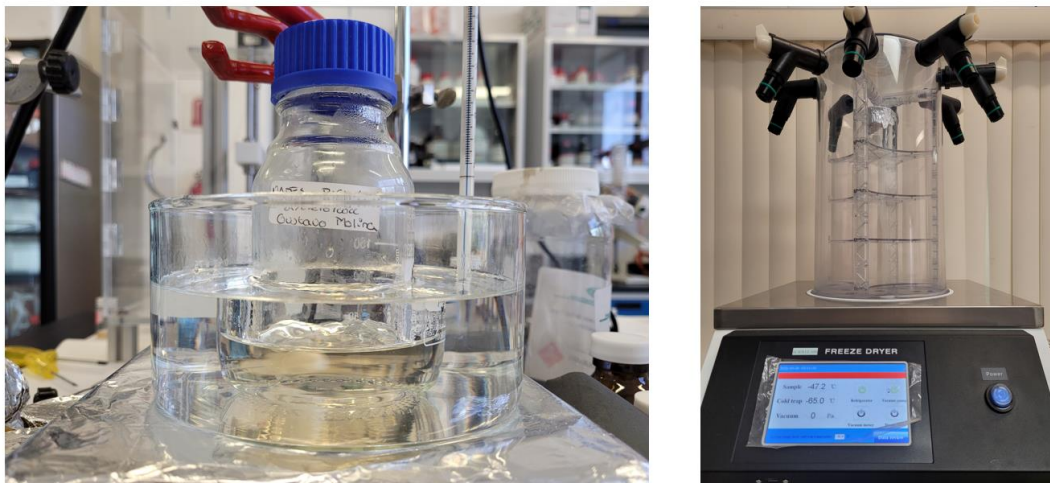


Figura 3.4. a) Método de agitación y calentamiento para la formación de los NADES basados en polioles e hidrocloruro de betaína y b) método de liofilización para la síntesis del NADES B:SG.

3.2.2 Caracterización de los solventes eutécticos profundos naturales (NADES)

Para los NADES sintetizados, se realiza su caracterización estructural, de polaridad y de propiedades térmicas utilizando las técnicas de espectroscopia infrarrojo por transformada rápida de Fourier (FT-IR), espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) y de propiedades térmica por termogravimetría/calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC).

La caracterización estructural de los NADES mediante FT-IR se realiza utilizando un equipo Spectrum Two Perkin Elmer (Figura 3.5), utilizando la técnica de reflectancia total atenuada (ATR); en todos los casos se realiza la medición tanto de los precursores como del NADES en cuestión para realizar las comparaciones pertinentes.



Figura 3.5. Equipo de espectroscopia infrarrojo Perkin Elmer Spectrum Two sin accesorios.

Cuando las muestras son líquidas, se coloca una gota directamente sobre el diamante para realizar la medición; en el caso de las muestras en polvo, se coloca una pequeña cantidad (~100mg) en el diamante y posteriormente se comprime mediante una prensa incluida en el equipo para llevar a cabo la medición. Todos los espectros obtenidos se midieron en un rango de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} .

Para llevar a cabo la caracterización de polaridad, se utiliza un método solvocromático, utilizando el colorante rojo de Nilo como molécula de sonda, mediante la técnica de UV-Vis. El equipo que se utiliza para las mediciones es un Lambda 365 de Perkin Elmer (Figura 3.6) y los espectros obtenidos se encuentran en un rango de 200 a 900 nm.

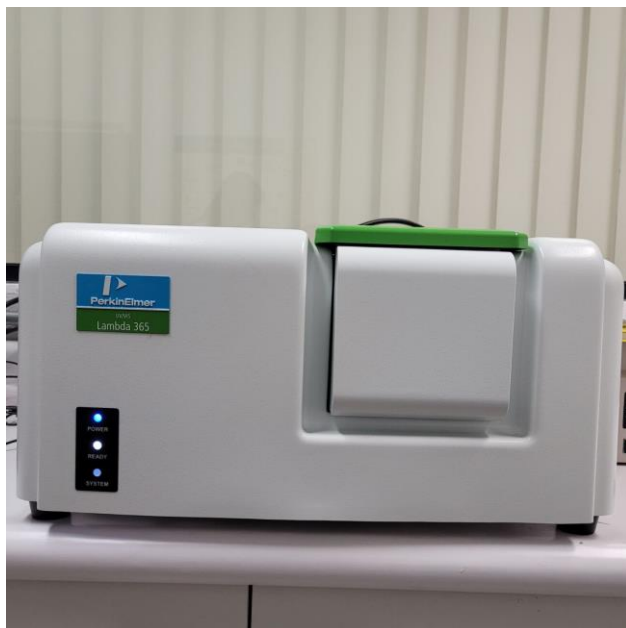


Figura 3.6. Equipo de espectroscopia UV-Vis Perkin Elmer Lambda 365.

En primera instancia se prepara una solución stock de rojo de Nilo en etanol con una concentración de $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, la cual se mantiene en refrigeración hasta su uso ($\leq 4^\circ\text{C}$). Posteriormente para las mediciones, se coloca el solvente de interés en una celda estándar de cuarzo de 3mL y este es utilizado como blanco; después se agregan entre 50 y 100 μL de la solución estándar de rojo de Nilo al solvente de interés y se obtiene su espectro de UV-Vis.

Finalmente se determina la longitud de onda máxima para el solvente de interés ($\lambda_{\text{máx}}$) y se calcula un parámetro energético del colorante en la muestra (E_{NR}), mediante la siguiente ecuación:

$$E_{\text{NR}} = 28,591/\lambda_{\text{máx}} \quad \text{ec.(1)}$$

donde E_{NR} posee unidades de $[\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}]$ $\lambda_{\text{máx}}$ se encuentra en unidades de $[\text{nm}]$.

De acuerdo con la ecuación (1), los solventes que tengan un mayor cambio en la polaridad de la $\lambda_{\text{máx}}$ del colorante hacia valores mayores de longitud de onda, van a tener menores valores energéticos para E_{NR} y adicionalmente, al medir cambios en del rojo de Nilo en comparación con los valores que presenta en solventes de referencia (en el caso de la presente tesis, agua y metanol), es posible calcular la polaridad relativa con respecto a algún solvente de interés.

Finalmente, la caracterización de propiedades térmicas de los solventes sintetizados se mide a través de un equipo TGA/DSC Model 2 Stare System de Mettler Toledo (Figura 3.7); el cual

permite obtener al mismo tiempo curvas de degradación térmica mediante termogravimetría (TGA) y una curva exploratoria de comportamiento térmico mediante calorimetría diferencial de barrida (DSC).

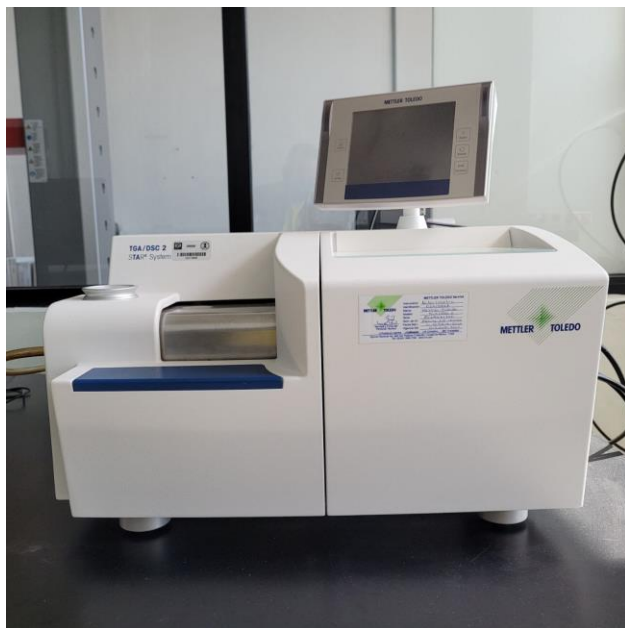


Figura 3.7. Equipo de análisis térmico Mettler Toledo TGA/DSC Model 2 Stare System

Para ello, se colocaron aproximadamente $30\mu\text{L}$ del solvente a analizar en un crisol de alumina (previamente calibrado) y la muestra se midió desde temperatura ambiente hasta $750\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ bajo una atmósfera de nitrógeno a un flujo de $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a condiciones normales de temperatura y presión.

3.3 Polimerización del homopolímero de PMMA

Para la polimerización de polimetilmetacrilato (PMMA), se probaron los cuatro NADES sintetizados utilizando tanto un iniciador soluble en agua (persulfato de amonio, APS), como un iniciador soluble en solventes orgánicos (azobisisobutironitrilo, AIBN). Esto obedece a que los NADES tienen polaridades intermedias entre el agua y el metanol, solventes donde el APS y el AIBN son solubles, respectivamente.

Con lo anteriormente descrito, se tiene la siguiente matriz experimental a seguir:

Tabla 3.1. Arreglo experimental de las síntesis a realizar para sintetizar PMMA utilizando NADES como medios de reacción.

NADES \ Iniciador	Sin iniciador	APS	AIBN
B:Gly	BG-S	BG-A	BG-B
B:EG	BE-S	BE-A	BE-B
B:PG	BP-S	BP-A	BP-B
B:Sa:G	BS-S	BS-A	BS-B

3.3.1 Polimerización en suspensión de PMMA utilizando NADES como medio de reacción

Para todas las polimerizaciones se utilizaron las mismas condiciones de reacción; para ello se utilizaron 30 mL del NADES seleccionado para la polimerización, las mismas concentraciones iniciales de monómero (relación de 20% v/v respecto al NADES, $[MMA]_0=188 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) y de iniciador (2% en mol respecto al monómero, $[I]_0=XX \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ para APS y $[I]_0=XX \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ para AIBN) y la misma temperatura de reacción (60 °C) en un matraz de tres bocas de 100 mL (Figura 3.8).

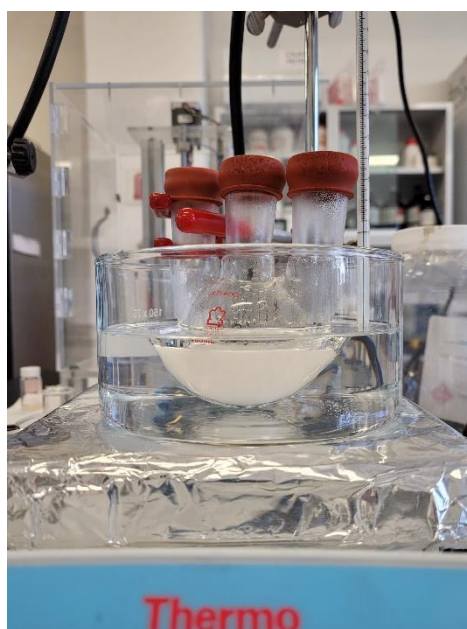


Figura 3.8. Reactor utilizado para las reacciones de polimerización en suspensión vía radicales libres de PMMA.

Para llevar a cabo la polimerización, se colocan inicialmente los 30 mL del NADES a utilizar junto con un agitador magnético en el matraz de tres bocas y éste se sella utilizando tapones de goma (Septa®). Posteriormente se coloca una atmósfera de nitrógeno en el reactor, para desplazar el oxígeno disuelto dentro del mismo, ya que este último es considerado un inhibidor de radicales libres. Finalmente, el reactor se coloca sobre un baño de aceite a la temperatura deseada, con una agitación de 1000 rpm y tanto el monómero como el iniciador (disuelto en un

poco del NADES utilizado) se inyectan al sistema mediante jeringas de vidrio para llevar a cabo la polimerización. La reacción de polimerización se lleva a cabo durante 18 horas para asegurar una mayor eficiencia de reacción del monómero.

Una vez concluida la reacción de polimerización, se procede a purificar el polímero. Para ello, se agregan 200 mL de metanol al reactor (en varias etapas) con dos finalidades; la primera de ellas romper la estructura del NADES y poder retirar todo el solvente y el polímero del matraz, y la segunda, precipitar el polímero formado y disolver todo el monómero que no reaccionó. El polímero con metanol se coloca en un vaso de precipitados y se deja durante 24 horas para posteriormente ser filtrado y colocado nuevamente en un vaso de precipitados, pero ahora en agua durante 24 horas adicionales, esto último con la intención de retirar todos los residuos del NADES o de sus sales precursoras. En la Figura 3.9a se puede observar cómo se encuentra el polímero en ambas solventes. Finalmente, se filtra el polímero y el polvo obtenido se coloca sobre cajas Petri, las cuales se introducen a un horno a aproximadamente 60 °C para retirar toda la humedad del mismo (Figura 3.9b) y pueda ser utilizado para su caracterización.

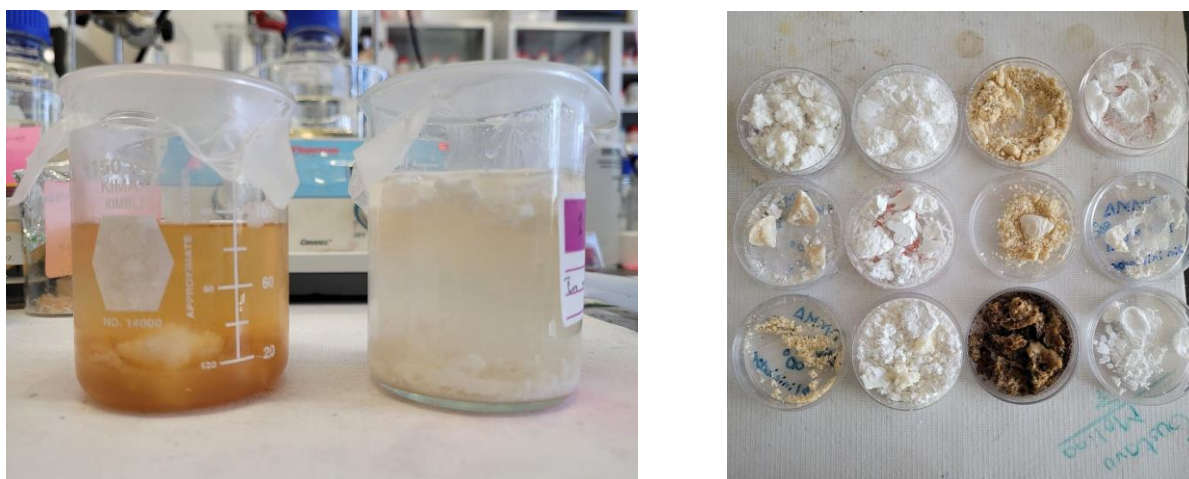


Figura 3.9. a) PMMA suspendido en una solución de metanol (color amarillo) y en una solución de agua (color blanco-lechoso) y b) los polvos obtenidos de PMMA después del proceso de secado en el horno.

Adicionalmente en un reactor similar (matraz de tres bocas de 100 mL en un baño de aceite a 90 °C, sellado con tapones de goma, atmosfera de nitrógeno y agitación de 500 rpm), se lleva a cabo una síntesis de referencia de PMMA mediante polimerización en solución vía radicales libres. Para ello, se utiliza tolueno como solvente y persulfato de amonio como iniciador; en una relación 50% v/v del monómero con respecto al solvente y 2% en moles con respecto a la cantidad de monómero utilizado para la síntesis para el iniciador. La reacción de polimerización se realiza durante 4 horas y el producto final se guarda en un frasco ámbar para si posterior uso.

3.3.2 Caracterización del PMMA obtenido mediante NADES

Para las doce muestras de PMMA sintetizadas en NADES utilizando diferentes iniciadores, se realiza su caracterización estructural por medio de técnicas de diversas técnicas de espectroscopía, un análisis de sus propiedades térmicas mediante termogravimetría/calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC) y diversas caracterizaciones de propiedades físicas como su peso molecular, la conversión de MMA a PMMA por gravimetría y de comportamiento ante diferentes condiciones mediante normas ASTM-D.

En la mayoría de los casos se realiza adicionalmente la caracterización del PMMA de referencia sintetizado y en algunos casos también se realiza la caracterización del monómero MMA.

3.3.2.1 Caracterización estructural de PMMA sintetizado a través de NADES

La caracterización estructural se realiza mediante tres diferentes técnicas espectroscópicas: FT-IR, Raman y resonancia magnética nuclear (RMN).

Para la caracterización por espectroscopia FT-IR se utiliza el equipo Spectrum Two de Perkin Elmer mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR). Una de las grandes ventajas de medir de esta manera es que no se requiere preparación adicional para realizar una medición de la muestra de interés. Los polvos de las muestras de PMMA (~100mg), se colocan directamente en el diamante y se comprimen con la prensa incluida en el equipo. Todos los espectros obtenidos se midieron en un rango de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} .

Finalmente, para la caracterización de resonancia magnética nuclear, se utilizó resonancia magnética de protones (^1H RMN) en un equipo Bruker Avance III HD 500 MHz (Figura 3.10), mediante una colaboración la Universidad Autónoma de Guanajuato.



Figura 3.10. Equipo de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) Bruker Avance III HD.

Para la medición de las muestras en ^1H RMN se utilizó como solvente para diluir las muestras cloroformo deuterado (CDCl_3) y este mismo, se utilizó como estándar interno del equipo (7.26 ppm) a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y el desplazamiento químico expresa en unidades de partes por millón (ppm) en la escala δ .

3.3.2.2 Análisis de propiedades térmicas de los PMMA sintetizados

Para el análisis del comportamiento térmico de las diferentes muestras de PMMA sintetizadas con los solventes verdes, estas se midieron a través del equipo TGA/DSC Model 2 Stare System de Mettler Toledo; el cual como se mencionó anteriormente, permite obtener al mismo tiempo las curvas de TGA y exploratoria de DSC. Para ello, se colocaron aproximadamente 8mg del PMMA a analizar en un crisol de alumina (previamente calibrado) y este se midió desde temperatura ambiente hasta $750\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ bajo una atmósfera de nitrógeno a un flujo de $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a condiciones normales de temperatura y presión.

3.3.2.3 Caracterización de propiedades físicas del homopolímero de PMMA

Se miden pruebas mecánicas de tensión sobre películas de los polímeros sintetizados utilizando la norma ASTM D638-0; para esto se recortan las películas del PMMA a la forma de una probeta recomendada por la norma (Figura 3.11). Las mediciones se realizan en una máquina de pruebas mecánicas Zwick/Roell Z005, utilizando una celda de carga de 500 N, en condiciones de temperatura ($20\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$) y humedad controlada ($40\pm 1\%$), con una velocidad de $10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta la fractura de la película.

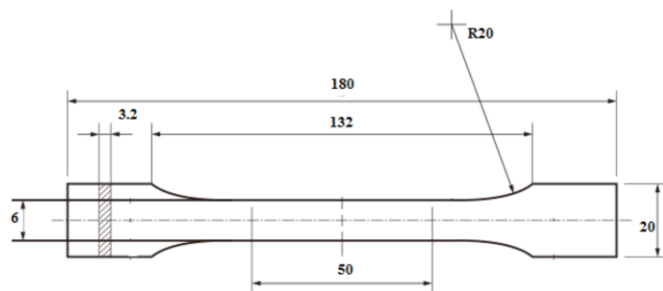


Figura 3.11. a) Máquina de pruebas mecánicas Zwick/Roell Z005 del Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales (LaNCaM) del CFATA-UNAM. b) Probeta utilizada para las pruebas de tensión para la norma ASTM D638, todas las distancias mostradas se encuentran en unidades de milímetros [mm].

Se realizaron mediciones para observar la degradación hidrolítica de las películas de los polímeros de PMMA sintetizados a través de modificaciones a la norma ASTM D6002-96. Para realizar las pruebas se hace uso de la metodología D5209, conocida como prueba de Sturm, donde se hace uso de agua fresca de desecho (en este caso se utiliza agua de mar) que ha sido aireada, homogeneizada y se encuentra estable; esto de tal manera para que genere microbiota que permita la degradación en condiciones mesofílicas y la generación de CO_2 (Figura 3.12). La prueba se lleva a cabo durante treinta días y un porcentaje de recuperación (en masa) del 60% indica que el material puede ser también biodegradado en condiciones de composta. Los resultados se expresan en porcentaje de masa con respecto a la masa inicial utilizada de la película de PMMA.



Figura 3.12. Agua con ligero asiento de microbiota de acuerdo con la norma ASTM D6002-96, utilizada para las pruebas de degradación hidrolítica.

Finalmente se realizó una prueba para ver la absorción de agua de los polímeros sintetizados de PMMA en los solventes verdes a través de la modificación de la norma ASTM D1037-99. De forma breve, se realiza una prueba conocida como inmersión 2+22 en agua destilada. El procedimiento consiste en tener una película de polímero con dimensiones de 6.25 cm^2 de ancho y largo con las puntas redondeadas, la cual es tratada previamente en determinadas condiciones de humedad ($65 \pm 1\%$) y temperatura ($20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$). Una vez que el peso de la muestra no presenta variaciones en las condiciones de pretratamiento, se procede a medir su ancho, su largo, su espesor y su masa inicial para sumergir al menos la mitad de la muestra (1.25 cm) en agua destilada por dos horas, terminado el tiempo, la muestra se escurre durante diez minutos y se procede a realizar nuevamente las mediciones de ancho, largo, espesor y masa; finalmente se sumerge nuevamente la muestra a la misma distancia (1.25 cm) durante 22 horas y una vez concluido el tiempo, se escurre durante diez minutos y se vuelven a realizar las mediciones anteriormente descritas y se reportan los valores obtenidos

3.3.3 Pruebas de aplicación del PMMA sintetizado mediante NADES

3.3.3.1 Aplicación como recubrimiento anticorrosivo

Se sugiere como una posible primera aplicación, utilizar los polímeros sintetizados como recubrimientos anticorrosivos sobre placas de sustrato metálico AISI 304. Para esto se cortaron placas del material con dimensiones de 2.5 cm x 2.5 cm x 0.5 cm (largo, ancho y espesor) y posteriormente se realizó un proceso de desbaste utilizando diferentes lijas para asegurar una mejor adhesión del polímero sobre el sustrato metálico (Figura 3.13).

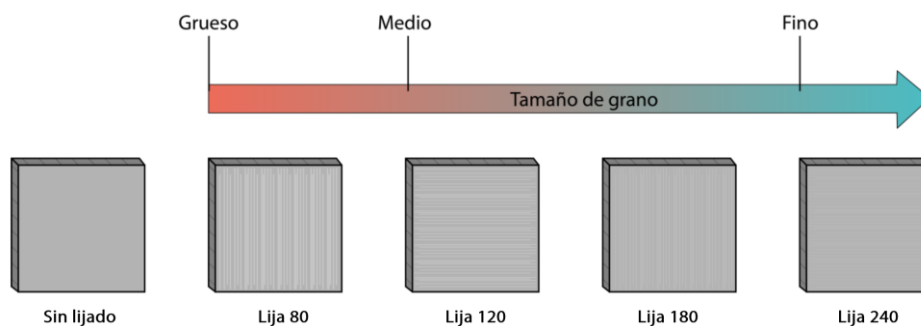


Figura 3.13. Esquema del tratamiento de desbaste utilizado en sustratos de acero AISI 304

El tratamiento se realiza utilizando dos técnicas de lijado diferentes, un lijado orbital y un lijado en líneas entrecruzadas (Figura 3.14). Esto se realiza con la finalidad de obtener los mejores resultados de adhesión posibles entre el sustrato y el polímero.



Figura 3.14. Esquema del tratamiento de desbaste en sustratos de acero AISI 304, utilizando una técnica de lijado orbital y lijado perpendicular. a) Sustratos de acero AISI 304, b) técnica de lijado orbital, c) técnica de lijado perpendicular, resultado d) del lijado orbital y e) del lijado en líneas perpendiculares en el sustrato metálico

Para el lijado orbital se utiliza lijadora orbital, en la cual se coloca la lija de interés y posteriormente se presiona en el sustrato metálico para realizar el desbaste; esto se hace de acuerdo con lo marcado en el esquema de la Figura 3.14. Para el lijado de líneas entrecruzadas, se toma la primera lija (80, grano más grueso) y el desbaste se realiza en una sola dirección, posteriormente se gira el sustrato 90° y se sigue con la lija del grano más fino continua (de acuerdo con lo marcado en la Figura 3.14) hasta que las líneas del grano anterior desaparecen casi en un su totalidad y este proceso se repite hasta llegar al grano deseado.

Para la aplicación del recubrimiento polimérico se utilizó un sistema de inmersión que se puede observar en la Figura 3.15a. Este mecanismo permite colocar un sustrato y sujetarlo firmemente con una pinza, para posteriormente bajarlo a una velocidad establecida y controlada sobre una cubeta de vidrio contiene el polímero en solución (Figura 3.15b). Adicionalmente el equipo permite la opción de permanecer cierto tiempo al sustrato sumergido en la sustancia y finalmente también se puede establecer una velocidad de extracción.

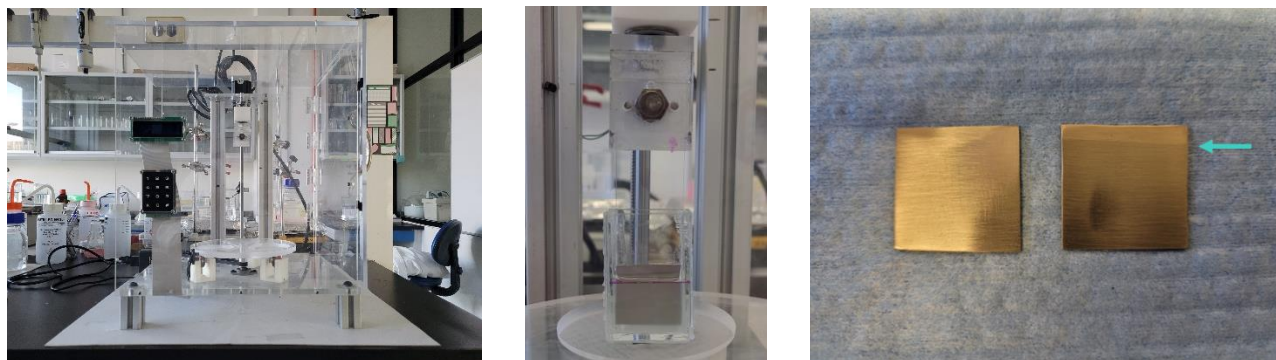


Figura 3.15. a) Equipo de inmersión, b) imagen de cómo se realizan los recubrimientos sobre los sustratos de acero AISI 304 y c) diferencias entre los sustratos sin y con el recubrimiento.

Para la inmersión, de forma particular para los sustratos con lijados perpendiculares (en los orbitales no importa), se colocan de tal manera que las líneas hechas por la última lija quedaran perpendiculares a la dirección en que la placa se sumerge. Una vez que se fijó bien la placa, se estableció una velocidad de entrada de 99 mm/min un tiempo de reposo de 30 segundos y una velocidad de extracción de 30 mm/min, con un tiempo de sacado entre recubrimientos de 5 minutos y al menos 4 capas de este. Posterior a este proceso la placa se dejó reposar para evitar dañar el recubrimiento mientras la película se encontraba fresca. En general, pasando 15 minutos después de la inmersión, la placa estaba lista para almacenarse (Figura 3.15c) y tras una hora de reposo ya pueden efectuarse las pruebas de caracterización.

Para la caracterización del recubrimiento, se realizan dos pruebas; una prueba de adhesión y la prueba para ver su funcionalidad como recubrimiento.

La prueba de adhesión se realiza utilizando modificaciones y optimizaciones a la norma ASTM D 4541-09 en la máquina de pruebas mecánicas Z005, en la cual se fija a la superficie del recubrimiento a un cilindro de acero inoxidable 304 de 8 mm de diámetro mediante un adhesivo J-B Weld ClearWeld, que fue previamente curado por doce horas (Figura 3.16a).

Desafortunadamente el pegamento daña la superficie del polímero y adicionalmente la instrumentación no permite sostener de forma adecuada al sustrato para realizar la prueba, por lo que se decide realizar una optimización de esta. Para esto se decide utilizar una placa de acero sobre la cual se pega el sustrato de acero a medir en su totalidad mediante una cinta doble cara 3M que tiene una fuerza de 15 kg/cm² y posteriormente se coloca en la parte superior otra cinta doble con una fuerza de 8 kg/cm², pero únicamente sobre la sección de la placa con el recubrimiento y finalmente se fija un cilindro de acero de 5 cm de diámetro (Figura 3.16b). Para la prueba el cilindro ofrece una fuerza normal a la superficie de la película a una velocidad de 10 mm·s⁻¹ hasta el desprendimiento del recubrimiento (Figura 3.16c).

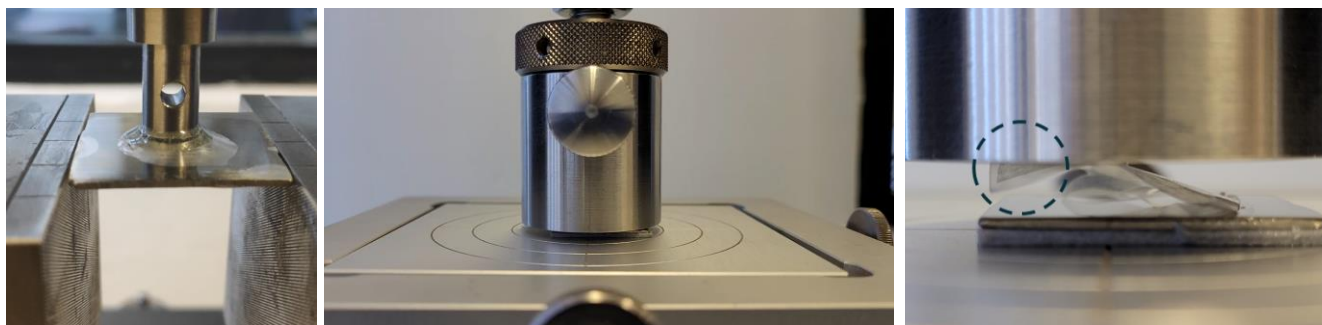


Figura 3.16. a) Prueba ASTM D 4541-09 original, b) montaje experimental de la optimización y modificación de la prueba ASTM D 4541-09 y c) desprendimiento de la película de PMMA después de la prueba de adhesión

Una vez con la prueba optimizada, se decide ver como se encuentra la adhesión del polímero de referencia de PMMA con las dos diferentes técnicas de lijado como se puede observar en la Figura 3.17. De los resultados obtenido se puede ver que los sustratos que fueron sometidos con el lijado de líneas perpendiculares cuentan con una mayor adhesión en comparación con los sustratos orbitales; por lo que se decide ocupar esta técnica de lijado para el resto de los sustratos AISI 304 a utilizar para los recubrimientos.

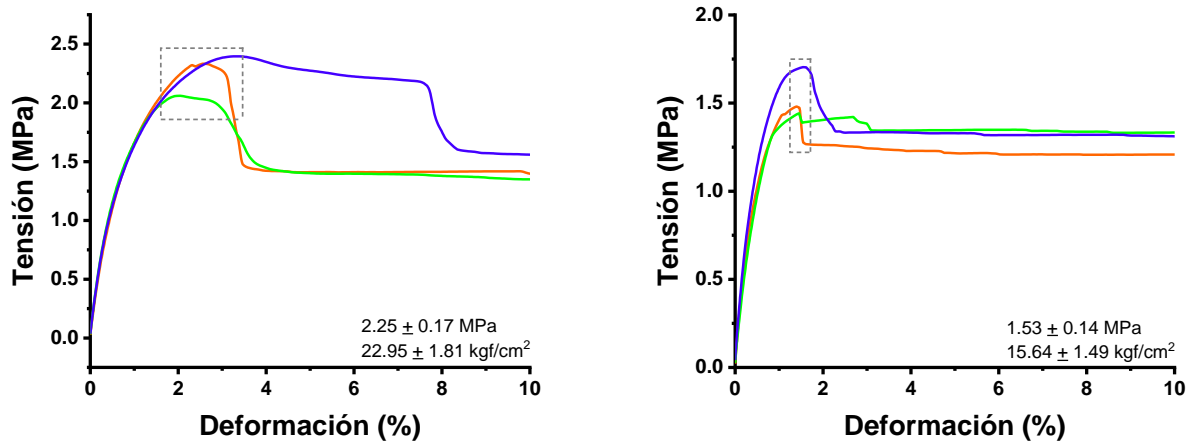


Figura 3.17. Resultados de la prueba de adhesión del polímero de PMMA de referencia utilizando a) lijado orbital y b) lijado entrecruzado.

Se midió la homogeneidad del recubrimiento y el grosor de la película depositada sobre el sustrato de acero AISI 304, utilizando un rugosímetro TRIBOtechnic Skidless Tracer, utilizando una punta de diamante y el equipo es previamente calibrado utilizando una placa metálica de radio de un grosor estandarizado (Figura 3.18). Para el ensayo de homogeneidad, se coloca la punta directamente sobre película utilizando una distancia de 4.8 mm para el análisis y para el de grosor de película, se corta una sección del recubrimiento para dejar un escalón y así medirlo; también se utiliza la misma distancia que en el caso anterior para el análisis.

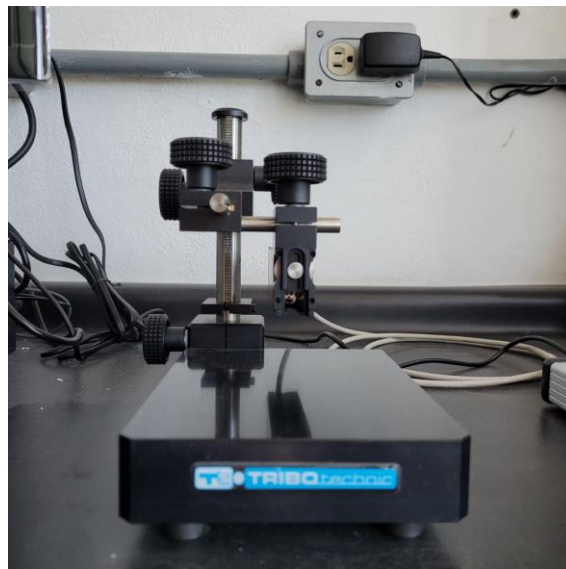


Figura 3.18. Rugosímetro TRIBOtechnic Skidless Tracer

Una vez que se revisó la homogeneidad del recubrimiento sobre los sustratos, estos se caracterizaron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica utilizando un equipo Gill AC de ACM Instruments. Se realiza la medición directamente sobre la placa, en una celda personalizada; utilizando un área de 0.5062 cm^2 en presencia de agua marina como electrolito (Figura 3.19). El sustrato de acero AISI 304 con el recubrimiento se utiliza como electrodo de trabajo, se utiliza un electrodo de referencia de Hg/Hg₂Cl₂ saturado con KCl, y un contra electrodo de grafito. Finalmente, el barrido de frecuencia utilizado fue de dese 10^4 Hz hasta 10^{-2} Hz .

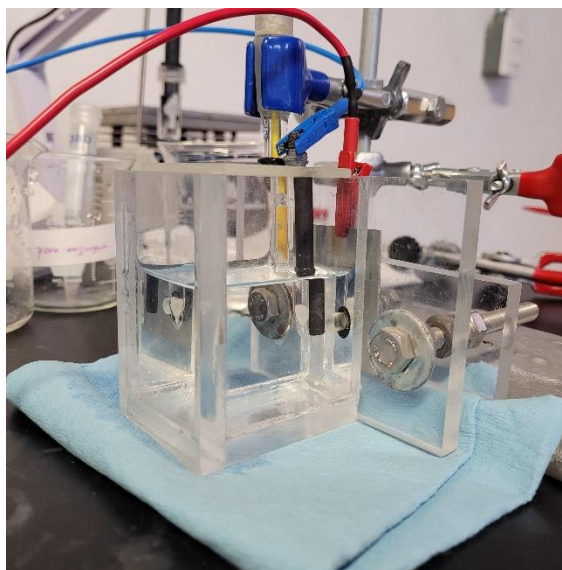


Figura 3.19. Celda electroquímica personalizada, acoplada al potenciostato Gill AC.

3.4 Polimerización del copolímero de P(MMA-co-GMA)

Para la síntesis de copolímeros se utilizó exactamente el mismo sistema de polimerización que para realizar los homopolímeros, adicionalmente se procedió a realizar todas las reacciones (de acuerdo con los resultados obtenido del homopolímero) sin utilizar ningún tipo de iniciador en un NADES de B:Gly, únicamente se variaron las proporciones entre los dos monómeros a utilizar, GMA y MMA. El procedimiento es exactamente similar, se coloca el NADES en un matraz de tres bocas de 100 mL y posteriormente se cierra el sistema con tapones de goma (Septa®) para colocar una atmósfera de nitrógeno en el reactor y así desplazar el oxígeno disuelto. Igual que en el caso de la homopolimerización, el reactor se coloca sobre un baño de aceite a la temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, con una agitación de 1000 rpm y ambos monómeros se agregan de forma simultánea mediante inyección al sistema y la síntesis se lleva a cabo durante 18 horas para asegurar la mayor eficiencia de reacción de ambos monómeros.

Para las reacciones de copolimerización se utilizaron 30 mL del NADES seleccionado (B:Gly), y se utilizó una relación de 20% v/v respecto al NADES de los monómeros, se utilizaron tres diferentes proporciones para formar este 20%, que son 25:75 ($[MMA]_0=XX \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, $[GMA]_0=XX \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), 50:50 ($[MMA]_0=XX \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, $[GMA]_0=XX \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) y 75:25 ($[MMA]_0=XX \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, $[GMA]_0=XX \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) de MMA:GMA; a una temperatura de 90 °C como se puede observar en la Figura 3.20.



Figura 3.20. Reactor utilizado para las reacciones de copolimerización en suspensión vía radicales libres sin iniciador de P(MMA-co-GMA) utilizando un NADES de B:Gly.

Una vez concluida la reacción de polimerización, se procede a purificar el copolímero de la misma manera que los homopolímeros; se agregan metanol al reactor para así retirar el solvente y el monómero que no reaccionó y así hacer más sencilla la obtención del copolímero que se encuentra en el matraz, el cual se precipita. Los copolímeros con metanol se colocan en unos diferentes vasos de precipitados y se dejan durante 24 horas para posteriormente ser filtrados y colocados nuevamente en otra serie de vasos, pero ahora utilizando agua durante 24 horas adicionales. Finalmente, se filtra el copolímero y el polvo o gel obtenido se coloca sobre cajas Petri, las cuales se introducen a un horno a aproximadamente 60 °C para retirar toda la humedad de este y pueda ser utilizado para su caracterización.

Al igual que para las muestras de PMMA, se realiza la caracterización estructural de los tres copolímeros sintetizados por medio de las mismas técnicas espectroscópicas, un análisis de sus propiedades térmicas mediante termogravimetría/calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC), utilizando los mismos equipos y condiciones anteriormente descritas; y su caracterización de propiedades físicas como su peso molecular (mismo equipo, mismas condiciones) y de hinchamiento para un posible uso como organogel ante diferentes solventes mediante modificaciones a la norma ASTM D6002-96.

3.5 Simulaciones moleculares

- Para realizar el modelado y la visualización de las estructuras se utilizan el software Gaussian 16 y GaussView 09, respectivamente.
- Para la optimización de las estructuras moleculares a utilizar en los posteriores análisis, se realizan utilizando el funcional ω B97xd y el set de operaciones 6-311(d,p).
- El método por el cual se van a obtener los diagramas energéticos para observar la viabilidad de las reacciones propuestas es **qst3**, donde se requieren tres moléculas optimizadas; la primera son los reactivos, la segunda los productos y el tercero un posible estado de transición.
- La propuesta del mecanismo de reacción para utilizar la metodología **qst3** es la que se pueden observar en la Figura 3.21.

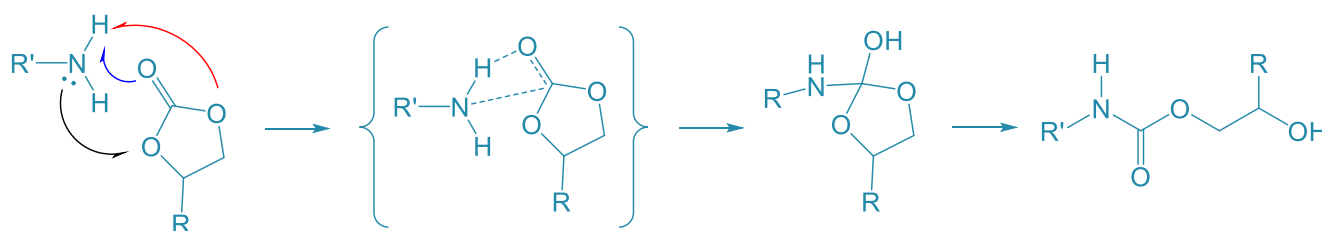


Figura 3.21. Posible mecanismo de reacción y por lo tanto de intermediarios (estados de transición) para la formación de polihidroxiuretanos partiendo de un precursor que podría ser alguno de los copolímeros sintetizados por medio de solventes verdes.

CAPÍTULO 4

Resultados y discusión

4.1 Caracterización de los solventes verdes (NADES)

4.2 Caracterización del polímero en solución-suspensión de PMMA

4.3 Aplicaciones de los PMMA sintetizados

4.4 Caracterización del copolímero en solución suspensión de P(MMA-co-GMA)

4.5 Modelado de estados de transición mediante Gaussian 16

4.6 Referencias del capítulo



La presente sección de resultados se encuentra dividida en cuatro secciones principales. La primera de ellas muestra los resultados de la caracterización de los solventes verdes sintetizados, en la segunda se presentan los resultados de caracterización y aplicación del homopolímero del precursor acrílico de MMA, los cuales tienen la finalidad de seleccionar el mejor solvente para ser usado en la copolimerización; en la tercera se observaran los resultados de las diferentes caracterizaciones del polímero precursor acrílico-epóxido de P(MMA-co-GMA) de interés que se sugiere su posterior uso como precursor para un poliuretano libre de isocianatos y en la última se mostraran los resultados obtenido a través de las simulaciones moleculares, utilizando Gaussian 16, de las propuestas de reacción para la formación de algunos polihidroxiuretanos.

4.1 Caracterización de los solventes verdes (NADES)

Se muestra en primera instancia una imagen de los NADES sintetizados que se puede observar en la Figura 4.1. En los casos de los NADES de hidrocloreuro de betaína con los polioles se pueden observar las muestras con un color opaco, pero con una tendencia ligeramente hacia el amarillo; en cambio la muestra con el NADES de sacarosa se observa aún más opaca, con una tendencia ligeramente hacia el amarillo, pero igualmente homogénea como el resto. En todas las muestras se puede observar que los NADES se encuentran cristalizados; esto es normal ya que las imágenes se tomaron a temperatura ambiente y se ha reportado que los NADES base hidrocloreuro de betaína a temperaturas menores de los 60 °C (dependiendo de su composición), tienden a mantenerse cristalizados [1].

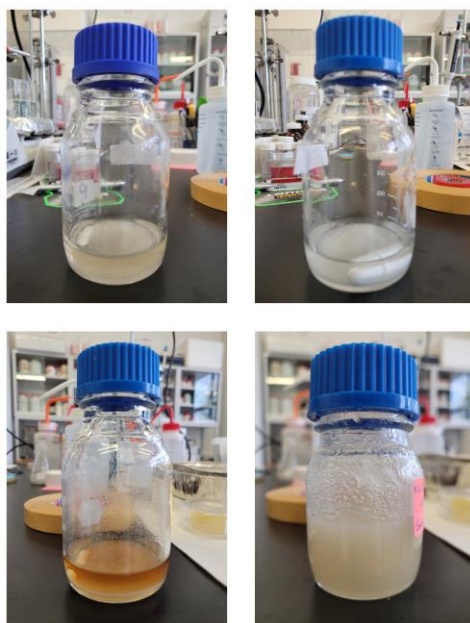


Figura 4.1. Muestras de los NADES sintetizados: a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:SG

4.1.1 Caracterización estructural de los solventes por FT-IR

La espectroscopia infrarroja es una técnica de caracterización muy bien establecida en la comunidad científica, además de que es una técnica no destructiva, *label free* (se pueden comparar las muestras directamente unas contra otras) y se utiliza en diferentes industrias para la determinación rápida y económica de grupos funcionales [2, 3].

En la caracterización de NADES se ha utilizado principalmente para investigar mecanismos de reacción, principalmente entre diversos NADES con moléculas de agua o dióxido de carbono [4, 5], estudios estructurales asociados a las frecuencias de vibración características de los NADES [6] y estudios acerca de su estabilidad térmica [7].

En la presente tesis, la espectroscopía FT-IR se utiliza con el segundo fin antes descrito, el estudio estructural asociado a las frecuencias de vibración características que se observan tanto en los precursores, así como éstas se pueden observar en los NADES sintetizados. Para todos los casos se utilizaron manuales de referencia generales [8, 9], tomando en cuenta las estructuras químicas de los componentes utilizados para el NADES.

En la Figura X, se pueden observar las frecuencias vibracionales del primer NADES sintetizado, correspondiente a betaína con glicerol (B:Gly). Este espectro y los subsecuentes se encuentran divididos en diferentes secciones numeradas de color gris, donde se observan bandas vibracionales que corresponden a algunos de los dos precursores.

En la primera sección de la Figura 4.2, se puede observar dos frecuencias características del glicerol [10, 11], un estiramiento asimétrico del enlace O-H en $\nu(3281 \text{ cm}^{-1})$ y dos vibraciones correspondientes a enlaces C-H, de estiramiento simétrico $\nu(2931 \text{ cm}^{-1})$ y asimétrico $\nu(2873 \text{ cm}^{-1})$; las cuales también se observan en el NADES, sin embargo, la primera de estas se encuentra con un corrimiento batocrómico a $\nu(3310 \text{ cm}^{-1})$. Este corrimiento se debe principalmente a la interacción de la molécula de glicerol con la molécula de la betaína a través de enlaces de hidrógeno.

En la segunda sección se puede observar una vibración característica de los grupos carbonilo (C=O) en la betaína [11, 12] correspondiente a la una vibración de flexión de C-O ubicada en $\delta(1720 \text{ cm}^{-1})$; esta misma se puede observar en el espectro del NADES, pero igual que en el caso de la vibración de O-H, esta tiene un corrimiento batocrómico a $\nu(1748 \text{ cm}^{-1})$ nuevamente atribuido a las interacciones intermoleculares de enlaces de hidrógeno entre la betaína y el glicerol.

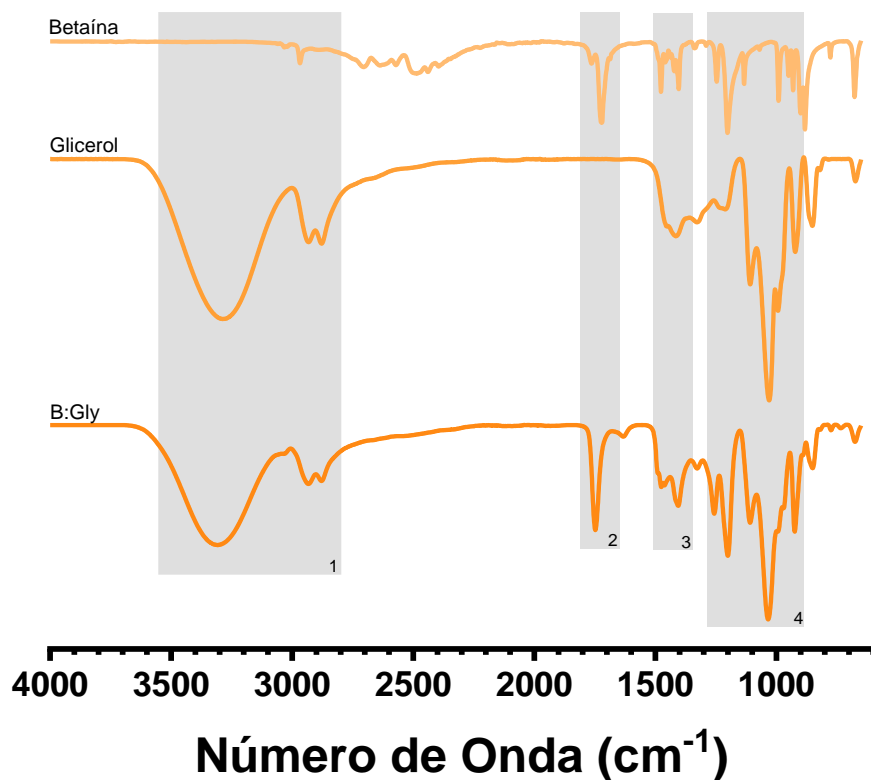


Figura 4.2. Resultados de FTIR correspondiente al NADES de B:Gly y sus precursores hidrocloreuro de betaína y glicerol

En la tercera sección se puede observar para la betaína dos vibraciones, la primera en $\delta(1475 \text{ cm}^{-1})$ correspondiente a un estiramiento de flexión asimétrico presente en sustituyentes metilos ($-\text{CH}_3$) y el segundo ubicado en $\delta(1400 \text{ cm}^{-1})$ asignado a un estiramiento de flexión simétrico también de sustituyentes metilos ($-\text{CH}_3$), para el glicerol se presentan dos vibraciones, la primera en $\sigma(1452 \text{ cm}^{-1})$ debido a vibración en tijera de grupos metilo ($-\text{CH}_3$), y una vibración en plano de los enlaces O-H en $\nu(1420 \text{ cm}^{-1})$. En el NADES, sólo se puede observar las señales correspondientes a los grupos metilo, ya que su intensidad de señal, enmascaran la señal debido a los enlaces O-H, sin embargo, la señal correspondiente a las vibraciones de flexión simétrica de los sustituyentes $-\text{CH}_3$, tiene un ligero corrimiento batocrómico a $\delta(1407 \text{ cm}^{-1})$; adicionalmente, la intensidad en comparación con las vibraciones de la betaína se ven reducidas.

Finalmente, en la sección 4 del espectro se pueden observar dos vibraciones para la betaína, la primera de ellas corresponde a un estiramiento de grupos C-N que se encuentra en $\nu(1197 \text{ cm}^{-1})$ y la segunda de ellas son vibraciones debido a modos de vibraciones simétrico y asimétrico de enlaces C-O-C y se encuentran en $\nu(1126 \text{ cm}^{-1})$ y $\nu(1064 \text{ cm}^{-1})$, respectivamente. Para el glicerol se encuentra un mayor número de vibraciones, la primera de ellas corresponde a una vibración

de torsión de enlaces $-CH_2$ en $\tau(1210\text{ cm}^{-1})$, dos vibraciones una debido a un estiramiento de C-O, el primero debido a la presencia de alcoholes secundarios ubicada en $\nu(1106\text{ cm}^{-1})$ y la segunda una vibración presente en $\nu(1022\text{ cm}^{-1})$ debida a la presencia de alcoholes primarios y finalmente una vibración de balanceo debido a la presencia de grupos $-CH_2$ en $\rho(916\text{ cm}^{-1})$. En el espectro del NADES B:Gly, igual que en las secciones anteriores, se pueden observar algunos de los grupos con diferencias en su ubicación debido a corrimientos batocrómicos debido a interacciones de enlaces de hidrógenos y bandas que se mantienen en su misma frecuencia; de las bandas que sufrieron corrimientos, la primera de ellas corresponde al enlace C-N que se encuentra en $\nu(1201\text{ cm}^{-1})$, la siguiente en $\nu(1110\text{ cm}^{-1})$ del estiramiento C-O de alcoholes secundarios y finalmente una en $\nu(1033\text{ cm}^{-1})$ de la vibración C-O de alcoholes primario.

El siguiente espectro analizar se puede observar en la Figura 4.3 y corresponde al NADES sintetizado utilizando como precursores betaína y etilenglicol. En este caso, también se pueden observar cuatro zonas de comparación que se discutirán como en el caso anterior.

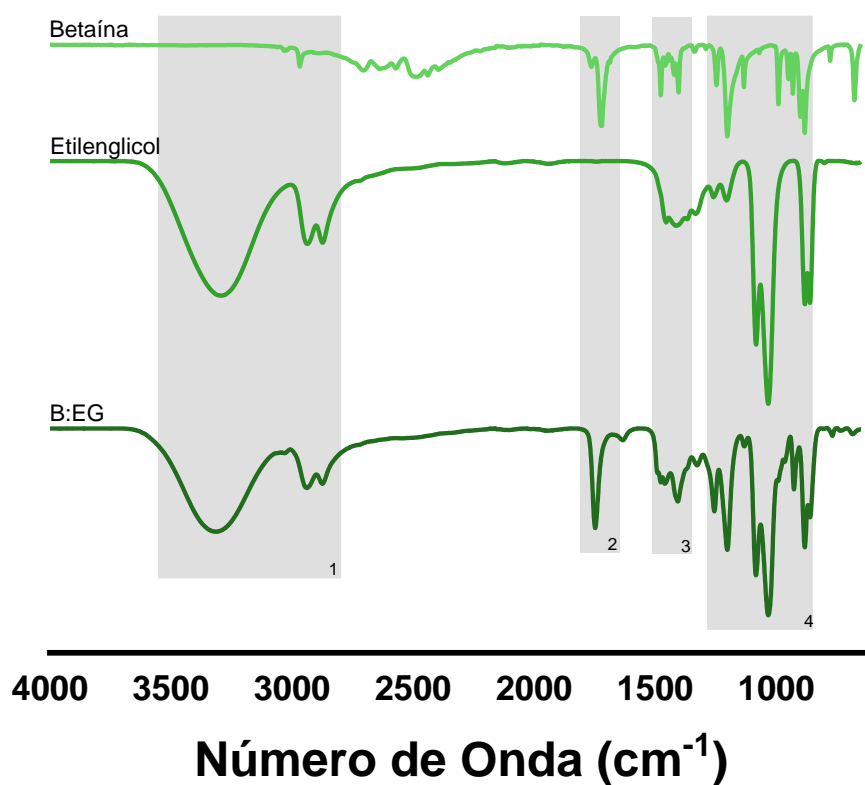


Figura 4.3. Resultados de FTIR correspondiente al NADES de B:EG y sus precursores hidrocloreto de betaína y etilenglicol

En la primera zona de comparación observamos en la betaína una banda de vibraciones correspondientes a $-N^+$ ubicada en $\nu(2966\text{ cm}^{-1})$ y en el etilenglicol [13-15] podemos observar

bandas de vibración correspondientes a la vibración de estiramiento asimétrico de O-H en $\nu(3298\text{ cm}^{-1})$, de estiramiento simétrico y asimétrico de vibraciones C-H ubicadas en $\nu(2939\text{ cm}^{-1})$ y $\nu(2872\text{ cm}^{-1})$, respectivamente. En comparación en el espectro del NADES, podemos ver como la ubicación de la banda de O-H se ve recorrida a mayores frecuencias, $\nu(3320\text{ cm}^{-1})$, debido a como se había mencionado, a interacciones intermoleculares de enlaces de hidrógeno entre el la betaína y el diol correspondiente [16]; mientras que la banda correspondiente al nitrógeno se ve enmascarada por las bandas de estiramiento de C-H, las cuales mantienen su ubicación pero se ve una disminución de intensidad en las mismas.

En la segunda sección se puede observar, para el espectro de betaína, dos vibraciones características de los ácidos carboxílicos, la primera corresponde a una frecuencia de vibración de estiramiento simétrico debido al enlace del carbonilo C=O en $\nu(1765\text{ cm}^{-1})$, la segunda es una vibración de flexión de C-O ubicada en $\delta(1720\text{ cm}^{-1})$. Esta última frecuencia de vibración (C-O en flexión) se puede observar en el espectro del NADES recorrida a mayores frecuencias en $\delta(1750\text{ cm}^{-1})$ tomando en cuenta la contribución que tienen las interacciones intermoleculares de enlaces de hidrógeno entre la betaína y el etilenglicol en este caso.

Para la tercera sección, se puede observar en el caso de la betaína, dos vibraciones correspondientes a sustituyentes de tipo metilo (-CH₃); la primera como se ha mencionado, correspondiente a un estiramiento de flexión asimétrico en $\delta(1478\text{ cm}^{-1})$ y el segundo a uno simétrico ubicado en $\delta(1402\text{ cm}^{-1})$. Para el etilenglicol, se observan tres vibraciones características en esta zona, la primera de ellas se debe a la vibración de flexión debido a sustituyentes -CH₂ en $\delta(1459\text{ cm}^{-1})$, la segunda a vibraciones de flexión debido a enlaces C-O-H en $\delta(1415\text{ cm}^{-1})$ y finalmente frecuencias debido a aleteo fuera de plano en $\omega(1367\text{ cm}^{-1})$. Con esto se puede observar que las frecuencias en el NADES es una combinación de dos frecuencias cercanas, una correspondiente a la betaína y una del etilenglicol (-CH₃: $\delta(1478\text{ cm}^{-1})$ y -CH₂: $\delta(1459\text{ cm}^{-1})$) y la otra correspondiente a la otra vibración de la betaína en $\delta(1402\text{ cm}^{-1})$ debida a flexión asimétrica de enlaces de -CH₂.

Para la última zona de comparación se tienen las vibraciones antes mencionadas de la betaína correspondientes a estiramiento C-N: $\nu(1197\text{ cm}^{-1})$, modos de vibración simétrico y asimétrico de C-O-C en $\nu(1126\text{ cm}^{-1})$ y $\nu(1064\text{ cm}^{-1})$, respectivamente. Para el etilenglicol se tienen las siguientes asignaciones: diferentes modos vibracionales de -CH₂ como, aleteo fuera de plano en $\omega(1259\text{ cm}^{-1})$, torsión fuera de plano ubicada en $\tau(1200\text{ cm}^{-1})$ y balanceo en $\rho(880\text{ cm}^{-1})$; modos de vibración de enlaces C-O en estiramiento debido a alcoholes primarios ubicados en $\nu(1084\text{ cm}^{-1})$ y $\nu(1034\text{ cm}^{-1})$ y finalmente una vibración de estiramiento de C-C en $\nu(860\text{ cm}^{-1})$. En el espectro del NADES de B:EG podemos observar vibraciones que pueden ser la combinación de bandas de los dos espectros anteriores, se puede observar una banda en $\omega(1257\text{ cm}^{-1})$ correspondiente

a vibraciones fuera del plano, una de combinación de estiramiento de C-N con torsión de -CH₂ en $\omega + \tau$ (1205 cm⁻¹), una combinación de vibraciones de estiramiento de C-O ubicadas en ν (1088 cm⁻¹) y ν (1031 cm⁻¹), una frecuencia de vibración de C-H fuera de plano en ω (927 cm⁻¹) y finalmente las dos bandas que se muestran en ρ (880 cm⁻¹) y ν (857 cm⁻¹) correspondientes a balanceo de metileno (-CH₂) y estiramiento de enlaces C-C.

El tercer espectro analizar se puede observar en la Figura 4.4 y corresponde al NADES sintetizado mediante las moléculas de betaína y propilenglicol, diol utilizado comúnmente en la industria cosmética y farmacéutica [17]. Para este caso, se puede observar una zona adicional de comparación y en este conjunto de espectros (y el subsecuente), se omitirá la explicación de las vibraciones debidas a la molécula de hidrocloreuro de betaína; las cuales ya han sido explicadas con anterioridad.

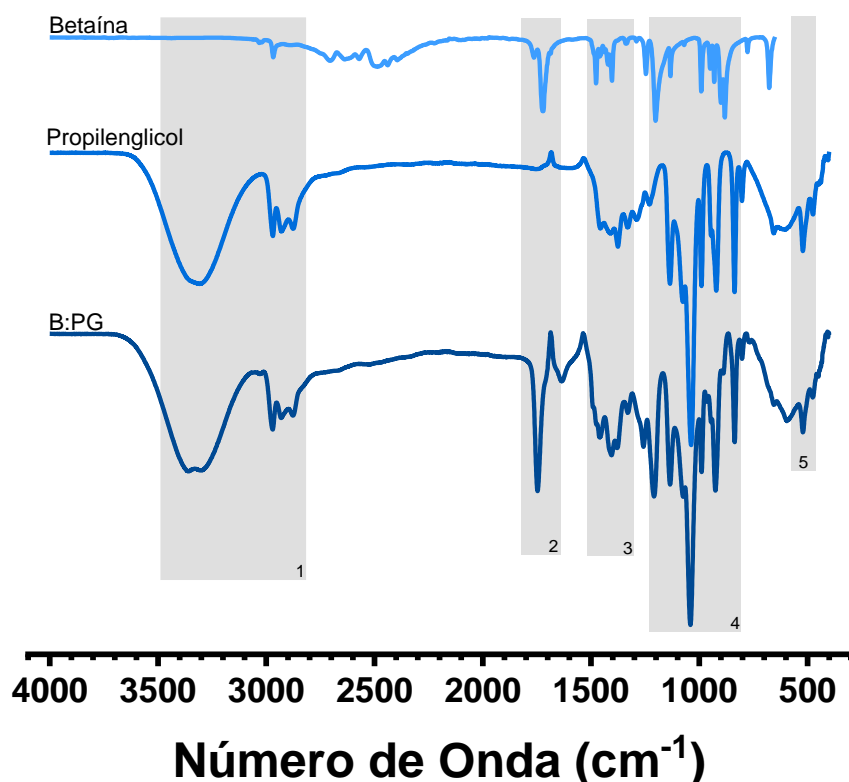


Figura 4.4. Resultados de FTIR correspondiente al NADES de B:PG y sus precursores hidrocloreuro de betaína y propilenglicol

En la primera zona de comparación se tienen que para propilenglicol [18-20] se tiene una banda en ν (3296 cm⁻¹) correspondiente al estiramiento asimétrico de O-H y a diferencia de los dioles antes descritos, este particularmente presenta tres bandas de compuestos alifáticos, la primera en ν (2972 cm⁻¹) se debe a un estiramiento asimétrico debido al grupo metilo (-CH₃), las siguientes que se presentan en ν (2928 cm⁻¹) y en ν (2876 cm⁻¹) corresponden a frecuencias de vibración de

estiramiento simétrico y asimétrico de C-H, respectivamente. En cuanto al NADES se pueden observar una diferencia en cuanto a la forma que tiene la banda de estiramiento de O-H, ya que ésta a pesar de que se mantiene ancha, no presenta un solo máximo si no presenta dos pequeños máximos ubicados en $\nu(3358\text{ cm}^{-1})$ y en $\nu(3296\text{ cm}^{-1})$ que se pueden atribuir el primero a enlaces intramoleculares de O-H y el segundo a la frecuencia de estiramiento asimétrico de O-H y que se encuentra en el mismo número de onda que en el diol base; la banda de la betaína correspondiente a -N^+ , se ve enmascarada por todas las vibraciones alifáticas del propilenglicol, las cuáles también se mantienen en la misma frecuencia que con respecto al precursor.

En la segunda zona de comparación se pueden observar que el NADES mantiene la misma frecuencia de vibración de flexión correspondiente a C-O que se puede observar en la betaína, pero recorrida a menores frecuencias, $\delta(1746\text{ cm}^{-1})$, esto debido a cambios en las interacciones intermoleculares de los enlaces de hidrógeno. De aquí pasamos a la quinta zona de comparación ya que también es relativamente sencilla al presentar sólo una banda de vibración que hereda del propilenglicol, ésta se ubica en $\delta(522\text{ cm}^{-1})$ y se puede asociar a una vibración de flexión $\text{CH}_3\text{-C}$ correspondiente a secciones alifáticas de los compuestos.

La tercera zona de comparación presenta bandas de vibración en el propilenglicol correspondientes a una vibración de flexión en $\delta(1454\text{ cm}^{-1})$ de -CH_2 , una vibración de flexión debido a enlaces C-O-H en $\delta(1410\text{ cm}^{-1})$, dos de aleteo fuera de plano en $\omega(1377\text{ cm}^{-1})$ y $\omega(1328\text{ cm}^{-1})$ debido a enlaces -CH_2 y C-O-H respectivamente y una vibración de frecuencias de O-H debido a alcoholes secundarios en $\nu(1288\text{ cm}^{-1})$. De estas bandas antes descritas, se puede observar que en el espectro del NADES B:PG la mayoría de las bandas se mantienen en la misma posición, pero con algunos cambios en intensidad, siendo éstas las correspondientes a $\delta(1454\text{ cm}^{-1})$, $\delta(1410\text{ cm}^{-1})$, $\omega(1377\text{ cm}^{-1})$ y $\omega(1328\text{ cm}^{-1})$.

Como último para este conjunto de espectros, la cuarta zona de comparación se tienen las siguientes bandas identificadas para el propilenglicol; una vibración de estiramiento de C-O correspondiente a una estructura $\text{-CH}_2\text{-O-}$ ubicada en $\nu(1137\text{ cm}^{-1})$, una frecuencia de vibración ubicada en $\nu(1032\text{ cm}^{-1})$ debido al estiramiento de C-O correspondiente a alcoholes primarios, un estiramiento C-C en $\nu(990\text{ cm}^{-1})$ proveniente de una estructura alifática C- CH_3 , en $\omega(927\text{ cm}^{-1})$ se asocia una vibración fuera de plano de C-H y en $\nu(837\text{ cm}^{-1})$ un estiramiento de enlaces C-C. En el espectro correspondiente al NADES B:PG, se pueden observar prácticamente todas las bandas de frecuencias de vibración, anteriormente descritas, ubicadas en la misma posición que las del propilenglicol, excepto la banda correspondiente al estiramiento C-O de alcoholes primarios que se recorre a frecuencias de $\nu(1041\text{ cm}^{-1})$, debido a los cambios en las interacciones de enlaces de hidrógeno de las moléculas y además se tiene una banda adicional

correspondiente a la vibración de C-N ubicada $\nu(1197 \text{ cm}^{-1})$; esto indica la correcta formación del NADES a través de los dos componentes utilizados para su síntesis.

Para el último conjunto de espectros correspondiente al NADES sintetizado de betaína, sacarosa y glicerol (B:SG); ya se cuenta la descripción del glicerol y la betaína en los párrafos anteriores, por lo que, en las cuatro secciones de comparación presentes, sólo se realizará la descripción de la sacarosa y del NADES B:SG (Figura 4.5).

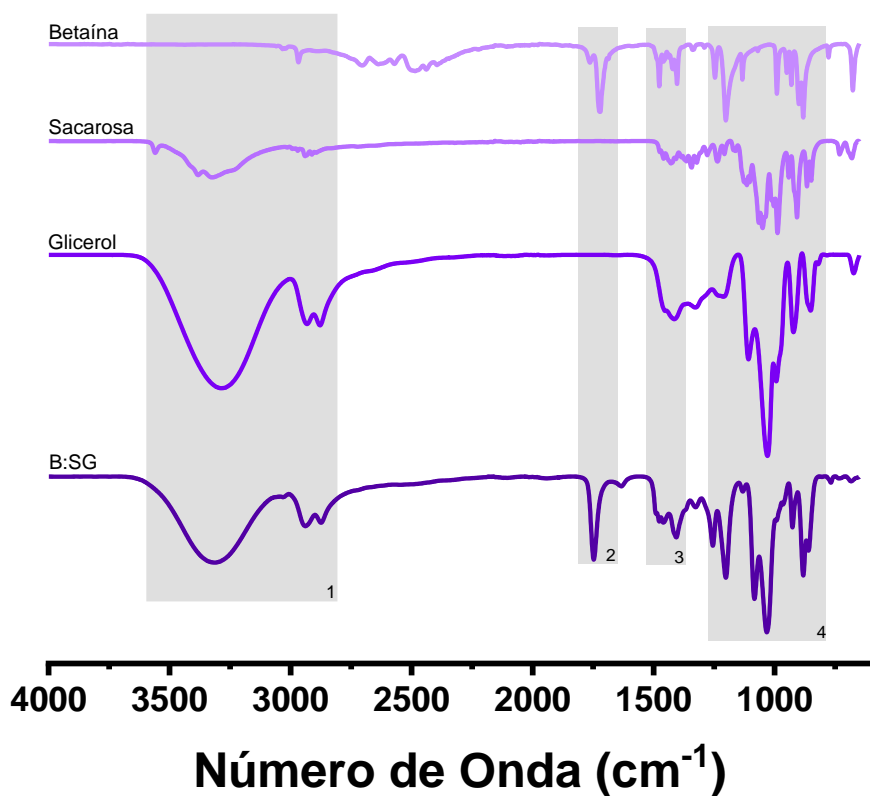


Figura 4.5. Resultados de FTIR correspondiente al NADES de B:SG y sus precursores hidrocloreuro de betaína, sacarosa y glicerol

En la primera zona de comparación para la sacarosa [21-24], se pueden observar tres frecuencias de vibración correspondientes a vibraciones del enlace O-H, la primera de ellas a una vibración en estiramiento debido a los enlaces intramoleculares que pueden existir entre las moléculas de sacarosa en $\nu(3560 \text{ cm}^{-1})$, la segunda se debe a un estiramiento debido a moléculas de agua libre que pudieran existir en los cristales de sacarosa ubicada en $\nu(3382 \text{ cm}^{-1})$ y la tercera corresponde a un estiramiento asimétrico en $\nu(3323 \text{ cm}^{-1})$; posteriormente se puede observar una zona con varias vibraciones continuas ubicadas entre $\nu(2970-2870 \text{ cm}^{-1})$ de estiramientos simétricos y asimétricos derivadas de enlaces C-H. En el espectro del NADES B:SG, las

vibraciones que se observan son principalmente las del glicerol, las cuales enmascaran por intensidad a las de la betaína y de la sacarosa; estas corresponden a un estiramiento asimétrico del enlace O-H en ν (3281 cm^{-1}), un estiramiento simétrico de C-H en ν (2931 cm^{-1}) y un estiramiento asimétrico en ν (2873 cm^{-1}) también correspondiente a enlaces C-H.

Al igual que en los conjuntos de espectros anteriores, en la zona de comparación número dos sólo se puede observar una vibración correspondiente a la betaína que también se puede observar en el NADES B:SG y se encuentra recorrida debido a las interacciones de enlaces de hidrogeno en δ (1748 cm^{-1}) proveniente de una vibración de flexión de C-O.

Para la tercera zona de comparación se tienen diversas vibraciones de la sacarosa correspondientes a diversas vibraciones de enlaces C-H y C-O, que a continuación se describen. Las vibraciones debido a los enlaces C-H se encuentran ubicadas en las siguientes frecuencias σ (1474 cm^{-1}) + (1459 cm^{-1}), ρ (1407 cm^{-1}) y ν (1385 cm^{-1}) + (1342 cm^{-1}) que corresponden en el mismo orden a tijereteo en plano, balanceo debido a grupos aldehídos y vibraciones simétricas de deformación; de las vibraciones correspondientes C-O ubicadas en ν (1428 cm^{-1}) y en ν (1342 cm^{-1}), debidas a un estiramiento de deformación asimétrica y un estiramiento de deformación simétrica. En el NADES se pueden observar una combinación de vibraciones que se observan en varios de los componentes de los NADES, la primera de ellas se encuentra en ρ (1475 cm^{-1}) de flexión asimétrica de $-\text{CH}_3$ y que enmascara a la misma vibración que se encuentra en la sacarosa, la siguiente se encuentra en $\delta + \omega$ (1459 cm^{-1}) que es una combinación de la vibración de flexión del glicerol y de tijereteo en plano debido a la sacarosa; finalmente la vibración que se encuentra en ρ (1407 cm^{-1}) que es debido a una flexión simétrica de sustituyentes metilo del glicerol y también se debe a una balanceo de C-H debido a los grupos aldehídos de la sacarosa.

En la cuarta zona de comparación, para la sacarosa sólo se describen las bandas principales ya que se cuentan con varias bandas de vibración similares de C-O y C-H, las primeras correspondientes a diversos estiramiento de C-O se encuentran en ν (1236 cm^{-1}), ν (1115 cm^{-1}), ν (1066 cm^{-1}) (C-O-C asimétrico) y en ν (1050 cm^{-1}); las correspondientes a vibraciones de C-H son todas flexiones fuera de plano y se encuentran en ρ (988 cm^{-1}), ρ (867 cm^{-1}) y ρ (849 cm^{-1}) y la última corresponde a una vibración de los anillos de los azúcares ubicadas en ρ (907 cm^{-1}). Para el espectro de NADES se pueden observar vibraciones combinadas de todos los precursores, indicando la formación del solvente deseado de B:SG para su posterior uso en las síntesis de polimerización; éstas frecuencias de vibración se encuentran ubicadas en los números de onda de ν (1255 cm^{-1}) provenientes de ambos azúcares precursores, tanto de la betaína como de la sacarosa, la siguientes se encuentra en τ (1202 cm^{-1}) que corresponden a una torsión de C-H fuera de plano y pueden corresponder tanto de la betaína como del glicerol, continua una vibración de ν (1084 cm^{-1}) y de ν (1034 cm^{-1}) que proviene del enlace C-O en estiramiento del

glicerol y ambas se encuentran recorrida a bajas frecuencias por los cambios en los enlaces de hidrógenos de todas las moléculas precursoras y por último una serie de vibraciones que se encuentran en todos los precursores que son de flexiones fuera de plano de enlaces C-H y se observan primordialmente en $\rho(926\text{ cm}^{-1})$, $\rho(882\text{ cm}^{-1})$ y $\rho(860\text{ cm}^{-1})$.

En general de los resultados obtenidos de todos los espectros nos indican que la síntesis de los NADES se realizó de manera satisfactoria, ya que se observan frecuencias de vibración combinadas de los componentes base y además en la mayoría de bandas que pueden participar en la formación de enlaces de hidrógeno se tienen corrimientos, indicando cambios en su mayoría de enlaces de hidrógeno intramolecular por enlaces intermoleculares, sugiriendo interacción de los componentes y por lo tanto la síntesis de los solventes de interés.

4.1.2 Caracterización de polaridad de los solventes por UV-Vis

La polaridad de los solventes influye de gran manera en su rango de aplicabilidad, ya que la solubilidad de alguna molécula objetivo (soluta) se ve altamente afectada por dicha propiedad. Existen diversos estudios donde se han utilizado moléculas solvato-crómicas como lo es 4-aminophthalimida (AP), el ácido 11-(4-N,N-dimetilaminophthalimida) undecanoico (DAP), el colorante de Reichardt (colorante de betaína 30) o el rojo de Nilo para poder estimar la polaridad de diversos solventes orgánicos, de líquidos iónicos o incluso solventes eutécticos profundos (DES) [25-29].

Dependiendo del tipo de molécula que se utiliza para medir la polaridad, la presencia de solventes altamente polares puede afectar donde se da la máxima longitud de onda de absorbancia, ya que puede tener corrimiento batocrómicos o hipsocrómicos y resultar en mayores o menores energías de absorción. Midiendo estos cambios y comparando en contra de valores obtenidos utilizando solventes de referencia [30], se puede estimar la polaridad relativa de un solvente de interés; en este caso los NADES sintetizados.

Los resultados obtenidos utilizando como molécula de prueba el rojo de Nilo (Figura X.c) se pueden observar en la Figura 4.6a y Figura 4.6b. Ambas gráficas que se muestran contienen en esencia la misma información; en la Figura 4.6a se pueden ver los espectros obtenidos por espectroscopía UV-Vis de los solventes con la molécula de rojo de Nilo, mientras que en la Figura 4.6b se pueden observar los valores energéticos obtenidos utilizando la longitud de onda de máxima absorción, donde agua destilada y metanol son utilizados como solventes de referencia.

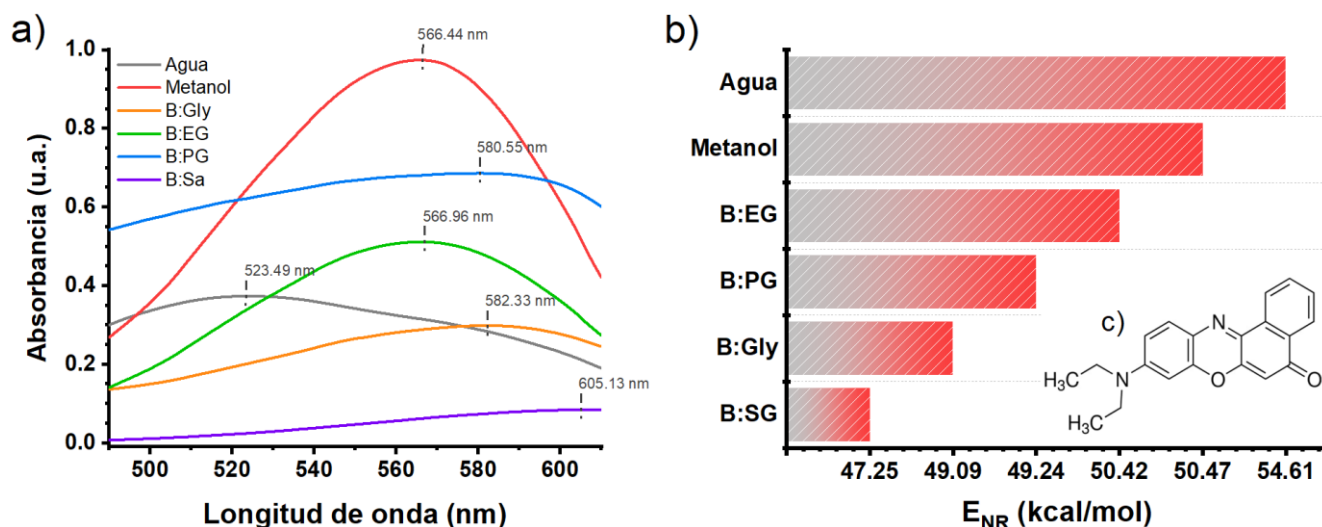


Figura 4.6. a) Espectro de UV-Vis del colorante rojo de Nilo en presencia de agua y metanol. b) Obtención del parámetro E_{NR} utilizando la $\lambda_{m\acute{a}x}$ para conocer la polaridad relativa de los solventes seleccionados.

El espectro UV-Vis que se muestra en la Figura X.a fue medido desde 610 a 500 nm, la selección de medir en una ventana tan corta de longitud de onda se debe al proceso de cristalización de los NADES al tenerlos a temperatura ambiente [1]. Debido a esto, todos los NADES se calentaron a 80°C aproximadamente y de forma inmediata se les agrega la molécula de prueba, se homogenizan y son medidos. Se puede observar inicialmente que entre al agua y el metanol existe un barrido batocrómico de 523.49 nm a 566.4 nm, esto es un indicativo de que los solventes menos polares se puede observar en longitudes de ondas menos energéticas.

Este resultado es contrario a lo que se encuentra en la literatura, ya que, con los solventes más polares, el cambio se da a mayores longitudes de onda [31, 32]; sin embargo, las diferencias pueden deberse principalmente al uso de temperatura para realizar la medición. Las mediciones que hacen uso de temperatura, no habían sido anteriormente reportadas en la literatura, y que el cambio a solventes menos polares este ocasionando una menor interacción de enlaces de hidrogeno entre la molécula de prueba y el NADES, que se ve reflejado en requerir menor energía para observar cambios vibracionales en las transiciones de $\pi \rightarrow \pi^*$ del rojo de Nilo [33], siendo comparable a los resultados vistos para AP y DAP.

Con respecto a las mediciones de los diferentes NADES sintetizados, se puede observar que tienen un corrimiento batocrómico en comparación con la longitud de onda del metanol, que va de 566.94 nm a los 605.13 nm, lo que sugiere que la polaridad relativa de estos solventes es menor. Se puede observar que la longitud de onda de los NADES aumenta de la siguiente manera B:EG < B:PG < B:Gly < B:SG, por lo que, de manera contraria, la polaridad de los NADES disminuye de la siguiente manera B:EG > B:PG > B:Gly > B:SG.

Estas últimas observaciones están soportadas observando los valores energéticos del rojo de Nilo, E_{RN} , donde se puede ver para nuestros NADES base betaína/polioles, se obtiene un valor energético mayor al de los solventes de referencia, pasando de 54.61 kcal/mol del agua y 50.47 kcal/mol del metanol a 50.42 kcal/mol de B:EG, 49.24 kcal/mol de B:PG, 49.09 kcal/mol B:Gly y 47.25 kcal/mol de B:SG.

Estos resultados son sumamente positivos ya que si se toma en cuenta que estos NADES van a ser utilizados en la síntesis de PMMA, esta polaridad permitiría que el MMA sea miscible en los NADES [34, 35], pero el PMMA sería inmisible en los mismos [36, 37]. Estos sistemas de polimerización propuestos, sugieren ser un buen medio de polimerización ya que podrían combinar ventajas de una síntesis de radicales libres en solución y una en suspensión, y con esto obtener altos pesos moleculares.

4.1.2 Caracterización de propiedades térmicas de los solventes

Generalmente cuando un material se somete a un proceso de calentamiento, su estructura molecular puede sufrir alteraciones térmicas como pueden ser cambios de fase o incluso su descomposición. La evaluación de la estabilidad térmica en los solventes eutécticos es de gran importancia, ya que nos permite conocer información relacionada a la temperatura en la cual el solvente puede ser utilizado sin sufrir ningún tipo de alteraciones. Debido a esto es que las propiedades térmicas de los NADES sintetizados fue estudiada a través de dos técnicas, la termogravimetría (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

A continuación, se presentan las gráficas correspondientes de TGA y DSC para cada uno de los NADES sintetizados. En todos los casos, se acompaña el TGA con su primera derivada y el DSC con su segunda derivada; esto con la finalidad de observar exactamente en cuáles puntos (temperaturas) en los que están ocurriendo las transiciones, alternaciones o descomposición térmica de los solventes y así poder determinar su rango de aplicación para poder ser utilizados como solventes de polimerización.

En la Figura 4.7, se pueden observar las gráficas de propiedades térmicas para el primer NADES sintetizado correspondiente a B:Gly. En cuanto a la pérdida de masa (TGA, Figura 4.7a), se puede observar que se tiene una única etapa y se encuentra ubicada en 265 °C; esta corresponde a la temperatura de inicio de descomposición (T_0) del NADES; dicho de otra manera, la temperatura máxima a la que se puede mantener el solvente líquido sin descomponerse y por tanto esto nos permite determinar el rango con el cuál se puede trabajar cualquiera de los solventes. Este único paso de descomposición se debe a que se tiene la evaporación del glicerol sucediendo

de forma simultánea con la degradación de la betaína y cuyas temperaturas son sumamente cercanas (290 °C y 305 °C respectivamente). Este efecto ha sido reportado para NADES de estructura similar al sintetizado [7, 32].

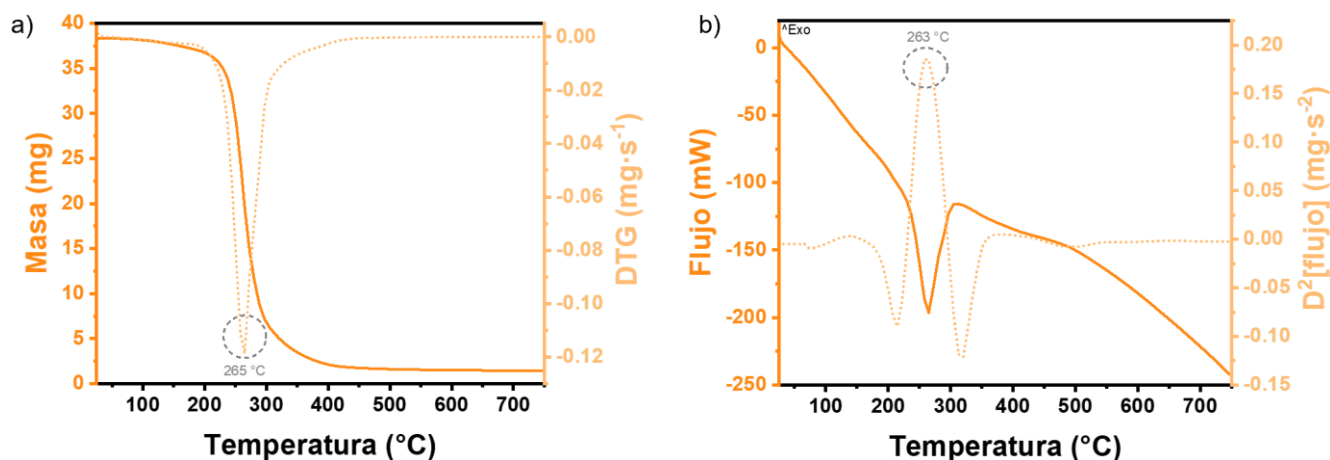


Figura 4.7. a) Curvas de termogravimetría y DTGA y b) curvas de DSC y la segunda derivada del DSC correspondiente al NADES de B:Gly.

Con respecto a los resultados de DSC (Figura 4.7b), se puede observar una única transición térmica, en este caso un evento endotérmico, que se encuentra en 263 °C, dicha temperatura es muy cercana a la T_0 del NADES y se puede asociar a la temperatura del inicio de evaporación del solvente sintetizado y su posterior degradación como se puede observar en la caída que se tiene alrededor de los 483 °C y que también corresponde a la pérdida de masa total que se puede observar también en la gráfica de termogravimetría.

Cabe mencionar, que el estudio de la estabilidad térmica (especialmente por calorimetría diferencial de barrido) de los solventes eutécticos y en especial de los solventes eutécticos naturales es sumamente compleja, ya que existen diversos factores dentro de los cuales tenemos la naturaleza química de los compuestos donadores de hidrógenos como puede ser el largo de su cadena hidrocarbonada, sus posibles interacciones de puentes de hidrógeno con sus similares e incluso donde se dan las interacciones de enlace de hidrogeno con los aceptores de enlaces de hidrógeno, lo que puede influenciar fuertemente en las propiedades térmicas de este tipo de solventes [38].

El siguiente solvente para analizar es el sintetizado con etilenglicol B:EG y el análisis de sus propiedades térmicas se puede observar en la Figura 4.8. En cuanto al análisis de termogravimetría (Fig. 4.8a) a diferencia del caso anterior se pueden observar dos diferentes etapas de transiciones térmicas, las cuáles se encuentran a 234 y 311 °C. La primera de ellas (234 °C) corresponde a la T_0 de este NADES, indicando que tiene una menor temperatura de

aplicación que el NADES B:Gly, la segunda transición que se observa (311 °C) se puede atribuir a la temperatura de descomposición de moléculas de hidrocloreuro de betaína y de algunas moléculas de etilenglicol que ya se encuentran en estado de vaporización debido a que ya se excedió su temperatura de ebullición. Estas tipo de transiciones térmicas ya han sido reportada anteriormente para otro tipo de solventes eutécticos profundos [39].

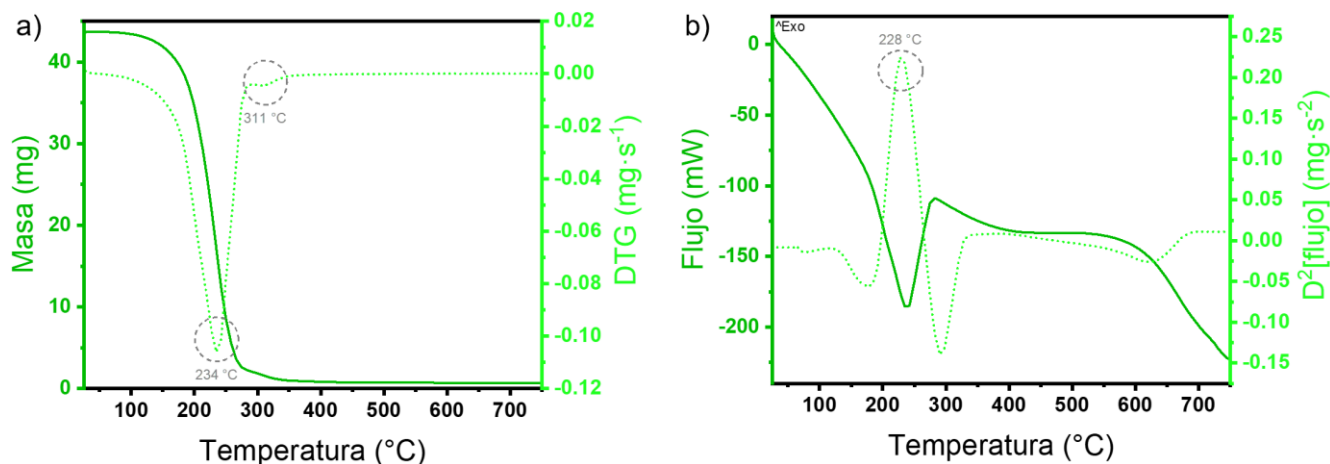


Figura 4.8. a) Curvas de termogravimetría y DTGA y b) curvas de DSC y la segunda derivada del DSC correspondiente al NADES de B:EG.

Con respecto a la gráfica obtenida de DSC para la misma muestra (Figura 4.8b), podemos observar una transición endotérmica muy marcada (228 °C) y una segunda transición muy ligera centrada alrededor de los 409 °C. La primera transición endotérmica ubicada en 228 °C es muy cercana a la temperatura de inicio de descomposición del NADES, por lo que se puede asociar al mismo proceso térmico, es decir, el punto en el cuál en NADES comienza su evaporación, principalmente debido a la evaporación del etilenglicol debajo de su punto de ebullición; posterior a esto se puede observar la descomposición de moléculas de hidrocloreuro de betaína y de moléculas en estado gaseoso de etilenglicol en 409 °C y el último proceso endotérmico corresponde a la degradación completa del hidrocloreuro de betaína que inicia alrededor de los 544 °C.

Caso muy similar al discutido con anterioridad podemos observar en el solvente sintetizado de B:PG, cuyas propiedades térmicas se pueden observar en la Figura 4.9. Para el caso de análisis de TGA (Figura X.a), al igual que en el caso del solvente de B:EG; se pueden observar dos transiciones térmicas de pérdida de masa. La primera de ellas se encuentra ubicada en los 219 °C y corresponde a la T_0 de este NADES (debido a la vaporización de moléculas de propilenglicol debajo de su temperatura de ebullición), que es la más baja vista con los solventes sintetizados con polioles, lo que indica que su rango de aplicabilidad es el menor hasta este momento. La segunda en 330 °C, al igual que en el caso de B:EG, se puede asociar a la descomposición de las

moléculas de hidrocloreuro de betaína y de moléculas de propilenglicol (que se encuentran vaporizadas y donde ya se ha excedido su temperatura de ebullición) que ocasionan que la transición térmica se vea recorrida a mucho mayores temperaturas.

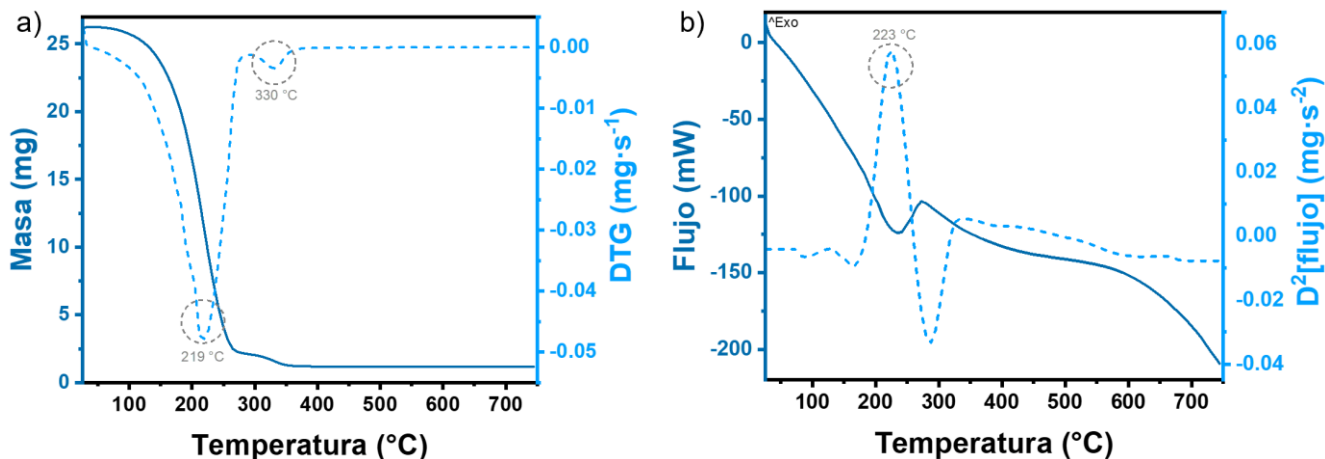


Figura 4.9. a) Curvas de termogravimetría y DTGA y b) curvas de DSC y la segunda derivada del DSC correspondiente al NADES de B:PG.

Para este mismo solvente B:PG, en si gráfica de DSC (Figura 4.9b), se pueden observar una transición endotérmica ubicada en 223 °C y al estar cercana a la temperatura de inicio de descomposición de NADES, este puede asociar nuevamente a esta misma transmisión térmica como en todos los casos anteriores y se debe al inició de la vaporización del poliol. Se observa una segunda transición térmica muy ligera que está centrada en 458 °C, esta segunda transición corresponde al inicio de la descomposición del donador de enlaces de hidrógeno (hidrocloreuro de betaína) y de algunas moléculas de propilenglicol que se encuentran en estado gaseoso. Finalmente, para esta muestra se puede observar una caída endotérmica que inicia alrededor de los 561 °C y corresponde a la degradación completa de todos los precursores del solvente que fue sintetizado.

El NADES más complejo de análisis de sus propiedades térmicas, se puede observar en la Figura 4.10 y corresponde al sintetizado utilizando un disacárido junto con un poliol, B:SG. Como se puede observar, tanto en la gráfica de TGA, como en la gráfica de DSC, se pueden observar cuatro diferentes transiciones térmicas que a continuación se describen.

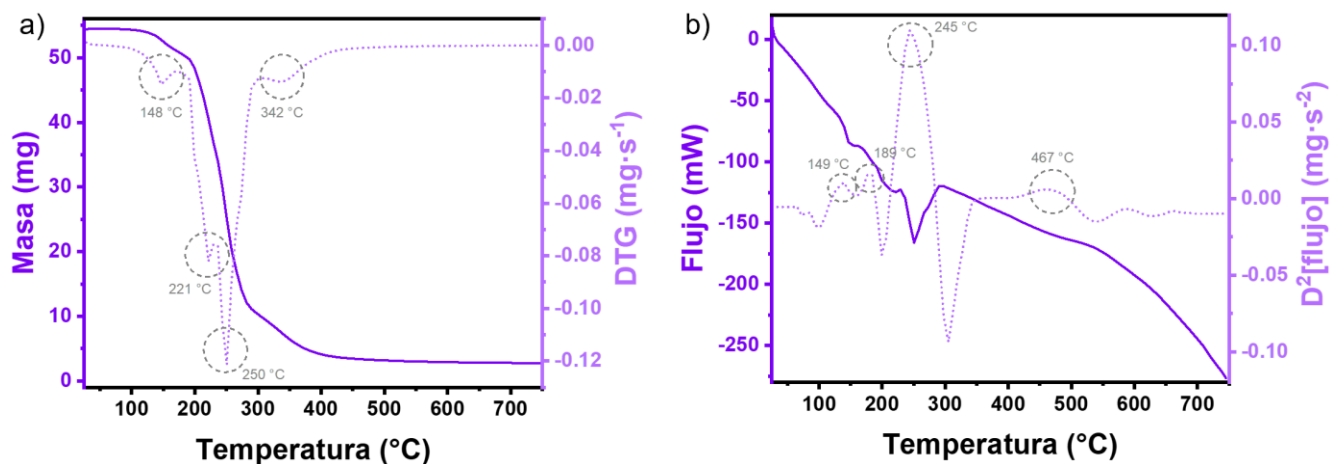


Figura 4.10. a) Curvas de termogravimetría y DTGA y b) curvas de DSC y la segunda derivada del DSC correspondiente al NADES de B:SG.

A diferencia de lo hecho con los solventes anteriores, con este se comienza con el análisis de DSC (Figura 4.10b), ya que se posee un poco más de información acerca de este tipo de análisis térmico con respecto de sus componentes y posteriormente se hacen inferencias hacia el TGA. En primera instancia se pueden observar dos transiciones endotérmicas ubicadas en 149 °C y en 189 °C, ambas corresponden a la sacarosa; la que se encuentra ubicada en 189 °C corresponde al punto de fusión de la sacarosa e inicio de su degradación debido a la formación de un anhidrido intramolecular [40]. El punto que se encuentra a 149 °C ha sido bastante debatido acerca de su naturaleza y aparición [41], sin embargo, se asocia con sacarosa de alta pureza, que ha sido recristalizada utilizando agua y cuyas impurezas (no de sales minerales) hacen que esta transición endotérmica aparezca. Las siguientes dos transiciones endotérmicas que se pueden observar es la que aparece en 245 °C y en 467 °C, la primera de ellas se puede ver relacionada con moléculas de glicerol que están siendo evaporadas por debajo de su punto de ebullición (290 °C) y la siguiente transición endotérmica de 467 °C tiene que ver principalmente con la degradación completa del donador de hidrógenos que es el hidrocloreuro de betaína.

Con respecto al análisis de TGA (Figura 4.10a) podemos ver las mismas transiciones, pero a diferentes temperaturas, estos debido a que aquí se observa la degradación de los compuestos en lugar del cambio en energía que permite la transición de un estado de agregación a otro. La primera ubicada en 148 °C, muy cercana a la primera del DSC, corresponde a la eliminación de impurezas del agua con la cual fue recristalizada la sacarosa y probablemente de agua que se encuentre aún unida por enlaces de hidrógeno a la misma; debido a esto esta temperatura se puede considerar como la de inicio de descomposición del NADES (T_0). La segunda se encuentra en 221 °C y se puede asociar a la descomposición de subproductos derivados de la

sacarosa. La tercera de ellas ubicada en 250 °C, que es muy cercana a la T_0 del NADES de B:Gly, sin embargo, a diferencia del caso descrito, al existir una cuarta temperatura de degradación en 342°C, esta transición se puede asociar únicamente a la evaporación de moléculas de glicerol que aún se encuentran por debajo de su punto de ebullición. Finalmente, la transición ubicada en 342 °C se puede asociar a la degradación completa de todos los componentes y en especial del hidrocloreuro de betaína.

Los resultados obtenidos nos permiten ver que todos los NADES propuestos fueron sintetizados de forma correcta, ya que existen cambios o variaciones en las bandas de vibración observadas en los espectros FTIR sugiriendo la aseveración anterior; además con los resultados de polaridad, se puede observar que hay dos solventes que pueden ser potencialmente utilizados para la polimerización de monómeros acrílicos hidrófobos (caso particular de las tesis: metilmetacrilato), los cuales son el NADES B:Gly y B:SG. Sin embargo, después del análisis de los resultados de propiedades térmicas, quedó demostrado que el NADES de B:Gly es el que tiene la temperatura de inicio de descomposición más alta de todos los NADES, indicando que su rango de aplicabilidad es mayor y por lo tanto, es el solvente para ser utilizado en las reacciones de polimerización de polimetilmetacrilato (PMMA).

4.2 Caracterización del polímero en solución-suspensión de PMMA

4.2.1 Características físicas (apariencia) y conversión final por gravimetría de los polímeros

Se dice que las reacciones de polimerización por radicales libres del PMMA se dan a través de un proceso de solución-suspensión debido a que los NADES como se pudo observar en los resultados de polaridad, se dan en solventes que tienen una polaridad intermedia entre el agua y el metanol; y existen diversos estudios donde se han tratado de combinar agua con diferentes solventes orgánicos, para cambiar así las condiciones de reacción y por lo tanto las características del producto final obtenido, especialmente como ya se había discutido el peso molecular, como se ha visto en soluciones de agua y etilenglicol [34, 42]. Esto nos da un indicio de que no sólo la polaridad, si no la viscosidad puede llegar a jugar un papel fundamental, en estos procesos de solución-suspensión, también conocidos como *solution mixing* para la formación de materiales compuestos polímero-nanoestructuras [43].

La idea detrás de utilizar dos diferentes tipos de iniciadores, una sal hidrófila (persulfato de amonio) y una sal hidrofóbica (azobisisobutironitrilo) corresponde a que nos encontramos justamente en un sistema que puede tener una cierta capacidad anfifílica y se debe de explorar con cuál de las dos sales se podría tener tanto un mejor rendimiento de la reacción de polimerización, así como con cual se puede obtener un mayor peso molecular.

Adicionalmente, la idea detrás de realizar una polimerización sin utilizar ningún otro tipo de iniciador surge de que han existido reportes para otro tipo de polímeros acrílicos que los solventes eutécticos profundos pueden en el equilibrio, los cationes y aniones que los componen, generar radicales libres, lo cual permite que la polimerización por radicales libres se pueda llevar a cabo [44].

Las síntesis que se realizaron utilizando los diversos NADES, presentan diferentes cambios en su apariencia física como se puede observar en la imagen 4.11.

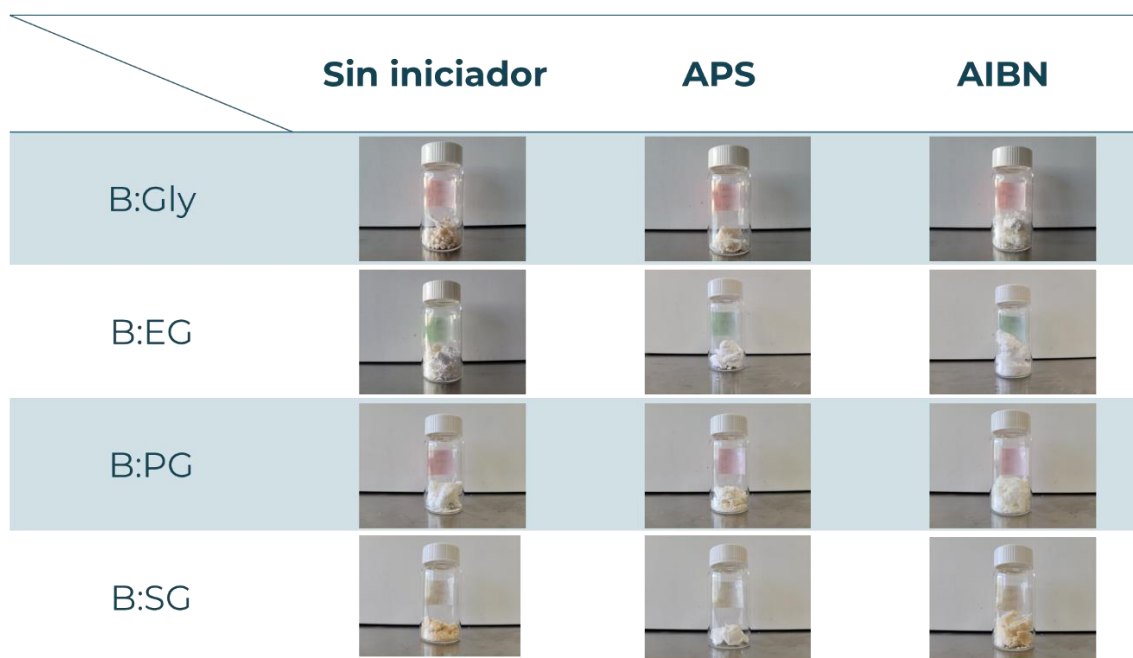


Figura 4.11. Apariencia física de los diferentes PMMA sintetizados, utilizando diversos NADES como medio de reacción para la polimerización en suspensión vía radicales libres, en presencia o ausencia de diferentes tipos de iniciadores.

La discusión de la apariencia física se realiza por familia de NADES. Para la familia de NADES de B:Gly se pueden observar diferencias apreciables entre no usar iniciador y los diferentes iniciadores; sin utilizar iniciador (BG-S), se puede apreciar que se obtiene un polímero en su mayoría en forma de perlas, al utilizar APS (BG-A) se puede observar que se obtiene un polímero que toma prácticamente la forma del matraz donde se llevó a cabo la polimerización (media esfera), la cual se tuvo que quebrar y el polímero queda en forma de pedazos irregulares con una muy alta dureza aparente; finalmente los sintetizados por AIBN (BG-B) tienen el mismo comportamiento que aquellos que fueron sintetizados por APS, sin embargo se obtiene un polímero mucho más poroso y quebradizo en forma de esponja rígida.

Para el caso de la familia de NADES de B:EG, cuando no se utiliza iniciador (BE-S), se puede observar que se obtiene un polímero que pareciera una combinación del de la familia B:Gly con APS y AIBN; ya que se obtiene un polímero donde en algunas regiones pareciera una esponja porosa, pero por debajo de esta se tiene una región completamente lisa y de alta dureza aparente. Cuando se utiliza APS (BE-A), el polímero cambia completamente su apariencia, ya que pareciera que se tiene una piedra ligeramente porosa, pero al momento de manipularlo se tiene que el polímero es lo suficientemente duro para que su manejo no sea tan sencillo como en casos anteriores. Finalmente, para esta familia cuando se realiza la síntesis con AIBN (BE-B), se obtiene un polímero con una estructura similar al obtenido por APS, es decir, un polímero en forma de piedra, pero con una mayor porosidad, lo cual lo convierte en un polímero sumamente frágil y que es sumamente sencillo hacerlo polvo como se puede observar en su imagen correspondiente.

Para el caso de la familia de polímeros sintetizados con el NADES de B:PG, para los tres casos se obtuvieron polímeros con características muy similares, en este caso todos los polímeros se adaptaron a la forma del matraz de fondo redondo, pero al momento de retirarlos, quebrarlos fue relativamente sencillo, dejando trozos de polímero como se puede observar en la imagen de toda la familia. Cuando es sintetizado sin utilizar ningún tipo de iniciador (BP-S), se puede obtener un material el cual cuenta con una superficie rugosa pero con una buena dureza aparente ya que los pedazos obtenidos después de ser trozados, tienen un tamaño considerable, en el caso del APS (BP-A), se obtiene un polímero con una superficie sumamente rugosa pero en pequeños trozos desde el origen pero que son sumamente duro para poder ser quebrados o manipulados con cierta facilidad; para cuando AIBN es utilizado como iniciador (BP-B), se obtiene un polímero de estructura similar pero en trozos mucho más gruesos y con apariencia de que estuvieran inflados, con una superficie más rugosa, y esto se debe a que es el más poroso de los tres y por lo tanto también el más frágil.

Finalmente, para la última familia de NADES, correspondiente a aquellos de glicerol con sacarosa (B:SG), se puede observar que las muestras sintetizadas sin utilizar iniciador (BSG-S) se obtiene un polvo muy fino de color amarillo, muy volátil y sumamente frágil e incluso difícil de manejar, para la muestra que se polimerizó con APS (BSG-A) se tiene que el polímero tomo la forma del matraz de fondo redondo, pero al momento de quebrarlo, este se quiebra en láminas, que al igual que en con todos los polímeros de APS se tiene una alta dureza aparente, además el polímero tiene un color blanco a diferencia del polímero sin iniciador. Por último, para la muestra sintetizada utilizando AIBN (BSG-B) se tiene una combinación de características que, en los dos casos anteriores, es decir, se tiene un polímero con una ligera dureza aparente, de color amarillo, pero con una superficie rugosa en forma de semiesferas que hacen que tenga cierta porosidad y por lo mismo una manipulación mucho más sencilla que en el caso del APS.

Con respecto a la conversión final de los polímeros anteriormente descritos, se pueden observar en la Tabla 4.1. Se puede notar que en esta tabla existen dos columnas, la primera de ellas se refiere al dato de descomposición del polímero debido a un aumento en la temperatura, por la técnica de termogravimetría, esto sin importar las transiciones térmicas que ocurren antes de este porcentaje de descomposición (éstas se discutirán más adelante); la segunda se refiere al dato de conversión final y nos permite tener una idea de la eficiencia que podemos tener de la reacción en estos solventes verdes y poco convencionales.

Tabla 4.1. Datos y resultados obtenidos del análisis de descomposición térmica por termogravimetría y de conversión final por gravimetría

Muestra	Sin iniciador		APS		AIBN	
	Descomposición de PMMA (%)	Conversión final (%)	Descomposición de PMMA (%)	Conversión final (%)	Descomposición de PMMA (%)	Conversión final (%)
B:Gly	97.82	86.67	96.55	85.11	96.14	82.06
B:EG	97.51	81.03	96.74	94.82	93.71	83.62
B:PG	87.85	80.51	89.48	89.15	91.58	89.55
B:SG	83.82	116.7	88.06	69.72	88.31	53.42

De los resultados de la Tabla 4.1, podemos observar que la mayoría, salvo algunos casos particulares, tienen un porcentaje de conversión mayor al 80%, este porcentaje de conversión se puede considerar bastante alto, comparando con los porcentajes de conversión que se pueden obtener de una polimerización en emulsión de PMMA, ya sea clásica [45] o con alguna modificación; por ejemplo, semillas al inicio de la polimerización o iniciadas por transferencia atómica en lugar de radicales libres [46, 47]. Esto indica que la polaridad de los solventes utilizados que permiten que sea una reacción en modo de solución-suspensión, ayuda a tener altas conversiones de monómero a polímero, indicando que estos solventes verdes, que no habían sido probados en este modo de polimerización, son un excelente medio para una síntesis sencilla del PMMA.

El resto de los casos a observar son muy particulares, que son principalmente las muestras de la familia del NADES de B:SG en todos los casos. El primer caso y más notorio (se encuentra marcado en amarillo) es cuando no se utiliza iniciador para la polimerización, ya que se tienen más de un 100% de conversión lo cual no es lógico; la única explicación posible en este caso es que la sacarosa haya actuado como un agente de estabilización Pickering, es decir, que parte de las moléculas de sacarosa hayan quedado rodeando a pequeñas estructuras del polímero dando estabilidad. Esto es posible debido al aumento de temperatura, que inicia el proceso de descomposición de la sacarosa en glucosa y fructuosa; y que, para mantener una estabilidad del sistema, se hayan absorbido a la superficie del polímero en crecimiento y que, además, a través de enlaces intermoleculares con otras moléculas de sacarosa, hayan formado una capa

demasiado grande. Esto daría una explicación de que se tiene poca cantidad de polímero, en forma de esferas, pero de alto peso molecular, con mucha sacarosa alrededor, dando así una mayor conversión a la máxima teórica; explicando también porque la apariencia física también es más parecida a la de un azúcar que a la de un polímero.

Con respecto a los otros dos casos, es decir, cuando se tiene cualquiera de los dos iniciadores, se puede observar eficiencias por debajo del 65%, siendo más notoria cuando se utiliza AIBN como iniciador. Esto se debe principalmente a que como se había mencionado con anterioridad, a la temperatura que se hace en esta reacción en particular (60 °C), ya se inicia la descomposición de la sacarosa en sus dos componentes principales, glucosa y fructosa, estos dos últimos azúcares son considerados como azúcares reductores [48], los cuales pueden funcionar como antagonistas de los radicales libres generados por los iniciadores como se ha visto con otras moléculas similares [49]; tomando en cuenta que la descomposición del AIBN es más rápida que la del APS (sus constantes de descomposición son $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ y $9.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, respectivamente [50]), el efecto de inhibición se ve mucho más pronunciado y por lo tanto la conversión final es mucho menor.

En cuanto a los porcentajes de descomposición térmica de todos los polímeros, podemos observar que la mayoría se encuentran cercanos o son superiores al 90% de descomposición; las ligeras diferencias que existen entre los polímeros pueden ser un indicio de que existen diferencias en los pesos moleculares. Tomando esto en cuenta, los polímeros que podrían tener un mayor peso molecular son las muestras correspondientes a BG-S y BE-A. El restante porcentaje, puede ser debido a ceniza de los componentes de los solventes utilizados como medio de polimerización, ya que, en la mayoría de los PMMA, el contenido de ceniza generalmente no excede a más del 1% [51].

[4.2.2 Caracterización estructural por técnicas espectroscópicas](#)

[4.2.2.1 Caracterización de PMMA por FT-IR](#)

Después de realizar una descripción de las características físicas cualitativas que se obtienen de los polímeros sintetizados, se procede a hacer una descripción en primera instancia de las diferentes vibraciones de los enlaces químicos presentes en las muestras. En primera instancia se muestra un espectro de metil metacrilato (el monómero) y un polímero de referencia realizado a través de polimerización en emulsión vía radicales libres (Figura 4.12), esto con la finalidad de: 1) observar cambios en la banda de vibración del grupo vinílico (C=C) entre el monómero y el polímero; y 2) observar si existe algún corrimiento o alguna modificación, ya sea en la posición o en las bandas por la forma en cómo se lleva a cabo la polimerización.

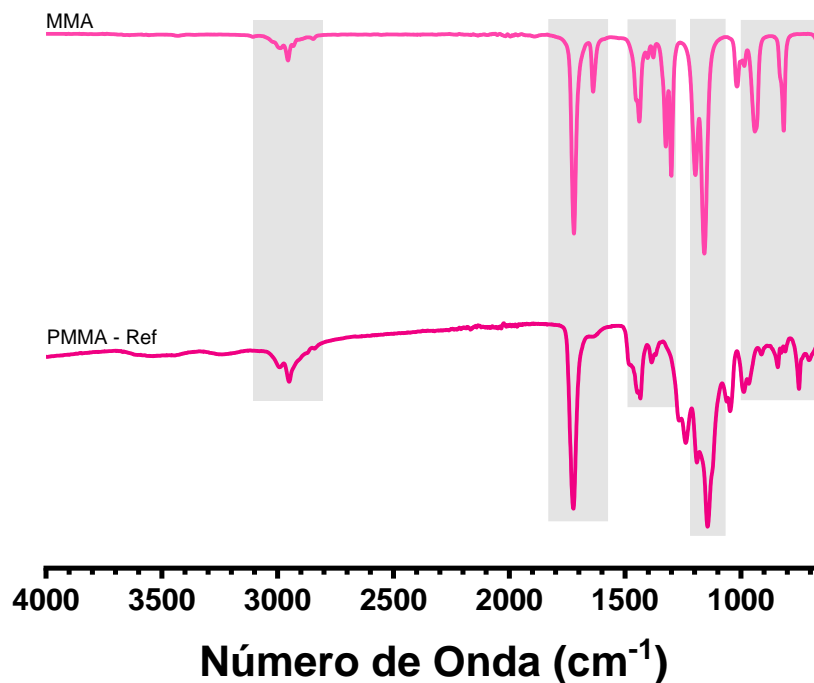


Figura 4.12. Espectros de FT-IR para moléculas de referencia, MMA y PMMA. En el espectro se marcan cinco diferentes zonas de comparación, donde se pueden ver las semejanzas y diferencias en los diferentes modos vibracionales del monómero y del polímero.

El espectro obtenido para metil metacrilato (MMA), es el primero que se discute de todos los espectros obtenidos dentro de esta sección. Se pueden observar diferentes vibraciones características del monómero como un estiramiento simétrico de un metil, que se puede asociar principalmente al grupo metóxido ($\sim\text{O}-\text{CH}_3$) ubicado en la banda de $\nu(2953\text{ cm}^{-1})$, un estiramiento de modo de flexión correspondiente al enlace $\text{C}=\text{O}$ del carbonilo ubicados en $\delta(1722\text{ cm}^{-1})$ y una doble banda que puede ser ubicada en $\nu(1195\text{ cm}^{-1})$ y $\delta(1142\text{ cm}^{-1})$ correspondiente a vibraciones de $\text{C}-\text{O}$ del grupo éster presente, dos vibraciones un de flexión simétrica de $\text{C}-\text{CH}_3$ y otra asimétrica dada por enlace $\text{C}-\text{CH}_2$ centradas en $\delta(1475\text{ cm}^{-1})$ y $\delta(1437\text{ cm}^{-1})$ respectivamente. La banda característica correspondiente al estiramiento del grupo vinílico ($\text{C}=\text{C}$) ubicada en $\nu(1636\text{ cm}^{-1})$ y una vibración característica de los acrilatos ($\text{CH}_2=\text{CHOR}$) que se encuentra ubicada en $\nu(932\text{ cm}^{-1})$. Adicionalmente se observa una muy pequeña banda de absorción ubicada en $\nu(3109\text{ cm}^{-1})$ que corresponde a un enlace $=\text{CH}$, igualmente del grupo vinílico.

Para el espectro de referencia el espectro del polimetilmetacrilato (PMMA), se puede observar que existen bandas de vibración compartidas con las del MMA como lo son: la banda de estiramiento simétrico $\nu(2953\text{ cm}^{-1})$ correspondiente al grupo metóxido ($\sim\text{O}-\text{CH}_3$), las bandas de

flexión $\delta(1722\text{ cm}^{-1})$ y la doble banda de $\nu(1195\text{ cm}^{-1})$ y $\delta(1142\text{ cm}^{-1})$, del grupo C-O debido al éster y las bandas de flexión de $\delta(1475\text{ cm}^{-1})$ y $\delta(1437\text{ cm}^{-1})$, correspondiente a diferentes enlaces C-H. Aquí a diferencia de lo visto con el MMA, se puede observar que existe la desaparición de las bandas correspondientes al estiramiento del grupo vinílico y adicionalmente la banda característica de los acrilatos se ve reducida en intensidad y existe la aparición de una banda adicional correspondiente a la vibración de moléculas insaturadas $(\text{CH}_2)_n$, con $n \geq 4$ ubicada en $\nu(747\text{ cm}^{-1})$; estas dos últimas modificaciones que se pueden observar en el espectro dan indicio de que la polimerización se realizó de forma exitosa y además al mantenerse la vibración de $\nu(2953\text{ cm}^{-1})$, nos permite saber que el éster presente del PMMA no fue hidrolizado y que el producto final, es el deseado; adicionalmente también se puede observar la aparición de otra doble banda característica del PMMA de vibraciones en estiramiento de C-O debido al éster en $\nu(1269\text{ cm}^{-1})$ y $\nu(1236\text{ cm}^{-1})$.

La primera descripción se realiza para la familia de polímeros sintetizados en el NADES de B:Gly, como se puede apreciar en la Figura 4.13. Si lo comparamos con respecto al monómero, en todos los casos no se puede observar la pequeña protuberancia del =CH ubicada en $\nu(3019\text{ cm}^{-1})$ pero en el caso de BG-A y BG-B (un poco más en este caso), se puede observar un ligero pico ubicado en la banda correspondiente a la otra vibración del grupo vinílico C=C en $\nu(1636\text{ cm}^{-1})$, indicando que a pesar de los lavados en metanol y agua del polímero después de su reacción de polimerización, existen residuos del monómero, indicando que el polímero final pudo haber adsorbido parte de monómero residual y esto explicaría también porque los porcentajes de conversión son menores como lo observado en la Tabla 4.1 de conversión por gravimetría. Otro aspecto que puede confirmar esto es la aparición de una banda de vibración muy ancha centrada en $\nu(3335\text{ cm}^{-1})$ y que se puede asociar a la combinación de dos tipos de vibraciones, la primera y más obvia corresponde a grupos O-H que se encuentran unido a través de enlaces de hidrógenos, indicando un cierto hinchamiento en las muestras, debido a que pudieron absorber parte del NADES o metanol/agua durante su lavado; sin embargo debido a que se encuentra recorrida a números de onda mayores, se puede asociar también a vibraciones correspondientes a moléculas =CH del grupo vinílico, que confirman que el polímero adsorbido monómero residual.

Una diferencia adicional en esta misma región del espectro se puede observar en la zona correspondiente a la vibración correspondiente del $-\text{CH}_3$ del grupo metóxido, ya que las muestras de BG-A y BG-B son muy similares a la del polímero de referencia. Sin embargo, en la muestra BG-S, se pueden observar tres vibraciones, la vibración de estiramiento simétrico ubicada en $\nu(2953\text{ cm}^{-1})$ del $-\text{CH}_3$ del metóxido, una vibración de estiramiento asimétrico en $\nu(2924\text{ cm}^{-1})$ de un enlace C-H y una banda de estiramiento simétrico en $\nu(2851\text{ cm}^{-1})$ correspondiente a un grupo $-\text{CH}_2$. Esto es un posible indicativo de que, al tener una mayor

intensidad en los grupos funcionales, la cadena de polímero sea más larga y por lo tanto la muestra BG-S, sea la de mayor peso molecular.

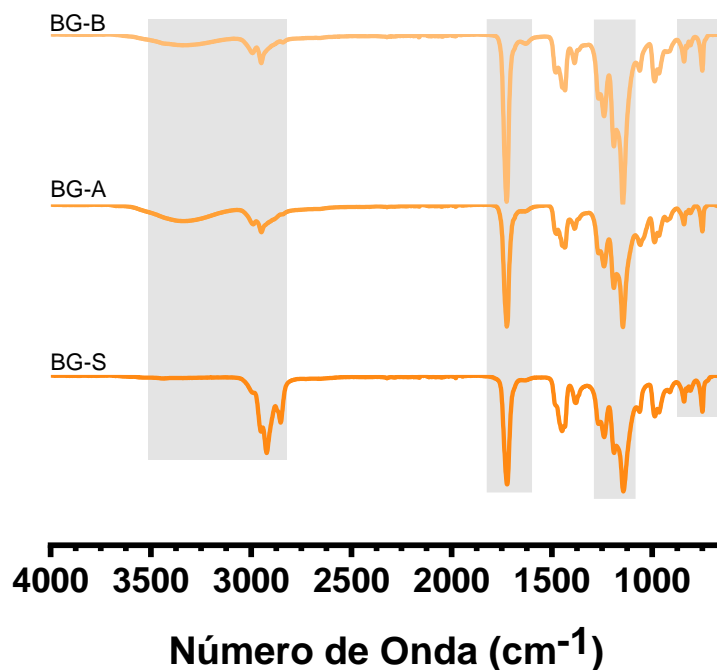


Figura 4.13. Resultados de FTIR correspondiente a las muestras de PMMA sintetizadas con diferentes iniciadores en presencia del NADES de B:Gly y su comparación con el monómero de MMA y un PMMA de referencia.

El resto de las bandas del espectro se mantienen similares tanto en posición como en intensidad siendo éstas las que se pueden observar en $\delta(1722\text{ cm}^{-1})$ correspondiente a la flexión de grupos C-O del carbonilo, dos bandas de flexión ubicadas en $\delta(1475\text{ cm}^{-1})$ y $\delta(1437\text{ cm}^{-1})$ debido a enlaces C-H, otro par de vibraciones de estiramiento de C-O ubicadas en $\nu(1269\text{ cm}^{-1})$ y $\nu(1236\text{ cm}^{-1})$, una vibración de balanceo de grupos $-\text{CH}_2$ en $\rho(842\text{ cm}^{-1})$ y la vibración de estiramiento debido a la estructura de enlaces C-C de la cadena de polímero ubicada en $\nu(747\text{ cm}^{-1})$.

Para los polímeros sintetizados utilizando el NADES de B:EG, sus espectros de FT-IR se pueden observar en la Figura 4.14. Para este caso únicamente se puede observar que el espectro de BE-B es que tiene más cambios con respecto a los otros dos. Estos cambios se pueden observar en una banda de vibración, ensanchada, centrada en $\nu(3392\text{ cm}^{-1})$ correspondiente a la combinación previamente discutida de O-H (indicando que el polímero final absorbió un poco del NADES/agua/metanol) y de moléculas $=\text{CH}$, indicando que el monómero no reaccionó completamente debido a que también se puede observar una pequeña protuberancia

correspondiente a las vibraciones estiramiento de C=C del grupo vinílico que están ubicadas $\nu(1635\text{ cm}^{-1})$.

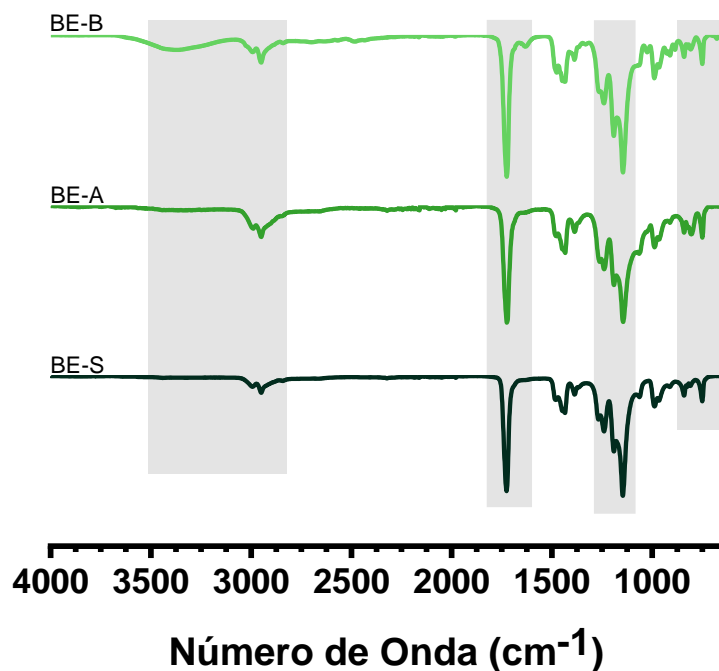


Figura 4.14. Resultados de FTIR correspondiente a las muestras de PMMA sintetizadas con diferentes iniciadores en presencia del NADES de B:EG y su comparación con el monómero de MMA y un PMMA de referencia.

El resto de las bandas de vibración en los tres espectros se mantienen sin modificaciones con respecto al PMMA de referencias. Estas bandas se encuentran ubicadas en $\nu(2950\text{ cm}^{-1})$, $\delta(1722\text{ cm}^{-1})$, $\delta(1480\text{ cm}^{-1})$, $\delta(1435\text{ cm}^{-1})$, $\nu(1263\text{ cm}^{-1})$, $\nu(1239\text{ cm}^{-1})$, $\rho(838\text{ cm}^{-1})$ y $\nu(751\text{ cm}^{-1})$; correspondientes a estiramiento de $-\text{CH}_3$ del grupo metóxido, flexión de C-O del grupo carbonilo, flexión de C-H, flexión de C-H, estiramiento simétrico C-O debido al grupo metóxido, vibración de C-O-C debido al carbonilo, vibración de balanceo en plano de $-\text{CH}_2$ y vibración de estiramiento de la cadena alifática del polímero correspondiente a enlaces $(\text{CH}_2)_n$, con $n \geq 4$, respectivamente.

La Figura 4.15, muestra los espectros de FT-IR para las muestras de la familia de polímeros sintetizada utilizando el NADES de B:PG. Para este grupo de familias se puede observar que el polímero que tuvo mejor desempeño en la reacción es en el que se utilizó AIBN como iniciador, BP-B, ya que a diferencia de los otros dos casos, BP-S y BP-A; este no presenta, como se ha venido discutiendo, vibraciones correspondientes al grupo vinílico que se pueden observar en una banda ancha centrada aproximadamente en $\nu(3353\text{ cm}^{-1})$ para ambos casos derivada de la vibración $=\text{CH}$ (recordando que no se puede descartar la posible contribución de vibraciones en estiramiento simétrico de O-H derivadas de una posible absorción de NADES/agua/metanol) y

de una ligera protuberancia que lo corrobora ubicada en $\nu(1626\text{ cm}^{-1})$, correspondiente a la vibración de C=C en estiramiento.

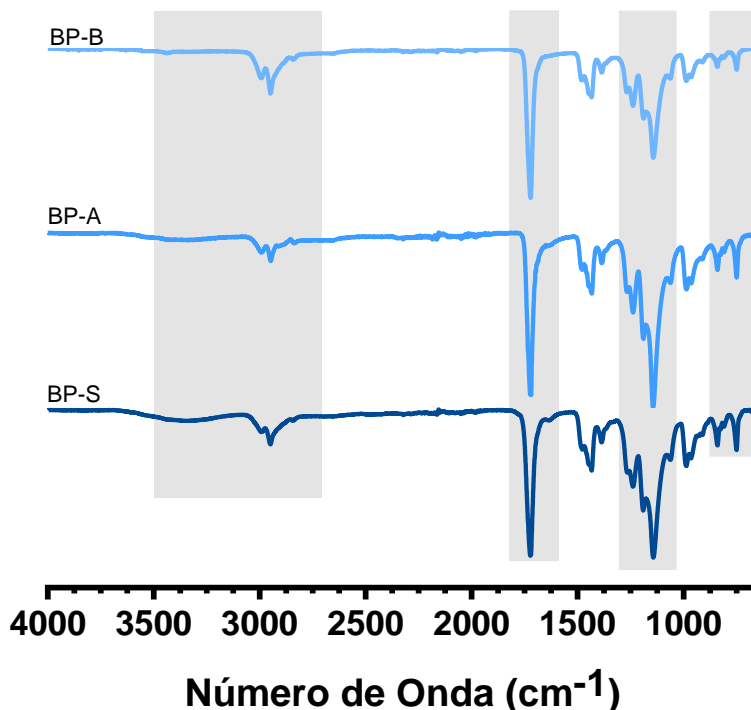


Figura 4.15. Resultados de FTIR correspondiente a las muestras de PMMA sintetizadas con diferentes iniciadores en presencia del NADES de B:PG y su comparación con el monómero de MMA y un PMMA de referencia.

El resto de las bandas que se presentan, son similares tanto en frecuencia como en intensidad en todos los casos y no son diferentes a las observadas por el resto de los polímeros previamente discutidos. Para el caso de esta familia se tienen las vibraciones $-\text{CH}_3$ derivadas de grupos metóxido en $\nu(2950\text{ cm}^{-1})$, las vibraciones del grupo carbonilo correspondiente a flexión de C-O en una frecuencia de vibración de $\delta(1719\text{ cm}^{-1})$, una de estiramiento de C-O en una frecuencia de $\nu(1268\text{ cm}^{-1})$ y de un estiramiento debido a las moléculas de C-O-C en una frecuencia de $\nu(1240\text{ cm}^{-1})$; vibraciones de flexión debido a insaturaciones correspondientes a moléculas de C-H ubicadas en frecuencias de $\delta(1475\text{ cm}^{-1})$ y $\delta(1432\text{ cm}^{-1})$, vibración de balanceo debido a $-\text{CH}_2$ en $\rho(835\text{ cm}^{-1})$ y la vibración en estiramiento de la cadena de polímero debido a los enlaces C-C ubicada en una frecuencia de vibración de $\nu(747\text{ cm}^{-1})$.

Finalmente, la última familia de polímeros sintetizados corresponde aquellos donde se utilizó el NADES de B:SG como medio de reacción (Figura 4.16). Es importante recalcar que para este caso como se ha mencionado, la reacción se realizó a 60°C , esto debido a la descomposición de la sacarosa y por lo tanto a que el NADES tuviera una función diferente a lo esperado como medio de reacción como se presume por los resultados de gravimetría.

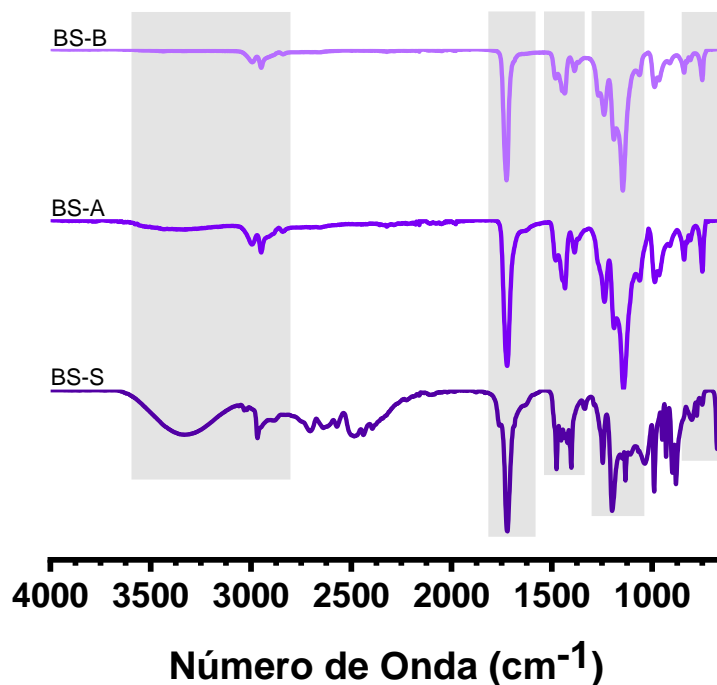


Figura 4.16. Resultados de FTIR correspondiente a las muestras de PMMA sintetizadas con diferentes iniciadores en presencia del NADES de B:Sa:G y su comparación con el monómero de MMA y un PMMA de referencia.

El espectro que no muestra modificaciones con lo anteriormente discutido y con respecto al polímero de referencia, para este caso es el sintetizado utilizando AIBN como iniciador de la reacción, BS-B. El que este sea el espectro más limpio por decirlo de alguna manera, se debe a la capacidad que tienen la glucosa y la fructuosa (productos de descomposición de la sacarosa) de actuar rápidamente como azúcares reductores, bloqueando la mayor cantidad de radicales libres posible haciendo que aquellas que alcanzan a reaccionar con el monómero forman pequeñas cadenas que siendo radicales vivos sean bloqueadas rápidamente y así reaccionar el monómero de forma completa pero posiblemente con bajo peso molecular.

El segundo caso para discutir corresponde a la muestra donde se utilizó APS como iniciador de la reacción, es decir, la muestra BS-A. Aquí se puede observar un comportamiento similar a aquellos polímeros que tienen trazas de monómero que no reaccionó, es decir, se pueden observar dos posibles bandas de vibración correspondientes al grupo vinílico del monómero; dichas bandas son aquellas que se encuentran en las frecuencias de $\nu(3372\text{ cm}^{-1})$ y $\nu(1632\text{ cm}^{-1})$ correspondientes a vibraciones en estiramiento de $=\text{C-H}$ y $\text{C}=\text{C}$, respectivamente. Fuera de estas vibraciones, se tienen las mismas vibraciones discutidas con anterioridad con aproximadamente la misma intensidad y ubicadas en frecuencias similares.

El caso que parecería más complejo de discutir por la gran cantidad de bandas de vibración que presenta su espectro es el correspondiente a la muestra sin iniciador, BS-S. Hay que recordar que esta muestra es la que tiene un porcentaje de conversión por encima del 100%, esto hace sospechar que se sintetizó un polímero más en emulsión que en solución-suspensión, teniendo una estabilización Pickering como se ha demostrado para otros polímeros en presencia de azúcares [52]. Esto permite identificar, que tenemos un espectro con bandas de vibración combinadas entre las de la sacarosa y las del PMMA, siendo más parecido al de la sacarosa, permitiendo que la hipótesis planteada pueda ser válida.

Del espectro de la sacarosa se pueden observar varias zonas que son muy notorias que corresponden a su presencia, la primera de ellas es la vibración en estiramiento asimétrico debido a grupos O-H presentes en una frecuencia de $\nu(3333\text{ cm}^{-1})$ y es más asociada a estos grupos debido a su intensidad y que su forma es mucho más definida que en los casos de la no reacción del monómero, sin embargo esto no se puede descartar debido a que una ligera banda de vibración de estiramiento C=C aparece en una frecuencia de vibración de $\nu(1627\text{ cm}^{-1})$; posteriormente podemos observar una zona llena de vibraciones de estiramientos simétricos y asimétricos correspondientes de enlaces -CH y CH₂ ubicadas en un intervalo de vibraciones de $\nu(2704\text{ cm}^{-1})$ hasta $\nu(2386\text{ cm}^{-1})$.

Después de éstas, se puede observar la vibración correspondiente a la flexión de C-O del grupo carbonilo en una frecuencia de $\rho(1720\text{ cm}^{-1})$, esta es mucho más intensa a la que se puede ver en la sacarosa por lo que se asocia a la presencia del polímero dentro de la muestra. Posteriormente se observa otra zona muy característica de la sacarosa de diversas vibraciones C-H que se encuentran en frecuencia de $\sigma(1473\text{ cm}^{-1})$ y $\sigma(1458\text{ cm}^{-1})$ de tijereteo en plano, de balanceo debido al grupo aldehído de la glucosa en $\rho(1407\text{ cm}^{-1})$ y dos vibraciones simétricas de deformación en $\nu(1391\text{ cm}^{-1})$ y $\nu(1335\text{ cm}^{-1})$; adicionalmente se pueden observar en esta zona una vibración correspondiente al carbonilo C-O ubicado en $\nu(1425\text{ cm}^{-1})$ debido a un estiramiento de deformación asimétrica. Otras frecuencias de vibración que pueden corresponder a la combinación del estabilizante como del polímero, debido a que se encuentran ligeramente recorridas con respecto a su aparición en la sacarosa, son aquellas a diversos estiramientos de vibración de la presencia de carbonilos, éstas son las que se ubican en frecuencias de en $\nu(1244\text{ cm}^{-1})$, $\nu(1195\text{ cm}^{-1})$, $\nu(1132\text{ cm}^{-1})$ de C-O-C asimétrico y en $\nu(1097\text{ cm}^{-1})$.

Las últimas frecuencias de vibración en la zona por debajo de frecuencias de 1000 cm^{-1} son las de la sacarosa y corresponden a vibraciones de flexión de C-H todas fuera de plano y se ubican en frecuencias de $\rho(989\text{ cm}^{-1})$ y $\rho(875\text{ cm}^{-1})$, y la última corresponde a una vibración de los anillos de las azúcares ubicadas en $\rho(904\text{ cm}^{-1})$.

4.2.2.2 Caracterización de PMMA por RMN

El núcleo magnético de un átomo puede ser puesto en un número limitado de niveles de energía cuantizados, por ejemplo, cuando se habla de un átomo de hidrógeno sólo se pueden tener dos. Dicho de otra forma, sólo pueden diferir en la orientación en que pueden dirigir el momento magnético nuclear, ya sea en la misma dirección o en la dirección opuesta al momento de aplicar un campo magnético. La diferencia que existe entre ambos niveles (ΔE) depende de la magnitud que posea el momento magnético nuclear y de la fuerza del campo magnético; por lo que para medir esta diferencia se requiere radiación electromagnética para inducir las transiciones entre los diferentes niveles y esto ocurre cuando la frecuencia de la radiación aplicada (ν) satisface la condición de resonancia expresada como $\Delta E = h\nu$, donde h es la constante de Planck. Esto anteriormente explicado, es el fundamento de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) [53].

Afortunadamente para los químicos, la frecuencia de resonancia también depende de alguna manera del ambiente químico por el cual está rodeado un núcleo dentro de una molécula (efecto de apantallamiento), esto se conoce como el desplazamiento químico (δ) y es lo que se mide en un espectro de RMN [54]. Por ejemplo, en la Figura 4.17 se puede observar el espectro de resonancia del etanol; se puede observar que los diferentes átomos de H pueden resonar a diferentes frecuencias y dan origen a tres señales separadas en el espectro, que reflejan el tipo de hidrógenos existentes en la estructura: CH₃, CH₂, OH.

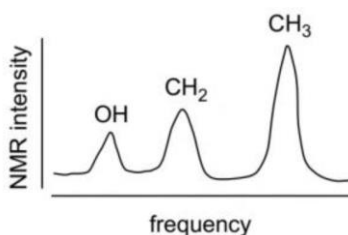


Figura 4.17. Ejemplo de un espectro de RMN. La molécula medida fue metanol y se puede observar una clara distinción de las bandas correspondientes a los tres tipos de átomos de H presentes en la molécula.

Este ejemplo, aunque burdo, nos permite observar que esta espectroscopía puede trabajar a nivel atómico. Esta es de suma importancia para la caracterización de materiales y en especial para el estudio de relaciones estructura-propiedades, dinámica, microestructura e interacciones en polímeros [55]. Su importancia radica en que podemos asociar las señales a átomos específicos de la cadena de polímero o de las cadenas laterales del mismo, por lo que se ha vuelto una técnica relativamente rutinaria en la investigación y existe por lo mismo un progreso continuo reflejado en una serie de mejoras y/o nuevas técnicas/metodologías [56].

Para el caso de los polímeros sintetizados, se utiliza la metodología más sencilla que es la espectroscopía de RMN de protones (^1H RMN) y los resultados para los polímeros sintetizados en todos los NADES, pero sin presencia de iniciador (BG-S, BE-S, BP-S y BS-S) se pueden observar en la Figura 4.18.

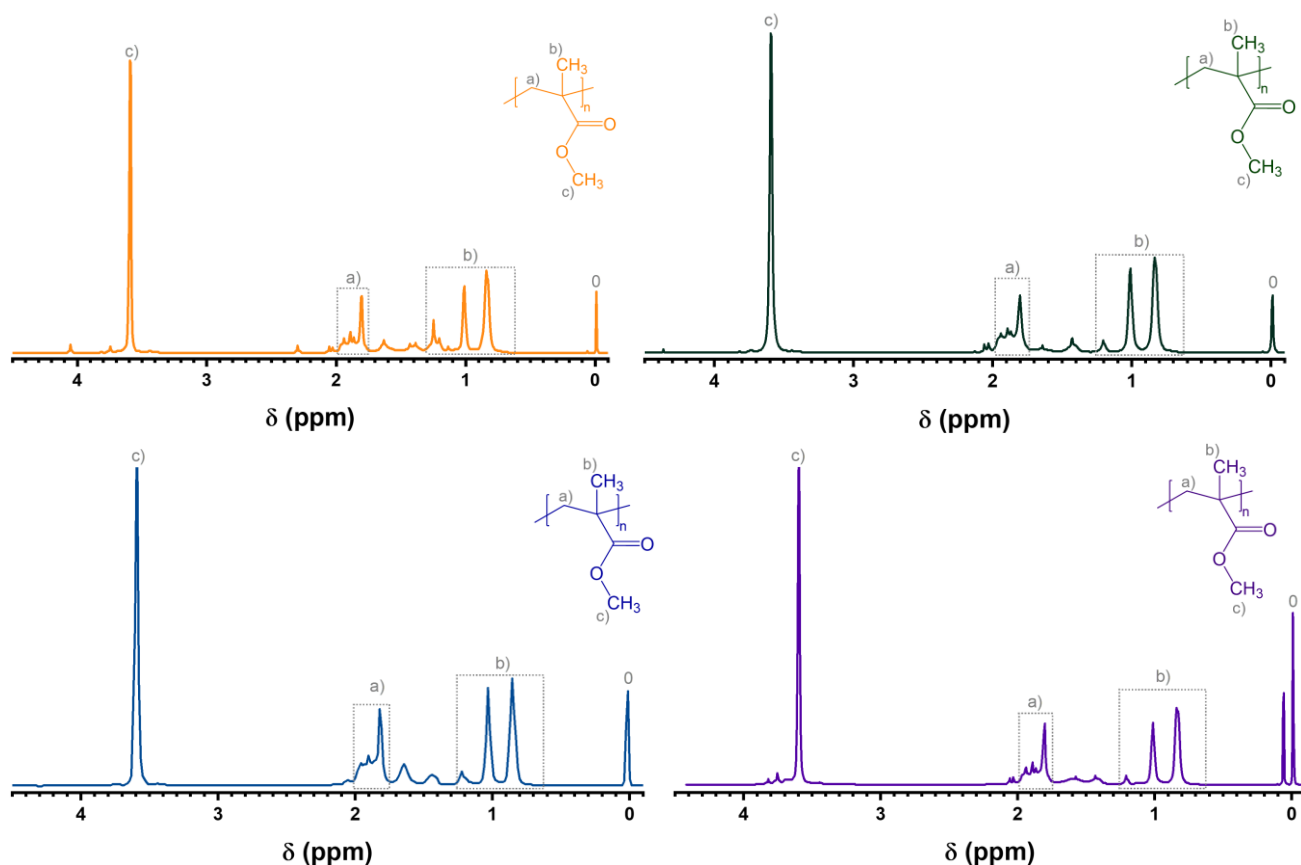


Figura 4.18. Espectro de RMN de H^1 correspondiente al PMMA sintetizado sin iniciador utilizando el NADES de a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:Sa:Gly. El 0 en el espectro indica el inicio de este y corresponde al solvente de referencia utilizado.

Como se puede observar, todos los casos presentan un espectro de RMN similar, salvo en algunos casos particulares que a continuación se van a ir describiendo. Para todos los casos, se puede observar que existe una banda marcada con un símbolo 0, justo en donde el desplazamiento químico es δ 0 ppm esta corresponde al pico de referencia interno del equipo tetrametilsilano (TMS) y, además; se puede observar una banda correspondiente a los hidrógenos del $-\text{CH}_3$ del grupo metóxido se encuentra muy bien definida, es bastante angosta y tiene aproximadamente la misma intensidad que se encuentra en un desplazamiento de δ 3.59 ppm [57]. El otro extremo, que es el caso más distinto de todos es el de BS-S, ya que tiene un desplazamiento químico muy cercano al del origen que se encuentra ubicado en δ 0.06

ppm y está asociado a configuraciones cetona:enol y éstas pueden estar asociadas a transformaciones de los productos de la descomposición de la sacarosa debido a la temperatura y presencia del glicerol del NADES como se ha visto en otras reacciones [58].

El resto de las frecuencias de vibración son muy similares y se encuentran en desplazamientos químicos muy cercanos, difiriendo la intensidad lo que nos indica diferencias en la composición de la cadena polimérica, pero se pueden asociar a las mismas estructuras dentro del mismo [59-62]. Se procede a analizar cada uno de forma separada, sin incluir las dos bandas extremas ya previamente descritas.

Para la muestra de BG-S se pueden observar otras bandas de comparación interesantes asociadas a dos diferentes carbonos de la cadena, uno del grupo metileno de la estructura (marcado con la letra a) y otro del grupo metilo de uno de los extremos de la cadena de polímero (marcado como b). En el segundo de los casos (grupo metilo) podemos observar de menor a mayor desplazamiento químico, dos vibraciones ubicadas en δ 0.84 ppm y δ 1.01 ppm, que corresponden un arreglo sindiotáctico (rr) y atáctico (mr) del polímero; posteriormente se puede observar un conjunto de tres vibraciones isotácticas del polímero con diferentes arreglos que se pueden asociar a δ 1.12 ppm (mrrm), δ 1.20 ppm (rrrr) y δ 1.24 ppm (mm). Las intensidades de estos nos indican que la configuración principal del grupo colgante $-CH_3$ del polímero es sindiotáctica, algunas bandas separadas de este grupo que se pueden asociar al mismo carbono con arreglo isotáctico son las observadas en δ 1.38 ppm (rmrr) y δ 1.42 ppm (mmmr). La siguiente zona de comparación importante es la de la configuración de los hidrógenos en el grupo metileno de la cadena de polímero, las vibraciones encontradas se encuentran en desplazamiento químicos de δ 1.63 ppm, δ 1.80 ppm, δ 1.86 ppm δ 1.88 ppm y δ 1.93 ppm; y se pueden asociar a las configuraciones isotácticas de (mmr), (rrr), (rmr+mrm) y (mmr), respectivamente; esto indica que esta parte de la cadena es completamente isotáctica.

Para el polímero utilizando el NADES de B:EG, BE-S; como se mencionó, se pueden apreciar bandas similares a las discutidas en el polímero anterior. De menor a mayor desplazamiento químico tenemos las bandas correspondientes al grupo metilo ubicadas en δ 0.83 ppm de un arreglo sindiotáctico (rr), en δ 1.00 ppm de un arreglo atáctico (mr) y, en δ 1.20 ppm y δ 1.42 ppm de arreglo isotáctico (mm) y (mmmr); y también se tienen las bandas correspondientes a los hidrógenos colgantes de las moléculas de metileno ubicadas en δ 1.64 ppm, δ 1.80 ppm, δ 1.87 ppm, δ 1.89 ppm y δ 1.94 ppm que se pueden asociar a los arreglos isotácticos (mmr), (rrr), (mrr), (rmr+mrm) y (mmr), respectivamente. Es importante observar la intensidad de las bandas, ya que en el grupo metóxido se tienen prácticamente en las mismas proporciones los arreglos sindiotáctico y atáctico, pero con mayor preferencia por el primero y en el caso de los metilenos,

se puede observar que el arreglo preferencial isotáctico es el (mmr), como lo es en todos los polímeros sintetizados y analizados.

Para la muestra sintetizada por el NADES de B:PG, BP-S, se tienen las siguientes asignaciones de protones de menor a mayor desplazamiento químico δ , iniciando por aquellos correspondientes a al carbono de metilo, contiguo al carbono α del grupo ester del PMMA, estos están ubicados en 0.85 ppm, 1.02 ppm, 1.21 ppm y 1.44 ppm, correspondiendo a arreglo sindiotáctico (rr), atáctico (mr), e isotáctico (mm) y (mmr), respectivamente; continuando con los protones del carbono de metileno de la cadena polimérica contiguos al carbono α , se tienen las vibraciones de arreglos sindiotácticos en 1.57 ppm de (mmr), en 1.80 ppm de (rrr), en 1.86 ppm de (mrr), en 1.88 ppm de (rmr+rmr) y en 1.93 ppm de (mmr). Igual que en el caso anterior, se puede observar que las intensidades sindiotácticas y atácticas del grupo $-CH_3$, son similares, pero es ligeramente mayor las del primer arreglo, siendo este el preferencial, con respecto a las del grupo $-CH_2-$ se tiene preferentemente un arreglo isotáctico con preferencia al acomodo (mmr).

Finalmente, para la muestra sintetizada con el NADES de sacarosa, BS-S, se discuten las asignaciones de las bandas presentes en los desplazamientos químicos, pero ahora de mayor a menor desplazamiento químico, esto es, se discuten primero los protones del grupo metileno y posteriormente los protones del grupo metilo colgante de la cadena lateral de la estructura del polímero. Los primeros desplazamientos químicos son entonces los de arreglos isotácticos que se encuentran en δ 1.93 ppm de (mmr), δ 1.88 ppm de (rmr+mrm), δ 1.86 ppm (mrr), δ 1.80 ppm de (rrr) y δ 1.64 ppm de (mmr); los siguientes corresponden a arreglos isotácticos ubicados en δ 1.43 ppm (mmr) y δ 1.20 ppm (mm), arreglo atáctico en δ 1.01 ppm (mr) y arreglo sindiotáctico en δ 0.83 ppm (rr). Igual que en todos los casos anteriores, se tiene un arreglo sindiotáctico preferencias para $\alpha-CH_3$ e isotáctico de tipo (mmr) para $-CH_2-$.

Es a través de los resultados presentados en estas caracterizaciones espectroscópicas que podemos decir con seguridad que el producto final de las reacciones de polimerización por radicales libres en solución-suspensión, es PMMA.

[4.2.3 Caracterización de propiedades térmicas \(TGA y DSC\)](#)

Una vez que tenemos confirmación que el producto que estamos analizando es PMMA, procedemos a realizar la caracterización de sus propiedades de estabilidad térmica por las pruebas de TGA y DSC; esto nos permite tener más información también de la terminación que tienen las cadenas poliméricas, así como el rango de temperaturas en las cuáles puede tener

aplicación el material sintetizado y si tiene cambios con respecto a PMMA sintetizados por rutas tradicionales.

La discusión de esta sección se realiza de la siguiente manera, en primera instancia se discuten las transiciones térmicas asociadas a la pérdida de masa de los polímeros por termogravimetría, organizados por el tipo de iniciador que se utilizó, es decir, se analizan todos los PMMA sintetizados sin iniciador para todas las familias de NADES, seguidos por aquellos donde se utilizó APS y finalmente en los que se utilizó AIBN como iniciador.

Finalmente, de la misma manera, es decir, por grupos de tipo de iniciador; se realiza el análisis de los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido y se realiza una asociación con las transiciones térmicas observadas en los resultados de TGA.

4.2.3.1 Caracterización de termogravimetría (TGA) de los PMMA sintetizados

En la Figura 4.19, podemos observar los resultados obtenidos para los diferentes PMMA sintetizados sin iniciador, en cada uno de los medios de reacción (NADES) propuestos. Se puede ver que en dos muestras BE-S y BS-S existen sólo dos transiciones térmicas, mientras que en el correspondiente a la muestra BG-S y BP-S, se pueden observar tres diferentes transiciones térmicas.

Se discute en primera instancia aquellas muestras que tienen tres diferentes transiciones térmicas. La primera muestra corresponde a BG-S, se puede observar una primera transición en 185 °C, esta es la menos estable de todas y se ha reportado para PMMA que se puede asociar a la escisión de la estructura de la cadena polimérica a través de enlaces conocidos como cabeza-cabeza (H-H) debido a que estos producen un gran efecto estérico, que poseen un efecto inductivo en los grupos éster adyacentes a los mismos; estos enlaces se producen principalmente debido a la terminación de la cadena polimérica a través de un proceso de combinación y adicionalmente esta transición térmica también se puede asociar a la degradación de la sección saturada del final de la cadena polimérica que termino por desproporción [51, 63].

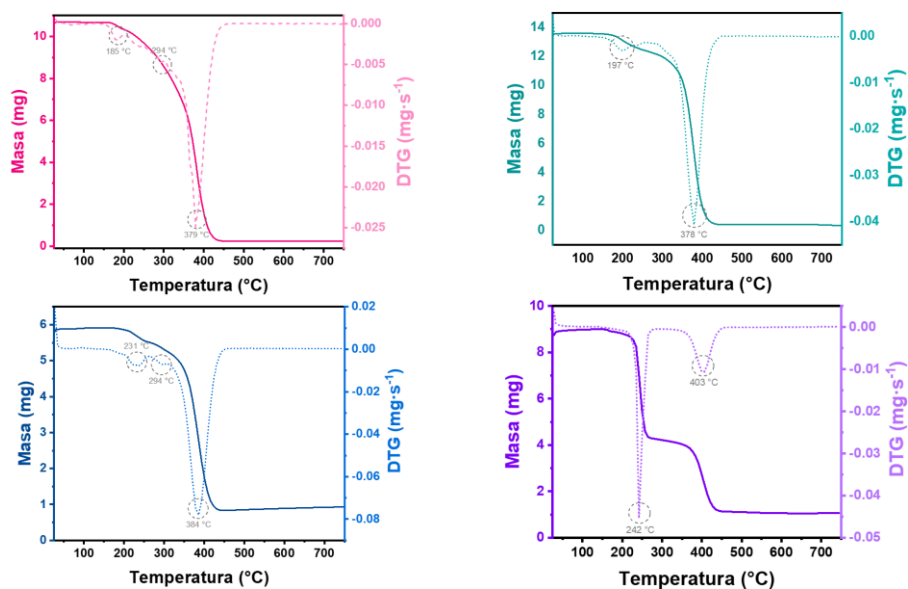


Figura 4.19. Curvas de termogravimetría y DTGA para todos los polímeros de PMMA sintetizados en ausencia de iniciador utilizando como medio de reacción a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:SG.

La segunda transición térmica que se puede observar en BG-S que se encuentra ubicada en 294°C y las dos transiciones de BP-S en 231 y 294°C se pueden asociar a un proceso de transferencia de cadena a una terminación insaturada por desproporción, lo que produce degradación en el polímero por este proceso; estos radicales libres se encuentran en muy bajas proporciones y pueden ser debido a impurezas, escisiones homolíticas del carbono β con respecto al grupo vinílico o a algunas rupturas aleatorias de la cadena [51, 64, 65].

El tercer proceso de degradación en ambas muestras es muy cercano (379 °C y 384 °C para BG-S y BP-S, respectivamente) por lo que se puede asociar a la misma transición térmica que corresponde principalmente a varios fenómenos como transferencia de radicales en las terminaciones de la cadena, escisiones aleatorias que terminan en una despropagación de la cadena polimérica al final [51, 66].

Para el caso de la muestra de BE-S, se puede observar únicamente dos de las tres transiciones térmicas descritas, la primera de ellas que es la de las cadenas menos estables de todas, se observa a 197 °C y corresponde a la escisión de enlaces de terminación por combinación que posteriormente pueden generar radicales libres y generar degradación por transferencia de cadena; esto indica que principalmente el polímero tiene cadenas saturadas ya que no se observa la segunda transición térmica (la cercana a los 300 °C). La segunda transición se ubica a los 378 °C y corresponde a la ruptura aleatoria de la cadena polimérica y su posterior degradación.

El caso de la muestra BS-S es muy particular, ya que la muestra a diferencia de las otras, en el TGA muestra dos caídas muy marcadas de masa que corresponden a dos transiciones térmicas (DTGA) pero en este caso principalmente de la sacarosa. Recordando el espectro FT-IR de esta muestra (Figura 4.5) podemos observar que la muestra en su mayoría es sacarosa, tomando en cuenta también que su eficiencia es mucho mayor a la esperada teóricamente; entonces las dos transiciones térmicas mostradas corresponden a la sacarosa y enmascaran a las probables transiciones que se pudiera observar del PMMA. La primera transición observada se encuentra en 242 °C, y de parte de la sacarosa se puede asociar subproductos de descomposición de esta que corresponde a grupos -OH que no se encuentran unidos a través de enlaces de hidrogeno y a la expulsión de gases de CO, H₂ y CO₂[67], de parte del PMMA se puede asociar a la ruptura de moléculas con terminaciones insaturadas debido a terminación por desproporción y algunas rupturas aleatorias de la cadena polimérica. La segunda transición térmica ubicada en 403 °C se puede asociar por parte del PMMA a las rupturas aleatorias de la cadena de polímero y su posterior despropagación y por parte de la sacarosa tiene que ver con la degradación completa de los subproductos de esta que pasan a moléculas o artefactos (moléculas secundarias cuya estructura puede no ser conocida [68]) estables a altas temperaturas.

Finalmente, de la Tabla 4.1, se puede observar el porcentaje de degradación térmica de las muestras, todas teniendo un porcentaje mayor al 80%, siendo de 97.82%, 97.51%, 87.85% y 83.82%, para BG-S, BE-S, BP-S y BS-S, respectivamente. Esto tiene que ver principalmente con la estructura de la cadena y como se encuentran las terminaciones de la cadena polimérica principalmente (combinación o desproporción), esto también da una idea del peso molecular ya que al presentarse las primeras transiciones a menor temperatura dan indicio de un mayor peso molecular (BG-S puede ser la muestra de mayor peso molecular de este grupo) debido a que las cadenas se combinan y por lo tanto son un poco más largas. También se observa que la muestra BS-S tiene la menor degradación de esta familia, dando una vez más indicio de que hay mucha sacarosa pero que además existe una probable emulsión Pickering del polímero con la misma, pero habría que hacer estudios posteriores (principalmente de microscopia) para poder confirmar la teoría.

Para el grupo de muestras sintetizadas utilizando APS, su análisis de TGA se pudo observar en la Figura 4.20. Para las muestras BG-A, BE-A y BS-S, se pueden observar las tres transiciones térmicas correspondientes al PMMA, mientras que para la muestra BP-A, sólo se pueden observar dos de las tres transiciones.

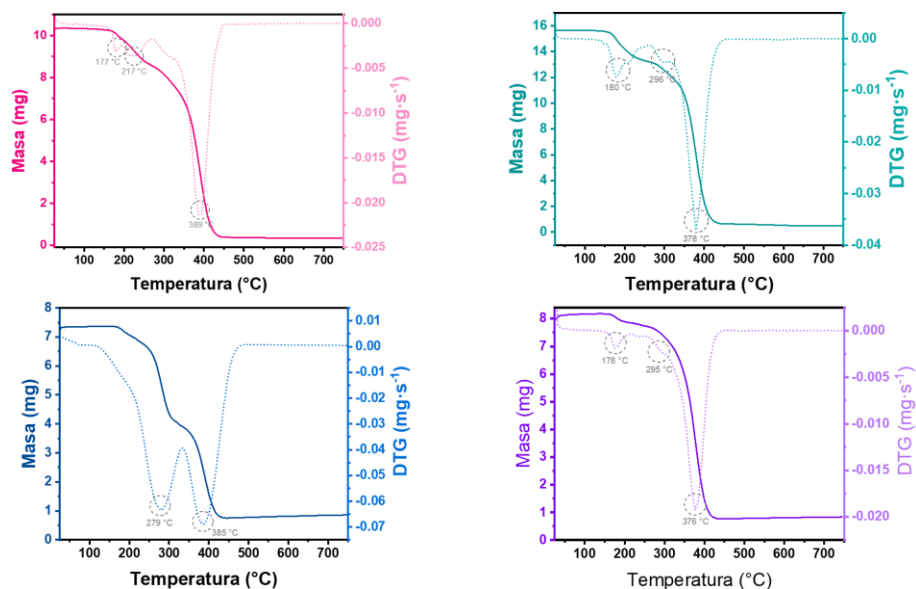


Figura 4.20. Curvas de termogravimetría y DTGA para todos los polímeros de PMMA sintetizados utilizando APS como iniciador y como medio de reacción los NADES de a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:SG.

Para las muestras BG-A, BE-A y BS-A, la transición térmica correspondiente a los enlaces menos estables, que son asociados a terminaciones cabeza-cabeza (H-H) por terminación en combinación o de la terminación saturada por desproporción, se pueden observar en 177, 180 y 178 °C, respectivamente. Es de observarse que la segunda transición de la muestra BG-A, está ubicada en 217 °C, muy cercana a la temperatura de su primera transición y además al ser la transición menor a 270 °C, se puede asociar a estos mismos fenómenos y adicionalmente a un poco de escisiones aleatorias que pueden generar un poco de degradación por transferencia de cadena.

La segunda transición térmica para las muestras BE-A se observa en 296 °C y para la muestra BS-A en 295 °C, al ser tan cercanas se trata de la misma transición que corresponde a escisiones aleatorias de la cadena y principalmente a la ruptura de las regiones terminales de la cadena insaturadas producidas por terminación en desproporción que generan radicales libres y por transferencia de cadena comienzan a degradar el polímero. Bajo esta misma fenomenología, podemos observar la primer transición térmica de la muestra BP-A, que se encuentra en una temperatura de 279 °C, siendo un poco menor que para el otro par de muestras, esto refleja que en específico para esta muestra, la mayoría de las cadenas poliméricas fueron terminadas por combinación, siendo entonces estas pequeñas y por lo tanto de menor peso molecular; anterior a esta transición (DTGA) se puede observar una pérdida de masa inicial que no es tan notoria en el resto de este grupo de polímeros, probablemente se deba a un poco de agua/NADES/metanol que fue absorbido por la muestra durante el proceso de síntesis.

Finalmente, la última transición térmica ubicada entre 376-389 °C en el grupo de muestras, corresponde a escisiones/rupturas aleatorias de la cadena, generando gran cantidad de procesos de transferencia de cadena que van despropagando el polímero y por lo tanto degradándolo. Con respecto a los porcentajes de degradación, podemos nuevamente observar porcentajes mayores al 80%, siendo nuevamente la muestra menos estable la sintetizada en el NADES de B:EG (96.74%), seguida muy cercana a la del NADES de B:Gly (96.55%) y nuevamente la de NADES B:SG es el de mayor estabilidad del grupo (88.06%), sugiriendo una cierta estabilización por parte de la presencia de la sacarosa en el NADES.

Para el grupo de muestras de polímeros sintetizados utilizando AIBN como iniciador de la reacción, sus gráficas de propiedades térmicas se pueden observar en la Figura 4.21. Para este grupo de muestras se puede observar que BG-B es la muestra que presenta un mayor número de transiciones térmicas, siendo de cuatro, mientras que la muestra BE-B presenta las tres transiciones características del PMMA y finalmente las muestras BP-B y BS-S, sólo presentan dos transiciones térmicas de las tres esperadas.

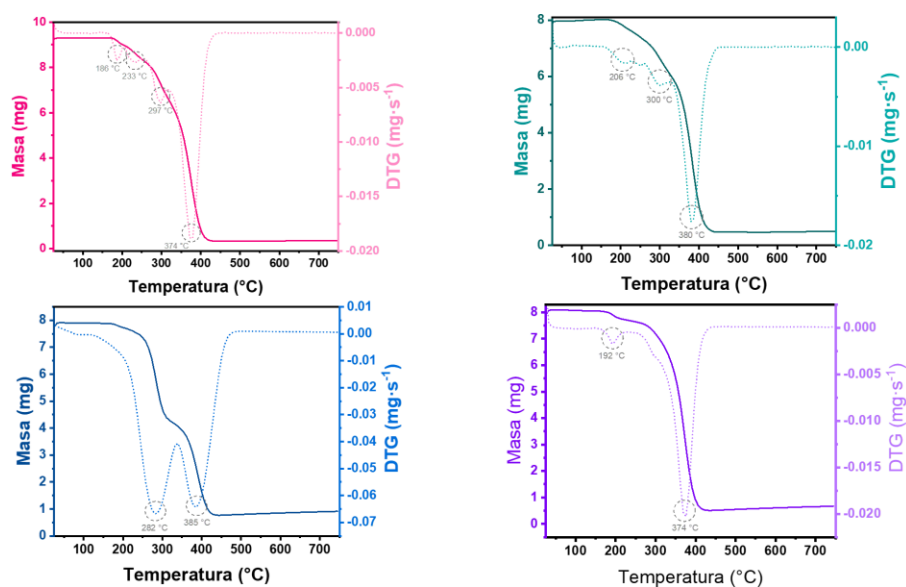


Figura 4.21. Curvas de termogravimetría y DTGA para todos los polímeros de PMMA sintetizados con AIBN como iniciador y utilizando como medio de reacción los NADES de a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:SG.

En la muestra BG-B, las primeras dos transiciones térmicas ubicadas en 186 y 233 °C se pueden asociar a de la misma manera que en la muestra BG-A, esto corresponde rupturas de cadenas poliméricas terminadas por combinación, ruptura de la sección saturada de la cadena terminada por desproporción y inicio de generación de degradación por transferencia de cadena de radicales libres generando escisiones aleatorias. Esta misma fenomenología se observa en las muestras BE-B y BP-B ubicadas en 205 °C y 192 °C, respectivamente.

Con respecto a la tercera transición de la muestra BG-B, la segunda de la muestra BE-B y la primera de la muestra BP-P, ubicadas en 297 °C, 300 °C y 282 °C, respectivamente; se pueden asociar a la ruptura de las terminaciones de insaturadas debido a terminación por desproporción y rupturas por radicales libres formados escisiones homolíticas del carbono β con respecto al grupo vinílico o impurezas que continúan el proceso de transferencia de cadena para despolimerizar la cadena y seguir eventualmente su degradación en la última transición térmica de las muestras ubicada en 374 °C para BG-B, 380 °C para BE-B, 385 °C para BP-B y 374 °C para BS-B; donde también se tienen rupturas aleatorias de la cadena.

De todo lo anteriormente descrito para este grupo, podemos sacar algunas conclusiones sencillas de las mismas, las muestras BG-B y BE-B tienen cadenas que terminan tanto por combinación como por desproporción, indicando que dentro de este grupo podrían ser las de mayor peso molecular, la muestra BP-B sólo presenta terminación por desproporción (probable bajo peso molecular) a diferencia de la muestra BS-B que únicamente presenta terminación por combinación; en este último caso la información disponible no da indicios o sugerencia de cómo podría ser el peso molecular de la misma.

Finalmente, con respecto a los porcentajes de degradación de las muestras (Tabla X), se puede observar que una ve más la muestra que presenta el mayor porcentaje de degradación es la del NADES de B:Gly (96.14%), seguido por el NADES de B:EG (93.71%), después el NADES de B:PG (91.58%) y finalmente por la del NADES B:SG (88.31%), observando nuevamente que la sacarosa puede jugar un papel importante en la protección del polímero contra la degradación.

En general la mayoría de las muestras inician su pérdida de masa a temperaturas mayores a los 100 °C y sus procesos de degradación a temperaturas mayores a los 150 °C, por lo que se tienen un buen rango de aplicación de los polímeros para un posible uso como recubrimiento anticorrosivo, en especial para ambientes marinos donde la temperatura promedio se encuentra entre 26 y 28 °C [69].

4.2.3.2 Caracterización de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los PMMA sintetizados

En estos resultados, cabe destacar que los datos obtenidos, así como aquellos obtenidos para los solventes, puede ser que no se vean completamente todas las transiciones térmicas, ya que el equipo en el que se miden es un TGA y de forma complementaria puede obtener valores para DSC. De esta manera, pueden existir transiciones, en este caso para el PMMA la temperatura de transición vítrea (T_g), que no se pueden observar ya que el equipo, no es un equipo dedicado; sin embargo, la información obtenida es suficiente para poder realizar algunas asociaciones a

procesos térmicos observados en el DSC de forma complementaria. Adicionalmente el uso de la segunda derivada nos podría dar un cierto indicio de en donde se pueden estar dando transiciones térmicas que parecieran no llegar a ser visibles.

El análisis de DSC, del primer grupo muestras, es decir, aquellas que se caracterizaron sin necesidad de iniciador, se pueden ver sus curvas en la Figura 4.22. Como en las caracterizaciones anteriores, el caso de BS-S es muy particular, ya que en su mayoría la muestra se encuentra compuesta por sacarosa y un poco de polímero, por lo que será la última muestra que se discuta para este grupo en particular.

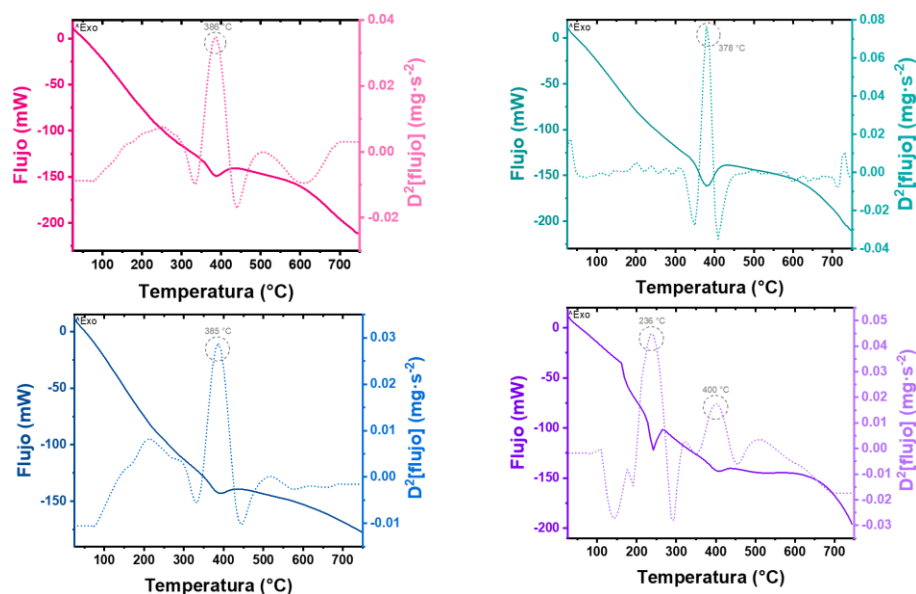


Figura 4.22. Curvas de calorimetría diferencial de barrido y su segunda derivada para todos los polímeros de PMMA sintetizados en ausencia de iniciador utilizando como medio de reacción a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:SG.

Se puede observar claramente una transición endotérmica para las muestras BG-S, BE-S y BP-S que se puede asociar al punto de fusión del PMMA y con la ayuda de la segunda derivada, se encuentran ubicado entre 378 y 285 °C entre estas muestras [70]. Adicionalmente, con la segunda derivada podemos observar un primer cambio de pendiente en la misma después de una ligera recta, este punto donde inician los cambios de pendiente en la segunda derivada se puede llegar a asociar a la temperatura de transición vítrea del polímero (T_g).

La T_g es una de las propiedades específicas que tienen los polímeros y es única para cada material sintetizado y es posible observarla tanto en polímeros amorfos, como en polímeros que pueden tener regiones semicristalinas. Se ha demostrada en diversas investigaciones que es una propiedad de suma importancia determinar, ya que esto nos permite saber si el polímero

puede ser utilizado en la aplicación deseada o en qué tipo de aplicaciones podría utilizarse [71]. Se sabe que el valor de la T_g nos permite conocer la respuesta elástica y viscoelástica de un polímero a determinadas temperaturas, dicha correlación hace que esta sea propiedad que deba ser determinada para poder procesar el polímero para la aplicación requerida como lo podría ser en la industria de alimentos, farmacéuticos o la creación de productos poliméricos [72-74].

Con esto en cuenta se tiene que la T_g para cada una de las muestras se encuentra en 86.45 °C para BS-S, 78.69 °C para BE-S y en 79.51 °C para BP-S. Estas temperaturas se encuentran dentro del rango que ha sido reportado de T_g para el PMMA (50-125°C) y su aparición en menor o mayor temperatura tiene que ver con factores como el peso molecular o el tipo de tacticidad que pueda presentar el polímero, siendo las de menor temperatura correspondientes a una estructura isotáctica y las más altas a una estructura sindiotáctica [71, 75]. Tomando en cuenta los resultados de RMN, al tener una estructura mayoritariamente isotáctica, seguido de una estructura atáctica, es por esto por lo que la T_g se encuentra a temperaturas menores a los 100 °C.

Para la muestra BS-S, podemos observar dos transiciones endotérmicas bastante marcadas, la primera de ellas se presenta a los 236 °C y la segunda se presenta a los 400 °C, según lo observado en la segunda derivada del DSC. La primera transición de 236 °C se puede asociar a la evaporación de subproductos de la degradación de la sacarosa, principalmente a la generación de gases producidos por moléculas de grupos hidroxilo, la segunda transición de 400 °C se puede asociar al punto de fusión del polímero, este se ve recorrido a mayores temperaturas debido a la probable estabilización Pickering que tuvo el polímero con la sacarosa, haciendo que se retarde esta transición térmica. Con respecto al uso de la segunda derivada para conocer la T_g , podemos ver que esta se ubicaría en una temperatura de 110 °C, sugiriendo que el PMMA sintetizado en este caso pudiera tener una mayor estructura sindiotáctica pero con los resultados de RMN, se sabe que no es así por lo que la probable estabilización permitió que la transición térmica fuera recorrida a mayores temperaturas.

Para el grupo de muestras sintetizadas con APS, sus curvas de análisis térmico por calorimetría se pueden observar en la Figura 4.23. Llama particularmente la atención que sólo la muestra BP-A, presenta dos transiciones endotérmicas en lugar de una como en el resto de las muestras, esto se puede asociar a que también en el análisis de pérdida de masa, se presentaban dos caídas bastante notorias a diferencia de lo que se observaba con el resto de las muestras, esto se discutirá por separado del resto de muestras.

Para las muestras BG-A, BE-A y BS-A, se puede observar que poseen una sola transición endotérmica que se puede asociar al punto de fusión del PMMA y que se encuentra ubicada a

las temperaturas de 384, 378 y 376 °C, de forma respectiva; esto también aplica para la segunda transición endotérmica que se encuentra a una temperatura de 390°C en la muestra de BP-A.

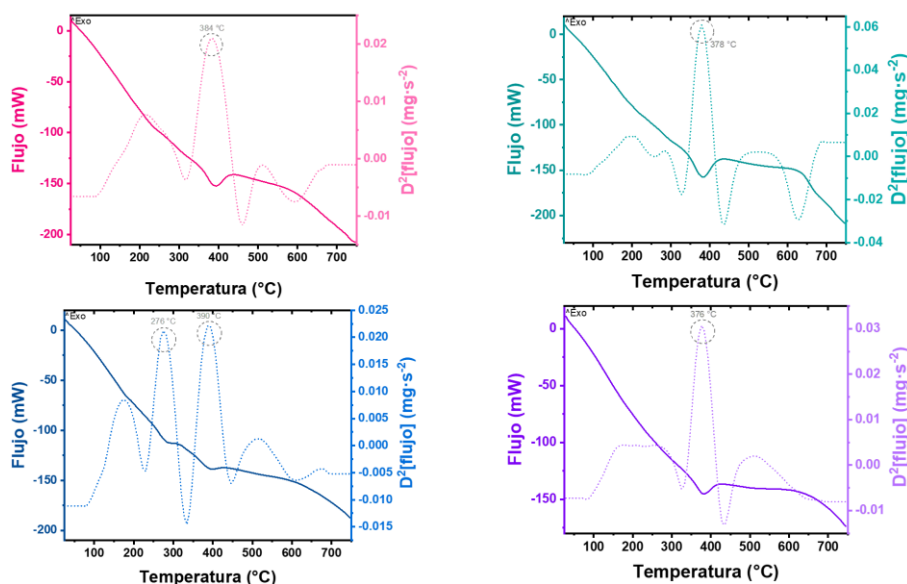


Figura 4.23. Curvas de calorimetría diferencial de barrido y su segunda derivada para todos los polímeros de PMMA sintetizados utilizando APS como iniciador y como medio de reacción los NADES a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:SG.

Con respecto a la primer transición endotérmica de la muestra BP-A, que está ubicada a una temperatura de 276 °C, se pueden tener dos procesos que estén ocurriendo de forma simultánea, el primero de ellos tiene que ver con la posibilidad de que las cadenas de polímero al ser terminadas preferente por combinación (como lo sugiere el análisis de TGA, Figura 4.20), se requiere tanta energía para romperlas que se ve reflejado en este pico endotérmico y adicionalmente, también se sugiere la posibilidad de que existan moléculas de propilenglicol o de grupos de degradación del mismo (principalmente moléculas de grupos hidroxilo) que hayan quedado atrapadas dentro de las cadenas poliméricas y que sus gases estén escapando y por esto se vea la transición.

Con respecto a las probables T_g de este grupo de polímeros obtenidos tras el cambio de pendiente de la segunda derivada, se pueden observar temperaturas de 77.17 °C para la muestra BG-A, de 86.52 °C para la muestra BE-A, 81.99 °C para la muestra de BP-A y de 87.68 °C para la muestra de BS-A. Como se puede observar, por los rangos de temperatura en los que aparecen estas transiciones endotérmicas, se puede observar que el polímero tiene tendencia hacia ser sindiotáctico como lo demuestran también los resultados de RMN.

Finalmente, para el grupo de muestras poliméricas cuya polimerización fue iniciada por AIBN, sus curvas de análisis térmico se pueden observar en la Figura 4.24.

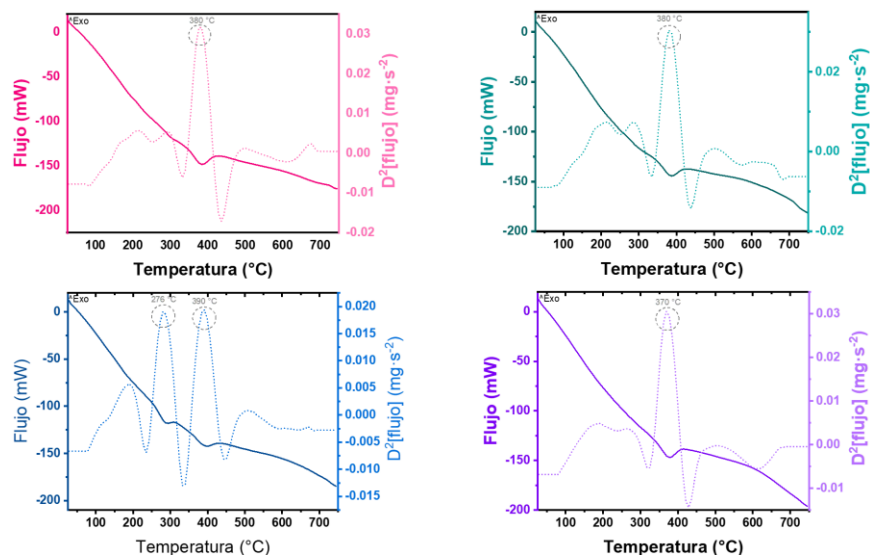


Figura 4.24. Curvas de calorimetría diferencial de barrido y su segunda derivada para todos los polímeros de PMMA sintetizados utilizando APS como iniciador y como medio de reacción los NADES a) B:Gly, b) B:EG, c) B:PG y d) B:SG.

De la misma forma que lo observado por las muestras donde se utilizó APS como iniciador, la muestra BP-B, presenta dos transiciones endotérmicas, a diferencia del resto de muestras donde únicamente se presenta una única transición.

La transición endotérmica correspondiente al punto de fusión de las muestras se puede observar para BG-B en 380 °C, para BE-B en 380 °C, para BP-B en 390 °C y para BS-B en 370 °C. La transición endotérmica adicional de la muestra BP-B, asociada a la súbita liberación de energía debido a la ruptura de enlaces insaturados creados por terminación y a la liberación de gases de residuos de propilenglicol atrapados dentro de la muestra, se encuentra en una temperatura de 276 °C, exactamente a la misma temperatura que en el caso anterior por lo que la asociación de fenómenos con la muestra BP-A, es válida.

[4.2.4 Análisis de peso molecular mediante dispersión de luz estática \(SLS\)](#)

La masa molecular es un parámetro crucial en la caracterización de diversos grupos de muestras como pueden ser las proteínas, en los polímeros o incluso en las nanopartículas; ya que esto nos permite determinar propiedades como inestabilidad física ante diferentes condiciones ambientales, funcionalidad, punto de fusión, elasticidad, viscosidad, agregación, análisis de núcleo coraza; según sea el caso y la aplicación. En especial en polímeros, es de suma importancia ya que nos permite determinar que tan larga es la cadena del polímero sintetizado y esto nos permite determinar cuáles son sus posibles propiedades físicas/químicas y así poder

definir en cuál o cuáles aplicaciones podrían ser óptimas para el polímero o poder rediseñar los parámetros de síntesis para obtener la funcionalidad deseada del mismo [76].

La dispersión de luz estática es una técnica que a través de la relación que existe entre la luz dispersada por una molécula con respecto a la relación que tiene con su peso y tamaño (principio de la teoría de dispersión de Rayleigh), nos permite determinar la masa molecular absoluta de un polímero de una forma sencilla y eficaz.

Los polímeros al no tener una forma homogénea en un mismo volumen (tamaños de cadena diferentes), se tienen una teoría especial para poder describir su masa molecular, esta relación que describe la intensidad de dispersión y la masa molecular en dispersión de luz estática se conoce como la ecuación de Debye-Zimm:

$$\frac{Kc}{\Delta R} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2c + \dots \text{ eq. (4.1)}$$

donde c es la concentración del polímero, ΔR se conoce como la relación de Rayleigh, K es una constante óptica donde se encuentran relacionados el índice de refracción, el aumento de índice de refracción, la constante de Avogadro y la longitud de onda del haz incidente; M_w es la masa molecular, $P(\theta)$ es un factor de forma y A_2 es el segundo coeficiente del virial. De estos parámetros descritos hay algunos que son necesarios describir aún más para entender como se realiza la medición y que información nos podrían proporcionar, en especial la relación de Rayleigh y el segundo coeficiente del virial.

La relación de Rayleigh es la intensidad de dispersión que tiene una muestra en escala absoluta, esto es necesario para poder obtener el peso molecular, sin embargo, los equipos de dispersión de luz sólo dan una cuenta en escala arbitraria que depende principalmente de parámetros muy particulares de cada equipo. Debido a esto, los equipos son calibrados utilizando un solvente de referencia, el cual generalmente es tolueno y/o benceno, ya que su relación de Rayleigh en escala absoluta es conocida y con esto, es posible definir la intensidad de dispersión que presentan las muestras en escala absoluta.

Para el segundo coeficiente del virial, es necesario explicar cómo se obtiene la masa molecular de la eq (4.2); una vez que se realizó una medición de diferentes concentraciones contra intensidad de dispersión, se obtiene una gráfica de Debye donde la concentración c es graficada contra los valores obtenidos de $Kc/\Delta R$ (Figura 4.25). La intercepción con el eje de las ordenadas nos da el valor de la masa molecular promedio, mientras que la pendiente corresponde al segundo coeficiente del virial; este último es un factor termodinámico que nos permite describir como son las interacciones de la partícula con el solvente o entre partículas y

para el caso particular de polímeros, su símbolo indica que tan bueno o malo es el solvente. Si el símbolo es positivo, las interacciones polímero-solvente se ven favorecidas lo que implica que el polímero pueda expandirse dentro del solvente, si es negativo, las interacciones polímero-polímero son las dominantes y se ve reflejado en que el polímero tiende a contraerse y si el coeficiente es cero, se conoce como solvente theta, esto significa que la cadena del polímero se encuentra en un estado de cadena ideal.

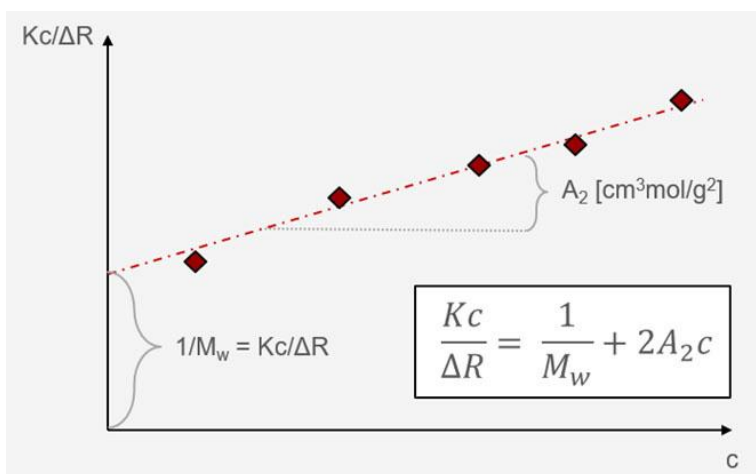


Figura 4.25. Evaluación de masa molecular utilizando una medición de dispersión de luz estática a través de la gráfica de Debye.

Los resultados obtenidos de este análisis para todas las muestras se pueden observar numéricamente en la Tabla 4.2 y gráficamente las masas moleculares en la Figura 4.26.

Tabla 4.2. Resultados obtenidos del análisis por dispersión de luz estática para la masa molecular y el segundo coeficiente del virial de los polímeros sintetizados.

Solvente	Sin iniciador		APS		AIBN	
	M_w (kDa)	A_2 (mol·mL·g ⁻²)	M_w (kDa)	A_2 (mol·mL·g ⁻²)	M_w (kDa)	A_2 (mol·mL·g ⁻²)
B:Gly	646	$2.90 \cdot 10^{-3}$	396	$1.81 \cdot 10^{-4}$	338	$-6.42 \cdot 10^{-3}$
B:EG	488	$5.67 \cdot 10^{-3}$	280	$1.32 \cdot 10^{-2}$	203	$1.89 \cdot 10^{-2}$
B:PG	353	$1.22 \cdot 10^{-3}$	64.3	$-3.34 \cdot 10^{-3}$	33.1	$-8.8 \cdot 10^{-4}$
B:SG	322	$-2.41 \cdot 10^{-3}$	14.5	$-3.42 \cdot 10^{-2}$	1.27	$-2.15 \cdot 10^{-3}$

De los resultados referentes al segundo coeficiente del virial, se puede observar que, en la mayoría de las muestras, se ve favorecida las interacciones del polímero con el solvente, indicando que hay una buena dispersión en el mismo y que, por lo tanto. Estas muestras puedan ser utilizadas en una aplicación de recubrimiento sin ningún inconveniente. El resto de muestras que presentan una mayor interacción de polímero-polímero y por lo tanto un poco de aglomeración en el solvente (símbolo negativo en el coeficiente del virial) son las muestras

de BG-B, BP-A, BP-B y en especial todas las muestras correspondientes a la familia del NADES de B:SG. Esto último sigo confirmando la posibilidad de una pseudo estabilización Pickering y que las partículas de polímero hayan quedado recubiertas por sacarosa o subproductos dando un recubrimiento que no es compatible con el solvente utilizado para la medición (tolueno) y que por ello haya mayor interacción entre ellas mismas.

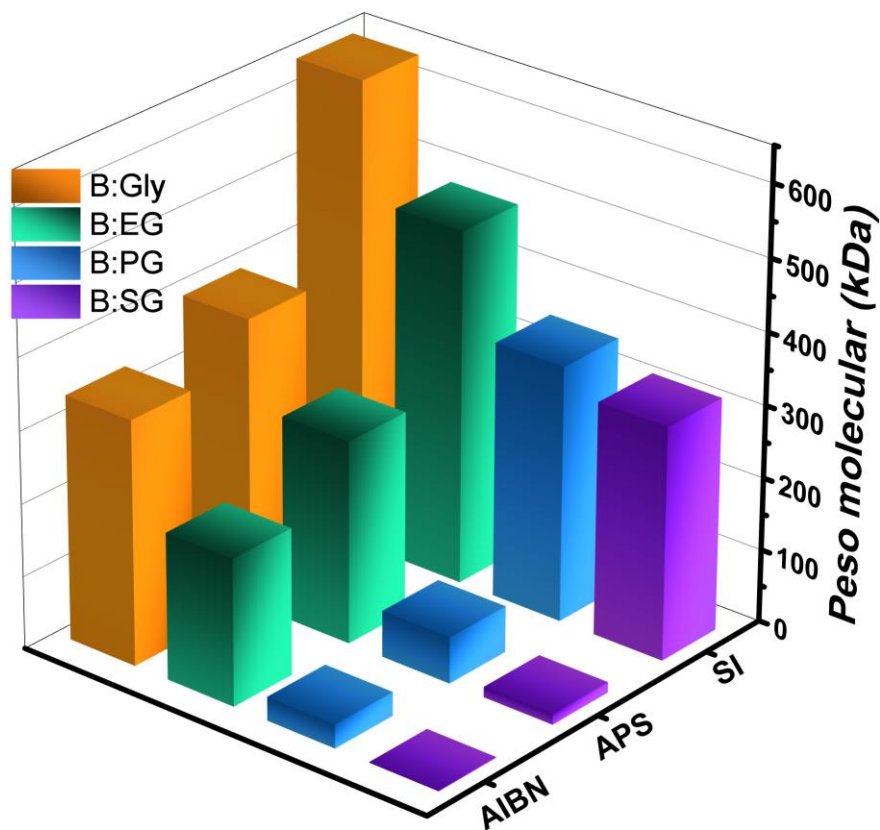


Figura 4.26. Resultados obtenidos mediante la técnica de SLS y la ecuación de Debye-Zimm, utilizando un ajuste de forma en espiral como morfología de la cadena polimérica, para todos los polímeros sintetizados.

Con respecto a los resultados de peso molecular es notorio que donde se obtienen los mayores pesos moleculares, es cuando no se utiliza ningún tipo de iniciador para la reacción, seguido por aquellas muestras donde se utilizó APS y finalmente por aquellas muestras donde se utilizó AIBN. Esto nos permite ver que los NADES sintetizados tienen una mayor preferencia por los iniciadores que son un poco más hidrofílicos que con respecto a los hidrofóbicos a pesar de que la polaridad de estos es ligeramente más baja que el metanol.

También es importante recalcar que utilizando estos solventes podemos tener una alta eficiencia de reacción y un alto peso molecular junto con una buena dispersión en solventes afines al PMMA sin necesidad de usar iniciador para la reacción. Esto es sumamente bueno e importante ya que, para cualquier aplicación, tenemos un polímero que no tienen ningún tipo

de impureza debido a la síntesis que haya que retirar en un proceso de purificación adicional, sólo el necesario para retirar el monómero residual de la reacción de polimerización. Es de destacar, que los pesos moleculares más altos, se obtienen en el segundo NADES más hidrofóbico, probando que la polaridad del solvente si tiene una gran influencia en el proceso de polimerización de radicales libres en solución-suspensión.

Punto importante que notar es que como se había mencionado en el análisis de eficiencia de polimerización, se puede ver que para las muestras de la familia del NADES de B:GS, cuando se utilizan los iniciadores; a pesar de ser el NADES más hidrofóbico, es donde se obtienen los pesos moleculares más bajos de todos, comprobando que la sacarosa actúa como un inhibidor de radicales libres al descomponerse en fructuosa y sacarosa actuando como azúcares reductores. Adicionalmente, también se comprueba lo visto por la muestra BS-S donde a pesar de que tenemos grandes cantidades de sacarosa (que hacen que la eficiencia sea mayor al 100%), se tiene un polímero de alto peso molecular que pudo haber sido estabilizado por emulsión Pickering, ya que la diferencia de pesos moleculares con respecto a las otras dos muestras es bastante significativa.

Con estos resultados, tanto de masa molecular como del segundo coeficiente del virial, se sugiere que las muestras a utilizar para las aplicaciones como recubrimiento anticorrosivo son BG-S, BG-A y BE-S.

4.2.5 Caracterización de propiedades físicas de PMMA

[4.2.5.1 Pruebas de hinchamiento en agua de acuerdo con la norma ASTM D1037-99](#)

Los resultados obtenidos de las pruebas de hinchamiento por 24 horas, en secciones de tiempo de 2 y posteriormente 22 horas (de ahí el nombre de prueba 2+22), se pueden observar en la Figura 4.27.

Lo más llamativo dentro de esta gráfica es que sólo una muestra presenta un hinchamiento negativo, esto es, la muestra está perdiendo masa y corresponde a BS-S, muestra la cual como se ha venido discutiendo es una su mayoría sacarosa. Al estar en agua, la sacarosa o los subproductos de la degradación de esta, que no se terminaron de disolver en el proceso de purificación, se van disolviendo y ocasiona que, en lugar de ver un aumento en masa, se vea lo contrario, una pérdida de esta.

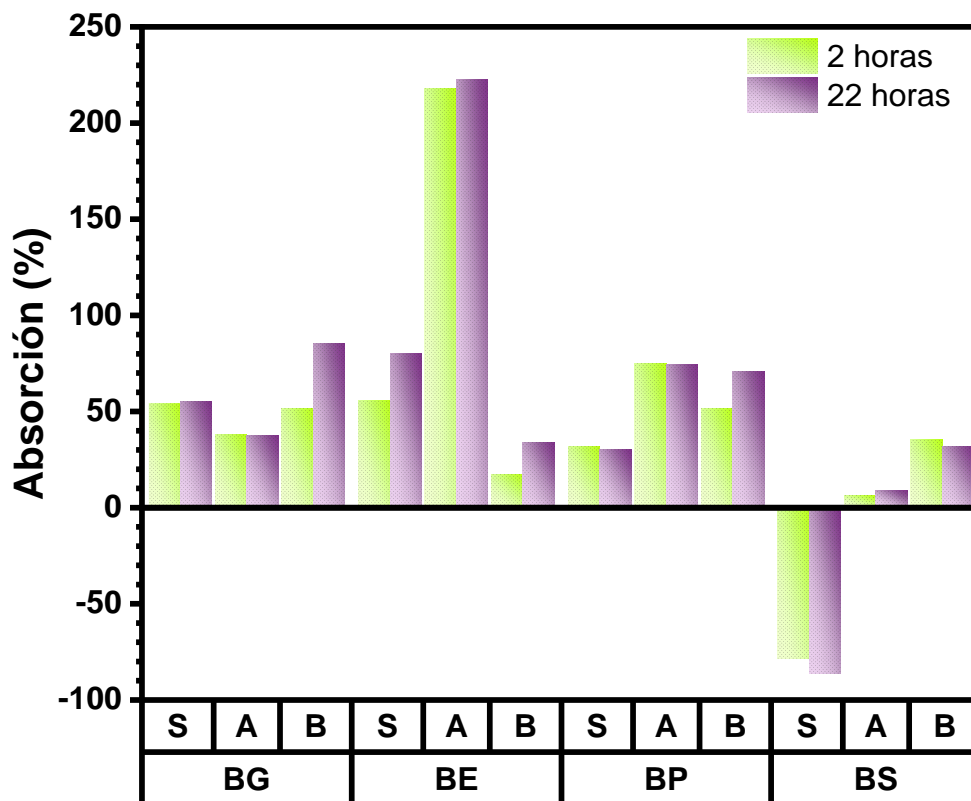


Figura 4.27. Gráfica de resultados de absorción de agua para todos los polímeros sintetizados durante 24 horas.

Es de notar que el resto de muestras presentan absorción de agua o un cierto hinchamiento a pesar de que el polímero es en teoría hidrofóbico, sin embargo se ha reportado que a pesar de esto, existen moléculas tipo intermediarias de agua, que permiten enlaces de hidrógeno de moléculas de agua, con los grupos carbonilo del PMMA [77]. También existe la posibilidad de que estos intermediarios entre el agua y los carbonilos del PMMA sean los glicoles presentes en los medios de reacción sintetizados y utilizados como medio de la polimerización. Otra posibilidad es que los polímeros tengan una alta porosidad por la forma en cómo se llevó a cabo la polimerización y que estos fenómenos descritos se vean amplificados debido a un aumento en el área superficial.

De la gráfica se puede observar que no hay ningún tipo de tendencia entre el uso de iniciadores y el hinchamiento, salvo en la familia de PMMA del NADES B:SG. La muestra que presenta mayor absorción es BE-A que supera su peso inicial en un 200% y el resto de las muestras presentan hinchamientos que varían entre un 30 y un 80% de absorción. Estos resultados empiezan a sugerir que probablemente debido a este hinchamiento anormal de PMMA, pueda ser que para la aplicación sugerida puedan no ser aptos ya que podrían absorber sales que podrían en lugar de evitar la corrosión, verse beneficiada; nuevamente no por el material, si no

por las probables características únicas que pueda poseer por el tipo y la forma en como se llevó a cabo la reacción de polimerización.

4.2.5.2 Pruebas de degradación hidrolítica de acuerdo con la norma ASTM D6002-96

Tomando en cuenta que después de 24 horas, la mayoría de las muestras presenta absorción de agua, los resultados que se pueden observar en la Figura 4.28, donde se presenta un porcentaje de degradación negativo hacen sentido, ya que la muestra en lugar de perder peso debido a la presencia de agua y microbiota, la está absorbiendo, sin embargo, se puede observar en general que después de un punto de máxima absorción, los porcentajes de degradación comienzan a crecer, indicando degradación en la muestra. Estos comportamientos descritos, se siguieron durante treinta días y se comparan contra una muestra de referencia (inserto en la Figura 4.28).

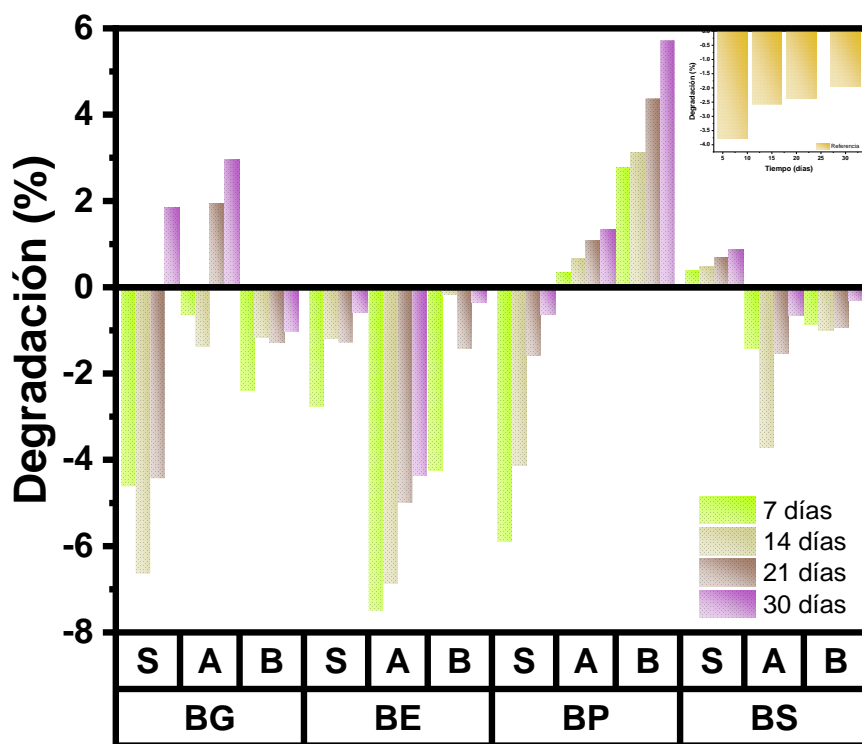


Figura 4.28. Gráfica de resultados de degradación hidrolítica para todos los polímeros sintetizados durante 30 días, el inserto son los resultados de degradación obtenidos para un PMMA de referencia.

Se puede observar que prácticamente la única familia de NADES donde sus polímeros presentan una degradación es la de B:PG, aún así los porcentajes de degradación son bastante bajos después de 30 días, siendo entre el 1 y el 6% de degradación, presentándose el máximo (y en general la mayor degradación) para la muestra BP-B. También es de observar que las observaciones discutidas para la muestra BS-S se confirman aquí, ya que la muestra presenta

porcentajes de degradación positivos, siendo máximo de hasta del 1%, para esta familia cuando se utilizan iniciadores se puede ver que tienen un máximo de absorción a los 14 días y después comienza su degradación que se estima entre un 2 y un 4%.

Siguiendo con las inferencias en la familia de NADES, se puede observar que para la familia de B:EG, se tiene un máximo de absorción de agua a los siete días y después comienza la degradación de la muestra siendo la de menor para la muestra que presenta la mayor masa molecular, BE-S que es alrededor del 2%. Finalmente, para la familia de B:Gly, se puede observar que las muestras presentan un máximo de absorción también a los 14 días y de ahí comienza su degradación, sin embargo, la muestra de mayor masa molecular entre los 21 y los 30 días presenta una degradación absoluta del 6%, siendo el mayor entre todas las muestras.

Se puede observar que el PMMA de referencia, presenta el mismo comportamiento, tiene un hinchamiento que es máximo a los siete días y de ahí sigue su degradación, que en escala absoluta sería del 1.5%; por lo que los PMMA sintetizados utilizando NADES se encuentran por encima de este porcentaje y, por lo tanto, son ligeramente menos estables ante condiciones acuosas.

Tomando en cuenta que las muestras de mayor masa molecular y que pueden dispersarse en tolueno sin ningún inconveniente, poseen propiedades de hinchamiento y degradación son relativamente similares, se decide mantenerlas para su aplicación como recubrimiento; reiterando que son las muestras BG-S, BG-A y BE-S.

4.3 Aplicaciones de los PMMA sintetizados

4.3.1 Prueba como recubrimiento anticorrosivo

4.3.1.1 Prueba de rugosidad de películas sobre placas de acero AISI 304

A través del rugosímetro se realiza en primera instancia un análisis de forma cualitativa como se encuentra la integridad de la película formada de los diferentes PMMA sobre el acero AISI 304, esto se puede observar en la Figura 4.29, donde se puede observar el análisis para las muestras seleccionadas.

Se puede observar que, en todos los casos, se tiene una película relativamente homogénea, pero en particular en los casos de BG-A y BE-S, se puede observar que en la zona y con la distancia con la que se realizó la medición del recubrimiento se ve como una media luna creciente.

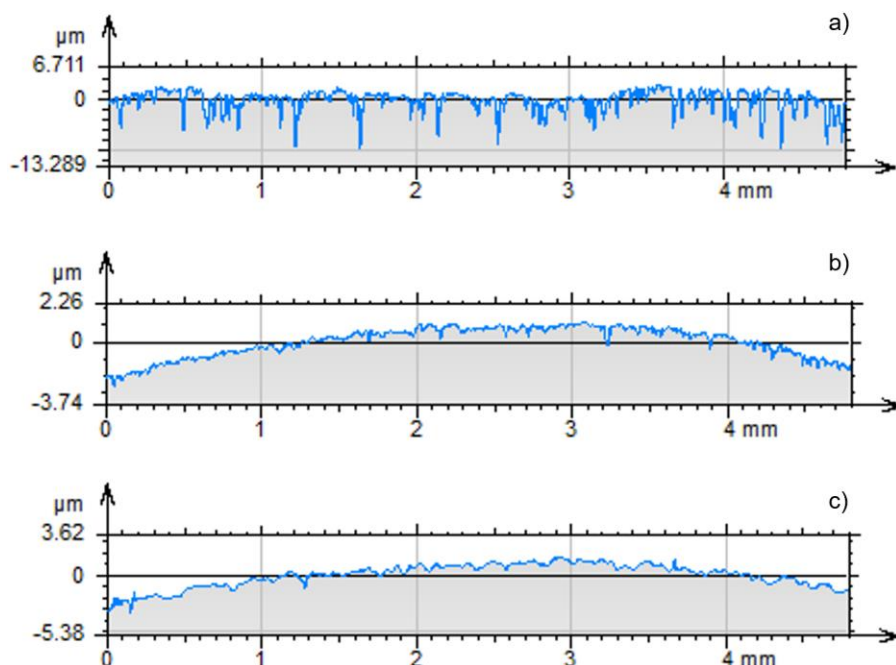


Figura 4.29. Análisis de la integridad del recubrimiento para las muestras: a) BG-S, b) BG-A y c) BE-S.

Podemos ver que la muestra BG-S, tiene una película donde se alcanza a observar varias zonas donde se pueden observar huecos que tienen una distancia que va desde $1\ \mu\text{m}$ hasta los $10\ \mu\text{m}$, es decir pareciera que el recubrimiento se está adaptando a los defectos de la placa o existe una alta porosidad de la misma muestra, pero al ser tan constante estos defectos, se puede decir que el recubrimiento sobre la placa fue bastante homogéneo.

Para las muestras en forma de media luna creciente puede observar la misma fenomenología que en la placa anterior, es decir, una serie de huecos pero no se ven tan profundos como en el caso anterior, siendo de alrededor de los $0.5\ \mu\text{m}$, sin embargo a pesar de esto se puede decir que el recubrimiento es bastante homogéneo en la placa y estos defectos probablemente se deba al tratamiento del lijado que se le dio a la misma y que el polímero se este adaptando a las hendiduras o a los propios defectos creados por la manipulación y corte de las placas de acero.

4.3.1.2 Análisis del grosor de película sobre placas de acero AISI 304

Una vez que se tienen películas homogéneas y verificadas a través del rugosímetro; se procede a realizar un pequeño corte sobre las mismas para crear un escalón con el cuál se pueda realizar un análisis del grosor de la película de PMMA sobre el acero AISI 304.

Los resultados obtenidos para los PMMA elegidos, BG-S, BG-A y BE-G se pueden observar en la Figura 4.30. De las gráficas, se seleccionan dos puntos (marcados como 0 y 1) donde se pueda observar claramente una diferencia en las alturas en la muestra y con esto se puede definir el grosor de las películas que corresponde a $71.8\mu\text{m}$ para BG-S, $159\mu\text{m}$ para BG-A y $126\mu\text{m}$ para BE-S.

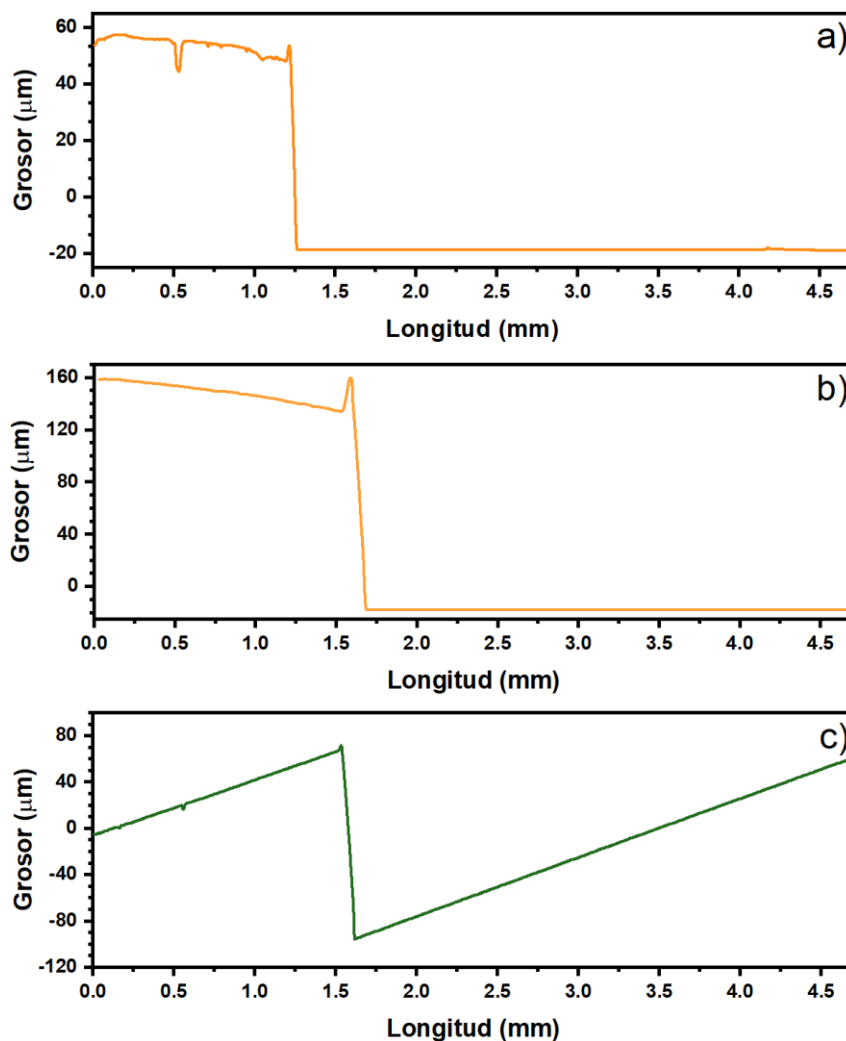


Figura 4.30. Resultados del perfilómetro, obtenidos para medir el grosor de películas correspondiente a las muestras de a) BG-S, b) BG-A y c) BE-S.

A pesar de haber utilizado las mismas concentraciones del polímero en tolueno, podemos observar que las características de masa molecular y por lo tanto de viscosidad, así como también los parámetros utilizados en el equipo de inmersión utilizados para cada recubrimiento y el tiempo de secado afectan en el espesor final de las películas formados sobre el acero y esto a su vez puede influenciar los resultados de adhesión y a su vez de rendimiento como recubrimiento anticorrosivo.

4.3.1.3 Análisis de adhesión de película sobre placas de acero AISI 304

Las pruebas de adhesión de la película de PMMA sobre acero AISI 304 se pueden observar en la Figura 4.31.

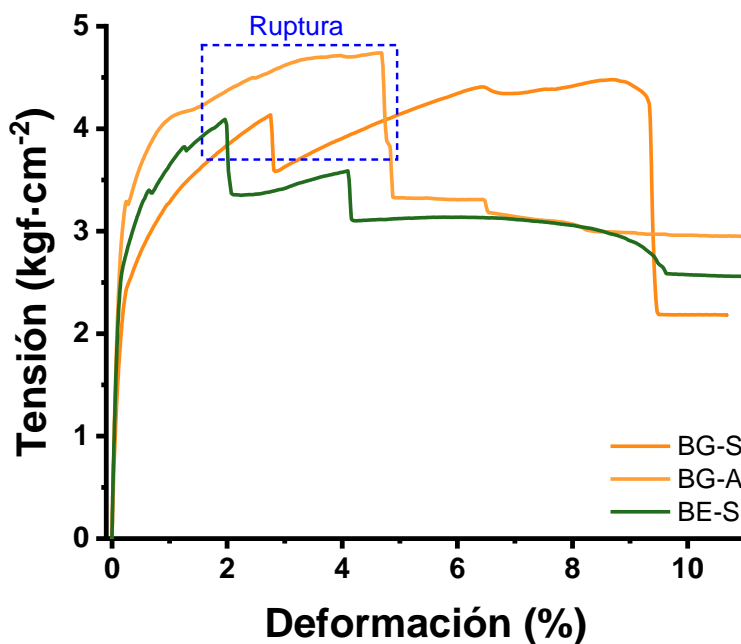


Figura 31. Curvas de pruebas mecánicas de tensión, adaptadas para la medición de adhesión del recubrimiento polimérico de PMMA de las muestras BG-S, BG-A y BE-S.

De los resultados obtenidos, se toma el valor del punto de fluencia para determinar la fuerza necesaria para desprender el polímero de la placa de acero AISI 304, los resultados del máximo valor obtenido en la zona elástica se dan a continuación:

- BG-S: 4.12 kgf · cm⁻²
- BG-A: 4.74 kgf·cm⁻²
- BE-S: 4.09 kgf·cm⁻²

Estos resultados demuestran que se requiere prácticamente la misma fuerza para desprender cualquiera de los recubrimientos depositados sobre las placas, esto es reflejo de que la muestra depositada es bastante homogénea como se discutió con anterioridad y que además, lo más importante es la capa inicial del recubrimiento y que tan adherida quede esta sobre la placa y se observa que para las tres, a pesar de que la masa molecular de la muestra es distinta, la adherencia es prácticamente la misma; además realmente el grosor de la película no es tan relevante para el desprendimiento total de la misma ya que hay una diferencia de prácticamente el doble entre BG-S y BG-A y la diferencia de adhesión no es tan significativa.

4.3.1.4 Análisis de la hidrofobicidad de las películas sobre el acero AISI 304

De forma general, un material se denomina hidrofílico cuando el ángulo de contacto intrínseco del agua es inferior a 90° e hidrofóbico cuando el agua intrínseca ángulo de contacto es superior a 90° . La humectabilidad de la superficie está determinada tanto por la química como por la rugosidad de la superficie. El PMMA es considerado un polímero hidrofóbico por los grupos funcionales que presenta, sin embargo sus ángulos de contacto con el agua medidos, son de al menos 68° lo que lo hace un polímero hidrófilo que necesita modificación superficial [78].

Para la medir el ángulo de contacto se utilizó un equipo especializado para está caracterización modelo OCA 50 de la marca Dataphysics. Para la medición, se realiza el depósito de una gota de un agua desionizada de $10\mu\text{L}$ sobre la placa con el recubrimiento polimérico. Posteriormente se iluminó la gota con luz difusa para producir una imagen de bordes nítidos. La imagen de la gota se proyectó sobre el objetivo de un microscopio que dispone de un goniómetro graduado. El microscopio tiene adaptada una cámara de que permite reproducir la imagen en una computadora para su posterior análisis, como se puede observar en la Figura 4.32

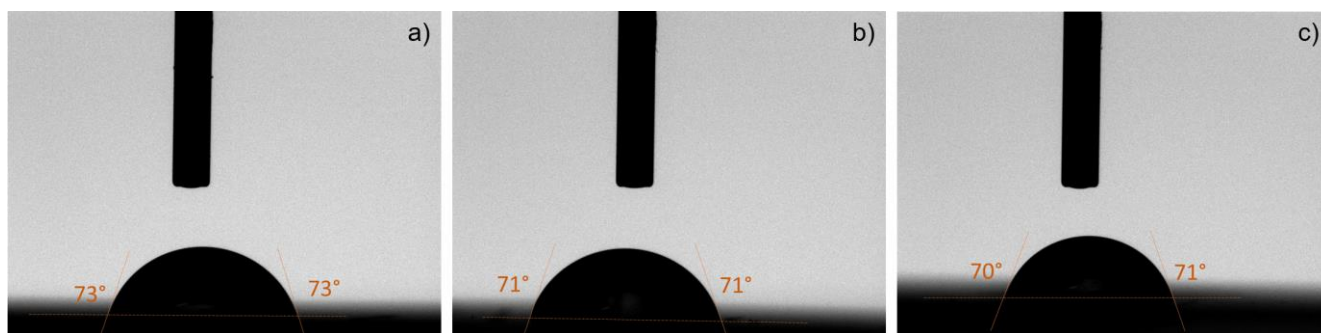


Figura 32. Imágenes obtenidas para la medición de ángulo de contacto de las muestras a) BG-S, b) BG-A y c) BE-S.

Se puede observar de los resultados que los ángulos de contacto son ligeramente mayores a los reportados para el PMMA, esto probablemente tenga que ver con la estructura de la cadena polimérica (mayoritariamente sindiotáctica) y además con el peso molecular que es mayor a los 400 kDa para todas las muestras aproximadamente. La observación con respecto a la masa se puede comprobar debido a que la muestra con el mayor ángulo de contacto (73°) es la que presenta la mayor masa molecular BG-S, seguido de BG-A (71°) y finalmente (70.5°) para BE-S. Fuera los descrito con anterioridad, no presentan un cambio significativo entre ellas, ni contra los valores reportados de la literatura por lo que el solvente utilizado, no presente ningún tipo de ventaja o desventaja sobre esta propiedad en específico.

4.3.1.5 Pruebas de corrosión mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

Las mediciones de impedancia electroquímica (EIS) ofrecen una forma conveniente de evaluar el rendimiento de un sistema metal-revestimiento mediante el flujo de corriente que pasa desde el recubrimiento hasta el sustrato. De este modo, se produce un modelo de circuito equivalente (ECM) compuesto por resistencias y capacitores que describen que camino siguió dicha corriente:

1. transferencia de carga iónica (una resistencia), o
2. carga almacenada (un capacitor).

Los resultados obtenidos en un análisis de EIS se evalúan utilizando dos tipos de gráficas, la primera se denomina gráfica de Nyquist y muestra los datos usando un plano complejo usando coordenadas polares y conformado por la parte real (Z_{real}) e imaginaria (Z_{imag}) de la impedancia. El radio de cada punto de datos en el diagrama de Nyquist es la magnitud $|Z|$, y el ángulo con el eje x es θ ; la derivación de estos dos valores proporciona el diagrama de Bode.

Una ventaja de la gráfica de Nyquist es que la cantidad de componentes de resistencia-capacitor necesarios para describir los datos, conocida como la cantidad de constantes de tiempo, a menudo se manifiesta como semicírculos únicos en la curva. Mientras que para el diagrama de Bode la frecuencia de medición es evidente para todos los datos.

Los recubrimientos de interés en el presente trabajo se evaluaron por EIS, presentando un comportamiento típico de un recubrimiento como se puede observar en la Figura 4.33. Las imágenes muestran que las gráficas de Nyquist presentan un semicírculo aplanado sobre el eje de Z_{real} , formado a altas frecuencias y una línea no vertical a bajas frecuencias. Por otro lado, el diagrama de Bode muestra un desfase θ menor a 70° . Estas curvas características se deben a que en la práctica un recubrimiento presenta una capacitancia imperfecta representada por un elemento de fase constante (CPE). Por lo tanto, el sistema cuenta con al menos dos constantes de tiempo y una de ellas es el CPE.

En particular, se observa que, las circunferencias descritas por los polímeros sin iniciador (BG-S y BE-A) presentan diámetros mayores que el polímero donde se utilizó APS como iniciador BG-A, alcanzando siempre mayores diámetros. El semicírculo brinda detalles de la transferencia de carga y la capacitancia de doble capa producida por el recubrimiento en contacto con el electrolito, ya que el diámetro del semicírculo se atribuye a la resistencia a la polarización, en nuestro caso, que tan aislante es el recubrimiento. Como se observa, conforme a la frecuencia disminuye, se comienza a formar una recta, atribuida a la difusión de iones en la superficie del acero que indican también un comportamiento capacitivo. Esto se debe a que el material

presenta porosidades que permiten, después de una cierta cantidad de tiempo, que el agua comience a penetrar el recubrimiento. De este modo, se forma una nueva interfaz líquido/metal donde se pueden presentar fenómenos de corrosión [79]. Estos fenómenos de corrosión antes descritos se pueden observar en la Figura 4.34, donde se pueden observar picaduras en la placa metálica, justo en la zona donde se realizó la prueba de EIS.

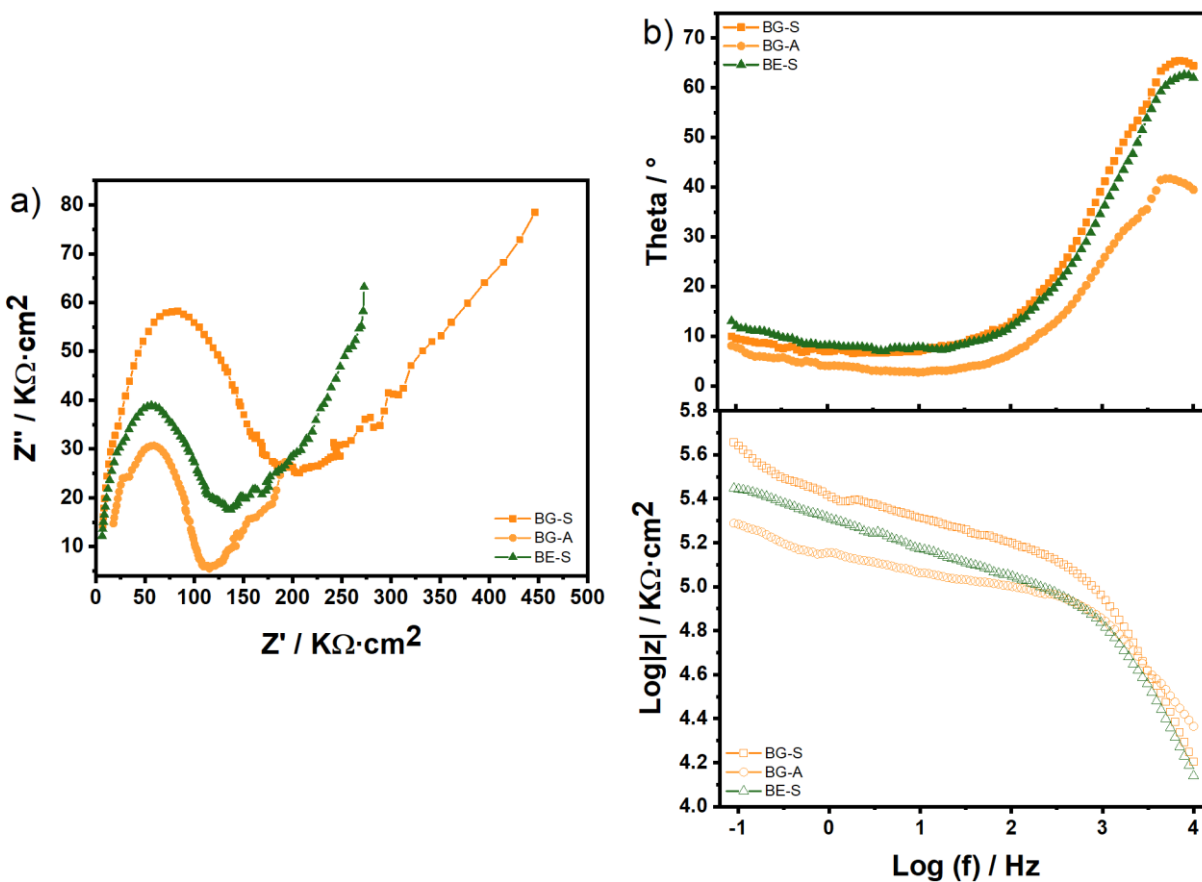


Figura 4.33. a) Diagrama de Nyquist y b) diagrama de Bode para las muestras del recubrimiento polimérico correspondiente a BG-S, BG-A y BE-S.

Por otro lado, en los diagramas de Bode, se confirma la presencia de pequeños agujeros en el revestimiento produciendo un comportamiento capacitivo con un ángulo que decrece proporcional a la frecuencia. Al contrario, se observa que la impedancia aumenta al disminuir la frecuencia, debido al pequeño tamaño de los poros presentes en todos los recubrimientos, que limitan la exposición del acero al electrólito permitiendo una respuesta de impedancia dominada por la propiedad dieléctrica del recubrimiento.



Figura 4.34. Dos de las tres placas de recubrimiento polimérico de PMMA después de la prueba de EIS: a) BG-S y b) BG-A.

El modelo de circuito equivalente para todas las muestras y la simulación de este utilizando el software de código libre EIS Spectrum Analyzer 1.0 y su comparación con las gráficas obtenida por EIS del diagrama de Nyquist se puede observar en la Figura 4.35 Como se puede observar, la simulación de los datos con el ECM es muy similar a los datos reales obtenidos por lo que el circuito propuesto es válido y se tiene que está compuesto por un elemento de fase constante en paralelo con una resistencia y otro elemento de fase constante.

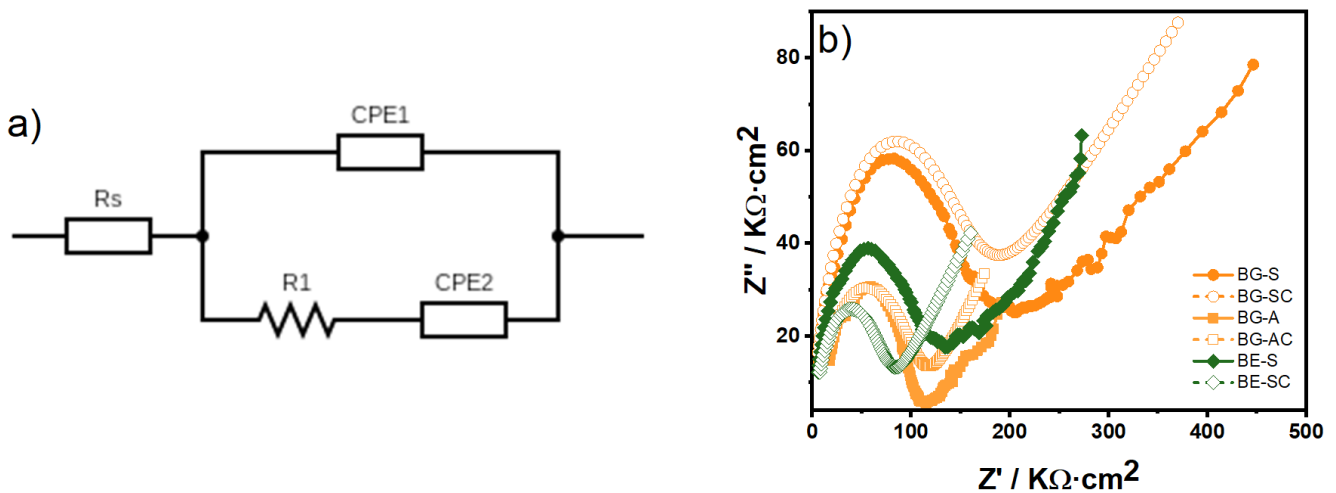


Figura 4.35. a) Circuito eléctrico equivalente (ECM) para los recubrimientos de todas las muestras y su simulación-comparación de b) diagrama de Nyquist.

Adicionalmente, para entender un poco más de esta misma fenomenología acerca de si efectivamente estamos observando corrosión y el recubrimiento tiene pequeños huecos, se realiza un análisis por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las placas con el recubrimiento sin iniciador BG-S.

Al observar de primera instancia las placas metálicas con el recubrimiento, se observaba algunos cristales en la dirección en la que se encontraba el recubrimiento (recordando que se deposita perpendicular a la última dirección de lijado) como se puede ver en la Figura 4.36^a; esto se pueden ser rastros de NADES que quedaron en el polímero y se cristalizaron debido a la temperatura y al momento de realizar el recubrimiento quedan expuestos sobre la superficie. Esto también nos puede dar un indicio de que su presencia en la superficie del recubrimiento aumente la conductividad ya que al final del día el NADES es un líquido iónico por lo que pueda aumentar la conductividad y así aumentar los procesos de corrosión como se ve en los resultados de EIS.

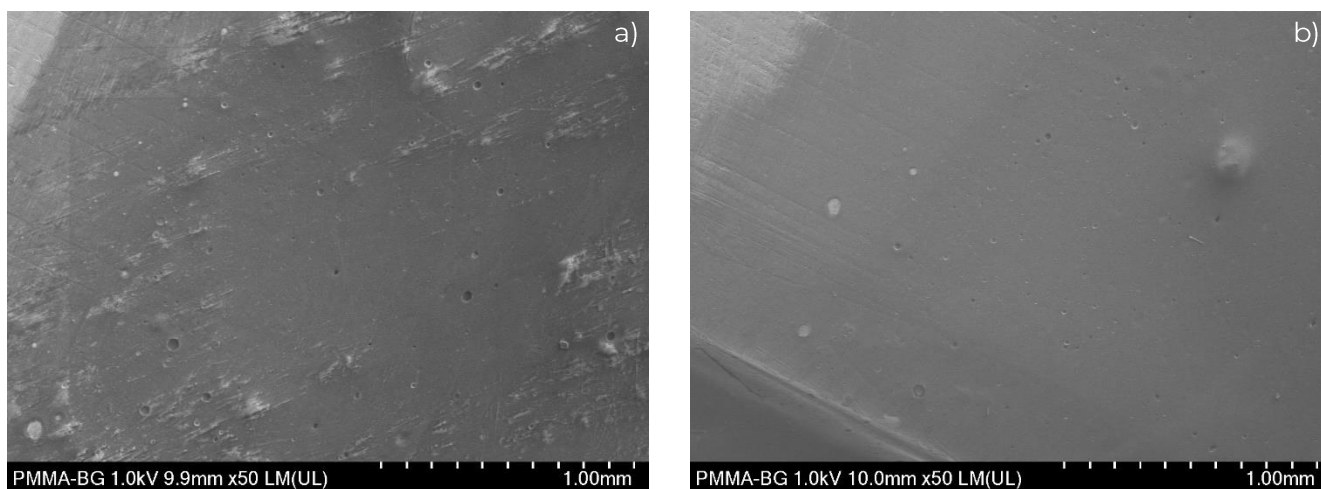


Figura 4.36. Diferencias entre observar el recubrimiento polimérico a) sin proceso de limpieza y b) después de un proceso de limpieza de muestra.

Para comprobar que la aportación de estos cristales se debe al solvente verde, que en general es una sustancia orgánica, se realizó una limpieza utilizando un equipo ZONESEM II de Sanyu Co., Ltd, donde se utiliza radiación ultravioleta y se realiza un cambio de presión para eliminar todo tipo de orgánico, de esta manera se eliminaron los cristales que se observaban y se determina que su contribución es efectivamente por su uso medio de reacción, como se puede observar en la Figura 4.36b.

Una vez que se limpiaron los residuos de la cristalización de los NADES, se procede a observar diferentes zonas del recubrimiento como se puede observar en la Figura 4.37.

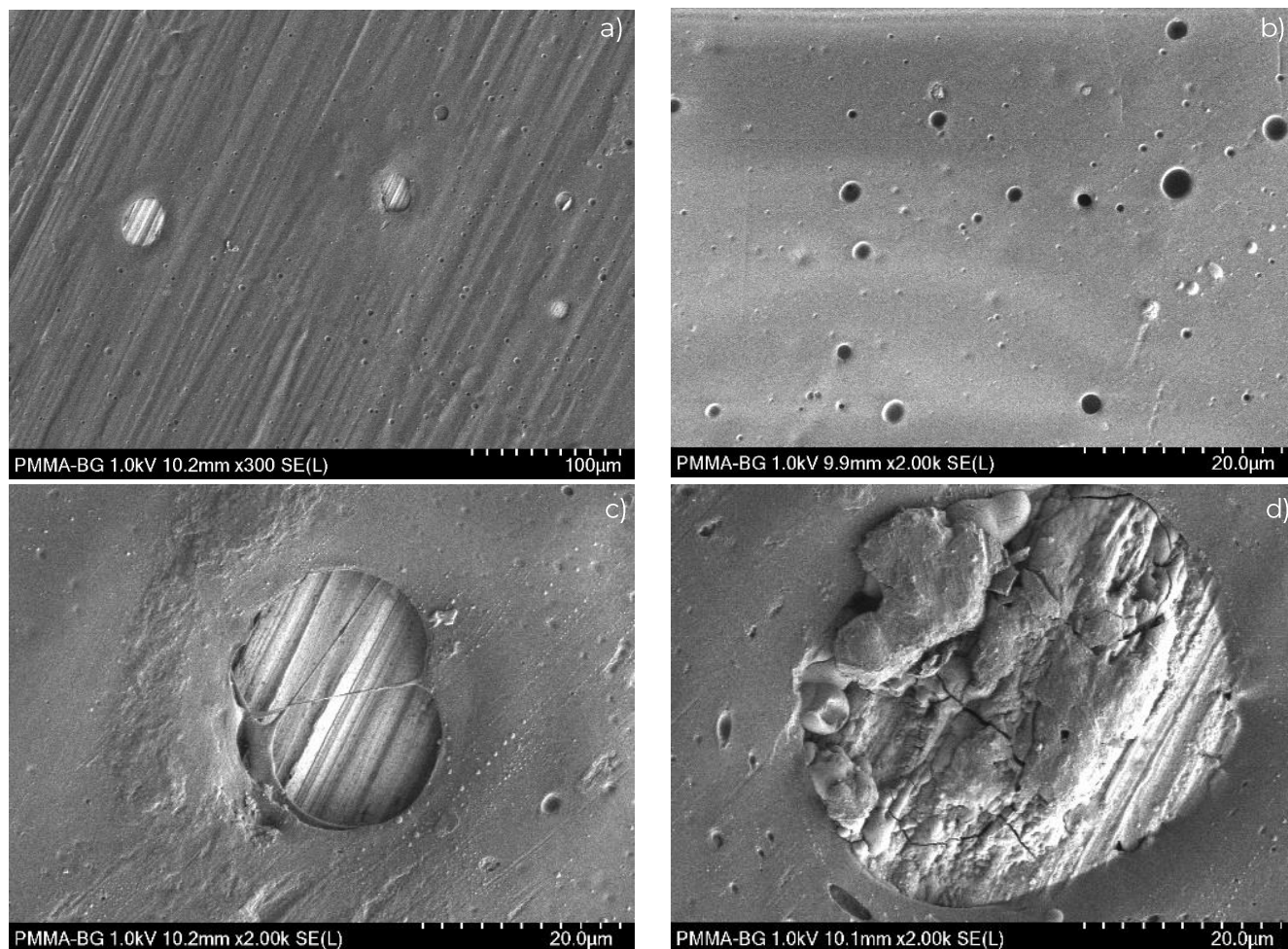


Figura 4.37. Imágenes de SEM para placas de acero inoxidable AISI 304m, donde se colocó el recubrimiento polimérico BG-S. a) Visión general de la porosidad en toda la muestra, b) campo donde se ven los poros más pequeños del recubrimiento, c) vista de uno de los poros más grande del recubrimiento y d) observación de los procesos de corrosión dentro de los poros más grandes.

Podemos observar en la Figura 4.37a una imagen general de cómo se encuentra el recubrimiento sobre la placa, podemos observar porosidades que parecieran agujeros y se alcanza a observar la placa metálica que tienen tamaños que van desde los 10 a los 20 μm , y se pueden observar otras muy pequeñas porosidades como si fueran un estilo de gota y que se pueden observar por toda la placa metálica; la aparición de estos pequeños poros se pueden observar de forma más clara en la Figura 4.37b y se puede sugerir que su aparición es debido a la evaporación de pequeñas gotas de solvente que quedaron atrapadas dentro de las capas de recubrimiento y al expulsarse los generan, estos tienen tamaños que pueden ir desde las 2 hasta las 10 μm . Es a través de estos que probablemente los cristales del electrolito se estén

depositando y este aumentando el efecto corrosivo sobre un acero que en teoría ya tiene propiedades anticorrosivas por si mismo.

En la imagen 4.37c se puede observar un poco más de cera uno de los poros más grande observados, se pueden ver debajo de la capa más superficial, el resto de las capas de polímeros, donde probablemente residuos de NADES o del solvente utilizado para el recubrimiento al momento de evaporarse entre capas, generaron burbujas sumamente grandes y al implosionar generan estos poros. Dentro de estos se puede observar con claridad la placa de acero AISI 304 y las rayas generadas por el lijado de la placa. Finalmente, se tiene una imagen (Figura 37d) donde en alguno de los agujeros de la placa se pueden observar los subproductos producidos de la corrosión.

Estos resultados nos permiten comprobar lo observado por los diagramas de Bode, el polímero tiene una cierta porosidad a través de la cual se está filtrando el electrolito y por lo tanto esta generando corrosión dentro del acero AISI 304, junto con los cristales de NADES se hace pensar que el polímero sintetizado es conductor, probablemente un conductor de tipo iónico, sin embargo, se analiza también la posibilidad de que sea un conductor de tipo eléctrico; esto se discute a continuación.

4.3.2 Análisis de conductividad de los polímeros sintetizados

4.3.2.1 Pruebas de potencial zeta (ζ)

Los polímeros ofrecen una amplia gama de propiedades mecánicas y electro-osmóticas, dependiendo de sus diferentes técnicas de fabricación y, por lo tanto, ofrecen un rango de aplicación. Sin embargo, en la mayoría de ellos cuando son utilizados como sustratos, la química de su superficie es relativamente poco estudiada; esto introduce posibles oportunidades para realizar estudios del potencial zeta (ζ) [80].

Las pruebas de potencial zeta (ζ) pueden diferir muchísimo entre autores y entre sus mismos estudios, ya que esta propiedad es altamente dependiente de la concentración y del contra anión que se esté utilizando para la medición [80]. El también llamado potencial de electrocinética se establece en la superficie de cualquier material cuando se encuentra en contacto con cualquier medio líquido, esto hace que sea una propiedad que se mide en la interfaz; esto permite que los grupos funcionales de la superficie puedan reaccionar con moléculas que se encuentran en el medio que lo rodean. Este proceso da pie a que exista carga superficial que da atracción a iones que se encuentren con carga opuesta y que se ordenen de

forma espontánea en lo que se conoce como el efecto de doble capa y la potencial zeta se define como la suma de la carga inicial y de la acumulación de cargas debido a la capa formada.

Los resultados para los polímeros utilizados como recubrimientos poliméricos se pueden observar en la Figura 4.38. Estos resultados son importantes en superficies macroscópicas ya que nos permiten comprender como podría ser su comportamiento en diferentes aplicaciones donde los sistemas acuosos juegan un rol primordial. Esto permite poder rediseñar y/o optimizar las superficies para que tengan un mejor desempeño cuando son aplicados.

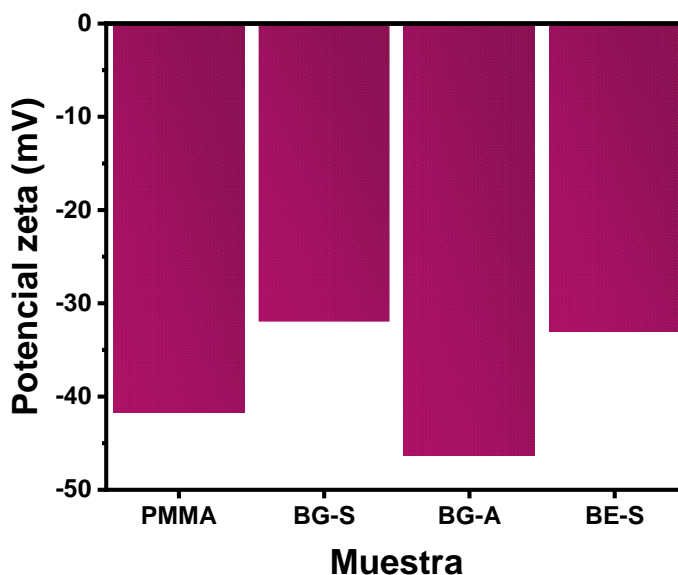


Figura 4.38. Resultados obtenidos de potencial zeta de los polímeros de PMMA utilizados como recubrimientos anticorrosivos y su comparación con un polímero de referencia.

De los resultados obtenidos, se puede observar que todos los polímeros incluidos el de referencia, presentan una carga superficial negativa, entre -45 y -30 mV aproximadamente, estos cambios probablemente se deban a la concentración del polímero o a la forma en como fueron sintetizados, ya que aquellos donde se utilizó un iniciador (PMMA de referencia – AIBN y la muestra BG-A), este queda al final de la cadena lateral y puede ser que debido a su presencia se aumente el valor de la carga. Estos valores indican que la superficie del polímero tiene una preferencia por contraiones positivos, esto puede explicar por qué cuando se realiza la prueba de EIS, el electrolito tiende a irse a la superficie del material hacia los poros y como posteriormente con la formación de la doble capa, comienza a tener un efecto dieléctrico que genera corrosión sobre la superficie del material, esto incluso podría ocurrir en el polímero de referencia.

Con respecto a la comparación de los valores a los reportados con los de la literatura, el PMMA es de los polímeros que presenta los valores más dispersos ya que es el polímero que tiene la peor concordancia entre investigaciones y pareciera que no existe una clara relación entre todos los datos obtenidos con respecto a la dependencia que pudiera tener el pH, la concentración y su magnitud relativa en potencial zeta [80, 81]. A pesar de esto, hay diversos estudios donde se han reportado magnitudes de potencial zeta similares a las reportadas en la presente tesis [82-84].

4.3.2.2 Prueba de conductividad iónica

Para la prueba de conductividad iónica y de esta manera confirmar que al ser expuesto por mayor tiempo el recubrimiento al electrolito, una cierta cantidad del agua se filtra por las porosidades permitiendo a su vez una conducción de iones hacia el sustrato, se realizan primero las películas sobre el acero AISI 304 y posteriormente se desprenden con mucho cuidado para tener un estilo de membrana, que finalmente se recorta en un rectángulo de 0.5 cm de ancho por 2.5 cm de largo y se mide el espesor de cada una de las membranas como se muestra en la Tabla 4.3, donde también se muestran los resultados de conductividad.

Una vez con las medidas de cada una de las membranas a probar, que en este caso corresponde a las mismas tres muestras medidas para las pruebas anticorrosivas, éstas se dejan activando en una solución 0.1M de KCl durante 24 horas previas a la prueba. Una vez que las membranas fueron activadas (tomando en cuenta que en este tiempo tienen una absorción de agua de entre el 40 y el 70% de hinchamiento) se montan sobre una celda de conductividad BT-115 de 4 electrodos que generalmente se utilizan para pruebas de pilas de combustibles electroquímicos. La ventaja de este tipo de celda es que miden la impedancia debida únicamente al transporte de carga, ya que excluye las resistencias debido a la interfaz y debido a la transferencia de carga; al considerar únicamente la resistencia debida al transporte iónico, se puede realizar una evaluación precisa de la conductividad de la membrana en el plano. Una vez establecidos los parámetros para calcular la resistividad (voltaje contra corriente cero), se pueden a comenzar a iniciar las mediciones.

Tabla 4.3. Resultados obtenidos por el método de cuatro puntas para membranas de polímero de PMMA.

Muestra	\varnothing (cm)	ρ (Ω)	R ($\Omega \cdot \text{cm}$)	σ ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)
BG-S	0.0090	6055.86	64.12	15.59
BG-A	0.0182	7600.59	162.74	6.14
BE-A	0.0242	7580.86	215.83	4.63

Esta prueba permite analizar la conductividad del material. Para ello, primero es necesario trazar una curva que relaciona las variaciones entre corriente y voltaje, la razón de cambio (pendiente) permite obtener la resistividad (ρ) asociada a la membrana. Las siguientes ecuaciones son necesarias para los cálculos de conductividad:

$$\rho = \frac{m(V)}{I}$$

$$R = \frac{\emptyset \cdot \rho \cdot a}{0.425}$$

$$\sigma = \frac{1}{R}$$

donde, $m(V)$ es la pendiente de los resultados de voltaje, I es la corriente, R es la resistencia, \emptyset es el espesor, a es el ancho de la membrana, 0.425 es la distancia que existe entre los electrodos y finalmente σ es la conductividad. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 4.3 y las gráficas correspondientes a cada medición se pueden observar en la Figura 4.39.

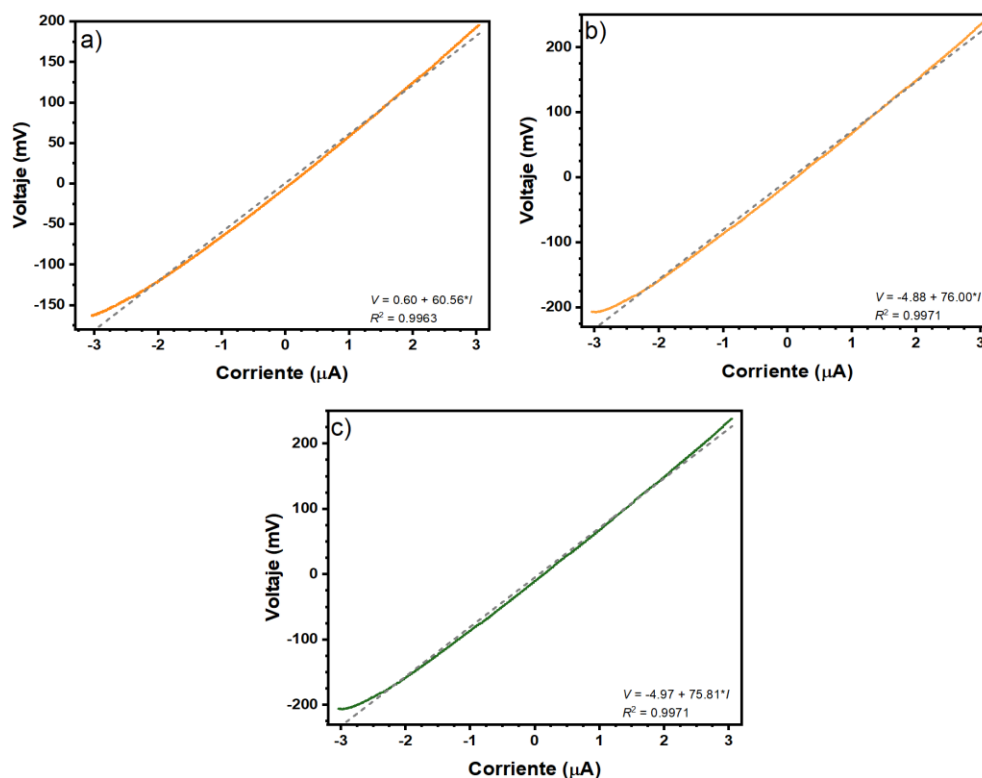


Figura 4.39. Gráficas de voltaje contra corriente medidas utilizando una celda BT-115 para conocer la resistividad eléctrica de membranas de PMMA sintetizadas utilizando diferentes NADES: a) BG-S, b) BG-A y c) BG-B

Como se puede observar, todas las muestras que se probaron tienen conductividad iónica, esto podría explicar el comportamiento de los resultados obtenidos por espectroscopía de impedancia electroquímica, ya que estos resultados muestran que las membranas presentan baja resistencia, la cual ronda en el orden de los Ω , mientras que en el análisis por impedancia electroquímica su módulo de impedancia $|Z|$ alcanzaba los $K\Omega$, esto demuestra que con el paso del tiempo la conductividad de las membranas aumenta.

4.4 Caracterización del copolímero en suspensión de P(MMA-co-GMA)

4.4.1 Caracterización estructural por técnicas espectroscópicas

4.4.1.1 Caracterización de los copolímeros propuestos por FT-IR

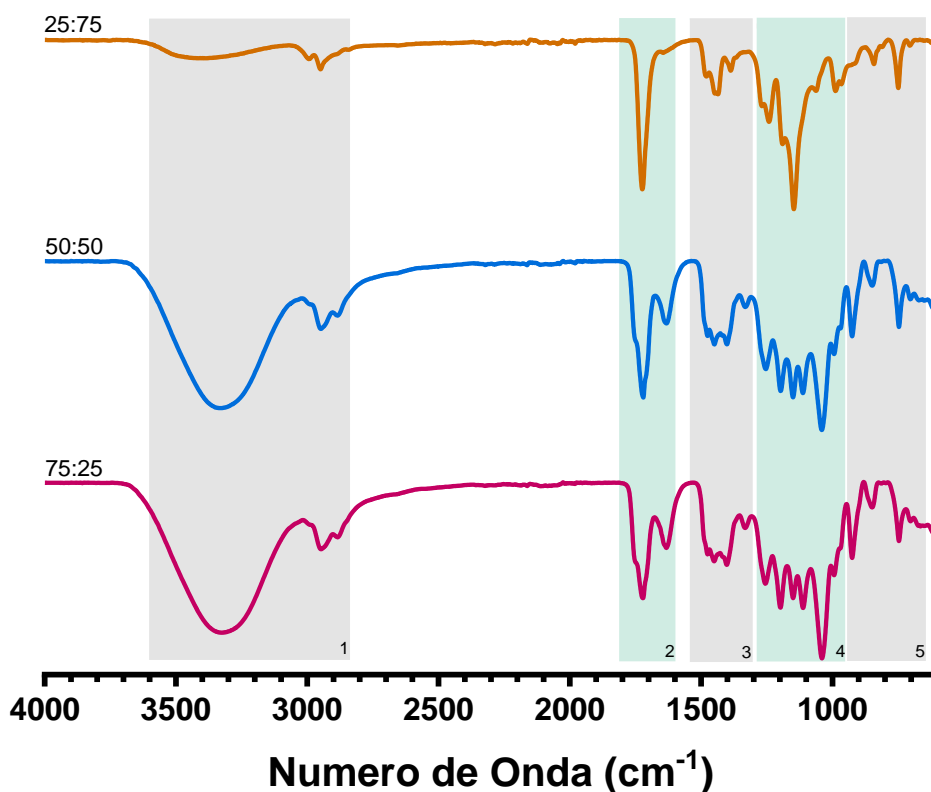


Figura 4.40. Resultados de FTIR correspondiente a las muestras de los diferentes copolímeros propuestos de P(MMA-co-GMA) sintetizados utilizando el NADES seleccionado de B:Gly

Se puede observar de la Figura 4.40 que la posición de las bandas (no así en intensidad), de las muestras de los copolímeros sintetizados de P(MMA-co-GMA) en relaciones 75:25 y 50:50 son muy similares; es por esto por lo que la discusión para ambos espectros de FT-IR se realiza en

conjunto. No así para el caso de la muestra con relación 25:75, donde se realiza una discusión de cuales son los cambios que existen en las bandas ubicadas en las cuatro diferentes regiones marcadas y comparadas con el primer par de muestras inicialmente discutidas y con lo que se puede encontrar en la literatura referente al copolímero [85-89].

Inicialmente se tiene que para las muestras en relación 75:25 y 50:50, la primera banda de vibraciones simétricas se encuentra ubicada en $\nu(3333\text{ cm}^{-1})$ correspondiente a la combinación de grupos hidroxilo (-OH) y amino (-NH). La aparición de estos se debe principalmente a la absorción que puede tener el copolímero del mismo solvente de reacción (NADES B:Gly), ya que como se puede observar en la Figura 4.41, los copolímeros obtenidos se ven un poco hinchados e incluso se observa una ligera capa oleosa que puede corresponder a la absorción antes mencionada del solvente eutéctico y que se puede observar especialmente en esta banda de absorción.

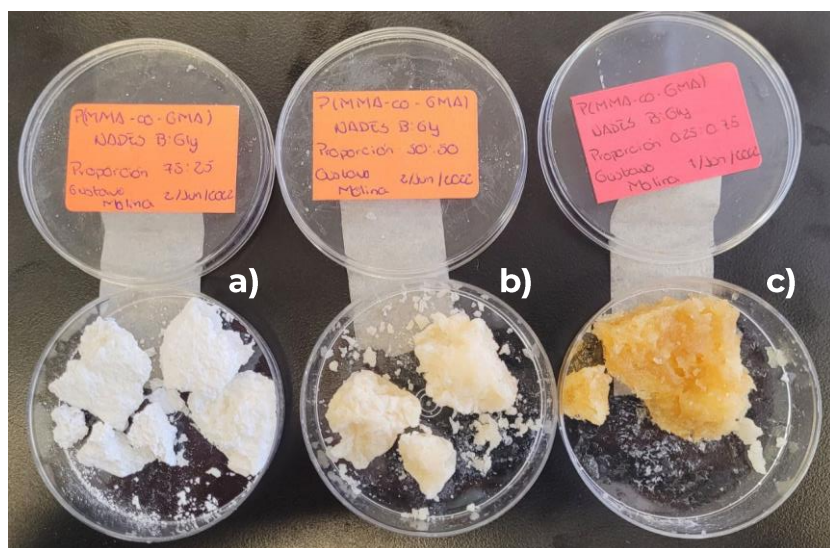


Figura 4.41. Apariencia física de los diferentes copolímeros sintetizados de P(MMA-co-GMA): a) 75:25, b) 50:50 y c) 25:75.

En esta misma zona de comparación (zona 1 en color gris, Figura 4.40), para ambas composiciones de copolímero (75:25 y 50:50), se pueden observar tres vibraciones correspondientes a enlaces C-H debido a diferentes grupos funcionales, la primera debido a un estiramiento asimétrico de grupos metílico está ubicada en $\nu(2992\text{ cm}^{-1})$, la siguiente debido al estiramiento simétrico de grupos metílico se encuentra en $\nu(2883\text{ cm}^{-1})$ y la última de esta zona, se debe a la vibración simétrica C-H de la terminación metil que se encuentra en el éster de la cadena del metil metacrilato ($\sim\text{O-CH}_3$) ubicada en $\nu(2950\text{ cm}^{-1})$.

Para la segunda zona de comparación (zona 2 en color verde, Figura 4.40), podemos observar tres diferentes bandas de vibración; la primera de ellas, que es la de menor intensidad y es muy poco notoria se encuentra ubicada en $\nu(1753 \text{ cm}^{-1})$ y la segunda ubicada en $\nu(1722 \text{ cm}^{-1})$ corresponden a la vibración de estiramiento de C=O del grupo carbonilo debido a los grupos ésteres de los metacrilatos utilizados en el copolímero; la última banda que se encuentra en una vibración de $\nu(1634 \text{ cm}^{-1})$, corresponde al estiramiento de los grupos vinílicos (C=C). La aparición de esta última banda sugiere que parte de los monómeros utilizados no reaccionaron completamente para la formación del copolímero y que adicionalmente fueron absorbidos por la misma cadena en crecimiento o por el mismo copolímero ya sintetizado. Esto sugiere que al estar trabajando con moléculas hidrofóbicas y tener su absorción, el copolímero puede ser utilizado en aplicaciones como organogel; es decir, un sistema que tiene la capacidad retener solventes orgánicos en lugar de agua y que además sus propiedades viscoelásticas permiten que se comporte como un sólido suave [90].

Para la tercera zona de comparación (zona 3 en gris, Figura 4.40), se pueden observar cuatro diferentes vibraciones a discutir. La primera de estas vibraciones corresponde a la flexión en plano (tijereteo) de grupos metileno (-CH₂-) que se encuentra en $\rho(1479 \text{ cm}^{-1})$, la siguiente banda de vibración ubicada en $\rho(1447 \text{ cm}^{-1})$ corresponde a una deformación asimétrica de flexión de grupos metílicos de la cadena polimérica, la siguientes que se encuentra en $\nu(1402 \text{ cm}^{-1})$ es debido a la vibración de estiramiento de C-O debido al grupo carboxilato que se encuentra en ambos monómeros acrílicos y finalmente se tiene una vibración correspondiente a la deformación simétrica de C-H ubicada en $\nu(1334 \text{ cm}^{-1})$.

Se puede observar que en la penúltima zona de comparación (zona 4 en color verde, Figura 4.4) es donde se tiene una mayor cantidad de bandas de vibración en comparación con el resto de las zonas marcadas, teniendo un total de seis. La primera banda de vibración se encuentra ubicada en $\nu(1257 \text{ cm}^{-1})$ y corresponde al estiramiento de C-O que se encuentra dentro del anillo epóxido de la sección del polímero correspondiente a GMA, la segunda corresponde al estiramiento asimétrico de C-O-C de los ésteres de los metacrilatos utilizados en el copolímero y está ubicada en $\nu(1196 \text{ cm}^{-1})$, la siguiente vibración corresponde al estiramiento de grupos carbonilo C=O y se sitúa en $\nu(1149 \text{ cm}^{-1})$; se tiene adicionalmente una vibración adicional de C-O-C de estiramiento asimétrico debido a ésteres que posean una funcionalidad aromática (glicidil metacrilato) y se encuentra ubicada en una vibración de $\nu(1107 \text{ cm}^{-1})$. Finalmente, en esta zona de comparación se tiene dos vibraciones de C-H de flexión, una en plano de deformación y la otra fuera de plano y se ubican en $\rho(1037 \text{ cm}^{-1})$ y en $\rho(995 \text{ cm}^{-1})$, de forma correspondiente; esta última banda es interesante ya que se asocia a la presencia de enlaces vinílicos (C=C) y como se había mencionado anteriormente, su presencia se puede asociar a

monómero residual o monómero que se encontraba en el medio y que fue absorbido en el mismo proceso de polimerización por el polímero en crecimiento.

Para la última zona de comparación (zona 5 de color gris en la Figura 4.40) podemos observar tres bandas que se ubican en las siguientes frecuencias de vibración: 925 cm^{-1} debido a la vibración del anillo epóxido en posición *-trans*, 849 cm^{-1} debido a la vibración del anillo epóxido, pero en posición *-cis* y 745 cm^{-1} que se asocia a la vibración asimétrica del anillo epóxido de la cadena.

Se puede observar que para la muestra con la relación 25:75 (MMA:GMA), es la que presenta más cambios tanto en posición, como en las intensidades de las bandas presentadas por las dos muestras anteriores. La primera de ellas y tal vez más notoria, se encuentra dentro de la zona 1, ya que se puede observar cómo hay una clara disminución en la banda de estiramiento simétrico de -OH junto con un corrimiento haciendo que se ubique en $\nu(3393\text{ cm}^{-1})$; además en esta misma zona, también se pueden ver definidas de mucho mejor forma las vibraciones correspondientes a los grupos metilo (-CH₃) y que a diferencia de los casos anteriores, sólo se pueden observar dos en lugar de tres, éstas corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico de -CH y que se ubican en las bandas de $\nu(2998\text{ cm}^{-1})$ y $\nu(2948\text{ cm}^{-1})$, de forma respectiva.

Con respecto a la segunda zona de comparación, podemos observar que tenemos mayoritariamente una sola banda vibración que se ubica en $\nu(1723\text{ cm}^{-1})$, aunque también se puede observar una muy ligera protuberancia que se encuentra en $\nu(1645\text{ cm}^{-1})$. La primera frecuencia de vibración se puede asociar al estiramiento de C-O del grupo carbonilo (C=O) presente en los ésteres que se están trabajando y la segunda banda nos indica si la polimerización se llevó a cabo de forma correcta ya que corresponde a la vibración de estiramiento de los grupos vinílicos (C=C). En este caso a diferencia de los otros dos vemos que esta vibración es muy pequeña por lo que la eficiencia de polimerización es mucho mayor que en los casos anteriores, indicando también que su probable capacidad de absorción pueda tener propiedades diferentes a las de las dos muestras anteriormente descritas.

Para la tercera zona de comparación se puede observar que, a diferencia de las dos muestras anteriores, para la proporción discutida (25:75 MMA:GMA), tenemos tres vibraciones en lugar de cuatro; dichas vibraciones se pueden encontrar en las frecuencias de $\rho(1479\text{ cm}^{-1})$, $\rho(1447\text{ cm}^{-1})$ y $\nu(1402\text{ cm}^{-1})$, y corresponde a la flexión en plano (tijereteo) de grupos metileno (-CH₂-), deformación asimétrica de -CH en flexión de los grupos metílicos de la cadena polimérica y al estiramiento de C-O debido al grupo carboxilato que se encuentra en ambos monómeros acrílico, respectivamente.

Para la penúltima zona de comparación (zona 4), a diferencia de los casos antes descrito y en comparación con las dos muestras anteriormente descritas, está tiene una mayor cantidad de vibraciones, siendo de siete en esta ocasión. Dichas frecuencias de vibración comienzan en la banda ubicada en $\nu(1257\text{ cm}^{-1})$ de la vibración asociada al estiramiento de C-O que se encuentra dentro del anillo epóxido, una vibración de estiramiento asimétrico de C-O-C de ésteres aromáticos en $\nu(1243\text{ cm}^{-1})$, en $\nu(1191\text{ cm}^{-1})$ se tiene una vibración correspondiente a C-O de estiramiento asimétrico de C-O-C debido a los metacrilatos utilizados en la formación del copolímero, la siguiente vibración situada en $\nu(1145\text{ cm}^{-1})$ corresponde al estiramiento asimétrico de grupos carbonilo C=O, posteriormente se puede observar en $\nu(1064\text{ cm}^{-1})$ una vibración adicional de de C-O-C de estiramiento asimétrico debido a esteres que poseen la funcionalidad del anillo epóxido; las últimas dos vibraciones se ubican en las frecuencias de $\rho(986\text{ cm}^{-1})$ y $\rho(964\text{ cm}^{-1})$, ambas correspondientes a flexión fuera de plano de grupos C-H.

Finalmente, para la zona 5 de comparación, se tienen tres frecuencias de vibración que se encuentran ubicadas en 909 cm^{-1} , 844 cm^{-1} y 750 cm^{-1} ; estas corresponden respectivamente a la vibración del anillo epóxido en posición *-trans*, a la vibración del anillo epóxido en posición *-cis* y a la vibración asimétrica del anillo epóxido de la cadena.

Estos primeros indicios de diferencia estructural por parte de los copolímeros identificados se esperan poder confirmar por espectroscopía de RMN y ver su efecto en el resto de las propiedades y en la aplicación planteada en su uso como organogeles.

4.4.1.2 Caracterización de PMMA por RMN

Los resultados obtenidos para la resonancia magnética de protones (^1H RMN) para las diferentes muestras de copolímero sintetizado se pueden observar en las Figuras 4.42.a-4.42.c y la estructura polimérica con las asignaciones correspondientes a los espectros se puede observar en la Figura 4.42.d.

Se puede observar en todos los casos que existe la aparición de una banda muy marcada en un desplazamiento químico de 2.49 ppm, esta corresponde al solvente utilizado para realizar las muestras que en este caso fue dimetilsulfóxido ($\text{DMSO-}d$) y se encuentra marcado con una con un símbolo **x**. La diferencia entre utilizar otro solvente deuterado y no cloroformo como en el caso de los homopolímeros para la caracterización, se debe a las propiedades de solubilidad que presentan los copolímeros y que se discutirán más adelante.

A diferencia de lo que se pudo discutir en los homopolímeros de PMMA, en estos espectros no se puede discernir la tacticidad o la orientación espacial de los protones discutidos; esto se debe

principalmente a que no existen reportes donde se discuta esto y que en la presente tesis no se realizó una espectroscopía de correlación para poder conocer de mejor manera la estructura de los copolímeros sintetizados. Sin embargo, existen algunos reportes en la literatura que dan bastante información con respecto a la posición del desplazamiento químico esperado de acuerdo con los protones de la estructura del copolímero [88, 91-94].

Es de destacar que en la zona de desplazamiento químico que se encuentra entre los 0.5 y las 2 ppm, tiene cambios bastante notorios entre las tres muestras, ya que se encuentran las bandas ligeramente definidas para la muestra 75:25, muy poco definidas para la muestra 50:50 y muy bien definidas para la muestra 25:75. Las primeras dos bandas ubicadas en los desplazamiento químicos de 0.74 y 0.92 ppm corresponden a los grupo metilo colgantes de la estructura del polímero y las bandas que se encuentran combinadas (más visibles en la muestra 25:75) entre los desplazamiento de 1.74 y 1.82 ppm corresponden a los metilenos que están formando parte de la estructura de la cadena de los copolímeros.

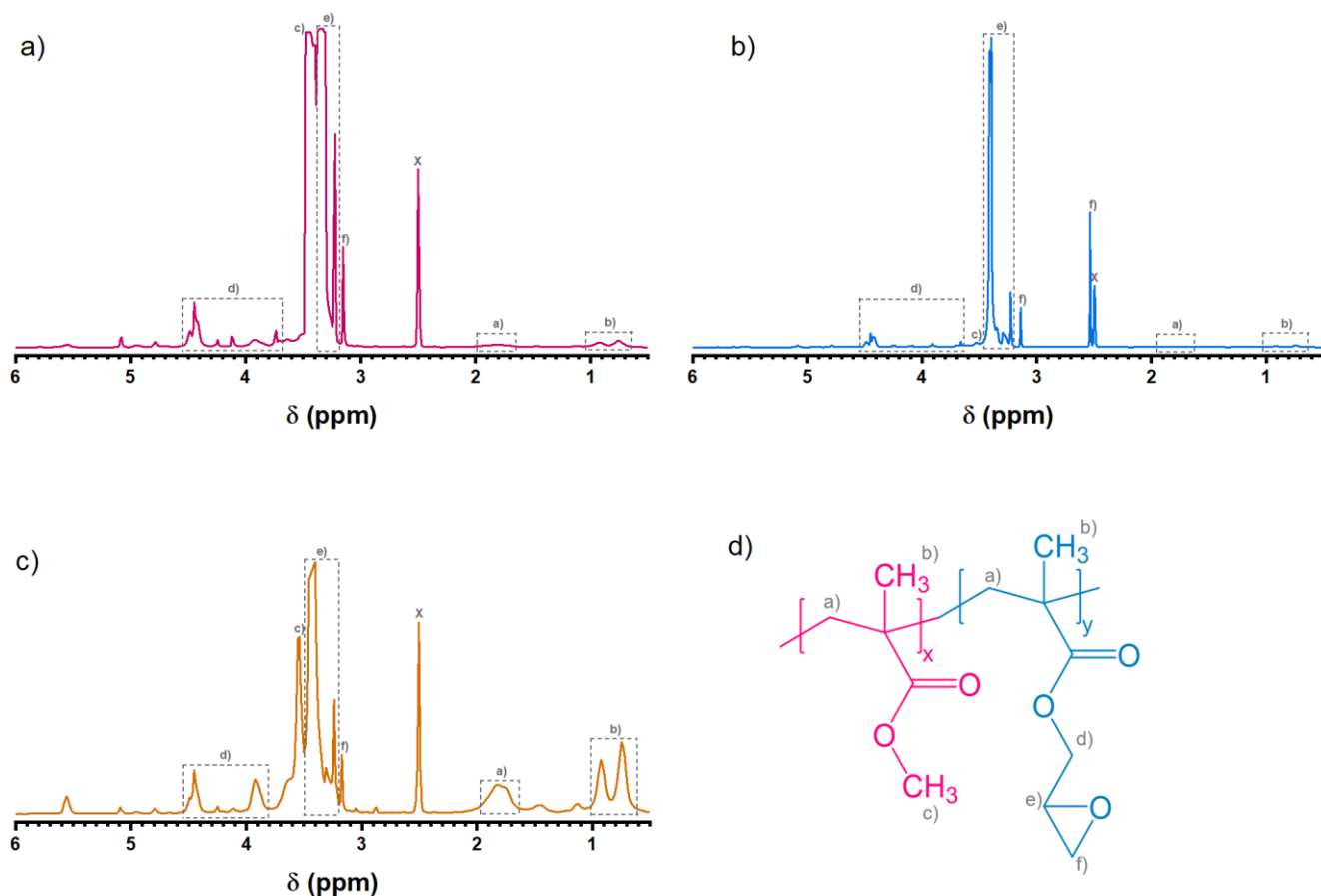


Figura 4.42. Espectros obtenidos por RMN para el copolímero P(MMA-co-GMA) para las proporciones: a) 75:25, b) 50:50 y c) 25:75.

Uno de los grupos funcionales más fácil de ubicar en estos espectros de copolímeros, es el correspondiente al metilo del éster de la cadena de las secciones de metil metacrilato, esto porque da una señal característica que se encuentra en un desplazamiento químico de aproximadamente 3.6 ppm. Se puede ver que para todas las muestras esta banda se encuentra ligeramente recorrida a un desplazamiento químico de 3.5 ppm y que entre la muestra 75:25 y las 25:75 se puede ver una diferencia clara entre la intensidad de la misma banda, esto es esperado por la concentración utilizada de ambos monómeros precursores; sin embargo para la muestra 50:50, la intensidad de esta es demasiado baja, tanto que pareciera que este grupo se encuentra bloqueado de alguna manera o que el MMA reaccionó muy poco para esta formulación en particular.

El resto de las bandas que se discuten a continuación corresponden a la contribución de las secciones de GMA sobre la cadena polimérica; la primera de ellas se puede ver como un conjunto de bandas que aparecen entre los desplazamientos químicos de 3.8 y 4.4 ppm en las tres muestras, siendo los más definidos en la mezcla 25:75 y corresponden a los protones del metileno que se encuentra próximo al grupo epóxido, los siguientes son dos pares de bandas que están ubicados en los desplazamientos químicos de 3.34 y 3.22 ppm para 75:25, 3.39 y 3.22 ppm para 50:50 y, 3.40 y 3.24 ppm para 25:75; estos pares corresponden al metileno germinal de la estructura de GMA, dicho de otra manera, al protón que se encuentra en el carbono que conecta el éster con el anillo oxirano de la molécula. Finalmente se tiene la contribución de los dos protones geminales, es decir, aquellos que se encuentran en el carbón dentro del anillo oxirano, y poseen las bandas de desplazamiento químico de 3.14 ppm para los casos de las muestras 75:25 y 50:50, y un desplazamiento químico de 3.16 para la muestra 25:75.

Con estos resultados podemos ver que efectivamente la reacción nos dio como resultado un copolímero de P(MMA-co-GMA) para los tres casos de polimerización propuestos, ya que todas las bandas esperadas se encuentran dentro los desplazamientos químicos correctos.

[4.4.2 Caracterización de propiedades térmicas del copolímero \(TGA y DSC\)](#)

Para esta sección de propiedades térmicas, en primera instancia se realiza una discusión acerca de lo que se encuentra reportado en la literatura con respecto a las propiedades térmicas de los copolímeros sintetizados de forma general y posteriormente se hará la discusión para cada una de las muestras, relacionando los datos obtenidos con lo reportado y los posibles procesos térmicos a los que podría estar asociado y finalmente comparando las diferencias que existen en cada una de las muestras.

Con respecto a lo que se puede observar para los copolímeros de P(MMA-co-GMA) con respecto a su análisis termogravimétrico (TGA), se ha reportado lo siguiente en la literatura [88, 95-98]: se pueden tener o apreciar hasta tres diferentes pasos de degradación, el primero de ellos se puede encontrar entre las temperaturas de 100-255 °C y se puede asociar a diferentes formas de agua dentro del polímero, ya sea agua libre o agua que se encuentre unida al polímero a través de enlaces de hidrógeno principalmente con los grupos carbonilos de las cadenas poliméricas (generalmente las pérdidas de peso pueden ser de hasta el 14% del copolímero), el segundo paso de degradación se puede ubicar entre los 255-340 °C y corresponde a la estabilidad del polímero, es decir, justo cuando empiezan a ocurrir diferentes fenómenos de despolimerización o degradación de la cadena y sus pérdidas de peso pueden abarcar hasta el 28% del peso del polímero; finalmente la última pérdida de peso se asocia a la degradación final de todos los subproductos y de la cadena polimérica, se puede encontrar entre los 340-456 °C y la pérdida de peso final puede llegar a ser de hasta el 60%. La temperatura a la cual se obtiene la mitad de la degradación inicial del polímero (T_{50}) se puede encontrar en la segunda o en la tercera etapa de degradación térmica del polímero. Adicionalmente, se ha reportado que conforme se aumenta en contenido de MMA en el copolímero, se puede mejorar la estabilidad [88].

Todo lo anteriormente descrito lo podemos observar en la primera formulación del copolímero de 75:25 (MMA:GMA), donde se pueden apreciar claramente las tres pérdidas de peso en la primera derivada. Recordando que la primera derivada (DTGA) nos indica donde comienzan los procesos térmicos anteriormente descritos, por lo que se puede observar que la primera transición que corresponde a la evaporación de agua, en este caso agua libre, se puede observar a los 53.5 °C con un porcentaje de pérdida del 1.75%. La segunda transición térmica referente a la estabilidad del copolímero inicia en los 225.74 °C y tiene una pérdida de masa del 8.4%; esta se puede relacionar a la degradación de las cadenas más largas del copolímero, por parte de los grupos correspondientes a PMMA la degradación se da principalmente por la escisión aleatoria de la cadena generando radicales isobutiro y por parte del GMA la degradación se da por despolimerización de la cadena pero principalmente por la degradación del grupo ester que genera CO₂, dimetil cetona, propeno, isobuteno, glicidol y glicidil metacrilato. Finalmente, el tercer paso de degradación tiene una pérdida de masa del 42.5% y la transición correspondiente a la degradación final de las cadenas poliméricas inicia en los 323.91 °C.

Con respecto a los resultados de DSC, la temperatura de transición vítrea (T_g) se debería de observar entre en algún punto intermedio entre las T_g de los homopolímeros de PGMA y PMMA, es decir entre los 65 y los 120 °C; esto debido a que el GMA hace que existan espaciamientos en la cadena del copolímero, ocasionando que haya menores interacciones entre las cadenas. Al igual que en el caso de las muestras del homopolímero de PMMA, esta la podríamos ubicar

donde se observa en primer cambio de pendiente en la segunda derivada, es decir, a una temperatura de 71.10 °C, comparando con las muestras de polímero sintetizadas con el mismo NADES, se observa una disminución de la T_g (78.69 °C para PMMA) por lo que el efecto anteriormente propuesto es factible. Las otras dos transiciones que se pueden observar corresponden a efectos endotérmicos que se pueden asociar, la más clara de ellas se encuentra a 322.84 °C que corresponde al punto de fusión del copolímero, el segundo de ellos que se encuentra a una temperatura de 217.64 °C se puede asociar al punto de fusión del glicerol como se ha reportado en la literatura [99]; esta transición térmica se debe a que como ha sido anteriormente explicado, existe glicerol que fue adsorbido dentro de la cadena polimérica que está actuando como una especie de organogel, por lo que conforme está creciendo la cadena polimérica, esta absorbiendo parte del NADES utilizado como medio de reacción.

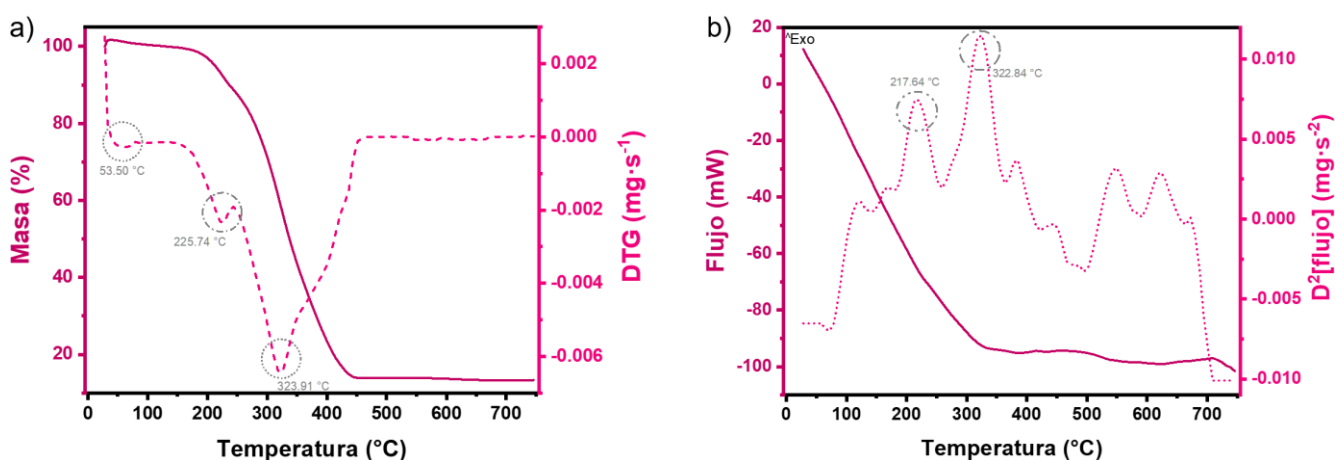


Figura 4.43. a) Curvas de termogravimetría y DTGA y b) curvas de DSC y la segunda derivada del DSC correspondiente al copolímero de P(MMA-co-GMA) en una relación 75:25.

Los resultados para la muestra del copolímero 50:50, se pueden observar en la Figura 4.44.a, de la cual a diferencia del caso anterior para la prueba de termogravimetría se pueden observar cuatro pérdidas de peso en lugar de las tres generalmente reportadas, esto se puede deber principalmente al aumento de GMA en la reacción y que veamos un efecto entre cadenas de copolímero y algunas cadenas de PGMA por lo cual vemos las dos transiciones térmicas correspondientes a la degradación de la estructura del polímero en 242.48 °C y en 322.40 °C.

La primera transición térmica que podemos observar con ayuda del DTGA es la que inicia alrededor de 71.70 °C con una pérdida de peso del 0.68% que corresponde a la evaporación de agua libre que pudiera existir dentro del copolímero. Las siguientes dos pérdidas de peso que son de 21.11% y de 47.83%, como se había discutido antes corresponde a la degradación de la estructura de las cadenas del copolímero, la que se presenta temperaturas más bajas

corresponde la escisión aleatoria y despolimerización en diferentes radicales de la estructura del polímero y la segunda se puede asociar a la degradación que sufre el éster de las secciones de GMA de la cadena en los diversos subproductos ya mencionados. Finalmente, en cuanto a lo que respecta el TGA para esta muestra, el último paso de degradación ubicado en 420.68 °C se puede asociar a la degradación completa del copolímero y de todos los subproductos generados por los diferentes procesos térmicos; la degradación en este proceso fue de 47.83%.

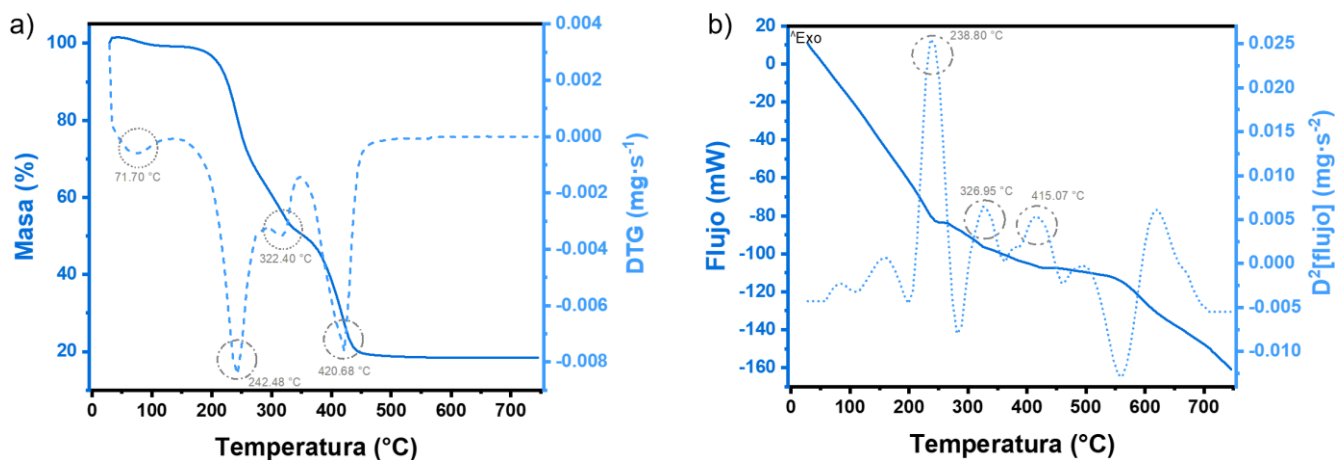


Figura 4.44. a) Curvas de termogravimetría y DTGA y b) curvas de DSC y la segunda derivada del DSC correspondiente al copolímero de P(MMA-co-GMA) en una relación 50:50.

En cuanto a lo que respecta para el análisis de calorimetría de la muestra 50:50 que se puede observar en la Figura 4.44.b, podemos observar una transición térmica adicional que se encuentra ubicada en 415.07 °C y se puede asociar a la presencia de mayor cantidad de GMA donde una segunda transición endotérmica de fusión probablemente de cadenas poliméricas que tienen una mayor interacción entre ellas como se puede sugerir con en el cambio de T_g para esta muestra que se puede observar en una temperatura de 83.13 °C, la más alta de todas las muestras. Con respecto al resto de transiciones, se tiene la transición térmica correspondiente a la evaporación del glicerol derivado del NADES utilizado como medio de reacción en una temperatura de 238.80°C y el primer punto de fusión del copolímero que es de 326.95 °C, ligeramente mayor al que presente la muestra 75:25.

Finalmente, para la muestra del copolímero 25:75, se puede observar un comportamiento similar al que se observa en la muestra 50:50, para ambas caracterizaciones térmicas como se puede observar en la Figura 4.45.

Con respecto a lo observado en el TGA y en su DTGA (Figura 4.45.a) podemos observar que existen cuatro pérdidas de peso; la primera de ellas se encuentra en 94.97 °C con una pérdida de masa del 2.77% y asociada a la pérdida de agua libre que se encuentra en el polímero debido a las condiciones de humedad y/o agua que se haya quedado dentro del medio de reacción

(NADES), la segunda de ellas en 249.90 °C se puede relacionar con la degradación debido a despolimerización y escisión aleatoria de las cadenas del copolímero con una pérdida de masa del 49.07% seguida de una degradación del éster de los grupos de GMA ubicados a una temperatura de 302.17 °C dando una degradación total de 65.98%. La última pérdida de peso debido a la degradación total del copolímero y de sus subproductos de reacción se inicia a una temperatura de 413.78 °C.

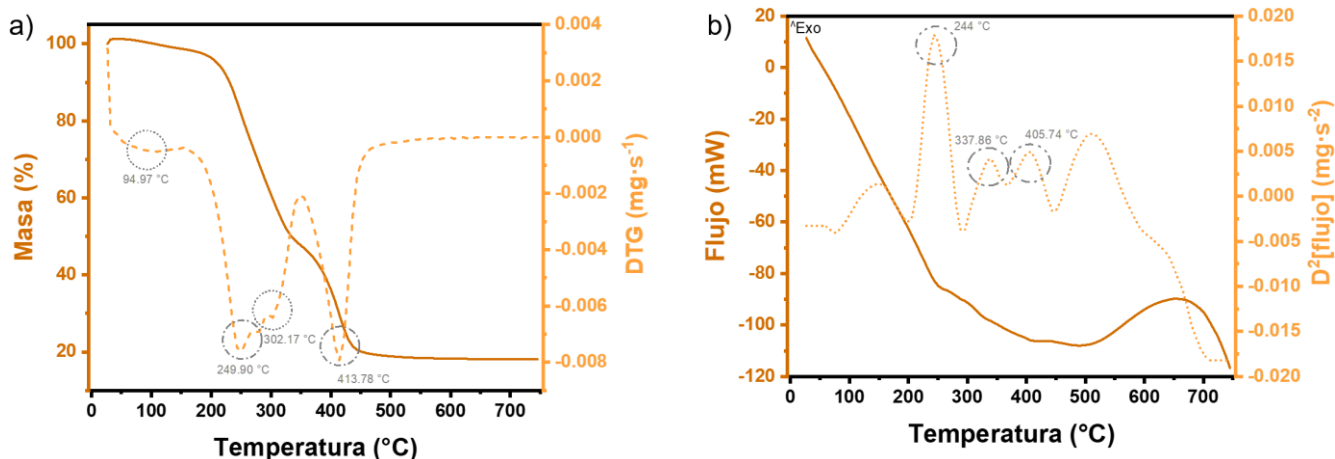


Figura 4.45. a) Curvas de termogravimetría y DTGA y b) curvas de DSC y la segunda derivada del DSC correspondiente al copolímero de P(MMA-co-GMA) en una relación 25:75.

Con respecto el análisis de calorimetría mostrado en la Figura 4.45.b, podemos observar la misma cantidad de transiciones térmicas que en el caso anterior dando un total de tres, adicional a estas se puede ubicar la T_g en una temperatura de 80.02 °C, teniendo una disminución con respecto al caso anterior, lo que va relacionado con una mayor cantidad de GMA dentro de la cadena polimérica y así viendo afectada su estabilidad térmica al tener este en mayor proporción.

Para las transiciones térmicas presentes, se tiene la primera asociada a la evaporación del glicerol derivado del medio de reacción (NADES) en una temperatura de 244 °C y las dos transiciones térmicas asociadas a los dos posibles puntos de fusión del copolímero que se ubican en temperaturas de 337.86 y 405.74 °C.

4.4.3 Peso molecular y conversión final por gravimetría

4.4.3.1 Conversión final del copolímero por gravimetría

Como en el caso de los homopolímeros se realiza una descripción de la conversión final de los copolímeros sintetizados, es decir que tan eficiente es nuestra reacción utilizando el medio de reacción seleccionado, en este caso el NADES de B:Gly, y de su porcentaje final de degradación térmica por TGA sin importar las transiciones térmicas involucradas (las cuales fueron anteriormente discutidas para cada muestra) dando idea de su estabilidad térmica a altas temperaturas. Estos resultados los podemos observar en la Tabla 4.44.

Tabla 4.4. Datos y resultados obtenidos del análisis de conversión final por gravimetría para las diferentes proporciones de copolímero sintetizado

Muestra	Descomposición del copolímero (%)	Conversión final (%)
PMG 75:25	81.89	97.38
PMG 50:50	81.57	96.84
PMG 25:75	86.63	95.66

Con respecto a los resultados de conversión final, podemos observar que las síntesis son altamente eficientes ya que las conversiones son mayores en todos los casos del 95%, observando que conforme aumenta el contenido de GMA dentro de la reacción, la eficiencia de este disminuye de ~97% a ~95%.

Estos resultados indican que el medio seleccionado para la reacción de copolimerización fue el correcto, además que los porcentajes crecieron de un arriba de un 80% a un 95% de eficiencia, se debe a los cambios en las relaciones de reactividad de los monómeros, ya que se tiene que para el MMA la relación de reactividad para el homopolímero es de $r_{MMA}=0.491$ [100], mientras que se ha reportado que las relaciones de reactividad para MMA en presencia de GMA se tiene que son de $r_{MMA}=0.783$ y $r_{GMA}=1.57$, respectivamente [88]; esto ocasiona que haya mayor presencia de radicales en el medio que puedan reaccionar de una forma más eficiente pero tiene la desventaja de que al generarse una mayor cantidad de radicales, es altamente probable que la masa molecular obtenida para los copolímeros sean significativamente menores a las obtenidas del homopolímero. Adicionalmente estos valores también indican dos situaciones que son posibles que sucedan en la copolimerización: que mientras en PMMA prefiera copolimerizar en la reacción, el PGMA prefiere homopolimerizar, ocasionando los comportamientos observados en las pruebas de termogravimetría donde surge la aparición de una transición térmica adicional ocasionada por mayor presencia de GMA y la disminución

antes discutida de la conversión final del copolímero y que adicionalmente las cadenas sintetizadas puedan presentar una composición preferentemente en bloques ($r_{\text{MMA}\cdot\text{GMA}}=1.22$) [101].

En cuanto a los porcentajes de descomposición térmica, se puede observar una disminución con respecto a lo observado a los homopolímeros de PMMA, ya que pasamos de porcentajes por encima del 90% a porcentajes ~86% de descomposición, esto nos indica que la presencia de GMA dentro de la copolimerización aumenta la estabilidad térmica, esto se ve más claro en la composición 50:50 pero posterior a esto, debe de existir un punto donde el contenido de GMA en la cadena cambia el comportamiento de la misma y la vuelve menos estable como se puede observar en la muestra 25:75. Esto también nos permite sugerir que los copolímeros sintetizados tienen pesos moleculares similares o que por lo menos se encuentran en el mismo orden de magnitud.

4.4.3.2 Análisis de peso molecular del copolímero mediante dispersión de luz estática (SLS)

A diferencia de lo realizado para las muestras de homopolímero, para poder realizar las mediciones de peso molecular por SLS, se debió de cambiar el solvente de tolueno a dimetilsulfóxido (DMSO), esto principalmente debido a que las muestras en tolueno se quedaban completamente hinchadas y no se podía realizar su disolución; en cambio, en DMSO, las muestras también sufrían un cierto hinchamiento pero después de un periodo de tiempo, el polímero queda disperso (estilo suspensión) en el medio por lo que nos permite de alguna manera realizar las diluciones adecuadas para llevar a cabo la medición. Esto que se ha descrito se ve reflejado en los valores obtenidos del segundo coeficiente del virial (A_2), como se muestra en la Tabla 4.5 que se encuentra insertada en la Figura 4.46.

Se puede observar tanto en la Figura 4.46, como en la Tabla 4.5, que conforme aumenta el contenido de GMA en la cadena polimérica, existe una disminución en el peso molecular del copolímero sintetizado; esto se debe a que como se sugirió con los resultados de conversión y tomando en cuenta los valores de las relaciones de reactividad, que el GMA tiende a reaccionar con mucho mayor velocidad que el MMA, generando así una mayor cantidad de radicales libres que tienden no sólo hacia una preferencia en homopolimerizar, si no que por esto generar polímeros preferencialmente en bloques y que además se tengan cadenas poliméricas de mucho menor tamaño comparado con respecto a lo observado en los homopolímeros de PMMA.

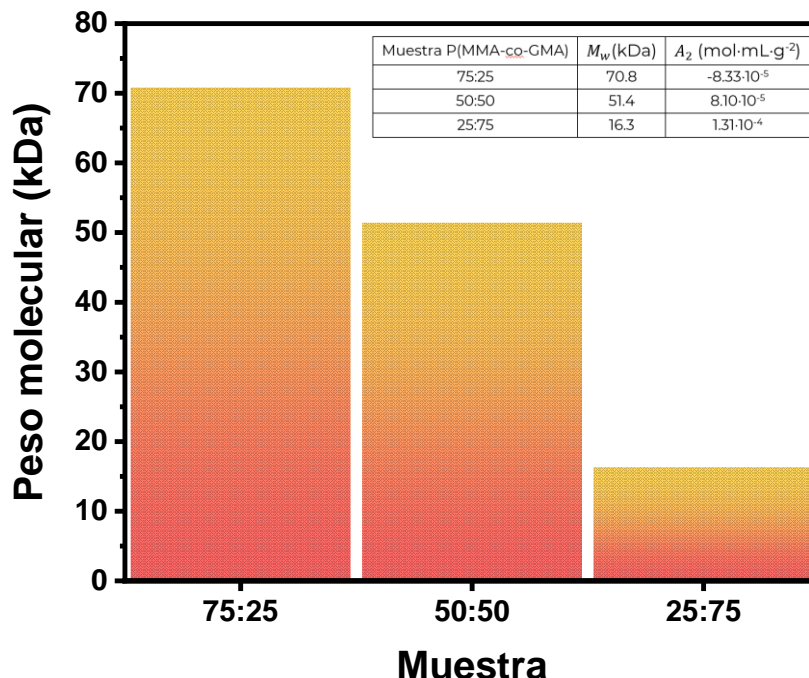


Figura 4.46. Resultados de SLS y la ecuación de Debye-Zimm, manteniendo un ajuste de forma en espiral como morfología del polímero, para los copolímeros sintetizados. Inserto: Tabla 4.5. Análisis por SLS para la masa molecular y el segundo coeficiente del virial de los copolímeros sintetizados.

Referente al segundo coeficiente del virial (A_2), se puede observar en la Tabla 4.5 como de la muestra 75:25 tenemos un valor con signo positivo, cuando se tiene la proporción igual (50:50) pasa a ser negativa y cuando el contenido de GMA es mayor aún (25:72) el símbolo vuelve a valores positivos. Esto antes descrito indica que cuando hay poco contenido de GMA dentro del copolímero, se ven favorecidas las interacciones polímero-solvente, seguido por interacciones polímero-polímero y finalmente se regresa a tener una mayor afinidad del copolímero con el solvente utilizado para la medición. Esto indica que la proporción dentro del GMA es crucial dentro del copolímero para que pueda realizar la absorción de un solvente de interés ya que se puede cambiar las interacciones inter e intramolecular de la cadena muy fácilmente al tener una mayor o menor cantidad de grupos epóxido dentro de la misma o teniendo el espacio adecuado para que puedan existir interacciones con los grupos carbonilos sin que haya impedimento estérico.

Los resultados obtenidos sugieren que los copolímeros puedan ser utilizados para las aplicaciones de organogeles donde se requiere la absorción de un analítico que sea poco soluble en agua o sea a fin a solventes orgánicos.

4.4.4 Pruebas de hinchamiento como organogel para posibles aplicaciones

A diferencia de los homopolímeros, como se podrá ver en esta sección, para los copolímeros no se pueden llevar a cabo por sus características, las pruebas de degradación hidrolítica y, además; las pruebas de absorción de agua se agregan a esta sección.

Con características, nos referimos a la particularidad de que los copolímeros sintetizados pueden servir como organogeles, los cuales como se había anteriormente definido son sistemas que tiene la capacidad retener solventes orgánicos y/o agua; que además sus propiedades viscoelásticas permiten que se comporte como un sólido suave. Pero su aplicación no sólo se limita a solventes orgánicos, además tienen la capacidad de poder absorben aceites vegetales o incluso minerales. También sus propiedades y funcionalidades permiten que puede ser utilizados en la liberación tópica de fármacos hidrofóbicos o para adhesión de recubrimiento que no permitan la formación de escarcha o sean anti-bioincrustantes [102].

Los copolímeros sintetizados en la presente tesis permiten crear una estructura tridimensional como un organogelador que son conocidos como polímeros geladores orgánicos, que son polímeros que puede ser unidos covalentemente, por enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, fuerzas electroestáticas, apilamiento π o interacciones de coordinación ;y que permite que los solventes orgánicos actúen como una fase continua que posee una alta afinidad por esta red generando así un organgel físico y/o químico [102, 103]. Estos generalmente se forman por autoensamblaje y son afines a una gran cantidad de solventes orgánicos incluso en bajas concentraciones donde copolímeros de las siguientes familias han sido utilizados: poli(etileno), poli(ácido metacrílico), poli(ácido acrílico), sodio alil sulfonato, acrilamida y de poli(metil metacrilato) [104-108], este último caso siendo el que se presenta en esta tesis. Estos pueden tener diferentes formas como pueden ser polímeros lineales, polímeros hiper-ramificados o polímeros con formas de estrellas.

Proponer un mecanismo para la formación de organogeles es complejo ya que existe una evolución única para pasar de la solución de los organogeladores a una arquitectura de red polimérica, también se debe de tomar en cuenta que debe de existir un balance entre las fuerzas de agregación de los gelantes y las interacciones de agregación-solubilidad del solvente para que se pueda llevar acabo de forma exitosa el proceso de gelación; es por esto que es fundamental entender cómo se da el proceso de gelación de las posibles estructuras tridimensionales visto desde el punto de vista de los precursores organogeladores. En el caso para el copolímero sintetizado, como se observa en el esquema propuesto en la Figura 4.47 y con lo explicado anteriormente, existe un autoensamblaje a través de diferentes interacciones

entre las cadenas poliméricas que hacen que el solvente pueda ser atrapado a través de interacciones físicas y/o a través de un proceso de tensión superficial, esto ocasiona que los procesos de gelación sean altamente dependientes de la estructura del polímero y adicionalmente permite que pueda tener procesos reversibles debido a estímulos externos ya que las interacciones son no covalentes para la formación de la red tridimensional, haciendo de estos un excelente candidato para aplicación de absorción de contaminantes emergentes o de liberación controlada de fármacos [109].

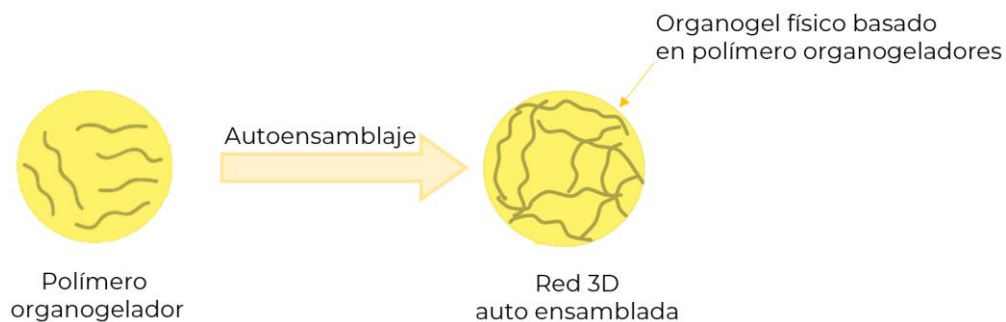


Figura 4.47. Propuesta para la formación del organogel basado en el copolímero P(MMA-co-GMA)

Con respecto a los resultados para las pruebas de absorción de agua y diferentes solventes orgánicos, estas se pueden observar en la Figura 4.48

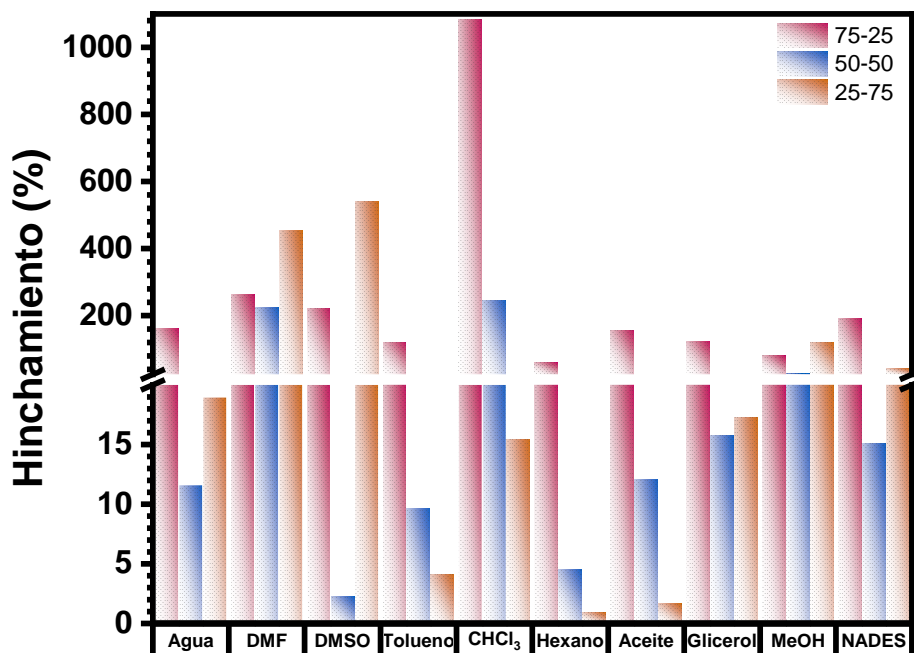


Figura 4.48. Gráfica de resultados de absorción de diferentes solventes y sustancias para todas las formulaciones de copolímero sintetizados durante 14 días.

De la Figura 4.48 podemos observar que, dependiendo de la polaridad del solvente, las muestras de copolímero que poseen una mayor absorción son las dos que se encuentran en los extremos, las 75:25 y las 25:75 (MMA:GMA). De forma general se puede observar que la muestra que posee la mayor absorción es la 75:25 en presencia de cloroformo (hinchamiento que supera mil veces su propio peso inicial) y que el solvente con mayor afinidad a los organogeles sintetizados es la dimetil formamida donde se puede ver que los organogeles pueden absorber hasta doscientas veces su propio peso. Adicionalmente, se realizó una prueba de absorción de tres sustancias, glicerol, aceite mineral y el propio NADES en que se realizó la polimerización; en los tres casos se puede observar que la muestra 75:25 es la que tiene mayor afinidad ya que es la que presenta la mayor absorción en los tres casos y al tener la capacidad de absorber glicerol y aceite mineral, se puede considerar esta formulación como un oleogel, también queda demostrado que el copolímero tiene un alta afinidad por el medio de reacción utilizado (NADES) ya que la absorción dependiendo de la formulación puede ser de poco más de ciento cincuenta veces su propio peso, confirmando lo observado en las caracterizaciones realizadas con anterioridad.

Para observar de forma un poco más clara el comportamiento de los copolímeros con respecto a la polaridad, se crea una curva de tensión superficial contra el valor de hinchamiento como se puede ver en la Figura 4.49.

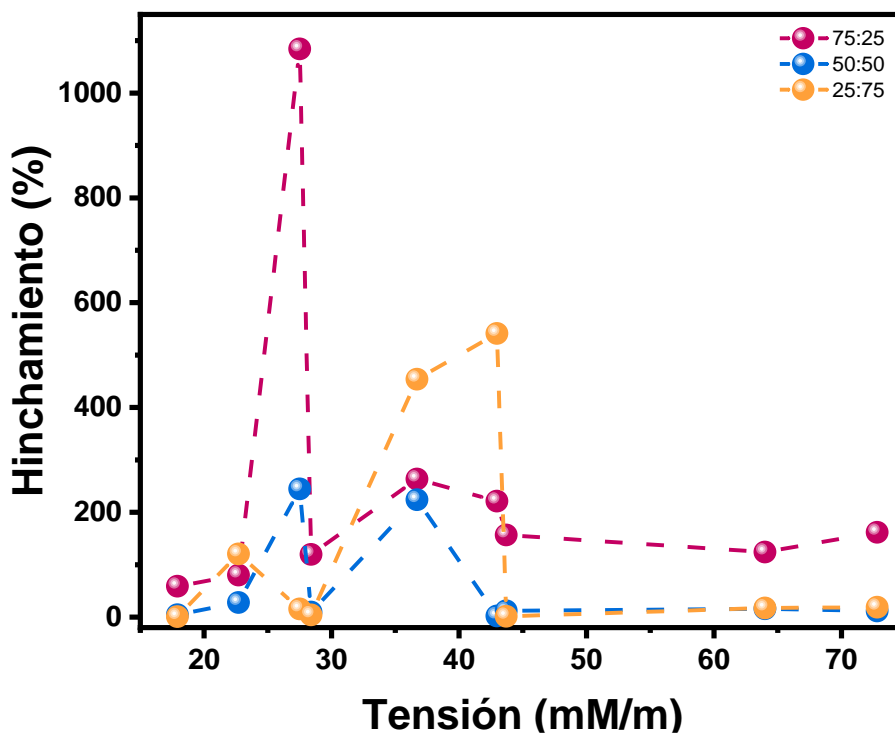


Figura 4.49. Gráfica de tensión superficial con respecto al porcentaje de hinchamiento para los copolímeros sintetizados.

Se decide utilizar el valor de tensión superficial como un símil del índice de polaridad ya que desafortunadamente no se tiene reportado el valor de las sustancias utilizadas y el valor del NADES es excluido ya que no se realizaron pruebas para conocer su valor; además de acuerdo a lo discutido anteriormente, al tener un organogel creado por interacciones físicas, esta propiedad influye de mayor manera con respecto a su capacidad de absorción. La tensión superficial va de menor a mayor que corresponde a la siguiente secuencia: hexano < metanol < cloroformo < tolueno < DMF < DMSO < aceite mineral < glicerol < agua.

Se puede observar claramente un comportamiento de esta manera a diferencia de la Figura 4.48. Para la muestra 75:25 se puede observar como cuando se tienen solventes con una menor tensión superficial el hinchamiento es menor al 200% y hay un pequeño rango entre los 23 mN/m y los 28 mN/m que hay un incremento súbito en el hinchamiento y después se mantiene relativamente constante entre valores cercanos al 200% aumento con respecto a su peso inicial. Para la muestra 50:50, se observa un comportamiento similar, hay un incremento en la capacidad de hinchamiento en la misma región, posteriormente una disminución, pero un nuevo incremento entre los 35-40 mN/m para posteriormente mantenerse constante en valores de hinchamiento bajos que oscilan entre el 2 y el 15% de capacidad de hinchamiento. Finalmente, para la muestra 25:75 observamos un fenómeno similar, pero este se presenta en la segunda zona, es decir, en tensiones superficiales de 35-40% donde el hinchamiento oscila entre un 400 y un 500% para posteriormente caer en valores similares (2-15%) a los de la muestra 50:50 conforme aumenta la tensión superficial hasta llegar al agua.

Todo lo anterior nos demuestra como el ir agregando diferentes concentraciones de GMA permite que la cadena polimérica interaccione de diferente manera, debido a su estructura, de acuerdo a la tensión superficial que pueda presentar el solvente, lo que nos permitiría poder diseñar cuál es la sustancia o analito de interés para absorber en un solvente determinado para aplicaciones específicas; por ejemplo la muestra 75:25 podría funcionar como un organogel para la liberación controlada de hidrocortisona que es soluble en cloroformo.

4.5 Modelado de los estados de transición mediante Gaussian 16

4.5.1 Optimización geométrica de las estructuras base

Cuando se realiza un cálculo de química computacional, se debe de tener en primera instancia la seguridad de que las moléculas que se están utilizando se encuentren bien optimizadas. Para esto, de acuerdo con el tipo de propiedad a querer calcular, se debe de hacer una adecuada selección del tipo de teoría para los cálculos, en el caso de la presente tesis se hace uso de la

teoría del funcional de la densidad, con esto se procede a elegir cual es funcional más adecuado, ya que estos realizan cálculos de energía de diferente forma y finalmente se elige un set de operaciones base para que la función seleccionada pueda realizar los cálculos de manera adecuada; este set de operaciones son funciones matemáticas para representar la función de onda que se encuentra expresada en ecuaciones diferenciales parciales en ecuaciones algebraicas para así modelar los orbitales atómicos.

Para el caso de la presente tesis, se selecciona el funcional conocido como ω B97X-D, este funcional perteneciente a la familia de los funcionales de rango de separación (*range separated*, RS), donde se utiliza un parámetro ω (cuyo valor puede ser definido), permite realizar correcciones de largo alcance cuando la molécula es muy larga, además permite calcular de mejor manera parámetros como lo son las energías de ionización y la afinidad electrónica; este se vuelve especialmente útil cuando se tienen moléculas con enlaces π conjugados [110, 111].

En la Figura 4.50 se pueden observar las primeras moléculas que se dibujaron en Gaussian 16 que corresponden al producto inicial para la formación de un polihidroxiuretano, que correspondería a algunos de los copolímeros sintetizados con anterioridad. Por las propiedades anteriormente descritas, debería de ser el copolímero 75:25 (MMA:GMA), a este se le haría una reacción de carbonatación para formar su respectivo carbonato cíclico como el que se muestra en la Figura 4.50. Sin embargo, por facilidad y ahorro de recursos computacionales, antes de probar una sección del copolímero la cual sería una cadena demasiado extensa para modelar y posteriormente simular, se decide ocupar el precursor más sencillo posible que corresponde al carbonato de propileno y como resultado podemos observar el polihidroxiuretano más sencillo de formar que sería el obtenido de la reacción del carbonato de propileno con la amina más sencilla, la metil amina.

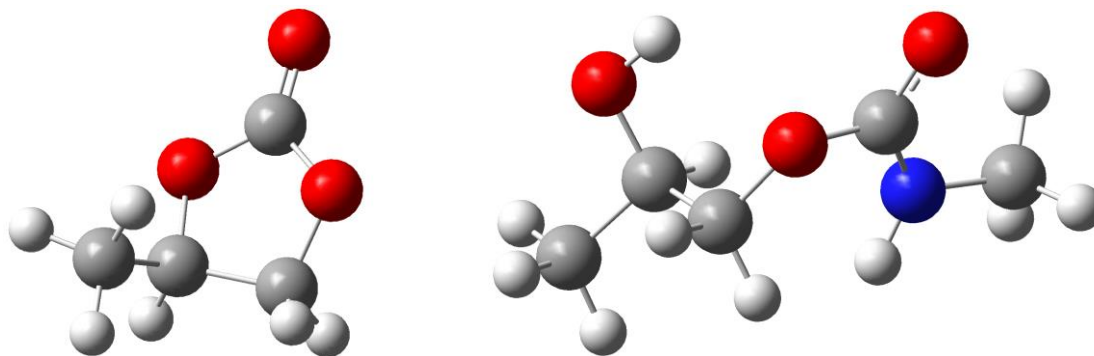


Figura 4.50. Estructuras optimizadas de a) carbonato cíclico con el cual se realizarán las primeras pruebas para la obtención de estados de transición (carbonato de propileno) y del producto final que es un polihidroxiuretano basado en la reacción del carbonato y metilamina.

Dentro de estos cálculos a realizar, se desea probar diferentes aminas o la facilidad que podría tener el carbonato cíclico para reaccionar con alguna amina en particular, para esto se seleccionan las siguientes aminas, las cuales no sólo va creciendo el largo de la cadena, sino que además tienen aminas intermedias (poliaminas) y que además se pueden obtener de origen biológico; todas estas con sus estructuras optimizadas se pueden observar en la Figura 4.51: metilamina, etilendiamina, putrescina, cadaverina, espermidina y noespermidina.

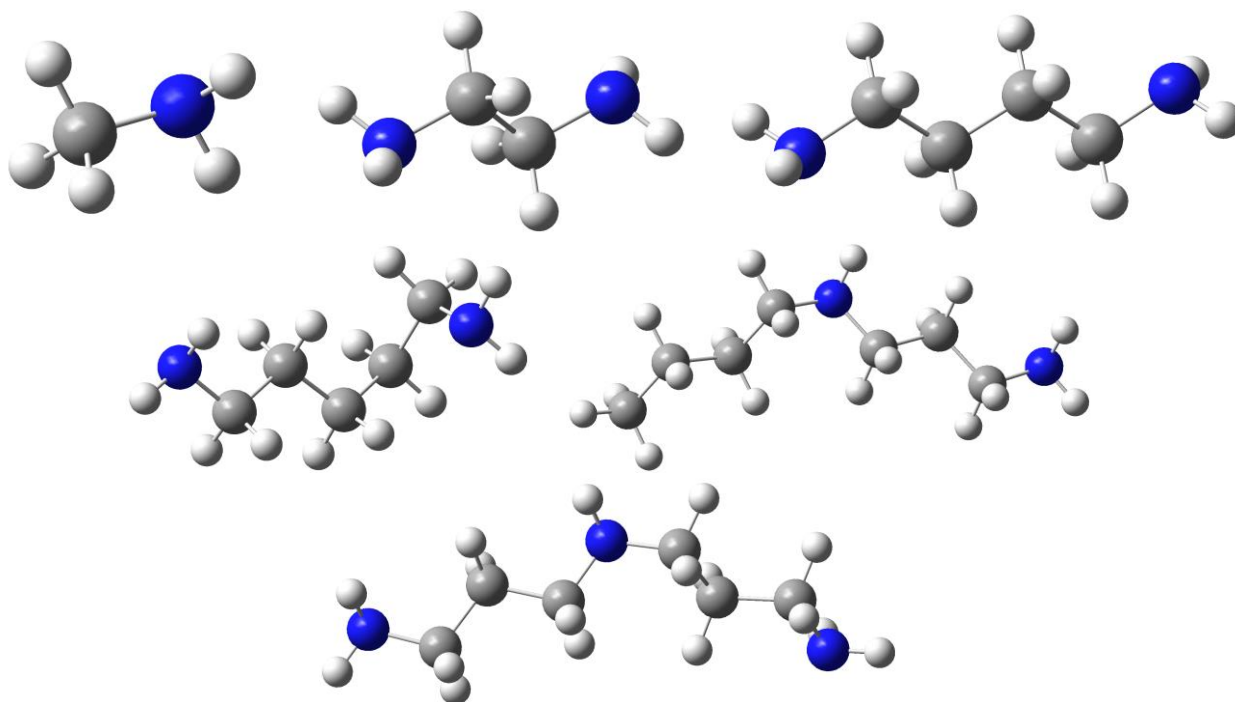


Figura 4.51. Estructuras optimizadas de algunas aminas biológicas que pueden ser de interés para la formación de polihidroxiuretanos: a) metilamina, b) etilendiamina, c) putrescina, d) cadaverina, e) espermidina y f) noespermidina.

Otro aspecto de suma importancia es comprobar que la optimización geométrica realizada para las moléculas propuestas sea correcta, esto se debe a que los cálculos posteriores de simulación a realizar son dependientes de estas optimizaciones. Para esto se comparan los resultados obtenidos de la energía mínima (en hartrees) contra los resultados que se encuentran en una base de datos [112], contra el mismo funcional y el mismo set de operaciones base como se puede ver en la Tabla 4.6

A pesar de que sólo la mitad de las aminas (las más sencillas) se encuentran disponibles dentro de la base de datos del NIST (*National Institute of Standards and Technology*), comparando los resultados se puede observar que las optimizaciones geométricas para las aminas disponibles

concuerdan e incluso se tiene una mejor optimización en algunos casos (etilendiamina y putrescina) ya que la energía es mucho menor.

Tabla 4.6. Resultados de la energía mínima en hartrees, obtenida de la optimización geométrica utilizando el funcional ω B97X-D y el set de operaciones base 6-311 G(d,p)

Amina	Base de datos NIST	Optimización G09
Metil amina	-95.8535	-95.8535
Etilendiamina	-190.5142	-190.5086
Putrescina	-269.1438	-269.1321

Esto permite sugerir que a pesar de que no se encuentran en base de datos estandarizadas, el resto de las aminas a las cuales se realiza la optimización geométrica, se encuentran calculadas de forma correcta y que estas estructuras se pueden utilizar sin ningún inconveniente para cálculos/modelado de diversas propiedades en conjunto con otras moléculas.

[4.5.2 Optimización geométrica de reactivos, productos y posibles estados de transición](#)

El siguiente paso para poder obtener la energía necesaria entre los reactivos y los productos, proponiendo el estado intermedio conocido como estado de transición, es realizar una optimización geométrica tanto de los reactivos, como de los productos.

Para la primera parte que es la optimización geométrica de los reactivos, lo que se realiza es la optimización geométrica del carbonato cíclico base, el cual como se había mencionado en la sección anterior es el carbonato de propileno. Una vez con la optimización geométrica del carbonato cíclico base, se procede a realizar una optimización geométrica de este en conjunto con las moléculas optimizadas de las diferentes aminas: etilendiamina, etilendiamina, putrescina, cadaverina, espermidina y noespermidina, , en la Tabla 4.7 se puede encontrar las energías obtenidas al realizar la optimización geométrica y su modelamiento se puede observar en la Figura 4.52.

Tabla 4.7. Resultado para la energía mínima en hartrees, obtenida de la optimización geométrica utilizando el funcional ω B97X-D y el set de operaciones base 6-311 G(d,p) del carbonato de propileno en conjunto con algunas aminas.

Amina	Optimización G09
Etilendiamina	-572.2276
Putrescina	-650.8508
Cadaverina	-690.1689
Espermidina	-768.7889
Noespermidina	-784.8164

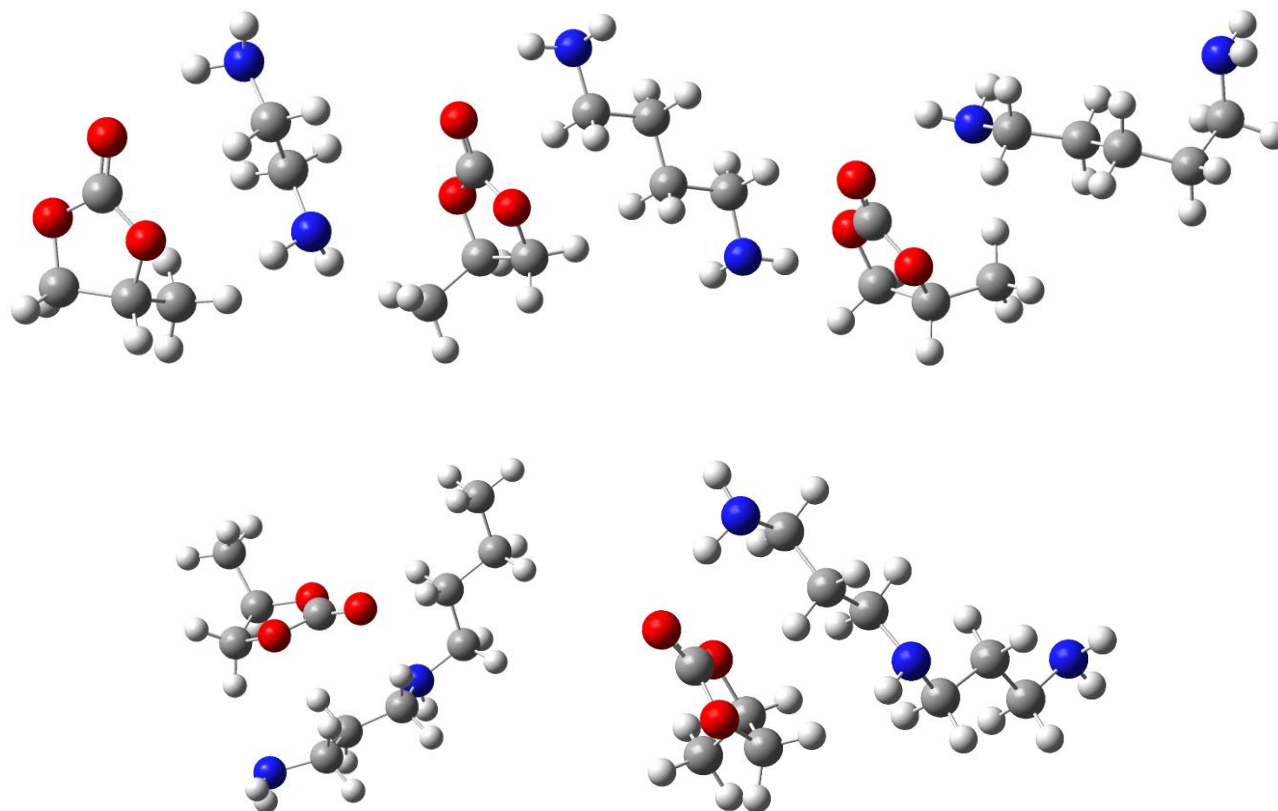


Figura 4.52. Estructuras optimizadas de los reactivos de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto, en donde se aprecia el carbonato de propileno en conjunto con las aminas de interés: a) etilendiamina, b) putrescina, c) cadaverina, d) espermidina y e) noespermidina.

De todas las optimizaciones realizadas, se decide probar en primera instancia las más sencilla que es la combinación de carbonato de propileno con etilendiamina para modelar el posible estado de transición como se mostró en la Figura 3.21 y se muestra su estructura tridimensional en la Figura 4.53.

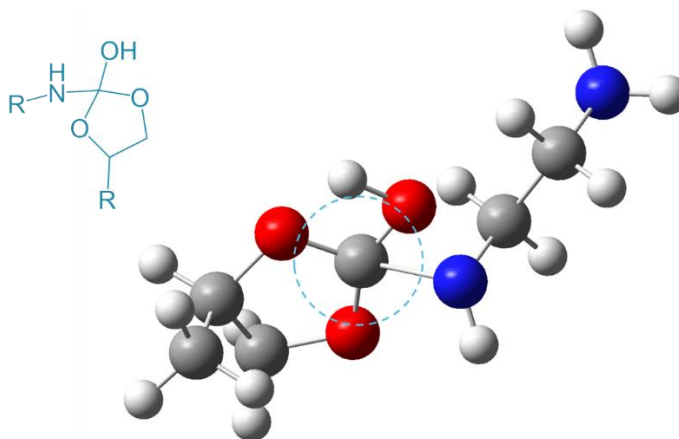


Figura 4.53. Estructura de la primera propuesta de un posible estado de transición para la reacción de etilendiamina.

Con esto se procede a realizar su optimización geométrica bajo los mismos parámetros con los que se ha realizado anteriormente y sus resultados de la molécula optimizada y en este caso para probar su viabilidad como estado de transición, se muestran los resultados de las frecuencias obtenidas como se puede ver en la Figura 4.54.

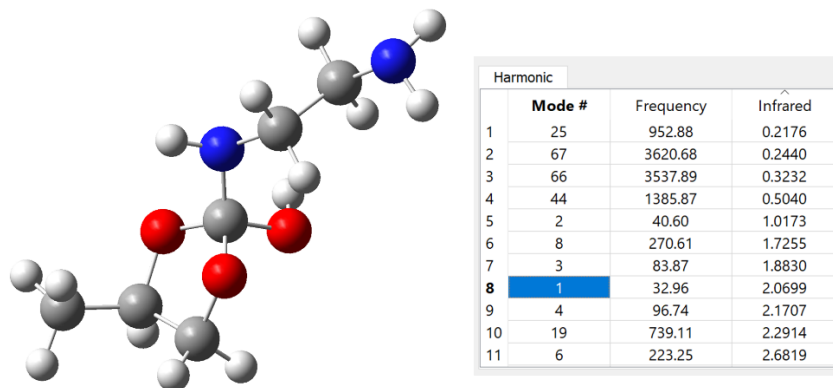


Figura 4.54. Estructura optimizada del estado de transición propuesto para el carbonato de propileno y la etilendiamina, con el cálculo de sus frecuencias de vibración.

Como se puede observar, no hay ninguna frecuencia imaginaria (es decir frecuencias con valores negativos) en los resultados obtenidos del estado de transición propuesto; debido a esto no es posible utilizarlo para la metodología **sqt3**, por lo que se debn de realizar otras propuestas que puedan ser viables para poder utilizar la metodología antes mencionada y poder calcular las energía necesaria para pasar de los reactivos propuestos al producto esperado, determinando si la reacción es viable para poder llevarse a cabo de forma experimental.

Finalmente a pesar de no ser utilizado para los cálculos de la energía de transición se realizó la optimización geométrica del polihidrorxiuretano esperado de la reacción del carbonato de propileno y la etilendiamina como se puede observar en la Figura 4.55 donde se obtiene una energía mínima de -572.2451 hartrees.

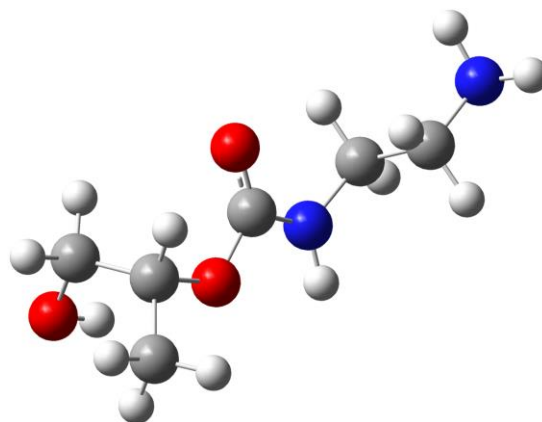


Figura 4.55. Estructura optimizada del producto final correspondiente al polihidrorxiuretano obtenido de la reacción del carbonato de propileno y de la etilendiamina.

4.6 Referencias del capítulo

- [1] M.F. Nava-Ocampo, L. Al Fuhaid, A. Santana, S.S. Bucs, R. Verpoorte, Y. Hae Choi, G.J. Witkamp, J.S. Vrouwenvelder, A.S.F. Farinha, Structural properties and stability of the Betaine-Urea natural deep eutectic solvent, *Journal of Molecular Liquids*, 343 (2021) 117655. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117655>.
- [2] P. Rakesh, P. Charmi, Quantitative analytical applications of FTIR spectroscopy in pharmaceutical and allied areas, *Journal of Advanced Pharmacy Education & Research* Apr-Jun, 4 (2014).
- [3] A. Derenne, O. Vandersleyen, E. Goormaghtigh, Lipid quantification method using FTIR spectroscopy applied on cancer cell extracts, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular and Cell Biology of Lipids*, 1841 (2014) 1200-1209. <https://doi.org/10.1016/j.bbalip.2013.10.010>.
- [4] R. Ahmadi, B. Hemmateenejad, A. Safavi, Z. Shojaeifard, A. Shahsavar, A. Mohajeri, M. Heydari Dokoochaki, A.R. Zolghadr, Deep eutectic-water binary solvent associations investigated by vibrational spectroscopy and chemometrics, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20 (2018) 18463-18473. 10.1039/C8CP00409A.
- [5] G. Siani, M. Tiecco, P. Di Profio, S. Guernelli, A. Fontana, M. Ciulla, V. Canale, Physical absorption of CO₂ in betaine/carboxylic acid-based Natural Deep Eutectic Solvents, *Journal of Molecular Liquids*, 315 (2020) 113708. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113708>.
- [6] S. Zhu, H. Li, W. Zhu, W. Jiang, C. Wang, P. Wu, Q. Zhang, H. Li, Vibrational analysis and formation mechanism of typical deep eutectic solvents: An experimental and theoretical study, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 68 (2016) 158-175. <https://doi.org/10.1016/j.jmglm.2016.05.003>.
- [7] N. Delgado-Mellado, M. Larriba, P. Navarro, V. Rigual, M. Ayuso, J. García, F. Rodríguez, Thermal stability of choline chloride deep eutectic solvents by TGA/FTIR-ATR analysis, *Journal of Molecular Liquids*, 260 (2018) 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.076>.
- [8] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*, John Wiley & Sons 2004.
- [9] *IR Spectrum Table & Chart*, Sigma Aldrich, 2022.
- [10] S.M. Obeidat, A.Y. Hammoudeh, A. Mahmoud, Identification and quantification of diethylene glycol contamination in glycerine raw material, *Spectroscopy Letters*, 52 (2019) 60-65. 10.1080/00387010.2018.1556220.
- [11] S. Elderderi, C. Leman-Loubière, L. Wils, S. Henry, D. Bertrand, H.J. Byrne, I. Chourpa, C. Enguehard-Gueffier, E. Munnier, A.A. Elbashir, L. Boudesocque-Delaye, F. Bonnier, ATR-IR spectroscopy for rapid quantification of water content in deep eutectic solvents, *Journal of Molecular Liquids*, 311 (2020) 113361. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113361>.
- [12] C. Huai, L. Shi, N. Li, Synthesis of a novel betaine-type asphalt emulsifier and its investigation by online FTIR spectrophotometry, *Research on Chemical Intermediates*, 39 (2013) 597-614. 10.1007/s11164-012-0582-1.
- [13] K. Krishnan, R.S. Krishnan, Raman and infrared spectra of ethylene glycol, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, 64 (1966) 111-122. 10.1007/BF03047675.

- [14] W. Sawodny, K. Niedenzu, J.W. Dawson, The vibrational spectrum of ethylene glycol, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 23 (1967) 799-806. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(67\)80007-2](https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80007-2).
- [15] H. Çabuk, Y. Yılmaz, E. Yıldız, A vortex-assisted deep eutectic solvent-based liquid-liquid microextraction for the analysis of alkyl gallates in vegetable oils, *Acta Chimica Slovenica*, 66 (2019) 385-394.
- [16] L. Vieira, R. Schennach, B. Gollas, In situ PM-IRRAS of a glassy carbon electrode/deep eutectic solvent interface, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17 (2015) 12870-12880. [10.1039/C5CP00070J](https://doi.org/10.1039/C5CP00070J).
- [17] S.E. Jacob, A. Scheman, M.A. McGowan, *Propylene Glycol, Dermatitis®*, 29 (2018).
- [18] S. Shahbazi, Y. Jafari, F. Moztafzadeh, G. Mir Mohamad Sadeghi, Evaluation of effective parameters for the synthesis of poly(propylene fumarate) by response surface methodology, *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (2014). <https://doi.org/10.1002/app.40932>.
- [19] A. Pourfarzad, Z. Ahmadian, M.B. Habibi-Najafi, Interactions between polyols and wheat biopolymers in a bread model system fortified with inulin: A Fourier transform infrared study, *Heliyon*, 4 (2018) e01017. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2018.e01017>.
- [20] S. Manju, K. Rani, K. Vijayalakshmi, P. Sudha, Synthesis, Characterization and Applications of Chitosan-O-Vanillin Schiff Bases/Polypropylene Glycol Blend, *Journal of Pharmacy*, (2017) 32-42.
- [21] B.C. Smith, An IR spectral interpretation potpourri: Carbohydrates and alkynes, *Spectroscopy (Santa Monica)*, 32 (2017) 18-24.
- [22] D. Vassilev, N. Petkova, M. Koleva, P. Denev, Optimization of ultrasound synthesis of sucrose esters by selection of a suitable catalyst and reaction conditions, *J. Chem. Technol. Metall*, 56 (2021) 268-274.
- [23] M.-A. Ottenhof, W. MacNaughtan, I.A. Farhat, FTIR study of state and phase transitions of low moisture sucrose and lactose, *Carbohydrate Research*, 338 (2003) 2195-2202. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(03\)00342-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(03)00342-2).
- [24] N. Vargas, J. Zara, P. Navas, M. Márquez-Riquel, F. Yegres, L. Cubillan, Empleo de la Espectroscopia Infrarroja (FT-IR-ATR) como herramienta para la Caracterización del bagazo de caña proveniente de la Sierra Falconiana, *Química Viva*, 16 (2017) 17-24.
- [25] S.N.V.K. Aki, J.F. Brennecke, A. Samanta, How polar are room-temperature ionic liquids?, *Chemical Communications*, (2001) 413-414. [10.1039/B008039J](https://doi.org/10.1039/B008039J).
- [26] M. Ruesgas-Ramón, M.C. Figueroa-Espinoza, E. Durand, Application of Deep Eutectic Solvents (DES) for Phenolic Compounds Extraction: Overview, Challenges, and Opportunities, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65 (2017) 3591-3601. [10.1021/acs.jafc.7b01054](https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b01054).
- [27] M. Gong, X. Li, A. Bassi, Investigation of simultaneous lutein and lipid extraction from wet microalgae using Nile Red as solvatochromic shift probe, *Journal of Applied Phycology*, 30 (2018) 1617-1627. [10.1007/s10811-018-1405-6](https://doi.org/10.1007/s10811-018-1405-6).
- [28] A. Pandey, R. Rai, M. Pal, S. Pandey, How polar are choline chloride-based deep eutectic solvents?, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014) 1559-1568. [10.1039/C3CP53456A](https://doi.org/10.1039/C3CP53456A).
- [29] R. Craveiro, I. Aroso, V. Flammia, T. Carvalho, M.T. Viciosa, M. Dionísio, S. Barreiros, R.L. Reis, A.R.C. Duarte, A. Paiva, Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents, *Journal of Molecular Liquids*, 215 (2016) 534-540. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.038>.

- [30] P.G. Jessop, D.A. Jessop, D. Fu, L. Phan, Solvatochromic parameters for solvents of interest in green chemistry, *Green Chemistry*, 14 (2012) 1245-1259. [10.1039/C2GC16670D](https://doi.org/10.1039/C2GC16670D).
- [31] L.A. Rodrigues, M. Cardeira, I.C. Leonardo, F.B. Gaspar, I. Radojčić Redovniković, A.R.C. Duarte, A. Paiva, A.A. Matias, Deep eutectic systems from betaine and polyols – Physicochemical and toxicological properties, *Journal of Molecular Liquids*, 335 (2021) 116201. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116201>.
- [32] F. Mohd Fuad, M. Mohd Nadzir, The formulation and physicochemical properties of betaine-based natural deep eutectic solvent, *Journal of Molecular Liquids*, 360 (2022) 119392. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119392>.
- [33] M. Marazzi, H. Gattuso, A. Monari, Nile blue and Nile red optical properties predicted by TD-DFT and CASPT2 methods: static and dynamic solvent effects, *Theoretical Chemistry Accounts*, 135 (2016) 57. [10.1007/s00214-016-1814-z](https://doi.org/10.1007/s00214-016-1814-z).
- [34] P. Samatha, N. Krishnamurti, Study on polymerization of methyl methacrylate in water-solvent mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, 66 (1997) 1419-1423. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971114\)66:7<1419::AID-APP21>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971114)66:7<1419::AID-APP21>3.0.CO;2-W).
- [35] K. Ueno, T. Fukai, T. Nagatsuka, T. Yasuda, M. Watanabe, Solubility of Poly(methyl methacrylate) in Ionic Liquids in Relation to Solvent Parameters, *Langmuir*, 30 (2014) 3228-3235. [10.1021/la404797g](https://doi.org/10.1021/la404797g).
- [36] I.Y. Evchuk, R.I. Musii, R.G. Makitra, R.E. Pristanskii, Solubility of Polymethyl Methacrylate in Organic Solvents, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78 (2005) 1576-1580. [10.1007/s11167-005-0564-9](https://doi.org/10.1007/s11167-005-0564-9).
- [37] G. Wypych, PMA poly(methyl acrylate), in: G. Wypych (Ed.) *Handbook of Polymers*, Elsevier, Oxford, 2012, pp. 441-442. <https://doi.org/10.1016/B978-1-895198-47-8.50132-6>.
- [38] H. Ghaedi, M. Ayoub, S. Sufian, B. Lal, Y. Uemura, Thermal stability and FT-IR analysis of Phosphonium-based deep eutectic solvents with different hydrogen bond donors, *Journal of Molecular Liquids*, 242 (2017) 395-403. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.016>.
- [39] Q. Abbas, L. Binder, Synthesis and Characterization of Choline Chloride Based Binary Mixtures, *ECS Transactions*, 33 (2010) 49. [10.1149/1.3484761](https://doi.org/10.1149/1.3484761).
- [40] G. Richards, F. Shafizadeh, Mechanism of thermal degradation of sucrose. A preliminary study, *Australian Journal of Chemistry*, 31 (1978) 1825-1832. <https://doi.org/10.1071/CH9781825>.
- [41] S.T. Beckett, M.G. Francesconi, P.M. Geary, G. Mackenzie, A.P.E. Maulny, DSC study of sucrose melting, *Carbohydrate Research*, 341 (2006) 2591-2599. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2006.07.004>.
- [42] T. Yamaguchi, T. Ono, H. Ito, I. Polymerization of vinyl monomers in the presence of inorganic substances, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 32 (1973) 177-180. [10.1002/apmc.1973.050320115](https://doi.org/10.1002/apmc.1973.050320115).
- [43] A.V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, S. Thomas, Chapter 5 - Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites, in: S. Mohan Bhagyaraj, O.S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas (Eds.) *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, Woodhead Publishing 2018, pp. 121-139. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1>.
- [44] O. Winther-Jensen, R. Vijayaraghavan, J. Sun, B. Winther-Jensen, D.R. MacFarlane, Self polymerising ionic liquid gel, *Chemical Communications*, (2009) 3041-3043. [10.1039/B822905H](https://doi.org/10.1039/B822905H).

- [45] A. Parul, J. Rohit, M. Kunal, S. Ashish, G. Alok, Synthesis of polymethyl methacrylate (PMMA) by batch emulsion polymerization, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 4 (2010) 152-157.
- [46] T. Watanabe, K. Karita, M. Manabe, T. Ono, Preparation of Monodisperse Poly(Methyl Methacrylate)/Polystyrene Composite Particles by Seeded Emulsion Polymerization Using a Sequential Flow Process, *Frontiers in Chemical Engineering*, 3 (2021). 10.3389/fceng.2021.742447.
- [47] M. Awad, T. Duever, R. Dhib, Experimental Investigation of Methyl Methacrylate in Stirred Batch Emulsion Reactor: AGET ATRP Approach, *Materials*, 13 (2020) 5793.
- [48] J.A. Considine, E. Frankish, Chapter 11 - Quality Assurance, Teaching and Research, in: J.A. Considine, E. Frankish (Eds.) *A Complete Guide to Quality in Small-Scale Wine Making*, Academic Press, San Diego, 2014, pp. 155-187. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-408081-2.00011-1>.
- [49] P. Palozza, N.I. Krinsky, The inhibition of radical-initiated peroxidation of microsomal lipids by both α -tocopherol and β -carotene, *Free Radical Biology and Medicine*, 11 (1991) 407-414. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(91\)90158-Y](https://doi.org/10.1016/0891-5849(91)90158-Y).
- [50]
- [51] M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget, J.L. Mieloszynski, Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves, *Polymer Degradation and Stability*, 79 (2003) 271-281. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00291-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00291-4).
- [52] M.-C. Taty, Y. Qiu, V. Lapeyre, P. Garrigue, V. Schmitt, V. Ravaine, Sugar-responsive Pickering emulsions mediated by switching hydrophobicity in microgels, *Journal of Colloid and Interface Science*, 561 (2020) 481-493. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.023>.
- [53] P.J. Hore, *Nuclear magnetic resonance*, Oxford University Press, USA2015.
- [54] R. Contreras, T. Llorente, G. Pagola, G. Bustamante, E. Pasqualini, J. Melo, Una visión cualitativa de cómo analizar los factores que afectan a los desplazamientos químicos medidos por medio de la espectroscopía de RMN, *Química Viva*, 7 (2008) 213-220.
- [55] P.A. Mirau, NMR characterisation of polymers, in: B.J. Hunt, M.I. James (Eds.) *Polymer Characterisation*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1993, pp. 37-68. 10.1007/978-94-011-2160-6_3.
- [56] H.N. Cheng, A.D. English, *Advances in the NMR Spectroscopy of Polymers: An Overview*, NMR Spectroscopy of Polymers in Solution and in the Solid State, American Chemical Society2002, pp. 3-20. doi:10.1021/bk-2003-0834.ch001
- 10.1021/bk-2003-0834.ch001.
- [57] S.M. Mousavi, M. Babazadeh, M. Nemati, M. Es'haghi, Doxorubicin-loaded biodegradable chitosan-graphene nanosheets for drug delivery applications, *Polymer Bulletin*, 79 (2022) 6565-6580. 10.1007/s00289-021-03783-x.
- [58] H. He, C. Qi, X. Hu, Y. Guan, H. Jiang, Efficient synthesis of tertiary α -hydroxy ketones through CO₂-promoted regioselective hydration of propargylic alcohols, *Green Chemistry*, 16 (2014) 3729-3733. 10.1039/C4GC00522H.
- [59] A. Bansal, N. Singhal, V. Panwar, A. Kumar, U. Kumar, S.S. Ray, Ex situ Cu(0) nanoparticle mediated SET-LRP of methyl methacrylate/styrene-methyl methacrylate in a biphasic toluene-water system, *RSC Advances*, 7 (2017) 11191-11197. 10.1039/C7RA00368D.

- [60] D. Sugumaran, K.J. Abd Karim, Removal of copper (II) ion using chitosan-graft-poly(methyl methacrylate) as adsorbent, 2017. 10.13140/RG.2.2.33911.93601.
- [61] A.S. Brar, G. Singh, R. Shankar, Structural investigations of poly(methyl methacrylate) by two-dimensional NMR, *Journal of Molecular Structure*, 703 (2004) 69-81. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.05.030>.
- [62] K. Hatada, T. Kitayama, Y. Terawaki, R. Chûjô, Effect of NMR Signal from Initiator Fragment on Triad Tacticities of Poly(methyl methacrylate)s Formed by 2,2'-Azobisisobutyronitrile and Benzoyl Peroxide, *Polymer Journal*, 19 (1987) 1127-1129. 10.1295/polymj.19.1127.
- [63] T. Kashiwagi, J.E. Brown, A. Inaba, K. Hatada, T. Kitayama, E. Masuda, Effects of Weak Linkages on the Thermal and Oxidative Degradation of Poly(methyl methacrylates), *Macromolecules*, 19 (1986) 2160-2168. 10.1021/ma00162a010.
- [64] L.E. Manring, Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-Terminated Polymer, *Macromolecules*, 22 (1989) 2673-2677. 10.1021/ma00196a024.
- [65] L.E. Manring, Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate). 4. Random Side-Group Scission, *Macromolecules*, 24 (1991) 3304-3309. 10.1021/ma00011a040.
- [66] B.J. Holland, J.N. Hay, The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy, *Polymer*, 42 (2001) 4825-4835. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00923-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00923-X).
- [67] K. Gopinath, Phytochemical Synthesis and Crystallization of Sucrose from the Extract of *Gloriosa superba*, *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 9 (2015). 10.3923/rjphyto.2015.144.160.
- [68] F. Maltese, F. van der Kooy, R. Verpoorte, Solvent Derived Artifacts in Natural Products Chemistry, *Natural Product Communications*, 4 (2009) 1934578X0900400326. 10.1177/1934578x0900400326.
- [69] P.S.G. de Mattos Neto, G.D.C. Cavalcanti, D.S. de O. Santos Júnior, E.G. Silva, Hybrid systems using residual modeling for sea surface temperature forecasting, *Scientific Reports*, 12 (2022) 487. 10.1038/s41598-021-04238-z.
- [70] Z. Balci, U. Akbulut, L. Toppare, S. Alkan, U. Bakir, Y. Yagci, Immobilization of yeast cells in several conducting polymer matrices, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 39 (2002) 183-197. 10.1081/MA-120013259.
- [71] M. Mohammadi, H. fazli, M. karevan, J. Davoodi, The glass transition temperature of PMMA: A molecular dynamics study and comparison of various determination methods, *European Polymer Journal*, 91 (2017) 121-133. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.03.056>.
- [72] S. Balasubramanian, A. Devi, K.K. Singh, S.J.D. Bosco, A.M. Mohite, Application of Glass Transition in Food Processing, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 56 (2016) 919-936. 10.1080/10408398.2012.734343.
- [73] M.B. Rask, M.M. Knopp, N.E. Olesen, R. Holm, T. Rades, Influence of PVP/VA copolymer composition on drug-polymer solubility, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 85 (2016) 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2016.01.026>.
- [74] M.J. Burroughs, S. Napolitano, D. Cangialosi, R.D. Priestley, Direct Measurement of Glass Transition Temperature in Exposed and Buried Adsorbed Polymer Nanolayers, *Macromolecules*, 49 (2016) 4647-4655. 10.1021/acs.macromol.6b00400.
- [75] H. Teng, K. Koike, D. Zhou, Z. Satoh, Y. Koike, Y. Okamoto, High glass transition temperatures of poly(methyl methacrylate) prepared by free radical initiators, *Journal of*

Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 47 (2009) 315-317.

<https://doi.org/10.1002/pola.23154>.

[76] L.W. McKeen, Chapter 1 - Introduction to Plastics and Elastomers, in: L.W. McKeen (Ed.) The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers (Second Edition), William Andrew Publishing, Boston, 2009, pp. 1-31. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-1585-2.50003-0>.

[77] Y. Fujii, T. Tominaga, D. Murakami, M. Tanaka, H. Seto, Local Dynamics of the Hydration Water and Poly(Methyl Methacrylate) Chains in PMMA Networks, *Frontiers in Chemistry*, 9 (2021). [10.3389/fchem.2021.728738](https://doi.org/10.3389/fchem.2021.728738).

[78] Y. Ma, X. Cao, X. Feng, Y. Ma, H. Zou, Fabrication of super-hydrophobic film from PMMA with intrinsic water contact angle below 90°, *Polymer*, 48 (2007) 7455-7460.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.10.038>.

[79] C. Zhong, X. Tang, Y.F. Cheng, Corrosion of steel under the defected coating studied by localized electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 4740-4747.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.014>.

[80] B.J. Kirby, E.F. Hasselbrink Jr., Zeta potential of microfluidic substrates: 2. Data for polymers, *ELECTROPHORESIS*, 25 (2004) 203-213. <https://doi.org/10.1002/elps.200305755>.

[81] H. Falahati, L. Wong, L. Davarpanah, A. Garg, P. Schmitz, D.P.J. Barz, The zeta potential of PMMA in contact with electrolytes of various conditions: Theoretical and experimental investigation, *ELECTROPHORESIS*, 35 (2014) 870-882. <https://doi.org/10.1002/elps.201300436>.

[82] J. Caslavská, W. Thormann, Electrophoretic separations in PMMA capillaries with uniform and discontinuous buffers, *Journal of Microcolumn Separations*, 13 (2001) 69-83.

<https://doi.org/10.1002/mcs.1023>.

[83] K. Ansari, I. Rodríguez, S. Haur, J. van Kan, A. Bettiol, F. Watt, Fabrication of PMMA micro- and nanofluidic channels by proton beam writing: Electrokinetic and morphological characterization, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16 (2006) 1170. [10.1088/0960-1317/16/7/009](https://doi.org/10.1088/0960-1317/16/7/009).

[84] S.A. Soper, A.C. Henry, B. Vaidya, M. Galloway, M. Wabuyele, R.L. McCarley, Surface modification of polymer-based microfluidic devices, *Analytica Chimica Acta*, 470 (2002) 87-99.

[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00356-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00356-2).

[85] B.J. Saikia, S.K. Dolui, Designing semiencapsulation based covalently self-healable poly(methyl methacrylate) composites by Atom Transfer Radical Polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 54 (2016) 1842-1851.

<https://doi.org/10.1002/pola.28046>.

[86] J.-C. Daigle, Y. Asakawa, A. Perea, M. Dontigny, K. Zaghbi, Novel polymer coating for chemically absorbing CO₂ for safe Li-ion battery, *Scientific Reports*, 10 (2020) 10305.

[10.1038/s41598-020-67123-1](https://doi.org/10.1038/s41598-020-67123-1).

[87] C. Oehr, M. Müller, B. Elkin, D. Hegemann, U. Vohrer, Plasma grafting — a method to obtain monofunctional surfaces, *Surface and Coatings Technology*, 116-119 (1999) 25-35.

[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00201-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00201-7).

[88] H. Abdollahi, V. Najafi, F. Amiri, Determination of monomer reactivity ratios and thermal properties of poly(GMA-co-MMA) copolymers, *Polymer Bulletin*, 78 (2021) 493-511.

[10.1007/s00289-020-03123-5](https://doi.org/10.1007/s00289-020-03123-5).

- [89] C. Melo, L. Silva, L. Costa, M. Marques, Synergistic Effect of Adsorption and Enzymatic Conversion in the Bisphenol-A Removal by Laccase Immobilized on Poly(glycidyl methacrylate-co-ethyleneglycol dimethacrylate), *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28 (2017) 2192-2201. [10.21577/0103-5053.20170070](https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170070).
- [90] D. Gräbner, H. Hoffmann, Chapter 27 - Rheology of Cosmetic Formulations, in: K. Sakamoto, R.Y. Lochhead, H.I. Maibach, Y. Yamashita (Eds.) *Cosmetic Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2017, pp. 471-488. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802005-0.00027-6>.
- [91] D. Neugebauer, K. Bury, M. Wlazło, Atom transfer radical copolymerization of glycidyl methacrylate and methyl methacrylate, *Journal of Applied Polymer Science*, 124 (2012) 2209-2215. <https://doi.org/10.1002/app.35234>.
- [92] M. Yadollahi, H. Bouhendi, M.J. Zohuriaan-Mehr, K. Kabiri, Spectral and chemical monitoring of cyclo-addition reaction of CO₂ with poly(MMA-co-GMA) copolymers, *Chinese Journal of Polymer Science*, 30 (2012) 727-734. [10.1007/s10118-012-1174-7](https://doi.org/10.1007/s10118-012-1174-7).
- [93] M. Yadollahi, H. Bouhendi, M.J. Zohuriaan-Mehr, H. Farhadnejad, K. Kabiri, S.M. Mirabedini, Glycidyl Methacrylate Copolymers Modified with CO₂, *Soft Materials*, 11 (2013) 430-439. [10.1080/1539445X.2012.688783](https://doi.org/10.1080/1539445X.2012.688783).
- [94] C. Norakankorn, Q. Pan, G.L. Rempel, S. Kiatkamjonwong, Synthesis of core/shell structure of glycidyl-functionalized poly(methyl methacrylate) latex nanoparticles via differential microemulsion polymerization, *European Polymer Journal*, 45 (2009) 2977-2986. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.08.022>.
- [95] T. Çaykara, F. Çakar, S. Demirci, A new type of poly(glycidyl methacrylate) microbeads with surface grafted iminodiacetic acid: Synthesis and characterization, *Polymer Bulletin*, 61 (2008) 311-318. [10.1007/s00289-008-0958-y](https://doi.org/10.1007/s00289-008-0958-y).
- [96] M.R. El-Aassar, T.M. Tamer, M.Y. El-Sayed, A.M. Omer, I.O. Althobaiti, M.E. Youssef, R.F. Alolaimi, E.F. El-Agammy, M.S. Alruwaili, M.S. Mohy-Eldin, Development of Azo Dye Immobilized Poly (Glycidyl Methacrylate-Co-Methyl Methacrylate) Polymers Composites as Novel Adsorbents for Water Treatment Applications: Methylene Blue-Polymers Composites, *Polymers*, 14 (2022) 4672.
- [97] M. Faria, C. Vilela, F. Mohammadkazemi, A.J.D. Silvestre, C.S.R. Freire, N. Cordeiro, Poly(glycidyl methacrylate)/bacterial cellulose nanocomposites: Preparation, characterization and post-modification, *International Journal of Biological Macromolecules*, 127 (2019) 618-627. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.133>.
- [98] I.S. Stefanović, B.M. Ekmešćić, D.D. Maksin, A.B. Nastasović, Z.P. Miladinović, Z.M. Vuković, D.M. Micić, M.V. Pergal, Structure, Thermal, and Morphological Properties of Novel Macroporous Amino-Functionalized Glycidyl Methacrylate Based Copolymers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 (2015) 6902-6911. [10.1021/acs.iecr.5b01285](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01285).
- [99] M. Almazrouei, T.E. Samad, I. Janajreh, Thermogravimetric Kinetics and High Fidelity Analysis of Crude Glycerol, *Energy Procedia*, 142 (2017) 1699-1705. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.552>.
- [100] D. Debnath, J.A. Baughman, S. Datta, R.A. Weiss, C. Pugh, Determination of the Radical Reactivity Ratios of 2-(N-Ethylperfluorooctanesulfonamido)ethyl Acrylate and Methacrylate in Copolymerizations with N,N-Dimethylacrylamide by in Situ ¹H NMR Analysis As Established for Styrene-Methyl Methacrylate Copolymerizations, *Macromolecules*, 51 (2018) 7951-7963. [10.1021/acs.macromol.8b01526](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01526).

- [101] P.J.T. Tait, I.G. Berry, 4 - Monoalkene Polymerization: Copolymerization, in: G. Allen, J.C. Bevington (Eds.) *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Pergamon, Amsterdam, 1989, pp. 575-584. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00119-1>.
- [102] L. Zeng, X. Lin, P. Li, F.-Q. Liu, H. Guo, W.-H. Li, Recent advances of organogels: from fabrications and functions to applications, *Progress in Organic Coatings*, 159 (2021) 106417. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106417>.
- [103] C.L. Esposito, P. Kirilov, V.G. Roullin, Organogels, promising drug delivery systems: an update of state-of-the-art and recent applications, *Journal of Controlled Release*, 271 (2018) 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.12.019>.
- [104] Y.-C. Tseng, Y.-C. Hsieh, N.-Y. Chin, W.-Y. Huang, S.-S. Hou, J.-S. Jan, Synthesis, thermal properties and rheological behaviors of novel Poly(ethylene glycol) segmented Poly(arylene ether)s, *Polymer*, 196 (2020) 122426. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122426>.
- [105] P. Ferrari, D. Chelazzi, N. Bonelli, A. Mirabile, R. Giorgi, P. Baglioni, Alkyl carbonate solvents confined in poly (ethyl methacrylate) organogels for the removal of pressure sensitive tapes (PSTs) from contemporary drawings, *Journal of Cultural Heritage*, 34 (2018) 227-236. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2018.05.009>.
- [106] K. Bialik-Wąs, K. Pielichowski, M. Zielina, Acrylic hydrogels containing MET-loaded poly(acrylic acid-co-methyl methacrylate) micro- and nanoparticles, *Journal of Polymer Research*, 22 (2014) 623. 10.1007/s10965-014-0623-0.
- [107] K. Kabiri, A. Azizi, M.J. Zohuriaan-Mehr, G.B. Marandi, H. Bouhendi, Poly(acrylic acid-sodium styrene sulfonate) organogels: Preparation, characterization, and alcohol superabsorbency, *Journal of Applied Polymer Science*, 119 (2011) 2759-2769. <https://doi.org/10.1002/app.32854>.
- [108] S. Chakraborty, R. Bera, A. Mandal, A. Dey, D. Chakraborty, E.R. Rene, P.N.L. Lens, Adsorptive removal of alcohols from aqueous solutions by N-tertiary-butylacrylamide (NtBA) and acrylic acid co-polymer gel, *Materials Today Communications*, 21 (2019) 100653. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100653>.
- [109] A. Vintiloiu, J.-C. Leroux, Organogels and their use in drug delivery — A review, *Journal of Controlled Release*, 125 (2008) 179-192. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2007.09.014>.
- [110] C. Halsey-Moore, P. Jena, J.T. McLeskey, Tuning range-separated DFT functionals for modeling the peak absorption of MEH-PPV polymer in various solvents, *Computational and Theoretical Chemistry*, 1162 (2019) 112506. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2019.112506>.
- [111] U. Salzner, A. Aydin, Improved Prediction of Properties of π -Conjugated Oligomers with Range-Separated Hybrid Density Functionals, *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7 (2011) 2568-2583. 10.1021/ct2003447.
- [112] Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBas, 2022.

CAPÍTULO 5

Conclusiones



En la presente tesis, se presentó el desarrollo de un proyecto para realizar la síntesis de poliuretanos que sean menos tóxicos, más amigables con el medio ambiente y que permitan convenir algunas de las propiedades que limitan sus aplicaciones o su uso comercial.

Dentro del trabajo, se presentó en primera instancia la síntesis de los solventes a utilizarse para seleccionar el más adecuado para la formación del primer precursor para las reacciones orgánicas posteriores. Estos solventes conocidos como NADES, a pesar de ser amigables para el medio ambiente y tener diversas ventajas sobre solventes convencionales, pueden presentar dificultades al momento de ser utilizados para alguna aplicación particular. Su caracterización nos permitió ver que las metodologías propuestas para cada uno de ellos fueron las adecuadas, ya que su formación se llevo de forma correcta y que su polaridad y rangos de temperatura de aplicación son los adecuados para que puedan ser utilizados en una síntesis de polimerización estilo solución-suspensión.

De la polimerización en solución-suspensión que se llevó a cabo del homopolímero de PMMA, se puede observar que esta es viable, esto se debe a la adecuada selección de los NADES que tienden a tener una baja polaridad, lo que nos permite tener reacciones de polimerización más sencillas con estos solventes a diferencia a lo que se ha realizado en la literatura. Además se observa que dependiendo de sus componentes, pueden formar polímeros en emulsión Pickering y que los pesos moleculares obtenidos son bastante altos comparando con respecto a utilizar solventes convencionales. El mejor polímero obtenido es aquel que se sintetizó utilizando una NADES de betania-glicerol.

Esta síntesis utilizando NADES, no sólo permite obtener polímeros de alto peso molecular, si no que también cambia sus propiedades esperadas, ya que el PMMA obtenido tiene la peculiaridad de tener conducción iónica y esto hace que al momento de aplicarlo como un recubrimiento anticorrosivo como normalmente se esperaría no funcione, abriendo nuevas perspectivas de aplicación para un polímero que se encuentra muy encasillado en aplicaciones específicas.

Queda demostrados además que el NADES sintetizado permite también llevar a cabo reacciones de copolimerización vía radicales libres en un proceso de solución-emulsión y dar la formación de un órgano-oleo-gel, que podría ser utilizado en aplicaciones cosméticas o de liberación controlada de fármacos que no son solubles en soluciones acuosas.

En cuanto al modelado de moléculas y simulación de propiedades para el cálculo de estados de transición, podemos ver que el funcional seleccionado junto con el set de operaciones bases fue el correcto, ya que incluso al comparar algunas moléculas con lo que se tiene en bases de datos estandarizadas, se lograron obtener mejores valores de mínimos de energía; sin embargo se debe de seguir trabajando en el conocimiento de química orgánica para seguir realizando propuestas de estados de transición y ver si la reacción de los precursores propuestos una vez que se procedió a la formación de carbonatos cíclicos son viable con las aminas de origen

biológico propuestas. Todo esto con la finalidad de hacer más amigable con el medio ambiente la formación de los poliuretanos y además no realizar reacciones que no puedan ser viables.

La intención final de la presente tesis, es proporcionar nueva información referente a la polimerización vía radicales libres utilizando NADES y demostrar que no sólo la Ciencia e Ingeniería de Materiales consiste en sintetizar un material, caracterizarlo y realizar pruebas para una posible aplicación; sino, que en y durante las diferentes etapas de un proyecto se pueden obtener resultados que lleven a los precursores deseados no sólo como un pasó intermedio de un fin, sino que también son materiales que puede tener potenciales aplicaciones en más de un área y que además se requieren tener y/o aprender diferentes habilidades y áreas de conocimiento para poder expresar al máximo todo lo que puede ofrecer y así enriquecer todo el proceso del proyecto hasta llegar a la finalidad del mismo.