



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE NANOMATERIALES  
HÍBRIDOS BASADOS EN GRAFENO, POLÍMEROS ACRÍLICOS Y UN  
COMPLEJO ZN-SALFEN CON POTENCIALES APLICACIONES EN  
PLASTRÓNICA.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA**

**PRESENTA**

**ANA VICTORIA ROBLEDO PATIÑO**



**CDMX**

**2023**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**      **Profesor:**   José Manuel Méndez Stivalet  
**VOCAL:**           **Profesor:**   José Federico Del Rio Portilla  
**SECRETARIO:**   **Profesor:**   Gustavo Adolfo Zelada Guillén  
**1er SUPLENTE:**   **Profesora:**  Margarita Romero Ávila  
**2do SUPLENTE:**   **Profesora:**  Martha Verónica Escárcega Bobadilla

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio 207, Departamento de Química Orgánica, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

---

**ASESOR DEL TEMA:**  
**Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén**

---

**SUPERVISOR TÉCNICO:**  
**Dr. Ernesto Enríquez Palacios**

---

**SUSTENTANTE:**  
**Ana Victoria Robledo Patiño**

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres Luz Ma. y Eduardo por ser mi más grande apoyo a lo largo de mi vida, estoy muy agradecida de todo lo que me han dado, tanto la educación como su amor, también a mi abuelita Ana por siempre apoyarme. También a mi hermana Florencia por apoyarme a su manera.

A mi novio Juan Carlos por apoyarme y darme ánimos durante toda la carrera para siempre dar lo mejor de mi.

Al Dr. Gustavo A. Zelada Guillén y Dr. Ernesto Enríquez Palacios por permitirme formar parte del equipo de investigación, así como el apoyo y asesoría que me brindaron, también por el ambiente de trabajo amigable. Así como a la Dra. Martha V. Escárcega Bobadilla por el apoyo y los recursos brindados.

Al H. Jurado por su tiempo invertido en la revisión y retroalimentación de este trabajo.

También quiero agradecer a la M. en C. Margarita Romero Ávila y al Dr. Roberto Carlos Cañas Alonso por su amable ayuda con la evaluación de los sistemas por GPC, así como a la Q. Marisela Gutiérrez Franco por el apoyo con el análisis de FTIR y a la Dra. Lorena Martínez De la Cruz con el apoyo del análisis térmico (TGA y DSC).

A los programas DGAPA-PAPIIT de la UNAM No. IN100720 y Ciencia Básica SEP-CONACYT No. 283975.

Los resultados de este trabajo fueron presentados el 07/10/2022 en el evento de presentación de carteles del Programa Estancias Cortas de Investigación (correspondiente al intersemestre 2022) siendo ganador del segundo lugar en la categoría de Química.

## ÍNDICE GENERAL

I. ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y UNIDADES .....	6
1. RESUMEN.....	8
2. ANTECEDENTES.....	8
2.1 Grafeno y óxido de grafeno	8
2.2 Materiales híbridos y nanomateriales	9
2.3 Polímeros acrílicos	10
2.4 Peso molecular de polímeros	11
2.5 Bases de Schiff y complejos Zn-Salfen	13
2.6 Funcionalización del óxido de grafeno	13
2.7 Injerto de materiales	14
2.8 Plastrónica	15
2.9 Caracterización térmica de materiales	15
2.9.1 Análisis termogravimétrico	16
2.9.2 Análisis de calorimetría diferencial de barrido	17
3. OBJETIVOS .....	20
3.1 Objetivo General	19
3.2 Objetivos Particulares	19
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	20
4.1 Generalidades	19
4.2 Síntesis del complejo Zn-Salfen	21
4.3 Funcionalización del óxido de grafeno con NHS (GO- <i>g</i> -NHS)	21
4.4 Funcionalización del GO- <i>g</i> -NHS con AEMA (GO- <i>g</i> -AEMA)	22
4.5 Síntesis y caracterización del terpolímero poli[(Zn-Salfen)- <i>stat</i> -(MMA)- <i>stat</i> -( <i>n</i> BuA)] (Serie A)	22
4.6 Síntesis y caracterización de los nanomateriales híbridos <i>graft</i> -copoli[(GO- <i>g</i> -AEMA)-(Zn-Salfen)- <i>stat</i> -(MMA)- <i>stat</i> -( <i>n</i> BuA)] (Series B y C)	24

5. <b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	27
5.1 Generalidades	25
5.2 Síntesis del complejo Zn-Salfen	25
5.3 Funcionalización del óxido de grafeno con NHS (GO- <i>g</i> -NHS)	26
5.4 Funcionalización del GO- <i>g</i> -NHS con AEMA (GO- <i>g</i> -AEMA)	27
5.5 Síntesis de las series A, B y C	28
5.6 Estimación del grado de polimerización ( <i>dp</i> ) de la serie A	30
5.7 Caracterización térmica de las series A, B y C	32
6. <b>CONCLUSIONES</b> .....	42
7. <b>REFERENCIAS</b> .....	43
<b>II. ANEXO</b>	

## I. ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y UNIDADES

AEMA	2-aminoetil metacrilato
AIBN	2,2'-Azobis(2-isobutironitrilo)
$dp$	Grado de polimerización
$\bar{D}$	Dispersidad
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (Differential scanning calorimetry)
EDC	1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida
FTIR	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy)
g	Gramos
GO	Óxido de grafeno
GO-COOH	Óxido de grafeno carboxilado
GO- <i>g</i> -AEMA	Óxido de grafeno funcionalizado con AEMA
GO- <i>g</i> -NHS	Óxido de grafeno funcionalizado con NHS
GPC	Cromatografía de permeación en gel (Gel permeation chromatography)
h	Horas
mg	miligramos
mL	mililitros
MeOH	Metanol
MES	Ácido 2-( <i>N</i> -morfolino) etanosulfónico
MMA	Metacrilato de metilo
mM	milimolar
mmol	milimol
$\bar{M}_n$	Peso molecular promedio en número
$\bar{M}_v$	Peso molecular promedio de viscosidad
$\bar{M}_w$	Peso molecular promedio en peso
$\bar{M}_z$	Peso molecular promedio de centrifugación
<i>n</i> BuA	Acrilato de <i>n</i> -butilo
nm	nanómetros
NHS	<i>N</i> - <i>N'</i> -hidroxisuccinimida
PBS	Buffer de fosfato salino
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric analysis)
THF	Tetrahidrofurano
USAI	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria
Zn(OAc) <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	Acetato de zinc dihidratado
ν <sub>C-C</sub>	Vibración del enlace C-C
ν <sub>C=C</sub>	Vibración del doble enlace C=C
ν <sub>C-H</sub>	Vibración del enlace C-H
ν <sub>C-O</sub>	Vibración del enlace C-O
ν <sub>C=O</sub>	Vibración del enlace C=O

VC-O-C	Vibración del enlace C-O-C
VC-N	Vibración del enlace C-N
VZn-O	Vibración del enlace Zn-O
VZn-N	Vibración del enlace Zn-N
μL	Microlitros
°C	Grados Celsius



## 1. RESUMEN

En los últimos años, la ciencia de los materiales ha revolucionado desde la exfoliación mecánica del grafeno en el 2004, esto debido a sus propiedades químicas, mecánicas y eléctricas únicas.

Al tener un material híbrido de un derivado del grafeno, como el óxido de grafeno injertado con polímeros, se pueden mejorar las propiedades de los polímeros, especialmente las propiedades mecánicas y térmicas.

Por su parte, los complejos del tipo Zn-Salfen y algunos polímeros acrílicos, también tienen propiedades interesantes, como de detección de diferentes iones.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de diferentes materiales híbridos basados en el injerto de un complejo Zn-Salfen y terpolímeros acrílicos en óxido de grafeno funcionalizado mediante el injerto covalente de “injerto a través de” y polimerización radicalaria, variando las proporciones de los componentes antes de la polimerización.

Además, se analizó el efecto de la variación de temperatura en cada material, mediante las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), estas técnicas se realizaron con el fin de determinar las propiedades de los materiales sintetizados a diferentes temperaturas, como su descomposición y temperatura de transición vítrea.

El diseño de este tipo de materiales permite su empleo para sensores mejorados para la detección de diferentes iones con características físicas diferentes debido a la proporción de los monómeros de partida, además de que permitiría un uso viable en áreas como la plastrónica, debido a las propiedades eléctricas de algunos de los componentes del material.

Gracias a la caracterización térmica de estos materiales, se puede saber la temperatura óptima para utilizar estos materiales, dependiendo de si se quieren usar como sólidos rígidos o flexibles.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Grafeno y óxido de grafeno

El grafito es la forma más estable del carbono, el cual es un material en capas formado por láminas de átomos de carbono que forman enlaces covalentes en patrones hexagonales con hibridación  $sp^2$  en cada capa [1], una monocapa de grafito es el tan famoso grafeno. Si bien, el grafeno ya se conocía desde la década de 1940 por trabajos teóricos, no fue sino hasta el 2004 en que los científicos rusos Andre Geim y Konstantin Novoselov lograron aislarlo utilizando cinta adhesiva para separar capas superiores en el grafito por el método “Scotch-tape” (cinta adhesiva) [2], lo cual les otorgó el Premio Nobel de Física en el 2010.

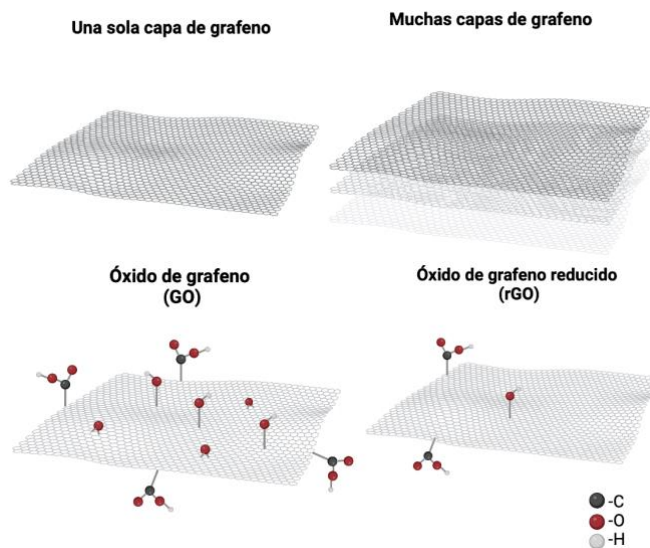
El grafeno es un alótropo cristalino bidimensional de carbono. Tiene un átomo de espesor, consta de una monocapa de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , ordenados hexagonalmente como en un panal de abejas. Debido a la distribución electrónica de las nubes de grafeno, éste posee muy buenas propiedades eléctricas,

ópticas, químicas, térmicas y mecánicas, las cuales lo hacen bastante atractivo en la ciencia de materiales [3].

Pero, así como ventajas también tiene sus desventajas, el grafeno prístino tiene una superficie hidrofóbica, y se puede llegar a aglomerar fácilmente debido a las fuertes interacciones  $\pi$ - $\pi$  y de van der Waals entre las capas [4].

Los materiales basados en grafeno se pueden clasificar según el número de capas y el estado de modificación química de su superficie. Los más utilizados son el grafeno de pocas capas, el multicapa, el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO), como se observa en la **figura 1**.

Al oxidar el grafeno, valga la redundancia, se obtiene el GO, este contiene diferentes grupos funcionales en su superficie como hidroxilos (-OH), epóxidos (-O-) y carboxilos (-COOH) los cuales lo hacen de naturaleza hidrofílica y le confieren una hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$  en su superficie. Los grupos de carboxilato cargados negativamente en el GO pueden disminuir la hidrofobicidad, lo que lo hace más adecuado para la unión superficial, por su parte, los grupos epóxido e hidroxilo sin carga en el plano basal pueden inducir algunas reacciones químicas en la superficie [5].



**Figura 1.** Materiales basados en grafeno. Adaptado de: [Molecules. 2019 Feb; 24\(4\): 658.](#)

## 2.2 Materiales híbridos y nanomateriales

Con la constante evolución de la sociedad, ciencia y tecnología, se han requerido distintos tipos de materiales con características específicas que no se pueden lograr con un solo tipo de material, por ello es que surgen los materiales híbridos, los cuales tienen características proporcionadas por los diferentes componentes que los conforman.

La palabra griega «nano» viene de la palabra enano que significa reducción de tamaño o pequeño. No existe una definición específica para los nanomateriales, generalmente son aquellos materiales cuyo tamaño se encuentra en el rango de 1-

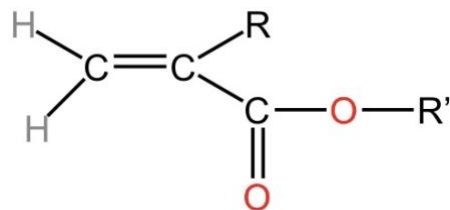
100 nm, en al menos una de sus dimensiones [6]. La nanotecnología se define como el estudio y manipulación de la materia de tamaños de 1-100 nm.

Los nanomateriales tienen variedades morfológicas, como nanotubos, nanopartículas y nanocapas, estos se pueden clasificar de acuerdo a sus dimensiones. Las nanopartículas son materiales cero-dimensionales, los nanotubos son unidimensionales y las capas/películas son nanomateriales bidimensionales [1].

Las estructuras híbridas de nanopartículas de grafeno se pueden sintetizar combinando el grafeno o sus derivados, con varios tipos de nanopartículas, dependiendo de las características del material deseado. Para ello, las láminas de los materiales de grafeno son decoradas con nanopartículas, al anclarlas a la superficie del grafeno [5].

### 2.3 Polímeros acrílicos

Los monómeros de este tipo de polímeros son ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Algunos ésteres comunes son metilo, etilo, *n*-butilo, isobutilo, 2-etil hexilo y octilo. Los ésteres pueden contener grupos funcionales adicionales como hidroxilos, amino y amida. En la **figura 2** se representa la estructura de un éster acrílico, en donde la naturaleza de los grupos R y R' determinan las propiedades de los monómeros y de sus polímeros [7]. La polimerización de sus monómeros se da mediante polimerización radicalaria usando iniciadores de radicales libres, como azóicos o peróxidos. Los polímeros acrílicos tienden a ser suaves y viscosos, mientras que los polímeros de metacrilato suelen ser duros y quebradizos. Un ajuste adecuado de la cantidad de cada monómero produce polímeros de dureza o flexibilidad diferentes [7].



**Figura 2.** Éster acrílico. Donde: R=H para los acrilatos y R=CH<sub>3</sub> para metacrilatos.

Los polímeros acrílicos son muy conocidos y utilizados en diferentes industrias como adhesivos, recubrimientos de automóviles, decorativos, entre otras, debido a su resistencia térmica y rigidez [8].

El grafeno y sus derivados se han utilizado como nanoaditivos en varios polímeros termoplásticos, estos nanoaditivos pueden dispersarse homogéneamente en la matriz polimérica, mejorando así diferentes propiedades ya sean mecánicas y térmicas de los polímeros.

## 2.4 Peso molecular de polímeros

Los polímeros en su forma más pura son mezclas de moléculas de diferentes pesos moleculares [9], debido a esto la mayoría de los polímeros no tienen un solo peso molecular, por lo que se llaman dispersos (o no uniformes). La razón de la dispersidad de los polímeros se debe a las variaciones estadísticas presentes en el proceso de polimerización [9] y al grado de polimerización ( $dp$ ) el cual es el número de unidades repetitivas en la cadena macromolecular. Por lo tanto, al tener muchas probabilidades para el peso molecular de los polímeros se utilizan los pesos moleculares promedio.

$$dp = \frac{\bar{M}_n}{M_{\text{monómero}}}$$

**Ecuación 1.** Ecuación para calcular el grado de polimerización.

Donde  $\bar{M}_n$  es el peso molecular promedio en número, éste es el peso total de todas las moléculas en una muestra de polímero dividida entre el total de las moléculas presentes, como se representa en la **ecuación 2**; donde  $N_i$  es el número de moléculas de fracción  $i$ , y  $M_i$  es el peso molecular de fracción  $i$ .

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

**Ecuación 2.** Ecuación para calcular la masa molecular promedio en número de polímeros.

El peso molecular promedio en peso ( $\bar{M}_w$ ) se puede definir como la fracción del peso,  $w_i$ , la cual es la masa total de cada fracción  $i$ .

$$\bar{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

**Ecuación 3.** Ecuación para calcular la masa molecular promedio en masa de polímeros.

Una medida de dispersidad ( $\mathcal{D}$ ) de un polímero se define como  $\bar{M}_w$  dividida entre  $\bar{M}_n$ , la cual define numéricamente la amplitud de la distribución de pesos moleculares. Este parámetro da una indicación de qué tan amplio es el rango de pesos moleculares en la muestra.

$$\mathcal{D} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

**Ecuación 4.** Ecuación de dispersidad.

Si una disolución de un polímero se somete a un campo centrífugo a una velocidad baja, eventualmente se establecerá un equilibrio termodinámico donde las moléculas se distribuyen de acuerdo a sus tamaños moleculares, el peso molecular que se obtiene al hacer este experimento es el peso molecular promedio de centrifugación o de sedimentación ( $\bar{M}_z$ ) [10].

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

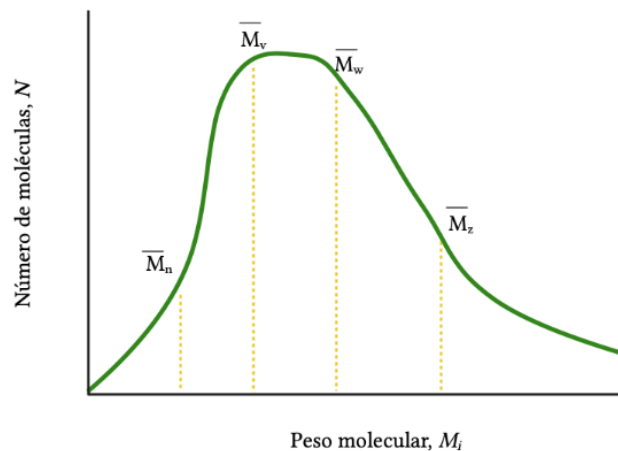
**Ecuación 5.** Ecuación para calcular la masa molecular promedio de centrifugación de polímeros.

Si en otro experimento, se mide la velocidad a la que fluye una solución diluida de un polímero a través de un capilar, se está midiendo la fricción al flujo que resulta de moléculas de polímero de diferentes tamaños, el resultado de este experimento es el peso molecular promedio de viscosidad ( $\bar{M}_v$ ) que se define en la **ecuación 6**, donde  $a$  es una constante,  $\bar{M}_v$  y  $\bar{M}_w$  son iguales cuando  $a$  es 1. Este valor se conoce mediante técnicas a partir de la viscosidad de la disolución de polímeros [9].

$$\bar{M}_v = \left( \frac{\sum N_i M_i^{(1+a)}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a}$$

**Ecuación 6.** Ecuación para calcular la masa molecular promedio de viscosidad de polímeros.

Por las definiciones de los pesos moleculares promedio se puede observar que para un polímero monodisperso (polímeros con cadenas de una sola masa), los cuatro promedios serán iguales  $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_v = \bar{M}_z$ . Pero cuando el polímero tiene diferentes tamaños de cadena (lo típico) entonces la relación entre los promedios será:  $\bar{M}_n \leq \bar{M}_v \leq \bar{M}_w \leq \bar{M}_z$  como se aprecia en la **figura 3**.



**Figura 3.** Distribución de pesos moleculares en una muestra de polímero.

Existen varias técnicas para determinar el peso molecular de los polímeros, la técnica a usar depende de muchos factores como el tamaño del polímero, facilidad de acceso y funcionamiento del equipo, costo de análisis, etc. [9]

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es un método cromatográfico líquido en donde las moléculas son separadas en términos de su tamaño o volúmenes hidrodinámicos. Esta técnica se utiliza para la separación, purificación y análisis de polímeros sintéticos y macromoléculas biológicas como proteínas, polisacáridos y ácidos nucleicos [11]; pero su característica más importante es la capacidad para

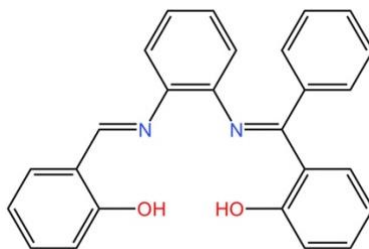
determinar los pesos moleculares y la distribución de pesos moleculares de un polímero.

Esta técnica implica la permeación de una solución polimérica a través de una columna llena de cuentas microporosas, usualmente de poliestireno entrecruzado. La columna está llena de cuentas de diferentes tamaños de diámetros de poro, las moléculas de tamaños más grandes pasan por la columna más rápido que las de menor tamaño, por lo que éstas últimas se detectan al final. A partir del tiempo de elución de una molécula de diferente tamaño, el peso molecular del polímero se puede obtener a través de curvas de calibración obtenidas de un estándar de poliestireno [9].

## 2.5 Bases de Schiff y Complejos Zn-Salfen

Las bases de Schiff, nombradas así en honor del químico alemán Ugo Schiff, son compuestos que contienen un grupo funcional imina ( $-C=N-$ ) obtenido como resultado de la condensación entre una amina y un compuesto carbonilo (aldehído o cetona) [12].

Los ligantes tipo salfen son ligantes tetradentados ( $N_2O_2^-$ ), los cuales se obtienen por la condensación de precursores de diaminas y salicilaldehídos (sustituidos) [13]. El término de ligante “salfen” involucra a los ligantes con estructuras parecidas a las aminas y salicilaldehídos [12].



**Figura 4.** Ejemplo de una estructura base de un ligante salfen típico.

Los complejos de Zn (II) del tipo salfen, se caracterizan por poseer propiedades de detección interesantes, las cuales están relacionadas con el carácter ácido de Lewis del centro metálico, debida a la configuración  $3d^{10}$  del centro metálico y a la estructura tetradentada del ligante [14]. Las propiedades de detección de este tipo de compuestos son originadas por los cambios espectroscópicos asociados con la formación de los aductos tras la adición de una base de Lewis [15].

## 2.6 Funcionalización del óxido de grafeno

El grafeno es hidrofóbico debido a la falta de grupos hidrofílicos en su superficie, además debido a las interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , el grafeno muestra una tendencia a la aglomeración. Como se mencionó anteriormente, el óxido de grafeno contiene grupos que contienen oxígeno en su superficie, volviéndolo hidrofílico, pero el óxido de grafeno se agrega en presencia de sales debido al efecto pantalla [16].

Para sintetizar un material híbrido de grafeno con polímeros se debe tener en cuenta que existe una fuerte fuerza cohesiva entre ellos y también la pobre interacción del grafeno con la matriz polimérica [17], para reducir esta fuerza cohesiva y aumentar la interacción con el polímero huésped, la funcionalización de la superficie es muy importante.

La funcionalización tiene como fin insertar grupos funcionales a la superficie, con la finalidad de que se puedan injertar materiales al grafeno y sus derivados, además de mejorar la solubilidad en solventes orgánicos y acuosos [18].

La modificación covalente es uno de los métodos más utilizados para la funcionalización del grafeno y sus contrapartes, donde generalmente, se introducen dobles enlaces activos y grupos funcionales que contienen oxígeno, el enfoque principal para la modificación del grafeno es a través del óxido de grafeno debido a los diferentes grupos funcionales que posee en su superficie [16]. En este tipo de modificación se facilitan las interacciones del grafeno y de sus derivados con la matriz polimérica, evitando interacciones repulsivas electrostáticas entre las capas [19].

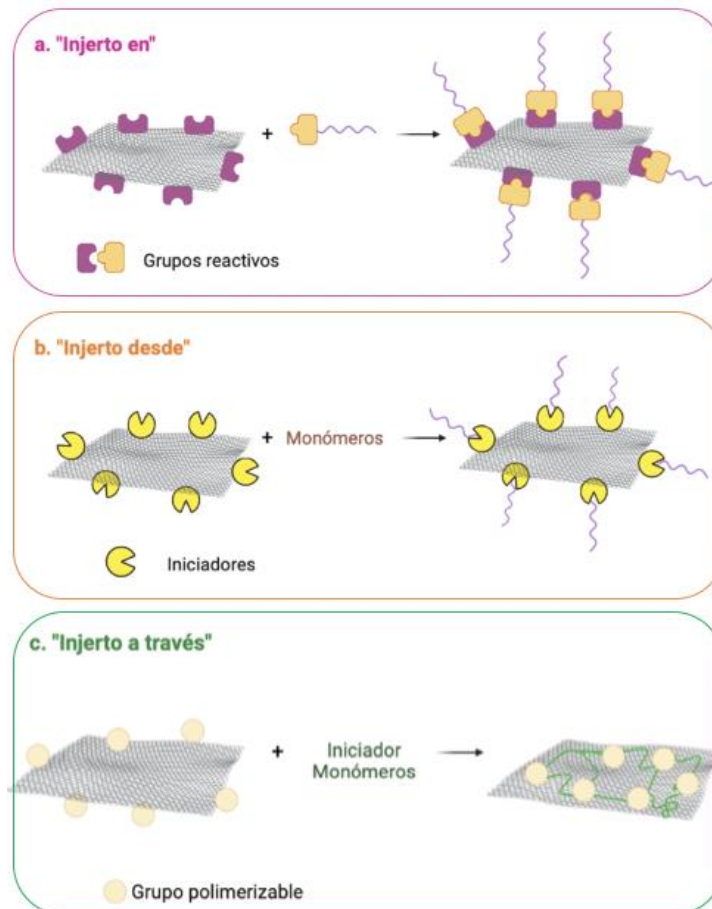
## 2.7 Injerto de materiales

Una vez que el óxido de grafeno se encuentra funcionalizado, es decir, listo para que las cadenas poliméricas se injerten en su superficie, el método más utilizado es el método covalente, ya que es una manera directa de formar enlaces covalentes entre las capas de grafeno y las cadenas poliméricas. En este método la hibridación de algunos átomos de carbono puede cambiar de  $sp^2$  a  $sp^3$ , lo cual conlleva a una estructura conjugada de las capas de grafeno [4].

Comúnmente se utilizan tres métodos [4]:

- **Injerto en:** Este método se basa en reacciones de acoplamiento entre las cadenas poliméricas y los grupos funcionales del sustrato, donde la unión de las cadenas prefabricadas se realiza por la formación de enlaces covalentes.
- **Injerto desde:** En este método, las reacciones son iniciadas en la superficie del sustrato el cual está funcionalizado con iniciadores, para ello se realiza la propagación de las cadenas poliméricas desde los iniciadores anclados a la superficie.
- **Injerto a través:** En este método, las cadenas poliméricas están ancladas a la superficie del sustrato, el cual está modificado con un compuesto con dobles enlaces. Aquí, las cadenas de polímero se incorporan al sustrato.

En la **figura 5** se muestra un esquema de estos tres métodos.



**Figura 5.** Esquema del injerto de materiales por el método covalente en una capa de grafeno: (a) injerto en, (b) injerto desde y (c) injerto a través. Adaptado de: [Polymers \(Basel\). 2018 May; 10\(5\): 527.](#)

## 2.8 Plastrónica

La plastrónica es un campo de estudio reciente, el cual tiene como objetivo implementar funciones electrónicas en la superficie de un polímero directamente. Este campo desempeña un papel importante en la ciencia de materiales y ya se ha utilizado en diseño de sensores de pH, sensores físicos y conjuntos ópticos [20, 21]. Por lo que se pueden tener materiales híbridos que contengan polímeros conductores y materiales inorgánicos, metálicos o basados en carbono, unidos mediante enlaces covalentes [22] para así obtener materiales usados en este campo.

## 2.9 Caracterización térmica de materiales

Los análisis térmicos son una herramienta muy útil para caracterizar a los compuestos poliméricos y así determinar sus aplicaciones a altas temperaturas. Dos de estas técnicas son los análisis de TGA y de DSC. Los polímeros en estado sólido se pueden dividir en dos categorías: amorfos y semicristalinos.



Los sólidos cristalinos y amorfos se pueden diferenciar por sus transiciones de fase; los sólidos cristalinos se caracterizan por el orden en la fase sólida mientras que los amorfos están desordenados.

La transición vítrea es el cambio de fase que ocurre cuando se pasa de un estado en que las cadenas poseen tan poca movilidad que quedan congeladas en una conformación fija, a otros en la que poseen mayor movilidad; la temperatura a la cual ocurre esto es la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Aquí, el polímero sólido cambia de un sólido vítreo duro a un estado gomoso (elastómeros) o flexible (termoplásticos) el cual involucra los movimientos de traslación de las cadenas principales del polímero y los movimientos de rotación de los segmentos [9].

Todos los polímeros, ya sean amorfos o semicristalinos tienen una o varias  $T_g$  y también de descomposición ( $T_d$ ), pero sólo los semicristalinos tienen temperaturas de cristalización ( $T_c$ ) y de fusión ( $T_m$ ).

Por otra parte, se puede estimar la  $T_g$  de un copolímero a partir de los valores de  $T_g$  de los homopolímeros producidos por los monómeros individuales utilizando el modelo de Fox:

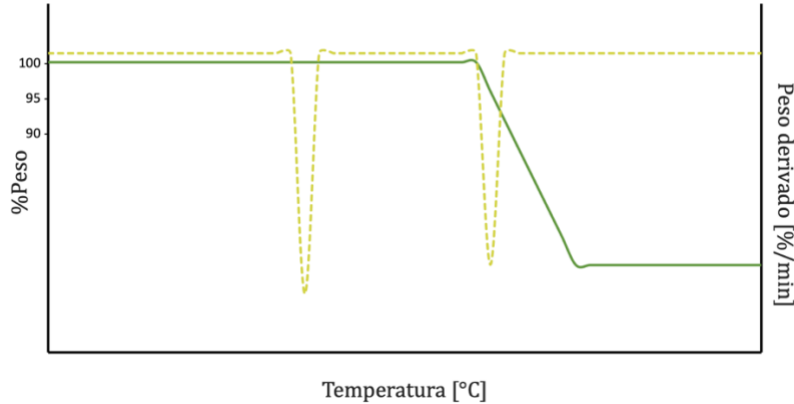
$$\frac{1}{T_g} = \sum_i \frac{w_i}{T_{gi}}$$

**Ecuación 7.** Ecuación de Fox para calcular la  $T_g$  de copolímeros.

Donde  $T_g$  es la temperatura de transición vítrea del copolímero en unidades de temperatura absoluta (K),  $w_i$  es la fracción en peso del componente  $i$ ,  $T_{gi}$  es la  $T_g$  del homopolímero del componente en unidades de temperatura absoluta, y se toma la suma de todos los componentes del copolímero. [23]

### 2.9.1 Análisis termogravimétrico

Este tipo de análisis se realiza con el fin de determinar a qué temperatura se llevará a cabo la descomposición de los materiales, lo que se hace es medir la masa de una muestra, en una termobalanza, en función del aumento de temperatura o del tiempo. Es adecuado para muestras que sufren pérdidas de masa (sólido  $\rightarrow$  producto + gas $\uparrow$ ) o ganancia de masa (sólido + gas  $\rightarrow$  producto) [24]. Las trazas de pérdida o ganancia de masa frente a la temperatura se reflejan en un termograma como se ve en la **figura 6**.



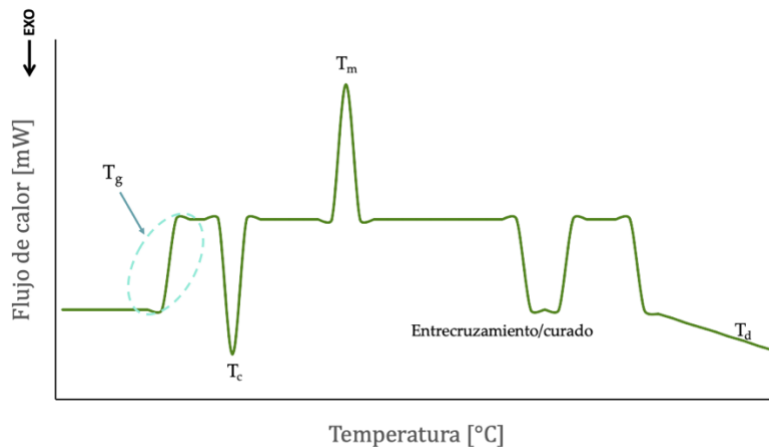
**Figura 6.** Diagrama de TGA.

La información que podemos encontrar en este tipo de diagramas es la pérdida de masa por descomposición (en verde oscuro en la **figura 6**), donde la  $T_5$  indica la temperatura donde el material perdió el 5% de su masa, la  $T_{10}$  donde pierde el 10%; la temperatura de degradación ( $T_d$ ) se obtiene del rango de temperaturas de inicio ( $T_o$ ) y final ( $T_f$ ) de degradación (donde se ve el cambio en la línea base). Además, en estos termogramas también se puede observar mediante puntos de inflexión, el número de componentes del material por ejemplo, si aparecen 2 picos, (en verde claro en la **figura 6**), significa que el material tiene 2 componentes.

### 2.9.2 Análisis de calorimetría diferencial de barrido

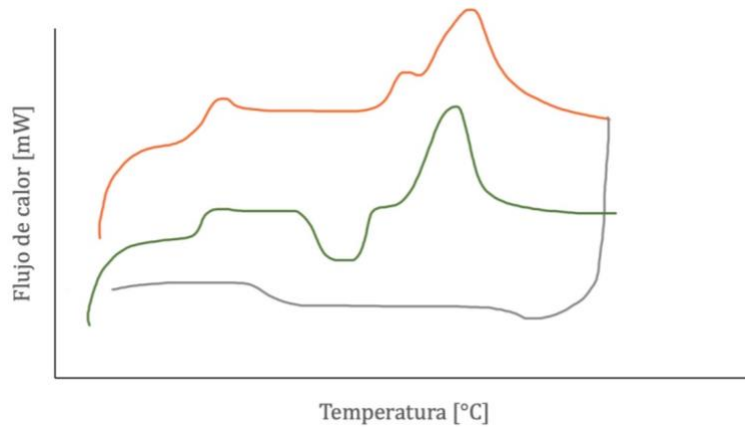
Mediante la técnica de DSC se puede obtener información acerca de la cohesión en los componentes del material, además de cambios que ocurren al material al enfriarlo o calentarlo. Aquí se representa el flujo de calor ( $\phi$ ) respecto a la temperatura.

En la **figura 7** se muestra un ejemplo de este tipo de termogramas, donde un cambio en la línea base o los picos indican cambios en la capacidad calorífica,  $T_g$  o cambios de fase, dependiendo si el cambio es exotérmico o endotérmico.



**Figura 7.** Diagrama ideal de DSC.

Para realizar este tipo de análisis en materiales poliméricos, se usan métodos dinámicos (donde se varía la temperatura con el tiempo) e isothermas (donde se mantiene la misma temperatura por determinado tiempo). Esto es de gran utilidad, dado que, en el primer barrido, las cadenas de polímero comienzan a relajarse, es decir, pasa de rígido a elástico; durante el segundo barrido se llega a temperaturas más bajas, el polímero pasa de elástico a rígido y durante el tercer barrido, las cadenas de polímero se encuentran completamente relajadas, éste último barrido es el que se debe de tomar en cuenta para interpretar un diagrama de DSC. En la **figura 8**, se muestra un ejemplo de un termograma con los tres barridos.



**Figura 8.** Diagrama de DSC (barridos), donde la curva superior indica el primer barrido, la curva inferior el segundo barrido y la curva de en medio el tercer barrido.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo General

Realizar la síntesis y evaluación térmica de nanomateriales híbridos a partir de la funcionalización de óxido de grafeno con un complejo Zn-Salfen y monómeros acrílicos, mediante el método covalente de “injerto a través de”.

#### 3.2 Objetivos Particulares

- I. Realizar la síntesis de un complejo Zn-Salfen.
- II. Funcionalizar el óxido de grafeno con NHS para obtener el intermediario (GO-*g*-NHS).
- III. Funcionalizar el GO-*g*-NHS con AEMA para obtener el GO-*g*-AEMA.
- IV. Realizar la síntesis de terpolímeros utilizando como monómeros MMA, *n*BuA y un complejo Zn-Salfen, en diferentes proporciones, para obtener el poli[(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] (serie A).
- V. Realizar la síntesis de nanomateriales híbridos usando MMA, *n*BuA, el complejo Zn-Salfen y el GO-*g*-AEMA, en diferentes proporciones, para obtener los materiales *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] (series B y C).
- VI. Evaluar las características térmicas de las series A, B y C mediante análisis térmico de TGA y DSC.

### 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 4.1 Generalidades

Los reactivos se adquirieron de fuentes comerciales, como se muestra en la **tabla 1**, excepto por la cetimina (**a**), la cual fue sintetizada previamente en el laboratorio.

**Tabla 1.** Proveedor y pureza de reactivos utilizados.

Reactivo	Marca	Pureza
3-alilsalicilaldeído	Sigma-Aldrich	97%
Zn(OAc) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	98%
MeOH	Sigma-Aldrich	99%
GO-COOH	Sigma-Aldrich	99%
MES	Sigma-Aldrich	99%
EDC	Sigma-Aldrich	98%
NHS	Sigma-Aldrich	98%
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99%
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99%
AEMA	Sigma-Aldrich	90%
MMA	Sigma-Aldrich	99%
<i>n</i> -BuA	Sigma-Aldrich	99%
THF	Sigma-Aldrich	99%
AIBN	Sigma-Aldrich	12 % en peso en acetona

Para la dispersión del GO se utilizó un homogeneizador ultrasónico Sonopuls mini20 acoplado con una punta de 2.5 mm de diámetro, durante 5 min con pulsos de 0.5 s cada 0.5 s, 70% de entrada, a temperatura ambiente.

Para la obtención del GO-*g*-NHS, los ácidos carboxílicos del óxido de grafeno (GO; 2.05 mmol COOH/g con 6.55 % de oxígeno, de acuerdo con el proveedor) se activaron mediante el acoplamiento de EDC/NHS controlando el pH utilizando MES. Para la obtención del GO-*g*-AEMA, se controló el pH con un buffer de fosfatos (PBS).

Para ambas disoluciones, las de MES y PBS, se ajustó el pH utilizando un medidor de sobremesa modelo pH 2700 con electrodo de pH (Oakton Instruments, Vernon Hills) mediante la adición de gotas de HCl 1 M o KOH 1 M, según fuera necesario.

Se utilizó agua desionizada obtenida de un desionizador Direct-Q 3 UV marca "Millipore" con una resistividad de 18.2 MΩ cm, para la preparación de las disoluciones buffer utilizadas y para el lavado del GO-*g*-NHS y GO-*g*-AEMA.

Se utilizó una columna de sílice con el fin de eliminar el inhibidor que contienen los monómeros (MMA y *n*BuA) y se guardaron en el refrigerador hasta el momento de su uso.

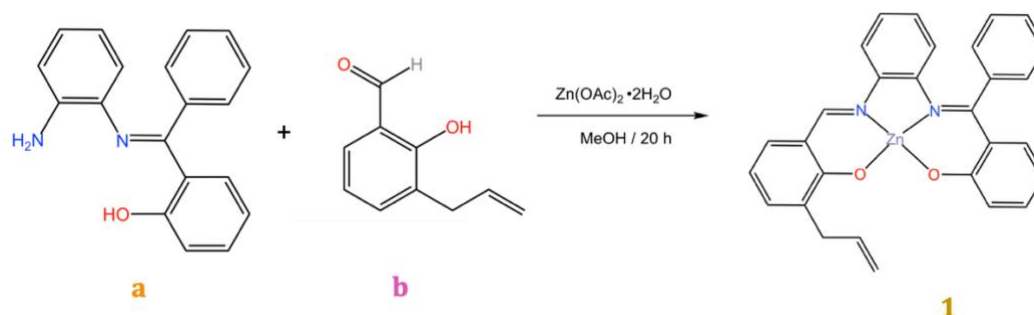
Para la síntesis de las series A, B y C, se utilizó un baño ultrasónico Sonorex Digitec (Bandelin electronic GmbH & Co. KG), durante una hora de calentamiento de 75-85 °C, y para evitar la precipitación del GO, se utilizó un pequeño motor como se muestra en la **figura 9** además del ultrasonido. El motor se encontraba sujeto en una bandeja de unicel la cual sirvió para sujetar el motor y los viales para la síntesis de las series.



**Figura 9.** Montaje del equipo para la síntesis de la series B y C con el ultrasonido y el motor.

Las técnicas de análisis de caracterización de los compuestos, tanto de FTIR, TGA y DSC se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM. El análisis de TGA se realizó en aire a una temperatura de 30-500 °C con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min. Mientras que el análisis de DSC se utilizó nitrógeno (N<sub>2</sub>) como atmósfera, con un primer barrido dinámico de 25 a 130 °C dejando un primer isoterma 10 min a 130 °C, un segundo barrido de 130 a -100 °C dejando un segundo isoterma a -100 °C por 10 min y un último barrido de -100 a 250 °C.

## 4.2 Síntesis del complejo Zn-Salfen

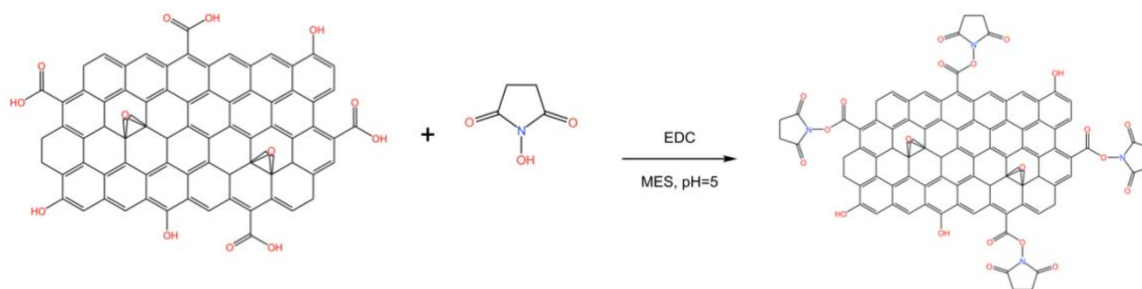


Esquema 1. Síntesis del complejo Zn-Salfen.

La síntesis del complejo Zn-Salfen (1) se realizó de acuerdo con la literatura [25] mediante la reacción *in situ* de la cetimina (a) (249.4 mg, 0.86 mmol) en 4.5 mL de metanol con 1 equivalente de 3-allylsalicylaldehído (b) (139.9 mg, 0.86 mmol) en 2.0 mL de metanol, en presencia de 1 equivalente de acetato de zinc dihidratado (190.0 mg, 0.86 mmol), el sistema se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 20 horas. Se recuperó un sólido amarillo brillante se lavó con metanol frío, se filtró y secó al vacío, obteniendo 250 mg.

FT-IR (ATR)/cm<sup>-1</sup>: 3066 (ν ar C-H), 2897 (ν C-H vinil), 1611 (ν C=N cetimina), 1576 (ν C=N aldimina), 1538 (ν C=C), 1213 (ν ar C-N), 908 (ν ar C-O), 518 (ν Zn-N), 478 (ν Zn-O) [26].

## 4.3 Funcionalización del óxido de grafeno con NHS (GO-g-NHS)

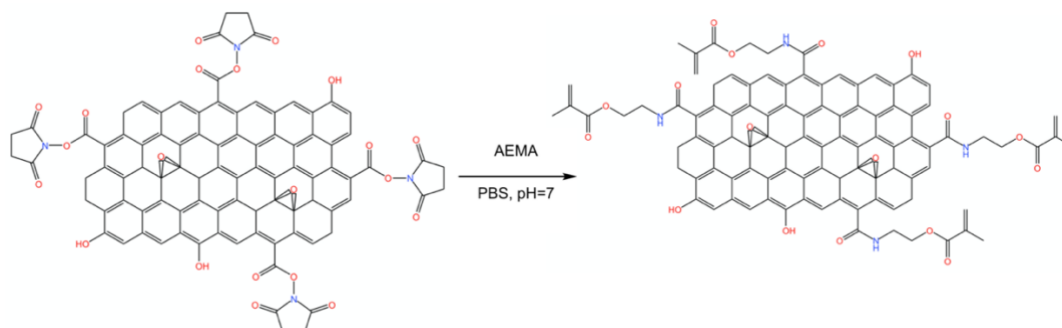


Esquema 2. Formación del intermediario GO-g-NHS.

La preparación del GO funcionalizado con NHS (GO-g-NHS), se realizó de acuerdo con la literatura [27], para ello se dispersaron 1003 mg de GO en 40 mL de una disolución de MES (50 mM, pH=5) en un matraz bola de 100 mL, después se añadió una disolución de 1600 mg de EDC en 5 mL de MES, con el fin de tener una relación molar nominal en los grupos EDC frente a COOH (EDC:COOH@GO) de 4 mol/mol, y se incubó sin agitación tapado a temperatura ambiente por 30 minutos. Posteriormente, se añadió una segunda disolución con 1886 mg de NHS en 5 mL de MES, para tener una relación molar 2:1 de EDC vs (EDC:NHS) y se mantuvo en agitación durante 40 minutos.

Finalmente, el producto de reacción se lavó con agua desionizada utilizando un sistema de filtración al vacío Millipore y un filtro de membrana de polietersulfona (PES) de 47 mm de diámetro con un tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ , recuperando un sólido negro (0.6910 g) el cual se dejó secar en la estufa durante la noche a 80  $^{\circ}\text{C}$ . FT-IR (ATR)/ $\text{cm}^{-1}$ : 1736( $\nu$  C=O), 1653 ( $\nu$  C=C), 1107 ( $\nu$  N-O).

#### 4.4 Funcionalización del GO-g-NHS con AEMA (GO-g-AEMA)

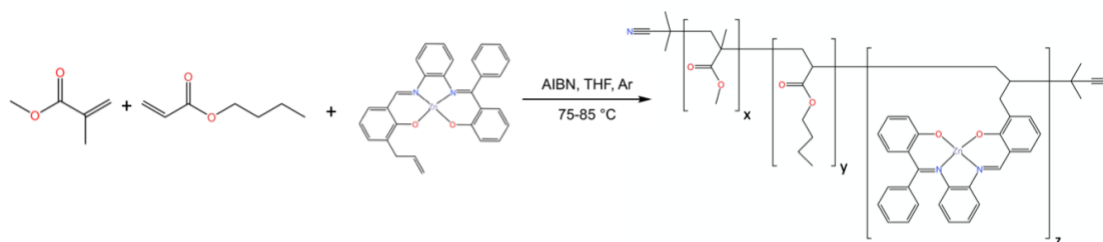


**Esquema 3.** Funcionalización del GO-g-NHS con AEMA.

Para la funcionalización del GO-g-NHS con AEMA (GO-g-AEMA), se dispersaron 650 mg de GO-g-NHS en 13 mL de PBS (50 mM, pH= 7.2) en un matraz bola de 50 mL. Después se añadieron 717 mg de AEMA, con el fin de tener una relación AEMA:GO-g-NHS equivalente a 6 mmol/g, por la relación inicial EDC:COOH@GO de la etapa 1. La reacción se incubó durante la noche a temperatura ambiente, con agitación y protegido de la luz. El producto se filtró utilizando un sistema de filtración al vacío Millipore y una membrana de nylon de 47 mm de diámetro y 0.45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, se enjuagó abundantemente con agua desionizada, se secó durante la noche a 80  $^{\circ}\text{C}$  (sólido gris oscuro, 0.6905 mg) y se almacenó a temperatura ambiente lejos de la luz.

FT-IR (ATR)/ $\text{cm}^{-1}$ : 1734( $\nu$  C=O), 1640 ( $\nu$  C=C), 1000 ( $\nu$  C-N).

#### 4.5 Síntesis y caracterización del terpolímero poli[(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] (Serie A)



- I-IV (2.0% de Zn-Salfen)
- I (MMA:nBuA de 30:70)
  - II (MMA:nBuA de 40:60)
  - III (MMA:nBuA de 50:50)
  - IV (MMA:nBuA de 60:40)
- A {

**Esquema 4.** Síntesis del terpolímero poli[(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] (Serie A).

Para la serie A se realizó una polimerización radicalaria utilizando como monómeros de partida el MMA y *n*BuA variando sus proporciones (MMA:*n*BuA con una relación de 30:70, 40:60, 50:50 y 60:40) con 2% del complejo Zn-Salfen (1), con el fin de obtener 0.5 g de cada polímero. Para ello en cada vial se agregaron las cantidades correspondientes de cada monómero y el complejo, después se purgó con Ar y se añadió AIBN como iniciador, se colocaron los viales en el baño de ultrasonido durante 1 h con calentamiento de 75-85 °C .

**A:** FT-IR (ATR)/cm<sup>-1</sup>: 2955 (ν C-H alifático), 1724 (ν C=O), 1615 (ν C=N cetimina), 1598 (ν C=N aldimina), 1447 (ν C-H metílico), 1386 (ν ar C-N), 1234 (ν ar C-O), 1141 (ν C-O), 507 (ν Zn-N).

Para **(I)** poli[(Zn-Salfen)<sub>2%</sub>-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)], con relación de MMA:*n*BuA de 30:70.  $\bar{M}_n, \bar{M}_v, \bar{M}_w, \bar{M}_z$  (g mol<sup>-1</sup>, GPC): 199357, 860648, 475532, 958260. T<sub>d</sub> (TGA): T<sub>0</sub>= 368.6 °C, T<sub>f</sub>= 415.2 °C, T<sub>5</sub>= 341.4 °C, T<sub>10</sub>= 356.9 °C, T<sub>p</sub>= 401.9 °C. T<sub>g</sub> (DSC): -17.1 °C; con un proceso exotérmico de (71 a 85) °C. Rendimiento: 91 %.

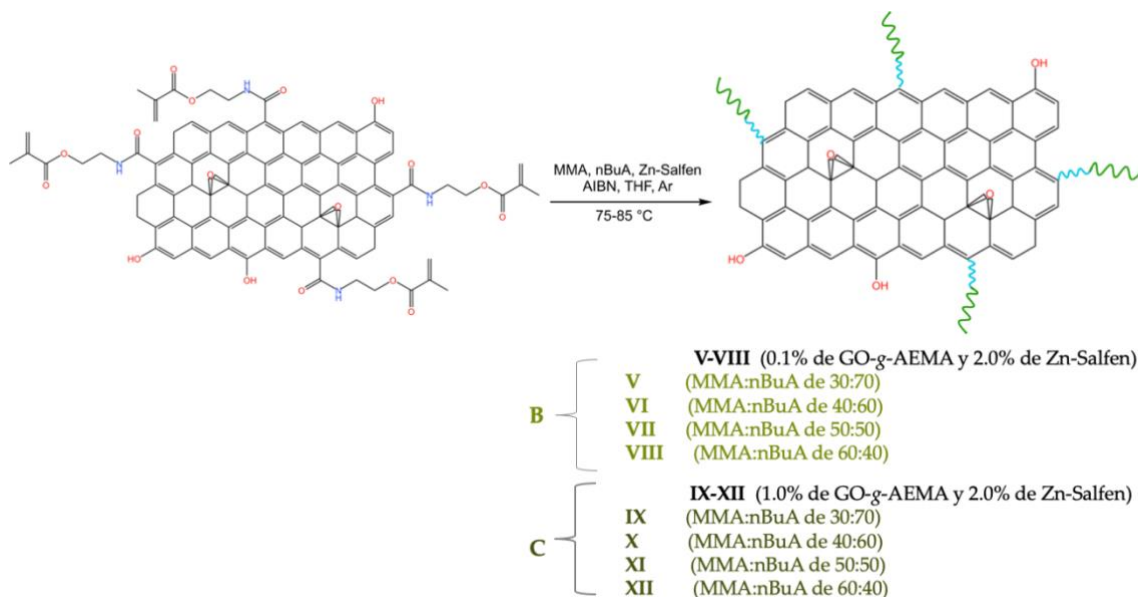
Para **(II)** poli[(Zn-Salfen)<sub>2%</sub>-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)], con relación de MMA: *n*BuA de 40:60.  $\bar{M}_n, \bar{M}_v, \bar{M}_w, \bar{M}_z$  (g mol<sup>-1</sup>, GPC): 141894, 504260, 300607, 556475. T<sub>d</sub> (TGA): T<sub>0</sub>= 358.8 °C, T<sub>f</sub>= 413 °C, T<sub>5</sub>= 337.9 °C, T<sub>10</sub>= 355 °C, T<sub>p</sub>= 399.4 °C. T<sub>g</sub> (DSC): -2.02 °C. Rendimiento: 97 %.

Para **(III)** poli[(Zn-Salfen)<sub>2%</sub>-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)], con relación de MMA: *n*BuA de 50:50.  $\bar{M}_n, \bar{M}_v, \bar{M}_w, \bar{M}_z$  (g mol<sup>-1</sup>, GPC): 183087, 697205, 398386, 773241. T<sub>d</sub> (TGA): T<sub>0</sub>= 354.8 °C, T<sub>f</sub>= 411.6 °C, T<sub>5</sub>= 342 °C, T<sub>10</sub>= 352.3 °C, T<sub>p</sub>= 392.6 °C. T<sub>g</sub> (DSC): 18.1 °C. Rendimiento: 94 %.

Para **(IV)** poli[(Zn-Salfen)<sub>2%</sub>-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)], con relación de MMA: *n*BuA de 60:40.  $\bar{M}_n, \bar{M}_v, \bar{M}_w, \bar{M}_z$  (g mol<sup>-1</sup>, GPC): 163681, 515763, 328327, 559282. T<sub>d</sub> (TGA): T<sub>0</sub>= 356.4 °C, T<sub>f</sub>= 411.2 °C, T<sub>5</sub>= 315.5 °C, T<sub>10</sub>= 351.7 °C, T<sub>p</sub>= 397.6 °C. T<sub>g</sub> (DSC): 34.3 °C. Rendimiento: 94 %.



#### 4.6 Síntesis y caracterización de los nanomateriales híbridos *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] (Series B y C)



**Esquema 5.** Síntesis de nanomateriales híbridos derivados *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] (series B y C)

Para la síntesis de las series B y C se utilizaron las mismas relaciones de monómeros de MMA: *n*BuA y el 2% del complejo Zn-Salfen que en la serie A, con la diferencia de que en la serie B se añadió 0.1% del GO-*g*-AEMA y para la serie C se añadió 1% del GO-*g*-AEMA, con el fin de obtener 0.5 g de cada material. A cada vial se añadió el complejo Zn-Salfen y la proporción correspondiente de los monómeros. Para la adición del GO-*g*-AEMA, éste se suspendió en THF y se dispersó con el homogeneizador, después se añadió el volumen correspondiente de GO-*g*-AEMA a cada vial. Posteriormente se purgó con Ar, se añadió AIBN como iniciador y se colocó en el baño de ultrasonido durante 1 h con calentamiento de 75-85 °C .

**B:** FT-IR (ATR)/cm<sup>-1</sup>: 3439 (ν O-H), 2958 (ν C-H alifático), 2874 (ν COO-H), 1724 (ν C=O), 1614 (ν C=N cetimina), 1599 (ν C=N aldimina), 1448 (ν C-H metílico), 1386 (ν ar C-N), 1235 (ν ar C-O), 1144 (ν C-O), 989 (ν C-O-C), 507 (ν Zn-N).

Para (**V**) *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>0.1%</sub>-(Zn-Salfen)<sub>2%</sub>-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)], con relación de MMA: *n*BuA de 30:70. T<sub>d</sub> (TGA): T<sub>o</sub>= 346.3 °C, T<sub>f</sub>= 414.8 °C, T<sub>5</sub>= 315.5 °C, T<sub>10</sub>= 345.5 °C, T<sub>p</sub>= 388.3 °C. T<sub>g</sub> (DSC): -19.1 °C, con un proceso exotérmico de (136.8 a 195.4) °C. Rendimiento: 81%.

Para (**VI**) *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>0.1%</sub>-(Zn-Salfen)<sub>2%</sub>-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)], con relación de MMA: *n*BuA de 40:60. T<sub>d</sub> (TGA): T<sub>o</sub>= 358.7 °C, T<sub>f</sub>= 409.2 °C, T<sub>5</sub>= 328.3 °C, T<sub>10</sub>= 353.8 °C, T<sub>p</sub>= 389 °C. T<sub>g</sub> (DSC): -2.7 °C. Rendimiento: 91 %.

Para (**VII**) *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>0.1%</sub>-(Zn-Salfen)<sub>2%</sub>-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)], con relación de MMA: *n*BuA de 50:50. T<sub>d</sub> (TGA): T<sub>o</sub>= 355.9 °C, T<sub>f</sub>= 413.3 °C, T<sub>5</sub>= 323.8

°C,  $T_{10}$ = 354.1 °C,  $T_p$ = 396.7 °C .  $T_g$  (DSC): -3.2 °C, con un proceso exotérmico de (146.1 a 188.7) °C. Rendimiento: 65 %.

Para (VIII) *graft-copoli*[(GO-*g*-AEMA)<sub>0.1%</sub>-(Zn-Salfen)<sub>2%</sub>-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)], con relación de MMA: *n*BuA de 60:40.  $T_d$  (TGA):  $T_o$ = 356.4 °C,  $T_f$ = 411.4 °C,  $T_5$ = 301.1 °C,  $T_{10}$ = 348.5 °C,  $T_p$ = 390.9 °C.  $T_g$  (DSC): 38 °C. Rendimiento: 91 %.

**C:** FT-IR (ATR)/cm<sup>-1</sup>: 3433 (ν O-H), 2958 (ν C-H alifático), 2874 (ν COO-H), 1726 (ν C=O), 1613 (ν C=N cetimina), 1575 (ν C=N aldimina), 1448 (ν C-H metílico), 1387 (ν ar C-N), 1237 (ν ar C-O), 1141 (ν C-O), 988 (ν C-O-C), 508 (ν Zn-N).

Para (IX) *graft-copoli*[(GO-*g*-AEMA)<sub>1%</sub>-(Zn-Salfen)<sub>2%</sub>-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)], con relación de MMA: *n*BuA de 30:70.  $T_d$  (TGA):  $T_o$ = 362 °C,  $T_f$ = 414.1 °C,  $T_5$ = 245.6 °C,  $T_{10}$ = 342.1 °C,  $T_p$ = 399.9 °C .  $T_g$  (DSC): -23 °C, con un proceso exotérmico de (140.9 a 195.6) °C. Rendimiento: 68 %.

Para (X) *graft-copoli*[(GO-*g*-AEMA)<sub>1%</sub>-(Zn-Salfen)<sub>2%</sub>-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)], con relación de MMA: *n*BuA de 40:60.  $T_d$  (TGA):  $T_o$ = 353.4 °C,  $T_f$ = 418.6 °C,  $T_5$ = 331.7 °C,  $T_{10}$ = 354.3 °C,  $T_p$ = 403.4 °C.  $T_g$  (DSC): 4.4 °C. Rendimiento: 85 %.

Para (XI) *graft-copoli*[(GO-*g*-AEMA)<sub>1%</sub>-(Zn-Salfen)<sub>2%</sub>-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)], con relación de MMA: *n*BuA de 50:50.  $T_d$  (TGA):  $T_o$ = 353.4 °C,  $T_f$ = 411.2 °C,  $T_5$ = 270 °C,  $T_{10}$ = 347.8 °C,  $T_p$ = 397.2 °C.  $T_g$  (DSC): 15 °C. Rendimiento: 61 %.

Para (XII) *graft-copoli*[(GO-*g*-AEMA)<sub>1%</sub>-(Zn-Salfen)<sub>2%</sub>-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)], con relación de MMA: *n*BuA de 60:40.  $T_d$  (TGA):  $T_o$ = 352.8 °C,  $T_f$ = 409.1 °C,  $T_5$ = 246.6 °C,  $T_{10}$ = 339.5 °C,  $T_p$ = 388.9 °C.  $T_g$  (DSC): 34 °C. Rendimiento: 61 %.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Generalidades

En este capítulo se presentarán los resultados y la discusión de la síntesis y caracterización tanto del complejo Zn-Salfen, el GO funcionalizado con NHS (GO-*g*-NHS), el GO-*g*-NHS funcionalizado con AEMA (GO-*g*-AEMA), como de las series A (terpolímero poli[(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)]), B y C (*graft-copoli*[(GO-*g*-AEMA)-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)]).

### 5.2 Síntesis del complejo Zn-Salfen

La síntesis del complejo Zn-Salfen se llevó a cabo mediante el método descrito en la sección experimental, se obtuvo un sólido muy fino color amarillo brillante, con un rendimiento de 50.3 %.

El compuesto obtenido se analizó mediante espectroscopia IR, con el fin de identificar los grupos funcionales presentes, se observan señales debidas al enlace C-H de los anillos aromáticos en 3066 cm<sup>-1</sup>, al grupo vinilo (C-H) en 2897 cm<sup>-1</sup>, al estiramiento de los grupos imino (C=N) en 1611 (cetimina) y 1576 cm<sup>-1</sup> (aldimina), los enlaces (C=C) de los anillos aromáticos en 1538 cm<sup>-1</sup>, al enlace entre (Zn-N) en 518 cm<sup>-1</sup> y estiramientos del enlace (Zn-O) en 478 cm<sup>-1</sup> [26].

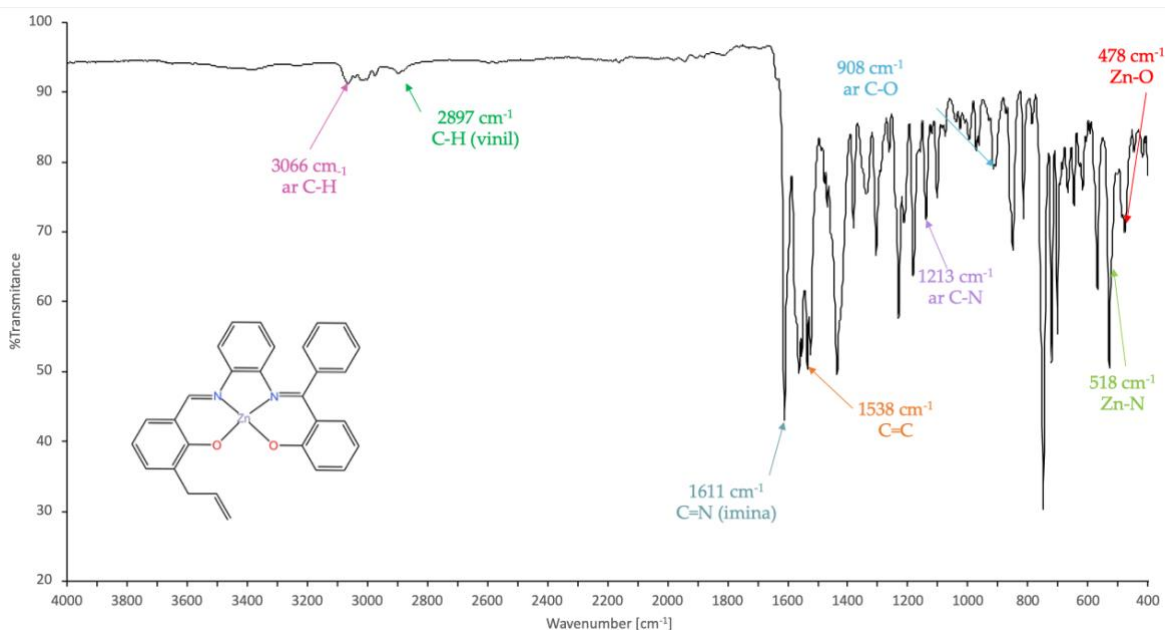
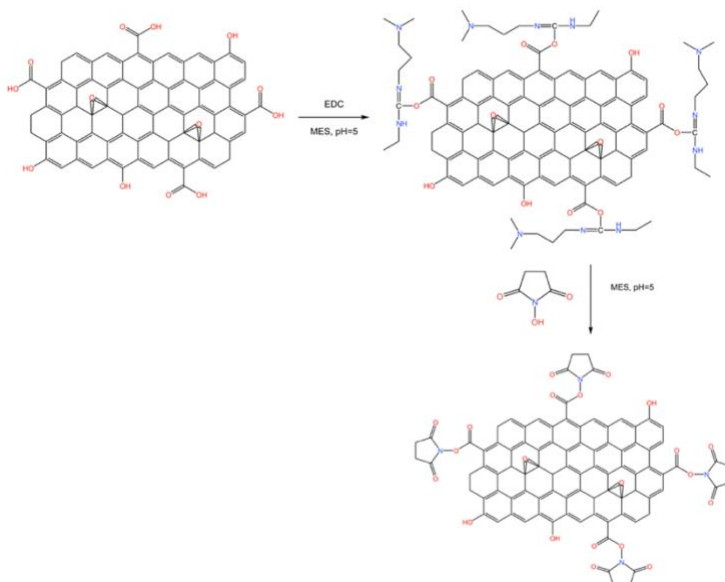


Figura 10. FTIR del complejo Zn-Salen obtenido.

### 5.3 Funcionalización del óxido de grafeno con NHS (GO-g-NHS)

La funcionalización del GO se llevó a cabo mediante la activación de los grupos carboxilo del GO con una carbodiimida (el EDC), y posterior esterificación en presencia de NHS. Durante el proceso de la síntesis se realizó primero la adición del EDC y posteriormente la de NHS, como se ve en el **esquema 6**.



Esquema 6. Funcionalización del GO con NHS (GO-g-NHS).

El intermediario se analizó mediante espectroscopía IR, para identificar la correcta esterificación. En el espectro no se definen bien las bandas características de los grupos funcionales del compuesto, esto debido al ruido causado a la presencia de diferentes grupos funcionales que contienen las capas del GO tanto en el plano como en los bordes. En la región arriba de  $2500\text{ cm}^{-1}$  en el espectro se debe a los grupos O-H y C-H, mientras que en la región de  $1736\text{ cm}^{-1}$  se observa un pico debido a la frecuencia de C=O y en  $1653\text{ cm}^{-1}$  al C=C, al igual en  $1107\text{ cm}^{-1}$  el ensanchamiento se puede deber a las frecuencias de los enlaces C-O-C, C-O, C-N y N-O.

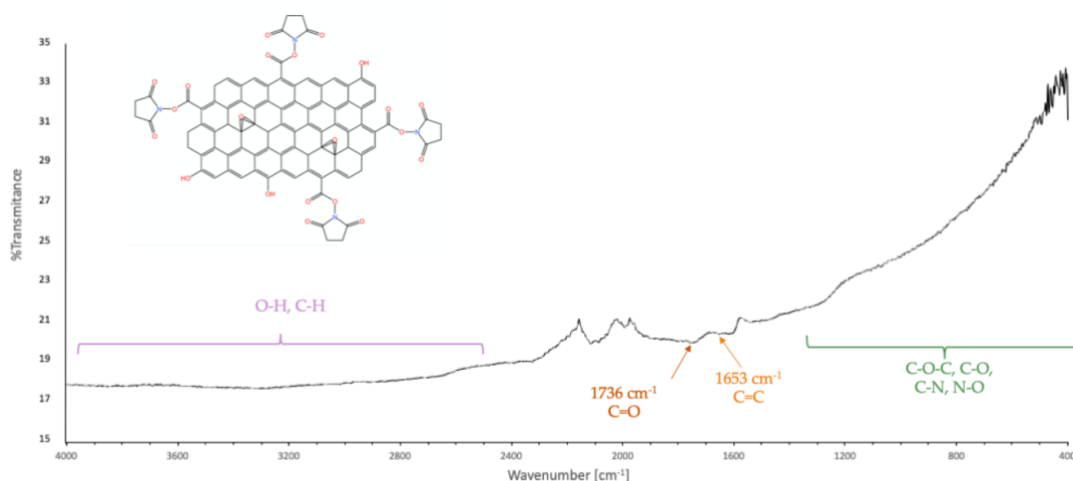
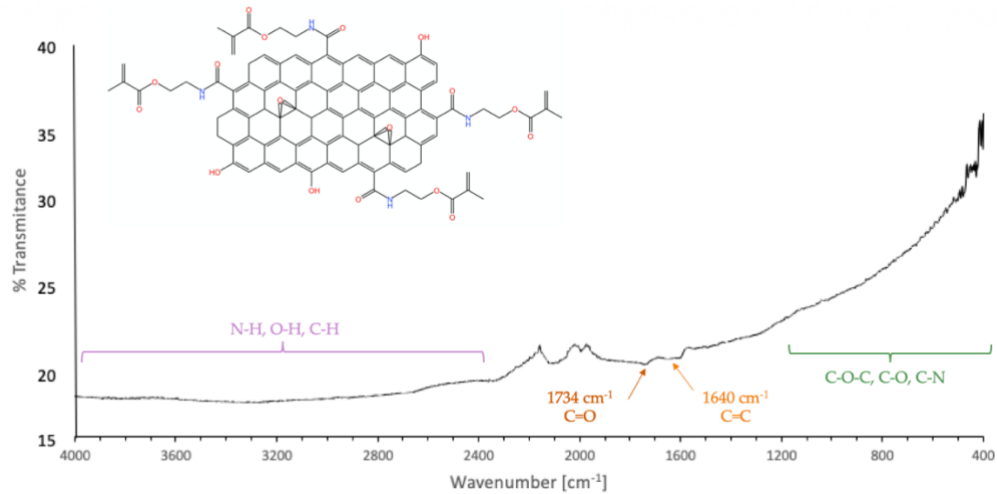


Figura 11. FTIR del GO-g-NHS obtenido.

#### 5.4 Funcionalización del GO-g-NHS con AEMA (GO-g-AEMA)

Finalmente, con el intermediario GO-g-NHS obtenido, se utilizaron los grupos ester formados para llevar a cabo una amidación mediante sustitución nucleofílica con AEMA, como se indica en la sección experimental, se obtuvo un sólido gris oscuro (**figura 13**). Igualmente se analizó mediante espectroscopía IR, e igualmente se observa ruido en el espectro debido a la presencia de los grupos funcionales en las capas del material, con el cambio de que en la región arriba de  $2500\text{ cm}^{-1}$  en el espectro se debe a los grupos O-H, C-H y N-H, igualmente se observa un pico debido a la frecuencia de C=O en la frecuencia de  $1734\text{ cm}^{-1}$  y en  $1640\text{ cm}^{-1}$  debida al C=C, al igual en la región de  $1000\text{ cm}^{-1}$  el ensanchamiento se puede deber a las frecuencias de los enlaces C-O-C, C-O y C-N.



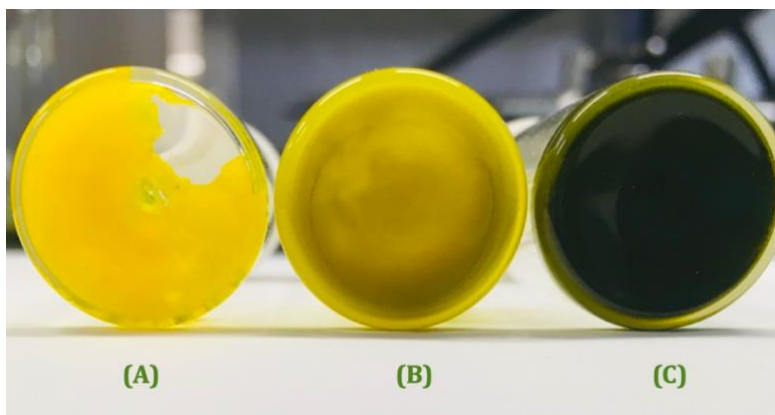
**Figura 12.** FTIR del GO-g-AEMA obtenido.



**Figura 13.** Apariencia del GO-g-AEMA sintetizado.

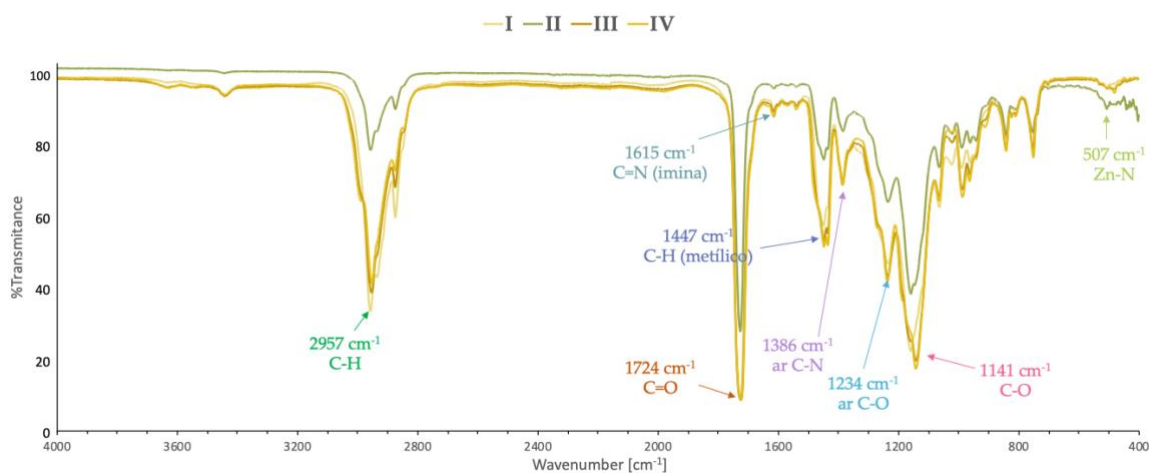
## 5.5 Síntesis y confirmación de identidad de las series A, B y C

Los materiales se sintetizaron de acuerdo a la sección experimental mencionada anteriormente, separando los materiales en tres series A, B y C, dependiendo del contenido de GO-g-AEMA, en la **figura 14** se observa como cambió el color de cada serie de materiales, este cambio fue debido al GO-g-AEMA. Además, conforme aumentó la cantidad de MMA de cada material, estos fueron aumentando su rigidez y al aumentar la cantidad de *n*BuA eran más viscosos; igualmente al aumentar la proporción del GO-g-AEMA, los materiales tenían mayor rigidez.



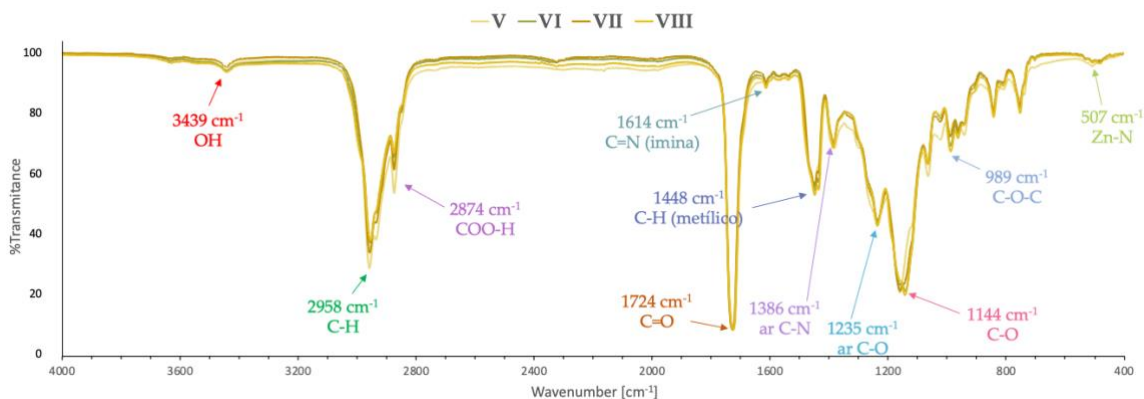
**Figura 14.** Materiales híbridos sintetizados:  
**(A)** terpolímero poli[(Zn-Salfen)<sub>2%</sub>-*stat*-(MMA)-*stat*-(nBuA)],  
**(B)** *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>0.1%</sub>-(Zn-Salfen)<sub>2%</sub>-*stat*-(MMA)-*stat*-(nBuA)] y  
**(C)** *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>1%</sub>-(Zn-Salfen)<sub>2%</sub>-*stat*-(MMA)-*stat*-(nBuA)].

Cada material se analizó por espectroscopia IR, primero para los materiales de la serie A se observan las mismas señales que en el espectro del complejo de Zn-Salfen, con la diferencia de que ahora aparecen señales debidas a los monómeros acrílicos, como son las señales del carbonilo (C=O) en 1724 cm<sup>-1</sup> y al éster (C-O) en 1141 cm<sup>-1</sup>.

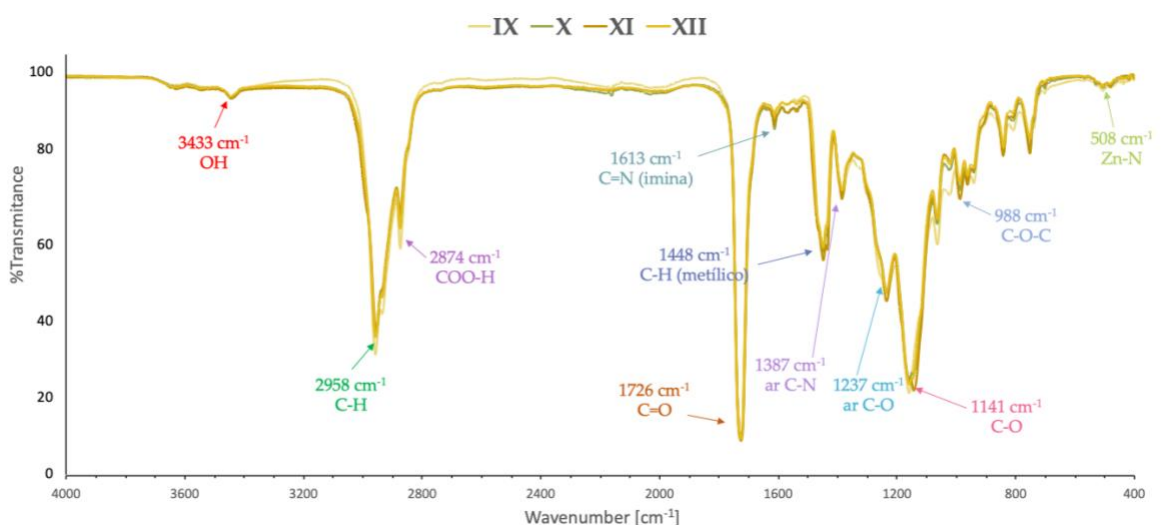


**Figura 15.** FTIR de la serie A (terpolímero poli[(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(nBuA)]).

Para los espectros IR de las series B y C (**figuras 16 y 17**) se observan las mismas señales que en la serie A, pero ahora, además, se tiene la presencia de otros grupos debido a la presencia del GO-*g*-AEMA, como son las señales debidas a los alcoholes (O-H), ácidos carboxílicos (COO-H) y los epóxidos (C-O-C), presentes en los bordes y en el plano del GO-*g*-AEMA.



**Figura 16.** FTIR de la serie B (*graft-copoly[(GO-g-AEMA)-(Zn-Salfen)-stat-(MMA)-stat-(nBuA)]* al 0.1% de GO-g-AEMA).



**Figura 17.** FTIR de la serie C (*graft-copoly[(GO-g-AEMA)-(Zn-Salfen)-stat-(MMA)-stat-(nBuA)]* al 1% de GO-g-AEMA).

## 5.6 Estimación del grado de polimerización ( $dp$ ) de la serie A.

Por otro lado, se obtuvieron, mediante análisis de GPC, los valores de pesos moleculares promedio para la serie A, no se obtuvieron los de las series B y C debido a que el GO-g-AEMA podía afectar las columnas del equipo. Los valores obtenidos mediante GPC de los pesos moleculares promedio ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_v$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$ ) y de dispersidad se encuentran en la **tabla 2**.

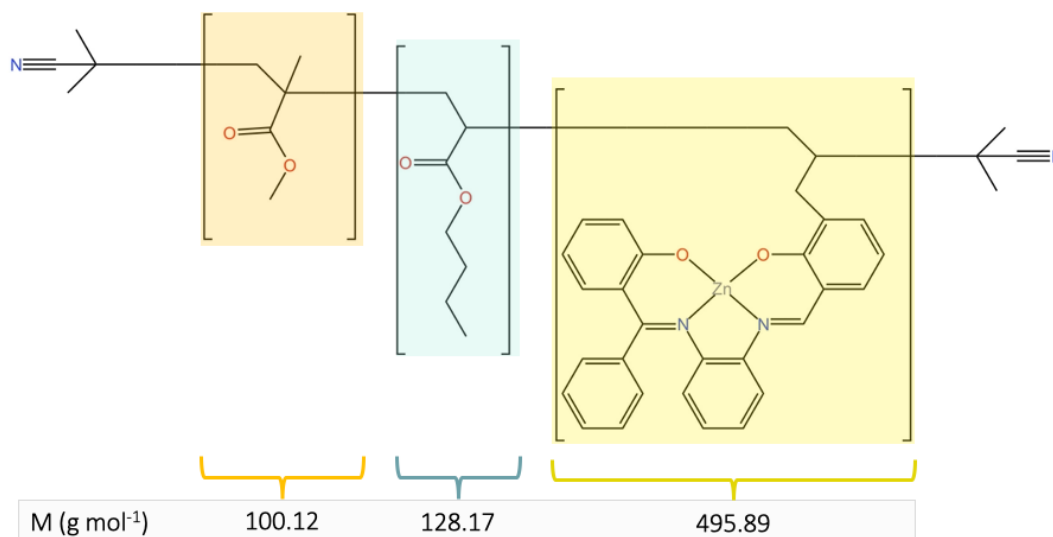
**Tabla 2.** Pesos moleculares promedios para la serie A.

Relación de (MMA:nBuA)	30:70	40:60	50:50	60:40
$\bar{M}_n$ (g mol <sup>-1</sup> )	199,357	141,894	183,087	163,681
$\bar{M}_v$ (g mol <sup>-1</sup> )	860,648	504,260	697,205	515,763

$\bar{M}_w$ (g mol <sup>-1</sup> )	475,532	300,607	398,386	328,327
$\bar{M}_z$ (g mol <sup>-1</sup> )	958,260	556,475	773,241	559,282
$\mathcal{D}$	2.385	2.121	2.177	2.006

Como se observa, el polímero que tiene un mayor peso molecular promedio en número, es el que tiene una relación de MMA:nBuA de 30:70 (I), seguido del de una relación de 50:50 (III), después el de 60:40 (IV) y el de menor peso molecular promedio en número es el de 40:60 (II), obteniendo además valores de índice de dispersidad ( $\mathcal{D}$ ) mayores a 1, esto ya se esperaba debido a la variación presente durante la polimerización.

A continuación, en la **figura 18**, se muestra el ejemplo de cálculo del grado de polimerización del terpolímero poli[(Zn-Salfen)-stat-(MMA)-stat-(nBuA)] con una relación de MMA:nBuA de 30:70.



Ejemplo para el polímero I (MMA:nBuA 30:70 y 2% del complejo Zn-Salfen)

- $X_i = \frac{m_{\text{monómero}}}{m_{\text{total}}}$ ,  $X_{i(\text{MMA})} = \frac{0.147 \text{ g}}{0.5 \text{ g}} = 0.294$ ,  $X_{i(\text{nBuA})} = \frac{0.343 \text{ g}}{0.5 \text{ g}} = 0.686$ ,  $X_{i(\text{Zn-S})} = \frac{0.01 \text{ g}}{0.5 \text{ g}} = 0.02$
- $M_{\text{monómero}} (\text{g mol}^{-1}) = (PM) * (X_i)$ ,  $M_{\text{MMA}} = (100.12) * (0.294) = 29.435$ ,  
 $M_{\text{nBuA}} = (128.17) * (0.686) = 87.925$ ,  $M_{\text{Zn-S}} = (495.89) * (0.02) = 9.918$
- $\sum M_{\text{monómeros}} (\text{g mol}^{-1}) = (29.435 + 87.925 + 9.918) = 127.278$
- $dp = \frac{\bar{M}_n}{M_{\text{monómero}}} = \frac{199,357}{127.278} = 1566$

**Figura 18.** Ejemplo de cálculo del grado de polimerización ( $dp$ ).

Con los valores obtenidos de  $\bar{M}_n$  y la masa molecular de los monómeros de los polímeros, se puede calcular el grado de polimerización de los materiales utilizando la **ecuación 1**, obteniendo:



**Tabla 3.** Grado de polimerización (*dp*) de la serie A.

Relación de (MMA:nBuA)	dp
30:70	1566
40:60	1139
50:50	1503
60:40	1375

Estos resultados nos indican que el material con mayor número de unidades repetitivas es el material que tiene una relación de MMA:nBuA de 30:70 siendo éste el polímero I; seguido por el polímero con una relación de 50:50 (III); después por el polímero con una relación de 60:40 (IV) y por último el polímero con menos unidades repetitivas, es decir, el que tiene una relación de 40:60 (II).

### 5.7 Caracterización térmica de las series A, B y C

Los materiales de las tres series sintetizadas fueron caracterizados mediante las técnicas de TGA y DSC, con el fin de determinar la  $T_d$  y  $T_g$  que experimentaran los materiales, para ello en las siguientes tablas se muestran dichos valores comparando la relación de los monómeros de cada material.

**Tabla 4.** Valores obtenidos a partir de los datos de TGA y DSC para los materiales con una relación de MMA:nBuA de 30:70.

Contenido de GO-g-AEMA	0%	0.1%	1.0%
<b>Temperaturas (°C)</b>			
$T_d$	367 a 415	346 a 415	362 a 414
$T_g$	-17	-19	-23
Proceso exotérmico	71 a 85	137 a 195	141 a 196

**Tabla 5.** Valores obtenidos a partir de los datos de TGA y DSC para los materiales con una relación de MMA:nBuA de 40:60.

Contenido de GO-g-AEMA	0%	0.1%	1.0%
<b>Temperaturas (°C)</b>			
$T_d$	359 a 413	359 a 409	353 a 419
$T_g$	-2	-2.7	4

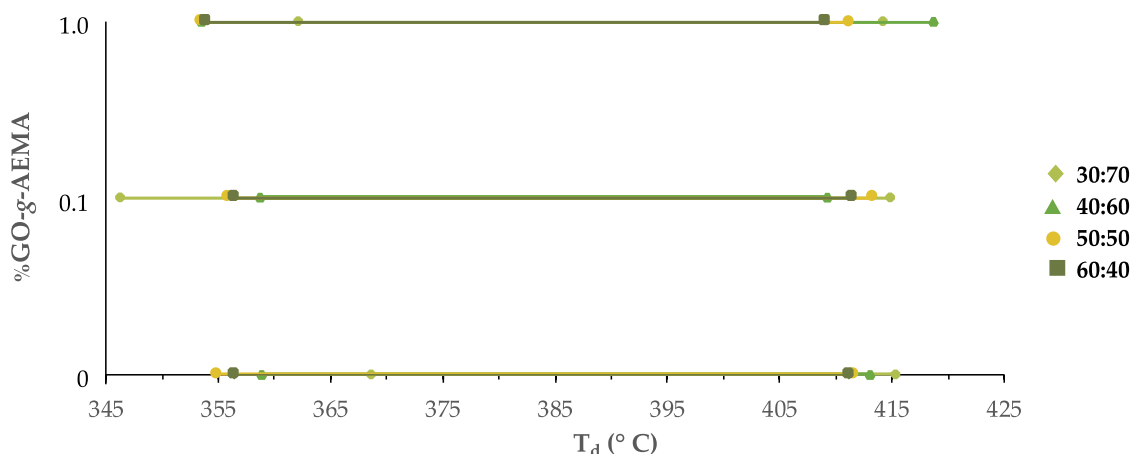
**Tabla 6.** Valores obtenidos a partir de los datos de TGA y DSC para los materiales con una relación de MMA:nBuA de 50:50.

Contenido de GO-g-AEMA	0%	0.1%	1.0%
<b>Temperaturas (°C)</b>			
T <sub>d</sub>	355 a 412	356 a 413	353 a 411
T <sub>g</sub>	18	-3	15
Proceso exotérmico	-	146 a 189	-

**Tabla 7.** Valores obtenidos a partir de los datos TGA y DSC para los materiales con una relación de MMA:nBuA de 60:40.

Contenido de GO-g-AEMA	0%	0.1%	1.0%
<b>Temperaturas (°C)</b>			
T <sub>d</sub>	356 a 411	356 a 411	353 a 409
T <sub>g</sub>	34	38	34

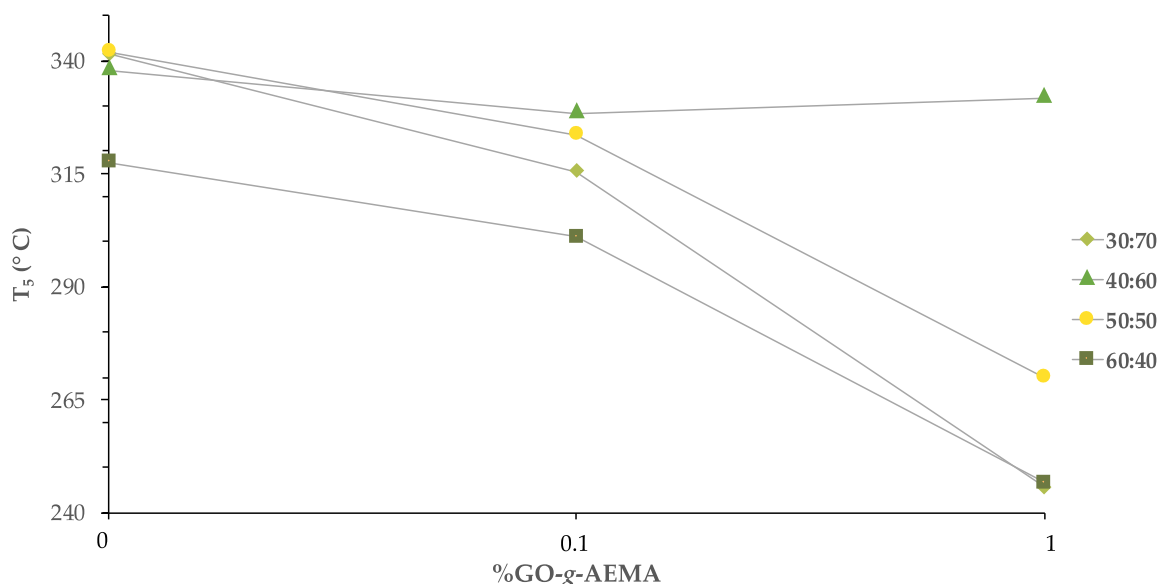
En la **gráfica 1**, se muestra la relación entre las temperaturas de descomposición (T<sub>d</sub>) de los materiales con el contenido de GO-g-AEMA, aquí se observa que la temperatura de degradación aumenta conforme aumenta el contenido de GO-g-AEMA, esto debido a la buena resistencia térmica del óxido de grafeno. Estas temperaturas fueron obtenidas mediante los análisis de TGA, donde también todos los materiales muestran una sola pérdida significativa de masa, para las tres series de materiales la descomposición se da en un intervalo de 345 °C a 420 °C.



**Gráfica 1.** Temperatura de descomposición de las series A, B y C en relación al contenido de GO-g-AEMA y en función de los monómeros MMA:nBuA.

Al analizar las temperaturas en las cuales hay una pérdida del 5% del material (T<sub>5</sub>) las cuales se observan en la **gráfica 2**, aquí se representan dichas temperaturas en relación con el porcentaje de GO-g-AEMA de los materiales, observando una tendencia de disminución de temperatura (T<sub>5</sub>) conforme aumenta el porcentaje del GO-g-AEMA para los materiales que tienen una relación con los monómeros de

30:70, 50:50 y 60:40, mientras que para los materiales con relación de 40:60 se observa un aumento de temperatura ( $T_5$ ). Esto quiere decir que los materiales con una relación de monómeros de 40:60 pierde el 5% de su masa a temperaturas mayores que los demás materiales.



**Gráfica 2.** Análisis de la pérdida de 5% de los materiales.

Como se mencionó anteriormente, los materiales tenían distintas características físicas dependiendo del contenido de MMA, *n*BuA y de la proporción de GO-*g*-AEMA, con los materiales más viscosos (mayor contenido de *n*BuA) se esperarían  $T_g$  por debajo de la temperatura ambiente y para los materiales menos viscosos y más rígidos (mayor contenido de MMA) se esperarían valores de  $T_g$  por arriba de la temperatura ambiente.

Cada polímero tuvo diferentes valores de transición vítrea, hay una tendencia de aumento en la  $T_g$  conforme aumenta el contenido de MMA. Esto es algo esperado, debido al modelo de Fox, donde nos podemos dar una idea de como varía la  $T_g$  del copolímero de MMA y *n*BuA, donde sus  $T_g$  reportadas son 120.85 °C [9] y - 54 °C [28], respectivamente. En la **tabla 8** se muestra el valor de  $T_g$  esperado según el modelo de Fox para la misma relación de copolímeros utilizada:

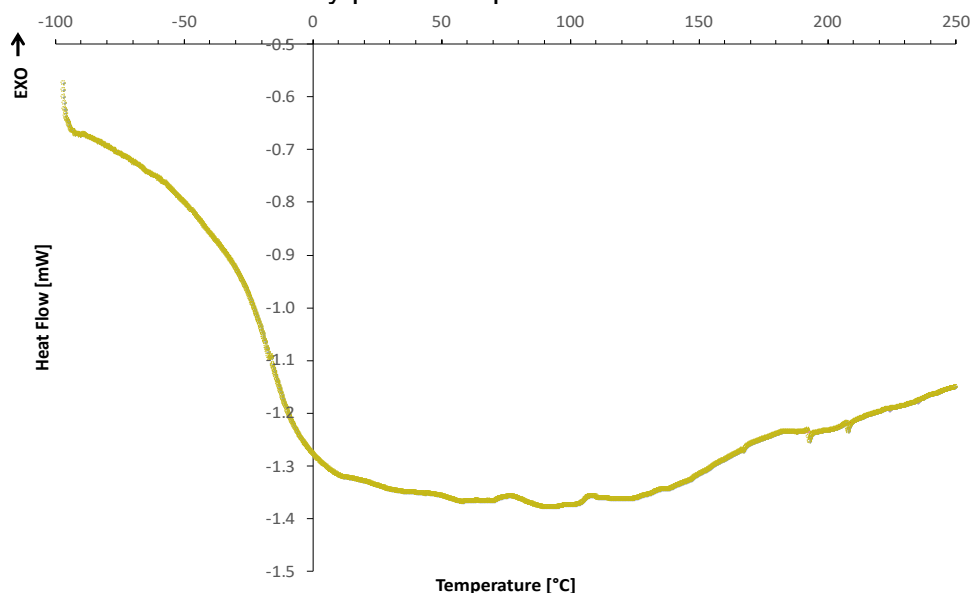
**Tabla 8.** Uso del Modelo de Fox para estimación de la  $T_g$  del copolímero de MMA y *n*BuA.

Relación de (MMA: <i>n</i> BuA)	$T_g$ (°C) (esperada)
30:70	-20.4
40:60	-6.7
50:50	8.5
60:40	25.5

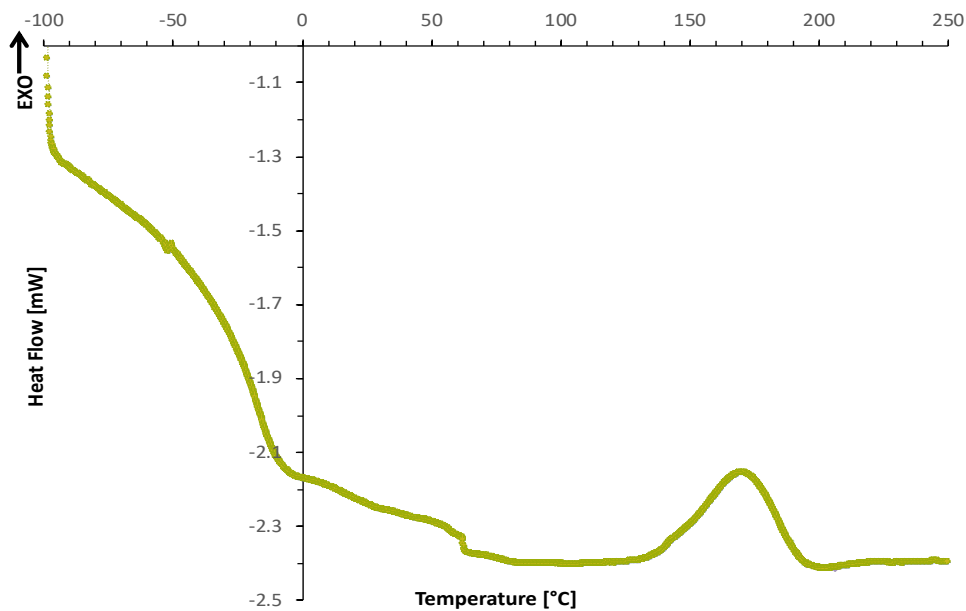
En la tabla se muestra que al aumentar la cantidad de MMA del copolímero también aumenta su temperatura de transición vítrea.

Además, los polímeros que tienen una proporción mayor de *n*BuA, tienen  $T_g$  por debajo de la temperatura ambiente, mientras las que tienen mayor contenido de MMA, tienen  $T_g$  mayores que la temperatura ambiente.

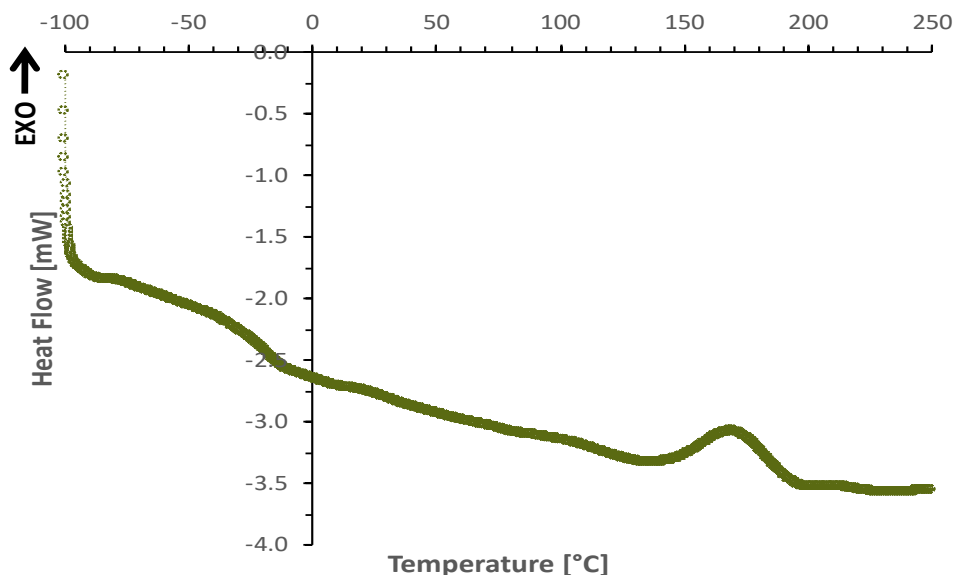
En las **gráficas 3 a 5**, se muestran los diagramas obtenidos mediante DSC para los polímeros de las series A, B y C, respectivamente, que contienen una relación de MMA:*n*BuA de 30:70. Se pueden observar en los tres gráficos que la  $T_g$  más evidente esta por debajo de los 0 °C, donde tenemos valores de -17 °C para el polímero **I** (serie A), -19 °C para el copolímero **V** (serie B) y -23 °C para el copolímero **IX** (serie C), teniendo que, al aumentar el contenido de GO-*g*-AEMA, disminuye la  $T_g$ . Además se observan procesos exotérmicos en ausencia de oxígeno para los tres polímeros, para el polímero **I** se da entre 71 hasta 85 °C, para el copolímero **V** se da entre 137 hasta 195 °C y para el copolímero **IX** de 141 hasta 196 °C.



**Gráfica 3.** Termograma (DSC) del poli[(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA: *n*BuA de 30:70.

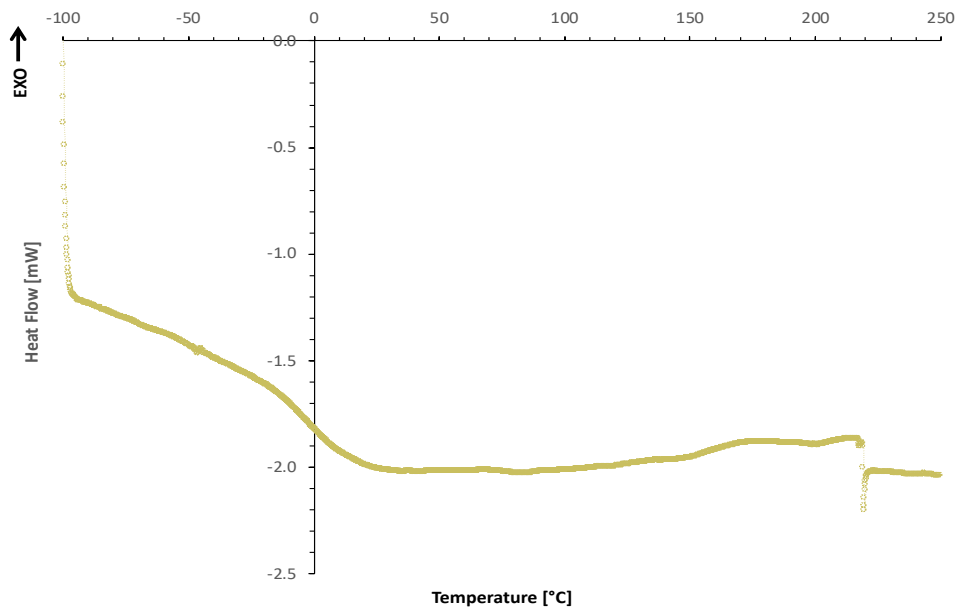


**Gráfica 4.** Termograma (DSC) del *graft-copoli*[(GO-*g*-AEMA)<sub>0.1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA: *n*BuA de 30:70.

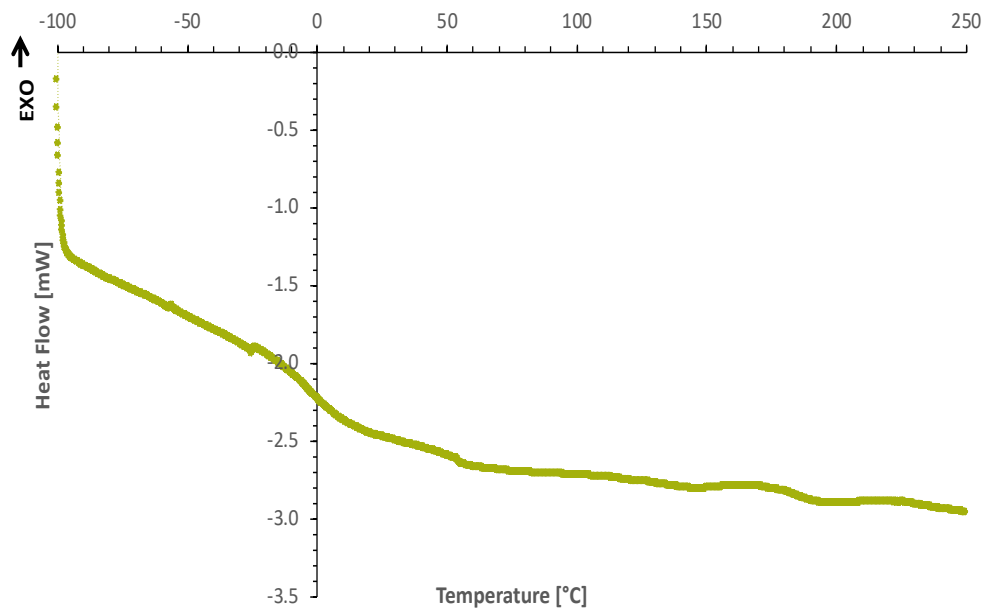


**Gráfica 5.** Termograma (DSC) del *graft-copoli*[(GO-*g*-AEMA)<sub>1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA: *n*BuA de 30:70.

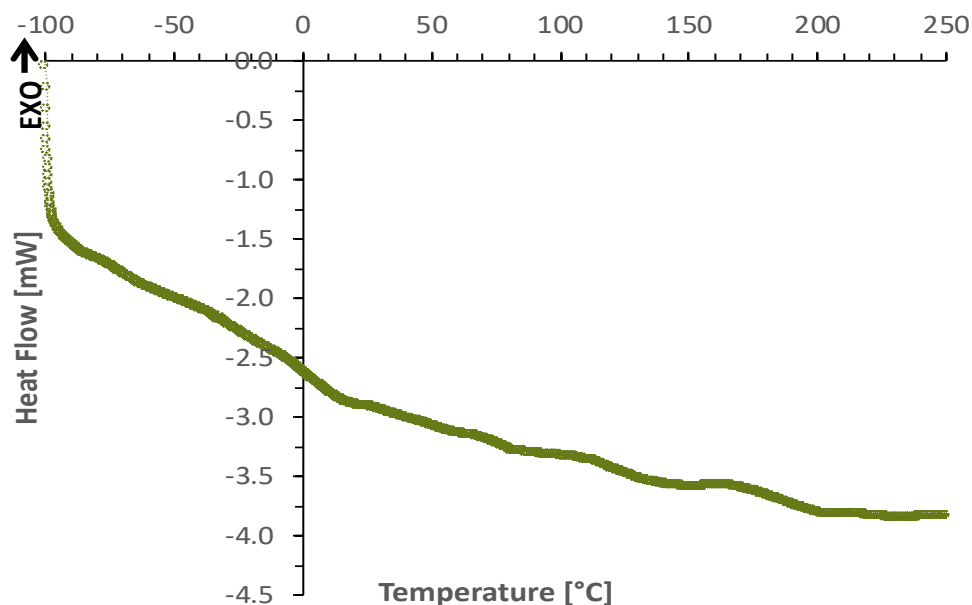
Para los polímeros con una relación de MMA:*n*BuA de 40:60, se presentan sus diagramas obtenidos mediante DSC en las **gráficas 6 a 8**, en ellas se pueden ver los valores de  $T_g$ , que se observan en el cambio de la línea base, los valores más representativos son de  $-2\text{ }^\circ\text{C}$  para el polímero **II** (serie A),  $-3\text{ }^\circ\text{C}$  para el copolímero **VI** (serie B) y de  $4\text{ }^\circ\text{C}$  para el copolímero **X** (serie C). Aquí se ve la tendencia de que el valor de  $T_g$  aumenta al aumentar la proporción de GO-*g*-AEMA.



**Gráfica 6.** Termograma (DSC) del poli[(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA: *n*BuA de 40:60.

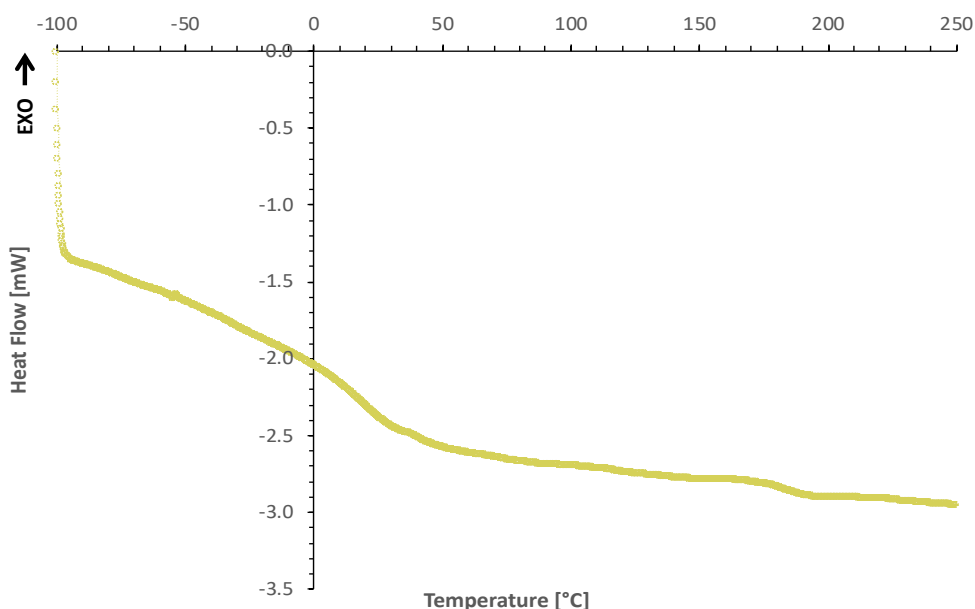


**Gráfica 7.** Termograma (DSC) del *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>0.1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA: *n*BuA de 40:60.

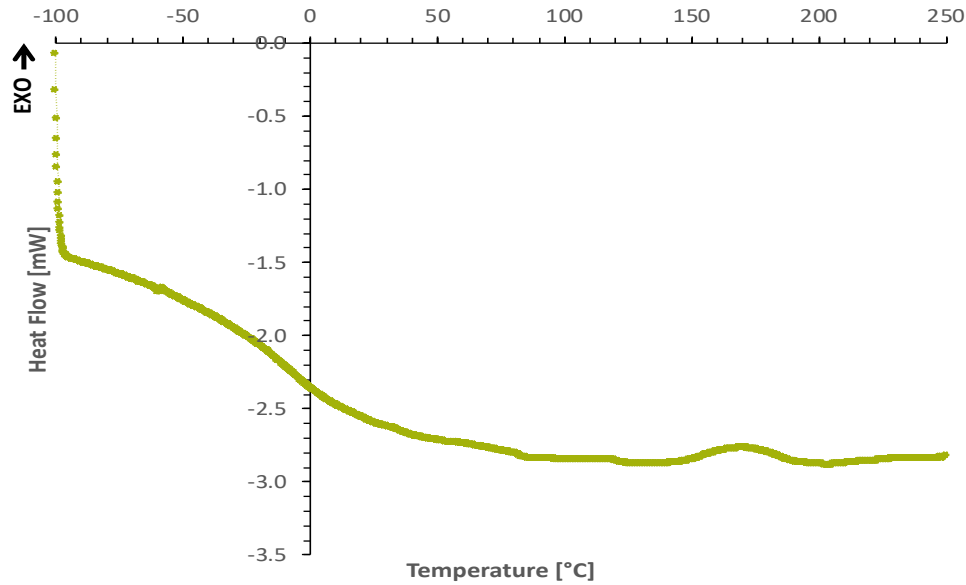


**Gráfica 8.** Termograma (DSC) del *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA: *n*BuA de 40:60.

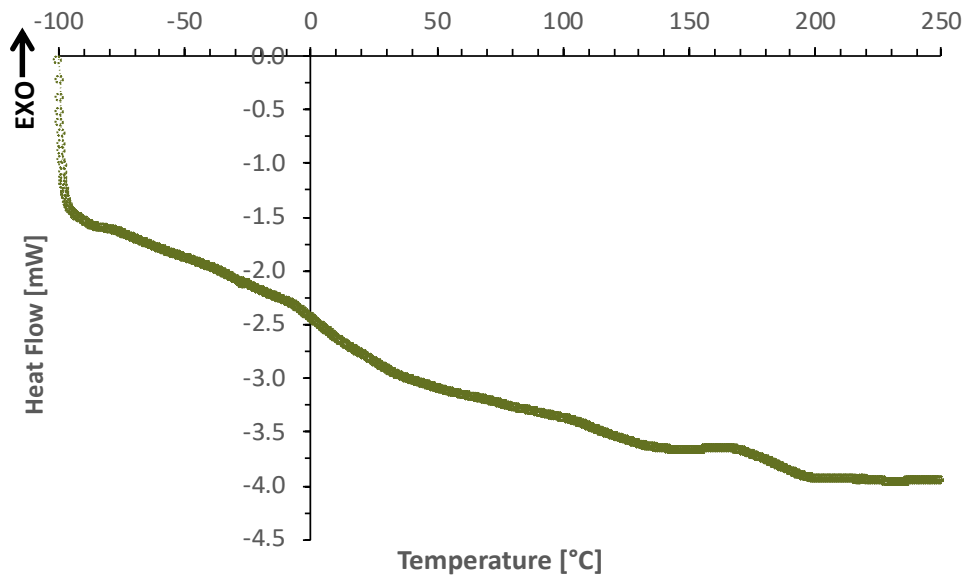
Para los polímeros **III** (serie A), **VII** (serie B) y **XI** (serie C), con una relación de MMA:*n*BuA de 50:50, se muestran sus diagramas obtenidos mediante DSC de las **gráficas 9 a la 11**. Teniendo para el polímero **III** una  $T_g$  de 18 °C, el copolímero **VII** tiene una  $T_g$  de -3 °C además de un proceso exotérmico en ausencia de oxígeno entre 146 hasta 188 °C y el copolímero **XI** tiene una  $T_g$  de 15 °C.



**Gráfica 9.** Termograma (DSC) del poli[(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA: *n*BuA de 50:50.



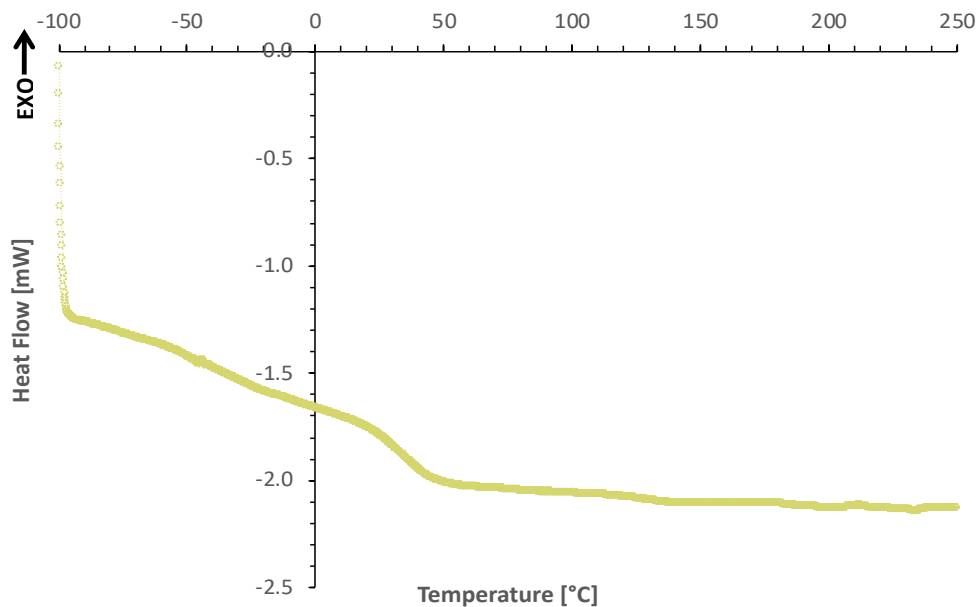
**Gráfica 10.** Termograma (DSC) del *graft-copoli*[(GO-*g*-AEMA)<sub>0.1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA: *n*BuA de 50:50.



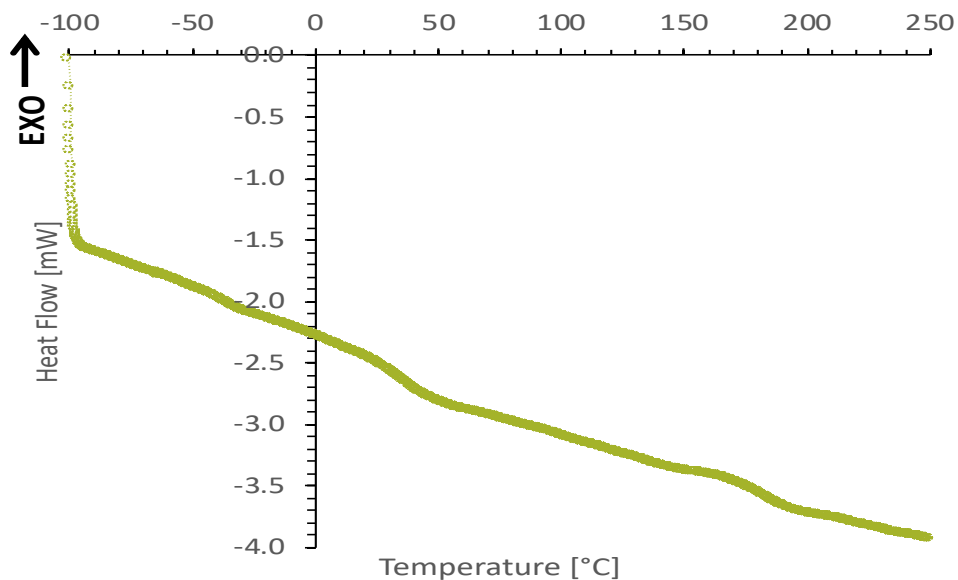
**Gráfica 11.** Termograma (DSC) del *graft-copoli*[(GO-*g*-AEMA)<sub>1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA: *n*BuA de 50:50.

En las **gráficas 12 a 14**, se muestran los diagramas obtenidos por DSC para los polímeros con una relación de MMA:*n*BuA de 60:40. El polímero **IV** (serie A) tiene una  $T_g$  de 34.3 °C, el copolímero **VIII** (serie B) de 38 °C y el copolímero **XII** (serie C) tiene un valor de  $T_g$  de 34.5 °C. Como se mencionó anteriormente, estos tres polímeros tienen los valores más grandes de  $T_g$ .

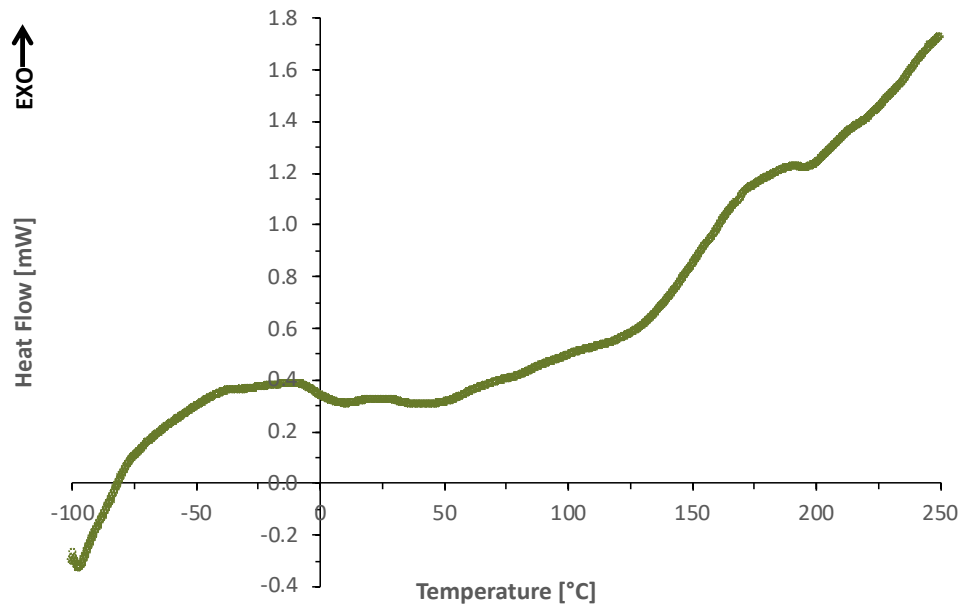




**Gráfica 12.** Termograma (DSC) del poli[(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA: *n*BuA de 60:40.



**Gráfica 13.** Termograma (DSC) del *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>0.1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA: *n*BuA de 60:40.



**Gráfica 14.** Termograma (DSC) del *graft-copoli*[(GO-*g*-AEMA)<sub>1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA: *n*BuA de 60:40.

Se observa que existe un patrón donde aumentan los valores de  $T_g$  conforme aumenta el contenido de GO-*g*-AEMA; esto es debido a que aumenta el volumen libre del material. El volumen libre es aquel volumen adicional que tienen disponible las moléculas del polímero para su rotación y movimiento, un aumento de temperatura conlleva a un aumento en el volumen libre por lo que las cadenas se vuelven más móviles. Cualquier característica estructural, como la adición del GO-*g*-AEMA, puede impedir la rotación de las cadenas por lo que aumenta el valor de  $T_g$  del material.

Si bien, se observan diferentes cambios en la línea base en los termogramas de DSC, algunos de ellos no se pueden tomar en cuenta, como los que están por arriba de la temperatura de precalentamiento (130 °C), esto es debido a que a temperaturas mayores a esa temperatura, las cadenas del polímero no se relajaron lo suficiente como para dar un valor estimado de  $T_g$ .

Los valores obtenidos de  $T_g$  nos dan una idea de cómo podríamos utilizar los materiales, por ejemplo si queremos que el material esté en un estado de sólido rígido lo deberíamos llevar por debajo de su  $T_g$ ; pero si en cambio queremos un sólido deformable se necesita que esté por arriba de su  $T_g$ .

## 6. CONCLUSIONES

- ◆ Se obtuvo el complejo de Zn-Salfen con un rendimiento del 50.3%.
- ◆ Se logró sintetizar el intermediario GO-*g*-NHS para así poder sintetizar el nanomaterial híbrido GO-*g*-AEMA.
- ◆ Se sintetizaron nuevos materiales basados en el óxido de grafeno funcionalizado, monómeros acrílicos y el complejo Zn-Salfen, variando la relación de monómeros y el contenido del óxido de grafeno funcionalizado con un rendimiento mayor del 60 %.
- ◆ Se caracterizaron los nanomateriales híbridos mediante IR, TGA y DSC.
- ◆ Los nanomateriales híbridos sintetizados presentaron una alta estabilidad térmica y sus características los convierten en materiales atractivos para su uso en plastrónica.

## 7. REFERENCIAS

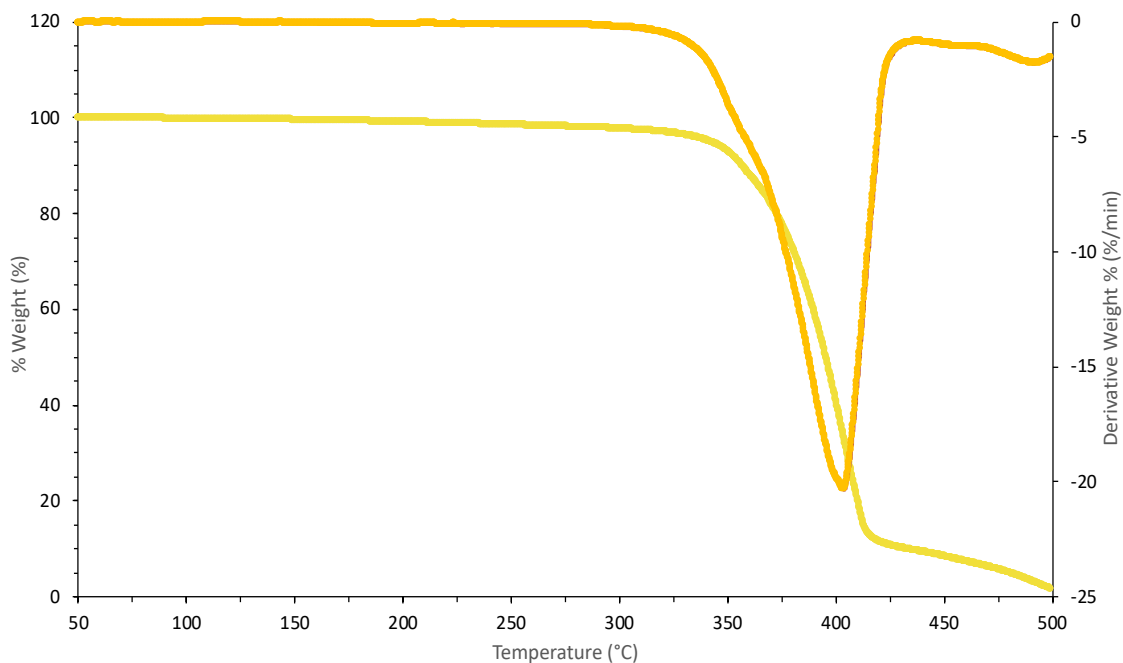
1. Singh, S., *et. al.* (2022). Graphene nanomaterials: The wondering material from synthesis to applications. *Sensors International*, 3, 100190.
2. Novoselov, K. S. (2011). Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of Modern Physics*, 83(3), 837-849.
3. Ghosal, K., *et. al.* (2021). Graphene family nanomaterials- opportunities and challenges in tissue engineering applications. *FlatChem*, 30, 100315.
4. Eskandari, P *et. al.* (2019). Polymer grafting on graphene layers by controlled radical polymerization. *Advances in Colloid and Interface Science*, 273, 102021.
5. Yin, P. T., *et. al.* (2015). Design, Synthesis, and Characterization of Graphene–Nanoparticle Hybrid Materials for Bioapplications. *Chemical Reviews*, 115(7), 2483-2531.
6. Pabbati, R., *et. al.* (2021). Applications of Nanomaterials in Biomedical Engineering. *Nanotechnology for Advances in Medical Microbiology*, (pp. 51-86).
7. Jalal Uddin, A. (2010). Coatings for technical textile yarns. *Technical Textile Yarns*, (pp. 140-184).
8. Dong, R., & Liu, L. (2016). Preparation and properties of acrylic resin coating modified by functional graphene oxide. *Applied Surface Science*, 368, 378-387.
9. Su, W. F. (2013). *Principles of Polymer Design and Synthesis*. (pp. 9-10). Springer Publishing.
10. Koltzenburg, S., *et. al.* (2018). Polymer Chemistry. (pp. 42). Springer Publishing.
11. Zhang, S., *et. al.* (2008). *Materials Characterization Techniques* (1st ed.). CRC Press.
12. Lewiński, J., & Prochowicz, D. (2017). Assemblies Based on Schiff Base Chemistry. *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*, 279-304.
13. Whiteoak, *et. al.* (2012). Recent advances with  $\pi$ -conjugated salen systems. *Chem. Soc. Rev.*, 41(2), 622-631.
14. Oliveri, I. P., & Di Bella, S. (2023). Lewis Acidic Zinc (II) Complexes of Tetradentate Ligands as Building Blocks for Responsive Assembled Supramolecular Structures. *Chemistry*, 5(1), 119-137.
15. Di Bella, S. (2021). Lewis acidic zinc(ii) salen-type Schiff-base complexes: sensing properties and responsive nanostructures. *Dalton Transactions*, 50(18), 6050-6063.
16. Zhang, Q., *et. al.* (2017). Advanced review of graphene-based nanomaterials in drug delivery systems: Synthesis, modification, toxicity and application. *Materials Science and Engineering: C*, 77, 1363-1375.
17. Trivedi, D. N., & Rachchh, N. V. (2022). Graphene and its application in thermoplastic polymers as nano-filler- A review. *Polymer*, 240, 124486.
18. Shen, J., *et. al.* (2010). Synthesis of hydrophilic and organophilic chemically modified graphene oxide sheets. *Journal of Colloid and Interface Science*, 352(2), 366-370.

19. Hsiao, *et. al.* (2015). Effect of Covalent Modification of Graphene Nanosheets on the Electrical Property and Electromagnetic Interference Shielding Performance of a Water-Borne Polyurethane Composite. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(4), 2817-2826.
20. Nguyen, X. V. L., *et. al.* (2023). Radio-Frequency Energy Harvesting Using Rapid 3D Plastronics Prototyping Approach: A Case Study. *Journal of Low Power Electronics and Applications*, 13(1), 19.
21. Gerges, T., *et. al.* (2020). 3D Plastronics for Smartly Integrated Magnetic Resonance Imaging Coils. *Frontiers in Physics*, 8.
22. Bousquet, A., *et. al.* (2014). Conjugated-polymer grafting on inorganic and organic substrates: A new trend in organic electronic materials. *Progress in Polymer Science*, 39(11), 1847-1877.
23. Dillard, D. A., *et. al.* (2002). Adhesion Science and Engineering: The Mechanics of Adhesion/Surfaces, Chemistry & Applications. *Elsevier Science Ltd.* p.500
24. Ebeid, E. Z., & Zakaria, M. B. (2021). Thermal Analysis: From Introductory Fundamentals to Advanced Applications. Elsevier Gezondheidszorg.
25. Zelada, G., *et. al.* (2019). Synthesis of a Novel Zn-Salphen Building Block and Its Acrylic Terpolymer Counterparts as Tunable Supramolecular Recognition Systems. *Molecules*, 24(12), 2245.
26. Sahudin, M. A., *et. al.* (2019). Zinc (II) salphen complex-based fluorescence optical sensor for biogenic amine detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411(24), 6449-6461.
27. Noriega N. R. *et. al.* (2020) Control of pH-Responsiveness in Graphene Oxide Grafted with Poly-DEAEMA via Tailored Functionalization. *Nanomaterials* 10, 614.
28. *Thermal Transitions of Homopolymers: Glass Transition & Melting Point* (De Merck kGaA). (2023). MERCK. Recuperado 15 de marzo de 2023, de <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/polymer-synthesis/thermal-transitions-of-homopolymers>

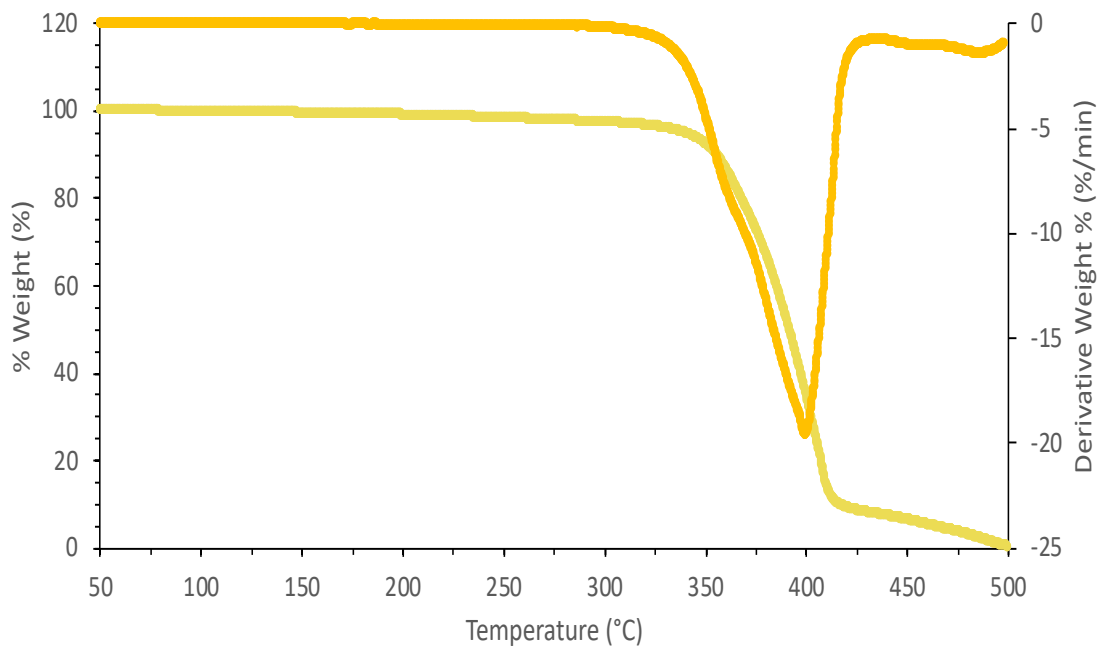
## II. ANEXO

### Serie A.

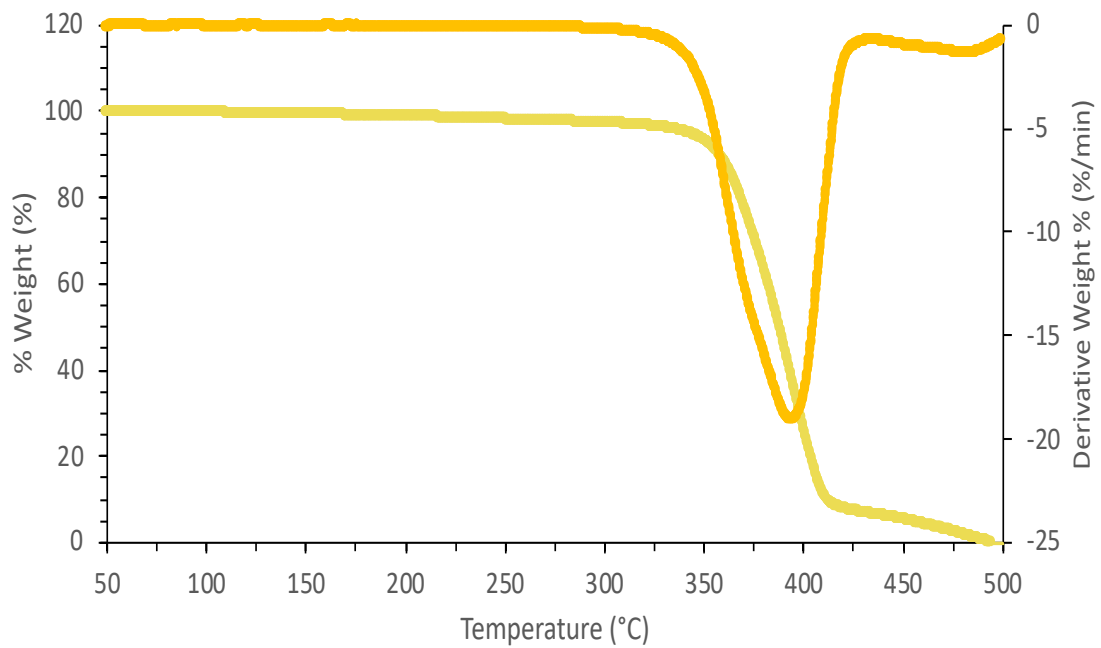
**A1.** Termograma (TGA) del poli[(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA:*n*BuA de 30:70.



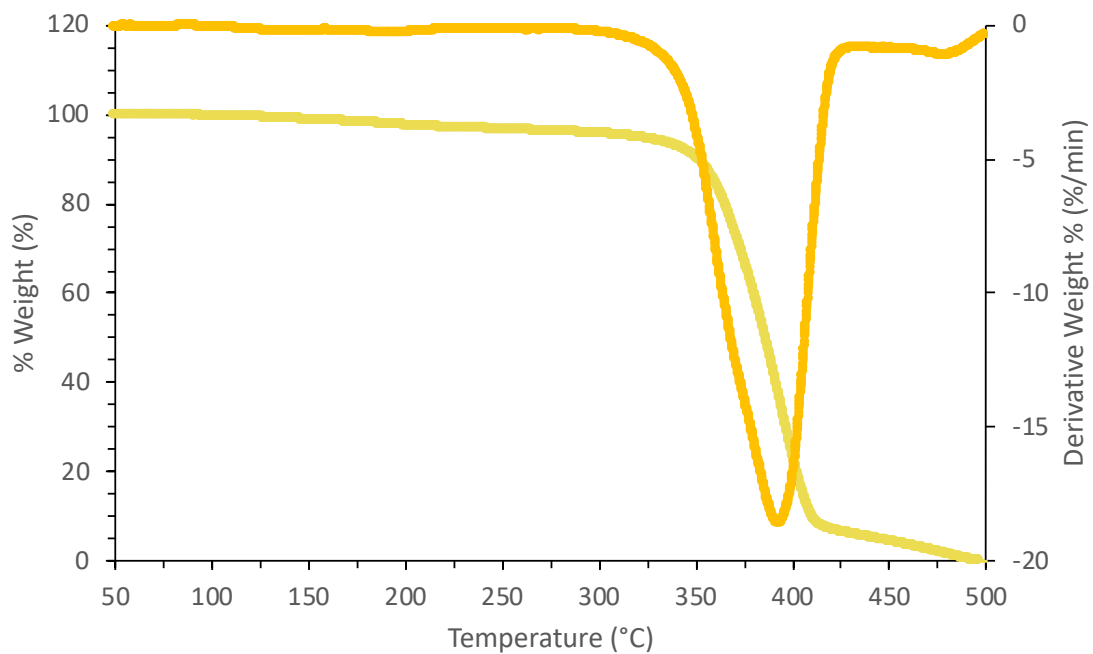
**A2.** Termograma (TGA) del poli[(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA:*n*BuA de 40:60.



**A3.** Termograma (TGA) del poli[(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA:*n*BuA de 50:50.

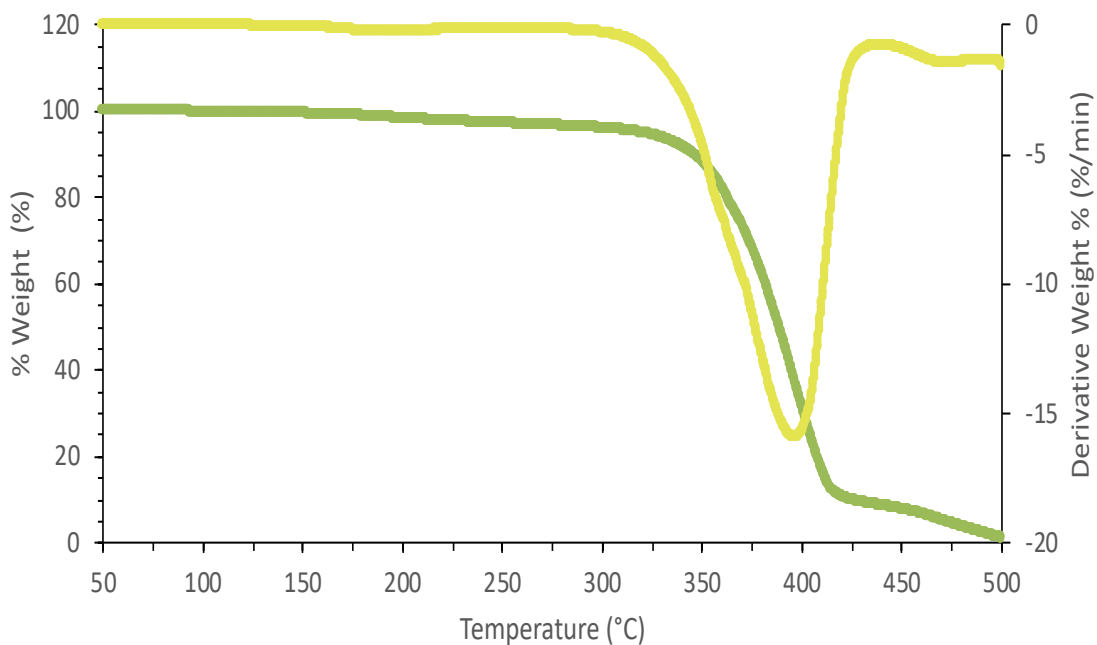


**A4.** Termograma (TGA) del poli[(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA:*n*BuA de 60:40.

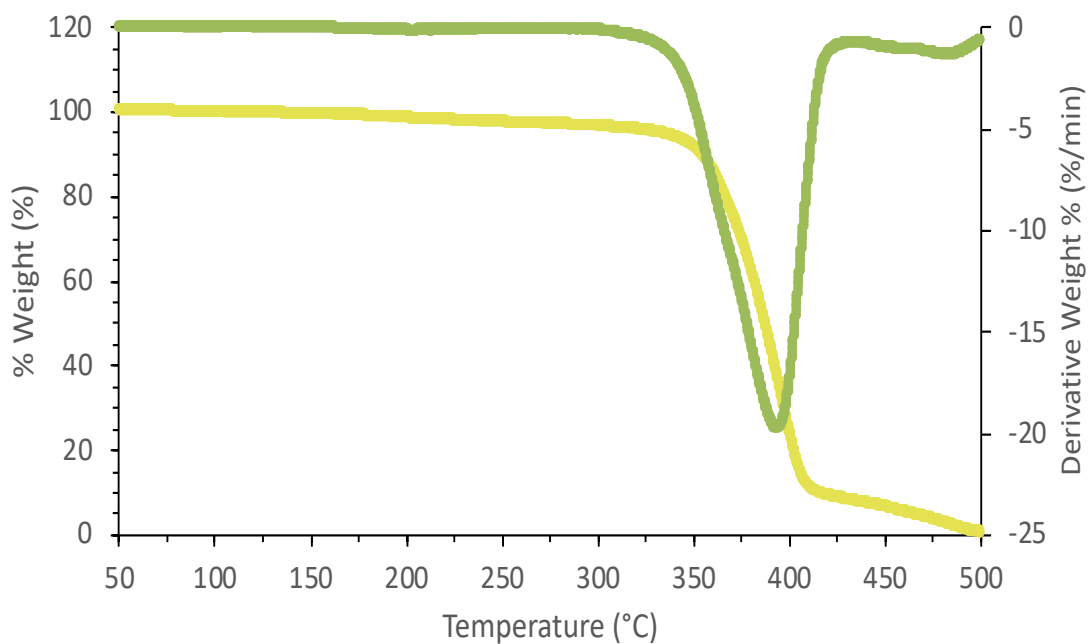


## Serie B.

**A5.** Termograma (TGA) del *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>0.1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA:*n*BuA de 30:70.

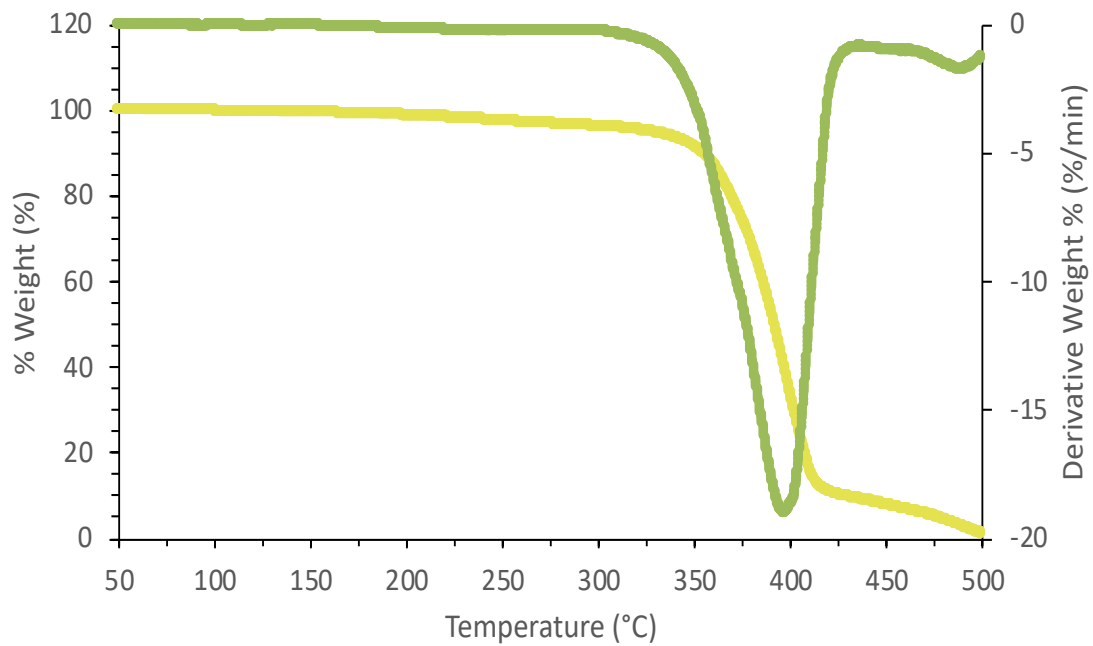


**A6.** Termograma (TGA) del *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>0.1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA:*n*BuA de 40:60.

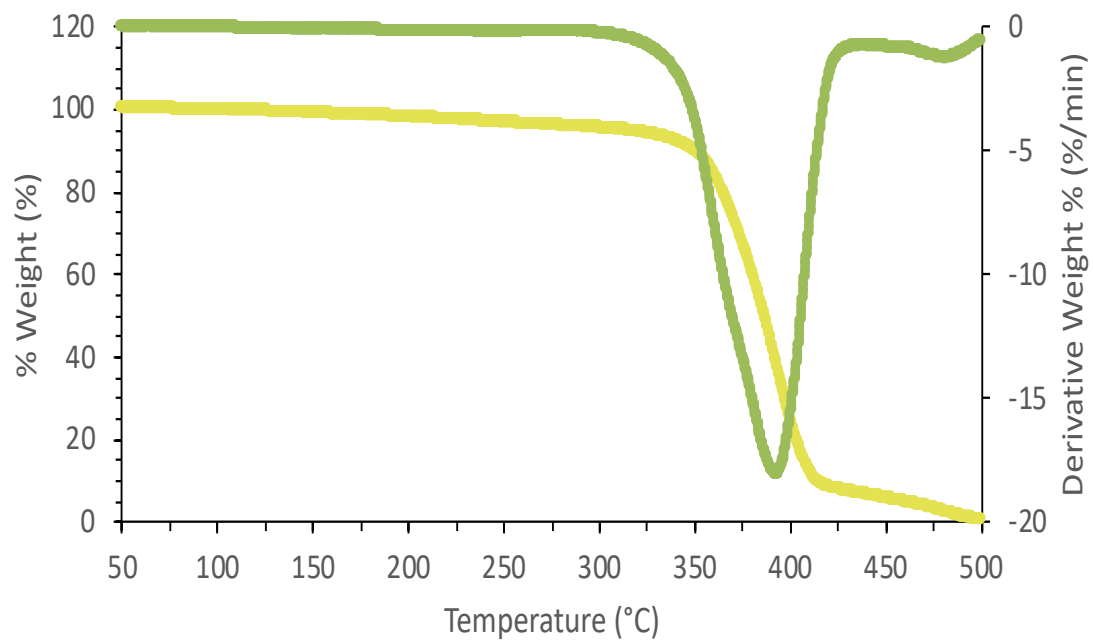




**A7.** Termograma (TGA) del *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>0.1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA:*n*BuA de 50:50.

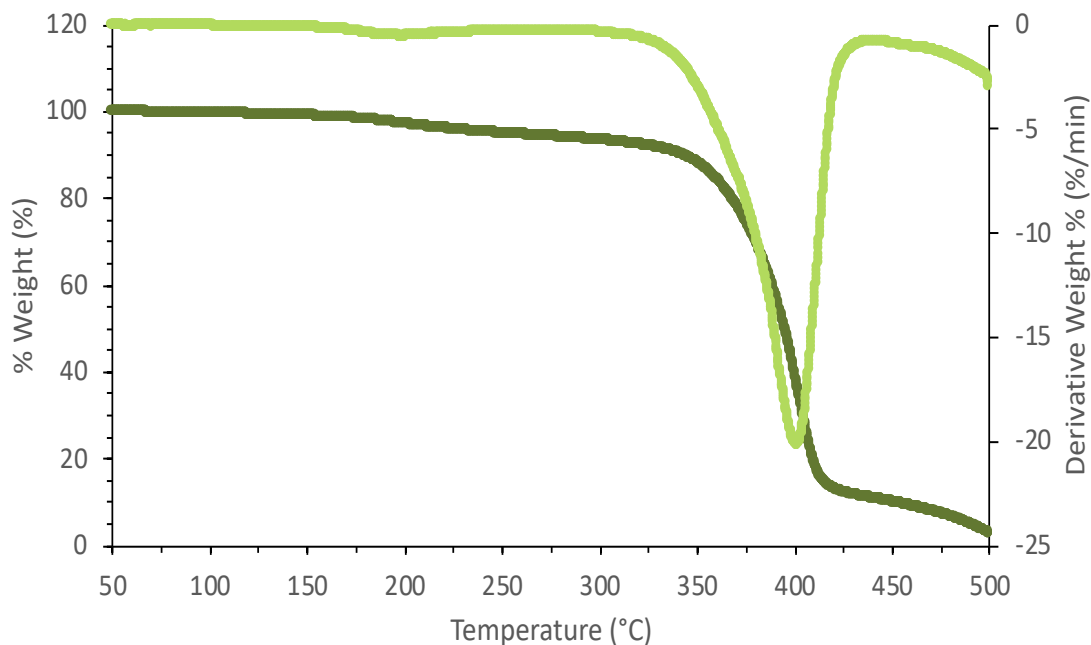


**A8.** Termograma (TGA) del *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>0.1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA:*n*BuA de 60:40.

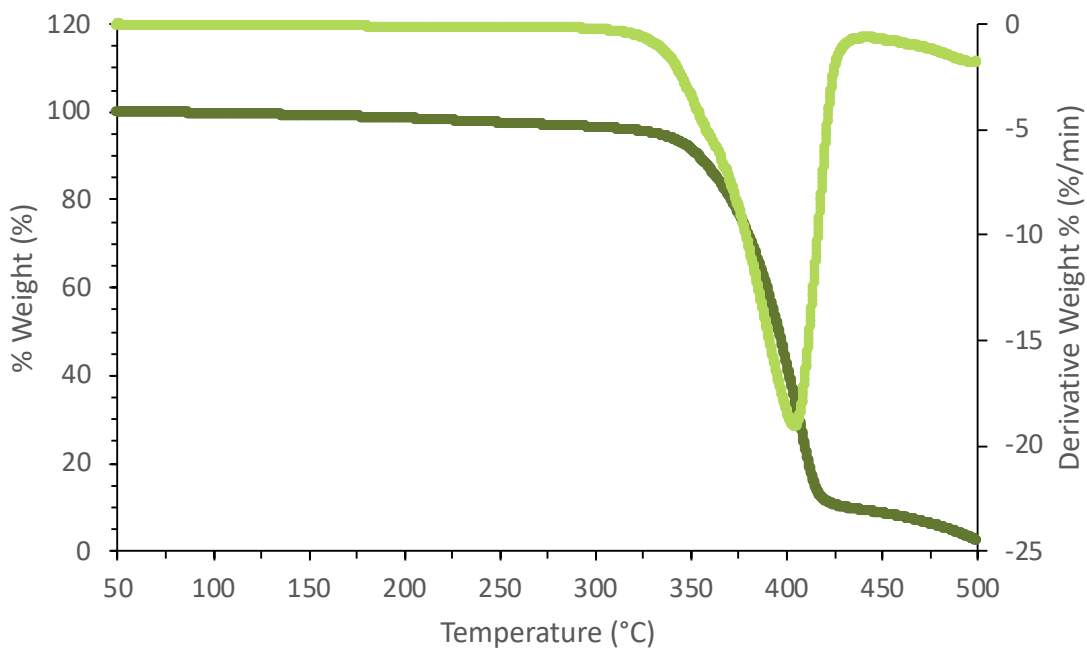


### Serie C.

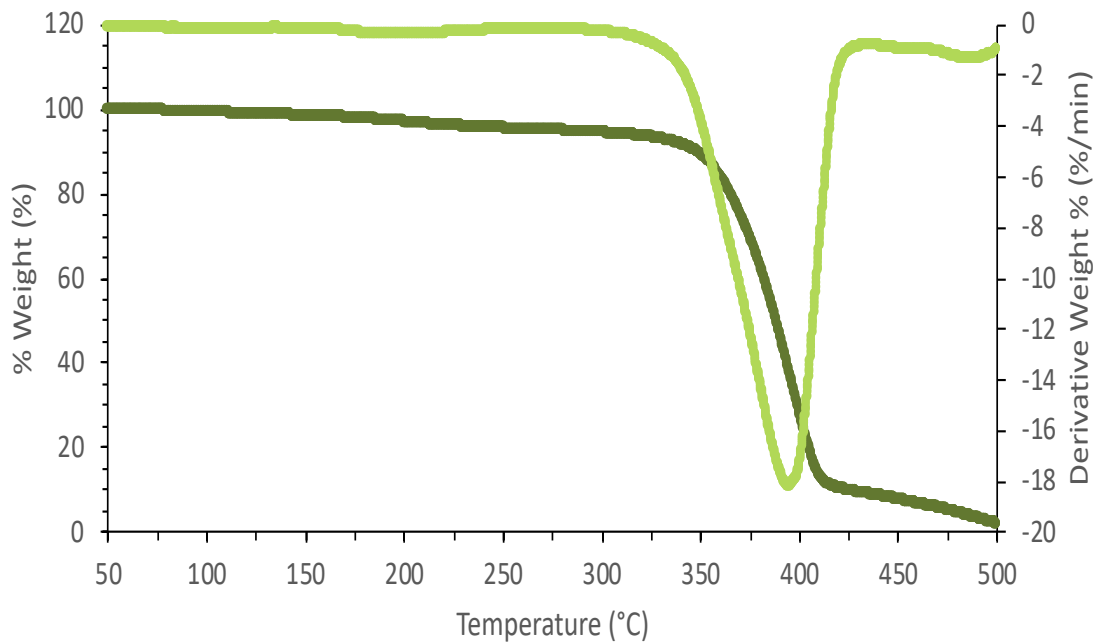
**A9.** Termograma (TGA) del *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA:*n*BuA de 30:70.



**A10.** Termograma (TGA) del *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA:*n*BuA de 40:60.



**A11.** Termograma (TGA) del *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA:*n*BuA de 50:50.



**A12.** Termograma (TGA) del *graft*-copoli[(GO-*g*-AEMA)<sub>1%</sub>-(Zn-Salfen)-*stat*-(MMA)-*stat*-(*n*BuA)] con una relación de MMA:*n*BuA de 60:40.

