



GOBIERNO DE
MÉXICO



CONACYT
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología



CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 8 de julio de 2022

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **KAREM PAOLA ROSADO LOMÁN** titulado Síntesis y caracterización de copolímeros de estireno y maleimidados para la dispersión de nanopartículas metálicas el cual fue presentado el día 4 de julio de 2022, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES

Dr. Enrique Saldívar Guerra
Presidente

Dra. Griselda Castruita de León
Secretario

Dr. Gregorio Cadenas Pliego
Vocal

ASESORES

Dra. Odilia Pérez Camacho

Dra. Leticia Melo López

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: KAREM PAOLA ROSADO LOMÁN FIRMA 

TITULO: Síntesis y caracterización de copolímeros de estireno y maleimidados para la dispersión de nanopartículas metálicas

ASESORES: Dra. Odilia Pérez Camacho

FIRMA 

Dra. Leticia Melo López

FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 04 de Julio de 2022

Sello de la Institución



Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Síntesis y caracterización de copolímeros de estireno y maleimidas
para la dispersión de nanopartículas metálicas**

Presentada por:

KAREM PAOLA ROSADO LOMÁN

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dra. Odilia Pérez Camacho
Dra. Leticia Melo López

Saltillo, Coahuila. México.

julio de 2022

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Síntesis y caracterización de copolímeros de estireno y maleimidas
para la dispersión de nanopartículas metálicas**

Presentada por:

KAREM PAOLA ROSADO LOMÁN

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorada por:

Dra. Odilia Pérez Camacho
Dra. Leticia Melo López

SINODALES



Dr. Enrique Saldívar Guerra
Presidente



Dra. Griselda Castruita de León
Secretario



Dr. Gregorio Cadenas Pliego
Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 04 de julio de 2022



KAREM PAOLA ROSADO LOMÁN

Nombre y Firma



Centro de Investigación en Química Aplicada

Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Síntesis y caracterización de copolímeros de estireno y maleimidas para la dispersión de nanopartículas metálicas

Presenta:

Karem Paola Rosado Lomán

Para obtener grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesor:

Dra. Odilia Pérez Camacho

Depto. Química Macromolecular y Nanomateriales, CIQA

Co-asesor:

Dra. Leticia Melo López

Depto. de Materiales Avanzados, CIQA

Saltillo, Coahuila

Julio de 2022

Dedicatoria

*A mi prometido, Saidel Ugalde Suárez, por un logro más estando juntos.
Gracias por tu amor y tu paciencia.*

*A mis padres,
María de los Angeles Lomán Díaz
Humberto Rosado Domínguez*

A la eterna memoria de Paula Domínguez Barradas.

"Ganamos fuerza, coraje y confianza por cada experiencia en la que realmente nos paramos a mirar el miedo frente a la cara. Debemos hacer lo que creemos que no podemos."

Eleanor Roosevelt

Agradecimientos

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para estudiar la Maestría en Tecnología de Polímeros.
- Al programa de posgrado del CIQA por el apoyo brindado durante la realización de mi maestría, en especial a la M.C. Aída Esmeralda García Valdez.
- A mis asesoras, la Dra. Odilia Pérez Camacho por sus enseñanzas dentro del laboratorio y por su apoyo tanto presencial como a distancia. Y a la Dra. Leticia Melo López, por sus enseñanzas y asesorías para el manejo de la línea combinada de extrusión de filamentos en planta piloto.
- A mis sinodales, Dr. Gregorio Cadenas Pliego, Dr. Enrique Saldívar Guerra y Dra. Griselda Castruita de León, por su cooperación en la revisión de mi documento de tesis y por sus acertados comentarios.
- Un especial agradecimiento a la Lic. Maricela García Zamora, por la capacitación en el laboratorio de síntesis, su ayuda en la realización de los análisis de RMN, además de su amistad dentro y fuera del CIQA.
- Al Dr. Víctor Eduardo Comparán Padilla por su apoyo y asesoría en la preparación de los nanocompuestos poliméricos y también en el manejo del reactor con la sonda RAMAN.
- A la técnica Beatriz Reyes Vielma, por brindarme los comonomeros listos para utilizarse en las síntesis y facilitarme el acceso a ellos.
- Al Laboratorio Central del CIQA, a la Dra. Esmeralda Saucedo, el Dr. Enrique Díaz Barriga Castro y las técnicas Mildred Flores Guerrero, Myriam Lozano, Myrna Salinas Hernández, María Guadalupe Méndez y María Teresa Rodríguez, por su ayuda en la caracterización de muestras.
- Al departamento de Control de Calidad del CIQA, especialmente a la técnica Rosario Rangel por su ayuda en la caracterización de espectroscopía RAMAN, además de su asesoría en el manejo del equipo e interpretación de resultados.
- Al Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez, por su apoyo en las caracterizaciones de las telas no-tejidas.

Índice general

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1 Maleimidas	3
2.1.1 Maleimidas N-sustituidas	4
2.1.2 Copolimerización	5
2.3 Polimerización por radicales libres	6
2.3.1 Polimerizaciones radicáticas controladas	8
2.3.2 Polimerización radicática mediada por nitróxidos (NMP)	12
2.4 Copolímeros de MI para la dispersión de nanopartículas metálicas	16
2.5 Nanomateriales	18
2.5.1 Nanomateriales como agentes antimicrobianos	20
2.6 Cobre	22
2.7 Matrices poliméricas y nanocompuestos	25
2.7.1 Preparación de nanocompuestos	26
2.7.2 Mezclado en fundido	29
2.8 Cobre en textiles	31
2.9 Telas no-tejidas	32
2.9.1 Método de hilado en fundido con flujo de aire frío (<i>Spunbond</i>)	33
2.9.2 Método de hilado en fundido con flujo de aire caliente (<i>Meltblown</i>)	35
2.9.3 Telas no-tejidas de poliestireno	36
3. Justificación	38
4. Hipótesis	38
5. Objetivos	39
5.1 Objetivo general	39
5.2 Objetivos específicos	39
6. Desarrollo experimental	40
6.1 Materiales	40
6.2 Metodología	40
6.2.1 Síntesis de copolímeros de $PS_m-(St-alt-MI)_n$	41
6.2.2 Obtención de nanocompuestos de PS(<i>St-alt-MI</i>)GPPS/Cu	44
6.2.3 Obtención de la tela no-tejida	44

6.3 Caracterización de los copolímeros, nanocompuestos y telas no-tejidas	46
6.3.1 Cromatografía por permeación de gel (GPC)	47
6.3.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)	47
6.3.3 Espectroscopía RAMAN.....	47
6.3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	47
6.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)	48
6.3.6 Difracción de rayos X (XRD).....	48
6.3.7 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	48
6.3.8 Microscopía óptica	48
6.3.9 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	48
6.3.10 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	49
6.3.11 Espesor de tela	49
6.3.12 Índice de fluidez (MFI).....	49
7. Resultados y discusión	50
7.1 Síntesis y caracterización de los copolímeros de $PS_m-(St-alt-MI)_n$ y terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$	50
7.2 Análisis del porcentaje de incorporación de las MIs por medio de Resonancia Magnética Nuclear de protón	67
7.3 Caracterización térmica de los copolímeros y sus correspondientes nanocompuestos poliméricos.....	70
7.4 Transformación de los copolímeros a telas no-tejidas y su caracterización.....	73
8. Conclusiones.....	87
9. Referencias.....	89

Índice de figuras

Figura 2- 1. Estructuras de: a) anhídrido maleico, b) maleimida [1].	3
Figura 2- 2. Ubicación en la cadena principal de una cantidad discreta de monómero aceptor durante la CRP de un gran exceso de monómero donante [32].	11
Figura 2- 3. Estructuras de resonancia para el TEMPO [35].	13
Figura 2- 4. Esquema de NMP con BPO como iniciador bimoléculas y TEMPO como nitróxido estable [35].	14
Figura 2- 5. Formación de bloque P(S-alt-MA)-b-PS por medio de polimerización radicalica mediada por nitróxidos [42].	16
Figura 2- 6. Clasificación esquemática de los nanomateriales: (a) estructuras tridimensionales; (b) estructuras bidimensionales; (c) estructuras unidimensionales; (d) estructuras de cero dimensiones [50].	19
Figura 2- 7. Diversos mecanismos de las actividades antimicrobianas ejercidas por los nanomateriales [53].	21
Figura 2- 8. Mecanismos antimicrobianos de eliminación por contacto con el cobre que incluye la degradación de la membrana, genotoxicidad y ROS potencialmente [58].	24
Figura 2- 9. Técnica de generación in situ y ex situ de NPs en la matriz polimérica [65].	27
Figura 2- 10. Representación esquemática que muestra los métodos de fabricación utilizados en la síntesis de nanocompuestos de polímeros metálicos. (a) Reducción; (b) Polimerización; (c) Dispersión de nanopartículas; (d) Deposición en fase vapor; (e) Aceleración de iones [67].	29
Figura 2- 11. Clasificación de telas no tejidas basada en técnicas de producción [84].	33
Figura 2- 12. Esquema representativo del método de hilado [86].	34
Figura 2- 13. Esquema del proceso de soplado en fundido. Imagen adaptada de Slack ,2015 [90].	35
Figura 6- 1. Matraz Schlenk acoplado a embudo de adición con reflujo bajo atmósfera de Ar.	41
Figura 6- 2. Reactor Parr de 1L acoplado a un espectrómetro RAMAN con un láser DXR 785nm. ..	43
Figura 6- 3. Línea Combinada de Extrusión de Filamentos (LCEF) modelo FET-100 Pilot Series, con el módulo acoplado para la tela no-tejida FET-102 non-woven.	46
Figura 7- 1. Mecanismo de polimerización controlada mediada por nitróxidos de copolímero de estireno con maleimidas.	51
Figura 7- 2. Conversión de copolímero $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ con respecto al tiempo.	53
Figura 7- 3. Incorporación de NHMI en síntesis de copolímero $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ con respecto al tiempo. Puntos rojos: Tiempo de adición de NHMI.	53
Figura 7- 4. Distribuciones de pesos moleculares para las muestras $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ a diferentes tiempos de reacción con THF como disolvente.	54
Figura 7- 5. Distribuciones de pesos moleculares para las muestras $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ a 24 h de reacción con $CHCl_3$ como disolvente.	55

Figura 7- 6. Conversión del copolímero $PS_m-(St-alt-NUMI)_n$ con respecto al tiempo. Puntos azules- síntesis con tolueno/THF. Cuadros grises- síntesis con $CHCl_3$	57
Figura 7- 7. Incorporación de NUMI con respecto al tiempo. Puntos azules- síntesis con THF. Cuadros grises- síntesis con tolueno/ $CHCl_3$. Cuadros rojos- adición de MI.	57
Figura 7- 8. Distribuciones de pesos moleculares para las muestras $PS_m-(St-alt-NUMI)_n$ con THF como disolvente.....	58
Figura 7- 9. Distribuciones de pesos moleculares para las muestras $PS_m-(St-alt-NUMI)_n$ con $CHCl_3$ como disolvente.....	59
Figura 7- 10. Mecanismo de polimerización controlada mediada por nitróxidos del terpolímero de estireno con acrilato de butilo y maleimidas.	60
Figura 7- 11. Distribución de pesos moleculares de escalamientos en reactor de 1000 mL con sonda RAMAN de 785 nm empleando THF como disolvente.	61
Figura 7- 12. Espectroscopías RAMAN de GPPS, copolímero $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ y terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$. Espectros tomados con espectrofotómetro RAMAN tradicional con láser de 785 nm.	63
Figura 7- 13. Muestreo de sonda RAMAN de 785 nm de síntesis de copolímero $PS_m-(St-alt-NHMI)_m$ en lapso de 24 horas.	65
Figura 7- 14. Muestreo de sonda RAMAN de 785 nm de síntesis de terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$ en lapso de 24 horas.	66
Figura 7- 15. Espectro de resonancia magnética nuclear de protón 1H de copolímero $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ sintetizado en reactor de 1000 mL.....	68
Figura 7- 16. Espectro de resonancia magnética nuclear de protón 1H de terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)$ sintetizado en reactor de 1000 mL.....	69
Figura 7- 17. Termogramas de DSC de los copolímeros previo al procesado y de los nanocompuestos después del procesado y la incorporación del 0.3% en peso de las nanopartículas de Cu.	71
Figura 7- 18. Termograma de TGA de los copolímeros previo al procesado y de los nanocompuestos con la incorporación del 0.3% en peso de nanopartículas de Cu.....	72
Figura 7- 19. Difractograma de los nanocompuestos cargados con un 0.3% en peso de nanopartículas de Cu.....	74
Figura 7- 20. Espectro de infrarrojo en modo ATR de las telas no-tejidas.....	75
Figura 7- 21. Micrografía TEM de NPsCu.	76
Figura 7- 22. Histograma de los diámetros de las NPsCu, a) ancho, b) largo.....	77
Figura 7- 23. Micrografías de microscopio óptico de las telas no-tejidas: a) TNT-GPPS, b) TNT-GPPS/Cu, c) TNT-PS(St-alt-NHMI)GPPS/Cu, d) TNT-PS(St-r-NHMI/BuA)GPPS/Cu.	78
Figura 7- 24. Histogramas de las micrografías ópticas de las telas no-tejidas.....	80
Figura 7- 25. Micrografía SEM de TNT-GPPS/Cu.	81
Figura 7- 26. Micrografía SEM de TNT-PS(St-alt-NUMI)GPPS/Cu.....	82
Figura 7- 27. Micrografía SEM de TNT-PS(St-alt-NHMI)GPPS/Cu.....	82
Figura 7- 28. Micrografía SEM de TNT-PS(St-r-NHMI/BuA)GPPS/Cu.	83
Figura 7- 29. Mapeo elemental de tela no-tejida TNT-GPPS/Cu por medio de SEM con detector de rayos X EDS, ubicado en zona con aglomeración de NPsCu.	84
Figura 7- 30. Mapeo elemental de tela no-tejida TNT-PS(St-alt-NUMI)GPPS/Cu por medio de SEM con detector de rayos X EDS, ubicado en zona con aglomeración de NPsCu.....	85

Figura 7- 31. Mapeo elemental de tela no-tejida TNT-PS(St-alt-NHMI)GPPS/Cu por medio de SEM con detector de rayos X EDS. 85

Figura 7- 32. Mapeo elemental de tela no-tejida TNT-PS(St-r-NHMI/BuA)GPPS/Cu por medio de SEM con detector de rayos x EDS ubicado en zona con aglomeración de NPsCu. 86

Símbolos y abreviaturas

ADN	Ácido desoxirribonucleico
AIBN	2,2'-Azobis(isobutironitrilo)
ASTM	Sociedad estadounidense para pruebas y materiales
ATP	Adenosín trifosfato
ATRP	Polimerización radicalica por transferencia de átomos
BuA	Butil acrilato o acrilato de butilo
CRP	Polimerizaciones radicalicas controladas
DMA	Análisis mecánico dinámico
XRD	Difracción de rayos-X
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EPA	Agencia de protección ambiental
EPS	Poliestireno espumado
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
GPC	Cromatografía por permeación de gel
GPPS	Poliestireno cristal de uso general
HDT	Temperatura de deflexión térmica
IPS	Poliestireno de impacto
MBC	Concentraciones bacterianas mínimas
MI	Maleimidas
MRSA	<i>Staphilococcus aureus</i> resistente a la metilina
N-MI	Maleimidas N-sustituidas
NMP	Polimerizaciones radicalicas mediadas por nitróxidos

NO	Nitróxido
NPsCu	Nanopartículas de cobre
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)
PRL	Polimerización por radicales libres
PS	Poliestireno
PS-St-MI	Bloque de poliestireno-estireno-maleimida
PS _m -(St- <i>alt</i> -NHMI) _n	Copolímero con bloque de poliestireno-estireno- <i>alt-N-6</i> -carboxihexilmaleimida
PS _m -(St- <i>alt</i> -NUMI) _n	Copolímero con bloque de poliestireno-estireno- <i>alt-N-11</i> -carboxiundecilmaleimida
PS _m -(St- <i>r</i> -NHMI/BuA) _n	Terpolímero con bloque de poliestireno-estireno- <i>random-N-6</i> -carboxihexilmaleimida-butil acrilato
PS(St- <i>alt</i> -NHMI)GPPS/Cu	Nanocompuesto con PS comercial, copolímero de poliestireno-estireno- <i>alt-N-6</i> -carboxihexilmaleimida y Cu.
PS(St- <i>alt</i> -NUMI)GPPS/Cu	Nanocompuesto con PS comercial, copolímero de poliestireno-estireno- <i>alt-N-11</i> -carboxiundecilmaleimida y Cu.
PS(St- <i>r</i> -NHMI/BuA)GPPS/Cu	Nanocompuesto con PS comercial, terpolímero con bloque de poliestireno-estireno- <i>random-N-6</i> -carboxihexilmaleimida-butil acrilato y Cu
RAFT	Polimerización de transferencia de adición fragmentación
RMN	Resonancia magnética nuclear
ROS	Especies reactivas de oxígeno
SARS-CoV-2	Coronavirus de tipo 2 causante del síndrome respiratorio agudo severo
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SFR	Polimerizaciones por radicales libres estables
St	Estireno
St-MI	Copolímero de estireno-maleimida
TEM	Microscopía de transmisión de electrones
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi

Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TNT	Tela no-tejida
TNT-PS(St- <i>alt</i> -NHMI)GPPS/Cu	Tela no-tejida de nanocompuesto con PS comercial, copolímero de poliestireno-estireno- <i>alt-N-6</i> -carboxihexilmaleimida y Cu.
TNT-PS(St- <i>alt</i> -NUMI)GPPS/Cu	Tela no-tejida de nanocompuesto con PS comercial, copolímero de poliestireno-estireno- <i>alt-N-11</i> -carboxiundecilmaleimida y Cu.
TNT-PS(St- <i>r</i> -NUMI/BuA)GPPS/Cu	Tela no-tejida de nanocompuesto con PS comercial, copolímero de poliestireno-estireno- <i>alt-N-6</i> -carboxihexilmaleimida-butil acrilato y Cu.

1. Introducción

En la presente época de pandemia, los requerimientos de materiales con propiedades antisépticas prolongadas son de alta prioridad, debido a que el personal médico de primer contacto se encuentra expuesto al atender pacientes contagiados con el virus de SARS-CoV-2 y sus variantes. Además de que es prioridad que se conserven en condiciones antisépticas las áreas comunes de contacto entre pacientes de los hospitales.

Por lo anterior, es de vital importancia contar con equipo de protección personal adecuado con la finalidad de brindar las condiciones de higiene necesarias para que el personal médico se encuentre en real protección el mayor tiempo posible dentro de su jornada laboral, ayudando así a tener un aumento en el tiempo de inocuidad y calidad en sus pijamas quirúrgicas, cubrebocas, etc.

Los copolímeros de estireno (St) y comonómeros polares son materiales de bajo costo, que pueden funcionar como matrices poliméricas para el soporte o dispersión de partículas metálicas con actividad microbicida y antiviral, para diferentes aplicaciones.

La incorporación de maleimidas (MI) a una matriz polimérica de poliestireno (PS), aumenta el valor agregado de este *commodity*, ya que le confiere una mayor resistencia mecánica, así como también estabilidad de temperaturas de procesado, y la capacidad de dispersar nanopartículas metálicas con actividad anti-germicida contra virus y bacterias. Los copolímeros de St-MI son termoplásticos moldeables, los cuales al tener un agregado acrílico en su cadena principal pueden ser utilizados en la fabricación de telas no-tejidas, basadas en PS que resultan ser más accesibles en costo.

Es bien conocido, de acuerdo con lo reportado en la literatura, que las copolimerizaciones de estireno y diferentes tipos de MI dan lugar a la formación de copolímeros alternados (St-*alt*-MI), con composiciones molares (1:1), lo cual para la dispersión de nanopartículas no es una composición química favorable, debido a la alta concentración de grupos polares que tienden a aglomerar las cargas incorporadas. Una alternativa para la obtención de copolímeros de St-*alt*-MI con incorporaciones molares menores al 50 % de MI, son las copolimerizaciones radicálicas vivientes, como la polimerización radicálica controlada mediada por nitróxidos

(NMP), con la cual es posible obtener bloques de tamaño pequeño de *St-alt-MI* en cadenas de PS, el cual sigue homopolimerizando cuando la MI se agota por lo que permite que se tengan relaciones molares diferentes a la equimolar, donde además es posible controlar la dispersidad del tamaño de las cadenas entre $\bar{D} = 1.1 - 1.3$.

Un copolímero de estireno, funcionalizado con bajas concentraciones de MI (~ 10 % mol) mostrará características atractivas como plantilla polimérica para la dispersión y distribución de nanopartículas metálicas como el cobre (Cu), formando nanocompuestos poliméricos con propiedades antibacterianas potenciales. Las propiedades bactericidas del Cu fueron descubiertas desde la época de los persas, y en la actualidad se ha comprobado que, a escala nanométrica, tienen mayor eficacia y menor toxicidad al estar embebidas en una matriz polimérica.

En este trabajo se estudió la síntesis y caracterización de nuevos copolímeros de *St-alt-MI*, con bajas incorporaciones de diferentes maleimidas, mediante polimerizaciones radicálicas mediadas por nitróxidos (NMP). Los copolímeros de *St-alt-MI* y el terpolímero de *St-r-MI-BuA*, de peso molecular controlado, se utilizaron como soportes poliméricos para la dispersión de nanopartículas de Cu (NPsCu), obteniendo nanocompuestos poliméricos con potencial aplicación en la obtención de telas no-tejidas.

2. Antecedentes

2.1 Maleimidias

El anhídrido maleico y la maleimida (MI) (figura 2-1) son compuestos que forman parte de diferentes estructuras naturales y sintéticas. Las MIs son imidas cíclicas que dependiendo de los sustituyentes se pueden clasificar como arilmaleimidias o alquilmaleimidias, etc. [1]. Estos compuestos heterocíclicos de cinco miembros contienen en su estructura una doble ligadura C=C, un átomo de nitrógeno y dos grupos carbonilo adyacentes al doble enlace. El método general para la síntesis de las MIs consiste en la reacción de una amina primaria con anhídrido maleico, que abre el compuesto cíclico formando el intermediario ácido maleámico, que seguido de su deshidratación forma nuevamente la especie cíclica con nitrógeno (MI). La deshidratación se favorece adicionando un catalizador ácido a altas temperaturas, eliminando agua como subproducto de reacción [2]. Debido a la presencia de grupos carbonilo α,β -insaturados en su estructura, estos compuestos pueden desempeñar el papel de dienófilos en reacciones Diels-Alder y también actuar como reactivos de Michael [1]. Las MIs se polimerizan fácilmente en presencia de 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) o peróxido de benzoílo (BPO) como activador, en este sentido difieren de los ácidos maleámicos y del anhídrido maleico. Los copolímeros de las maleimidias pueden ser obtenidos con acrilonitrilo, estireno, 2-etilhexil vinil éter, y decil y metilmetacrilatos, entre otros compuestos acrílicos [3].

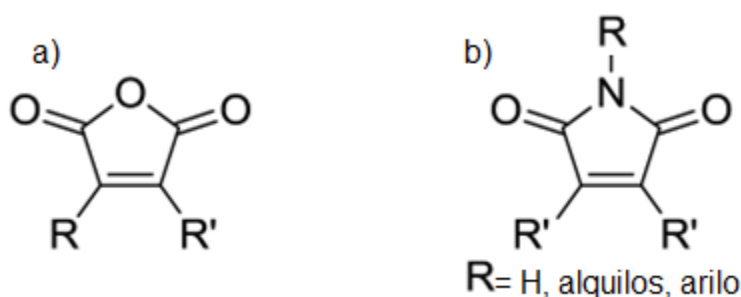


Figura 2-1. Estructuras de: a) anhídrido maleico, b) maleimida [1].

2.1.1 Maleimidias N-sustituidas

Las maleimidias N-sustituidas (N-MIs) son conocidas por homopolimerizar mediante radicales libres (FRP, por sus siglas en inglés) y a través de polimerizaciones aniónicas, formando polímeros de bajo peso molecular. La síntesis de maleimidias N-sustituidas ha sido ampliamente estudiada para la obtención de nuevos comonómeros polimerizables cíclicos, que forman polímeros con características mejoradas [4]. La variedad en la estructura del N-sustituyente confiere propiedades especiales a los monómeros derivados de las MIs, siendo por esta razón muy utilizados para la obtención de copolímeros con aplicaciones especiales [5].

Las copolimerizaciones con N-MIs han sido utilizadas para elevar la temperatura de transición vítrea (T_g) de diferentes materiales poliméricos obtenidos con monómeros vinílicos, así como también para mejorar la temperatura de distorsión térmica (HDT, por sus siglas en inglés) [6]. Otras aplicaciones de los copolímeros de N-MIs incluyen la fotoresistencia en materiales de alta T_g , la cual es generada por la estructura rígida del anillo de imida polar de cinco miembros [7,8]. Algunos trabajos también han empleado a las N-MIs como flexibilizadores para polímeros termoestables [6], y polímeros no-lineales con alta T_g y retardantes a la flama [6, 9]. Algunos polímeros de N-MIs han sido investigados por su aplicación como materiales resistentes térmicamente en la región ultravioleta profunda (DUV, por sus siglas en inglés) [9]. Otros copolímeros funcionalizados con N-MIs se han utilizado como resinas de intercambio iónico [10, 11] o membranas de separación de gases [12], y también han mostrado propiedades ópticas y eléctricas útiles [13]. Recientemente, se investigó la precipitación *in situ* de nanopartículas de óxido de hierro dentro del copolímero de estireno reticulado con *N*-4-carboxibutilmaleimida, llevado a cabo mediante un método de intercambio iónico, el cual dio como resultado la formación de maghemita (γ - Fe_2O_3) y después de varios ciclos de deposición goethita (α - FeOOH) con el que se formó el compuesto poli(esireno-*co*-*N*-4-carboxibutilmaleimida)/ γ - Fe_2O_3 / α - FeOOH , el cual mostró propiedades superparamagnéticas [27]. Por otro lado, se han investigado copolímeros con N-MIs funcionalizadas para emplearse como soportes o plantillas de partículas metálicas [10,14].

2.1.2 Copolimerización

El control de la estructura polimérica en el caso de las copolimerizaciones radicáticas convencionales es complicado, debido a la alta reactividad de los centros de cadena en propagación que conducen a una distribución aleatoria de los comonómeros en la cadena principal del polímero. Una excepción es la síntesis de copolímeros alternados que se pueden preparar utilizando pares de monómeros que favorecen la propagación cruzada; diversos ejemplos de pares de comonómeros han sido descritos en copolimerizaciones radicáticas y catiónicas. Otros ejemplos de copolímeros alternados han sido ampliamente reportados para algunos polímeros preparados por medio de copolimerizaciones iniciadas por comonómeros electrón-donantes y electrón-aceptores. El uso de St y MI como pares de comonómeros ha servido para obtener copolímeros bien definidos con estructura controlada [15].

En las copolimerizaciones selectivas alternadas, la combinación del aceptor de electrones y los monómeros donantes de electrones son muy importantes para lograr con éxito la polimerización controlada por secuencias. En particular, se ha reportado que los derivados de las MIs son los monómeros aceptores de electrones que producen el copolímero alternado AB en función de los monómeros donantes de electrones, como el estireno. Los copolímeros con derivados de MI exhiben varias propiedades que incluyen estabilidad térmica, fotorrespuesta a radiaciones, sensibilidad al pH, propiedades de óptica no lineal, enlaces moleculares específicos, de tal forma que pueden ser útiles como marcadores para modificación y actividad quiral [16]. Por otro lado, algunos estudios han comprobado que los copolímeros de St con anhídrido maleico tienen aumentos a la resistencia al calor proporcionales al contenido de anhídrido maleico [17]. De igual forma, estudios han analizado que los copolímeros de St con MI son aún más resistentes al calor que el homopolímero de estireno; estas mejoras las realizaron con el fin de tener un PS con mayor capacidad de procesabilidad [18].

Los copolímeros de MI con monómeros vinílicos como el St y el metilmetacrilato (MMA) tienen estructuras principalmente alternadas [10]. Recientemente, ha habido una actividad considerable relacionada con el uso de N-MIs como fotoiniciadores de las copolimerizaciones FRP de una variedad de especies funcionales incluyendo acrilatos, éter de vinilo y monómeros de St. En cada uno de estos casos la MI participa en la producción de

la especie radical iniciadora y también participa como comonomero en el proceso de polimerización [19]. También existen reportes de la obtención de copolímeros ópticamente activos a partir de *N*-borilmaleimida con St, MMA y cloruro de vinilideno [20]. Por otro lado, han empleado el copolímero de la *N*-(4-carboxifenil)maleimida con acrilamida como un potencial floculante [6].

Asimismo, reportes han estudiado la obtención de copolímeros entrecruzados (insolubles) con la capacidad de hincharse en DMSO a partir de MI con grupos alílicos en el *N*-sustituyente y MMA [21]. La mejora en la capacidad térmica de estos materiales ha originado una nueva clase de polímeros termoestables a partir de la *N*-alilmaleimida e isobuteno [22], la capacidad térmica del polipropileno también se ha visto mejorada al tener injertos de *p*-hidroxi-*N*-fenilmaleimida por medio de la extrusión reactiva [23].

Los copolímeros que contienen *N*-carboxi-*alquil*-maleimidias son afines para acomplejarse con iones metálicos, de tal forma que se han utilizado en sistemas de depuración de aguas residuales, como resinas de intercambio iónico [24], como promotores de adhesión para películas de polímero-metal [25] y en la construcción de conjuntos multicapa [26]. Además, son excelentes soportes poliméricos de partículas magnéticas debido a su estructura alternada [27].

2.3 Polimerización por radicales libres

La característica crucial de las polimerizaciones por radicales libres (FRP) es que requieren de una fuente continua de radicales a baja concentración, proveniente de un compuesto iniciador, el cual es una sustancia termolábil, generalmente compuestos peróxidos o azo, cuyos enlaces lábiles sufren fragmentación homolítica bajo calentamiento, formando radicales libres, es decir, especies altamente reactivas con electrones desapareados. Estas especies se adicionan a una molécula de monómero vinílico para iniciar la propagación, y posteriormente en la terminación resultan como grupos finales de la cadena principal. Generalmente, la velocidad de adición de un monómero es más alta si un radical estabilizado por resonancia se genera a partir de un monómero estabilizado por sus sustituyentes. Los sustituyentes electroattractores facilitarán la adición de especies nucleofílicas, mientras que los sustituyentes que donan electrones mejorarán la adición de especies electrofílicas [28].

El esquema cinético más convencional de FRP incluye los pasos de iniciación, propagación y terminaciones bimoleculares o por desproporción, también se consideran reacciones secundarias como las transferencias de cadena. Como se mencionó anteriormente, los radicales libres son especies químicas altamente reactivas producidas por la disociación homolítica de enlaces covalentes, estas especies se producen mediante métodos físicos (termoexcitación, radiación) o métodos químicos (oxidación-reducción, adición, etc.) [28].

El fenómeno de alternancia observado para la copolimerización iniciada por FRP se ha explicado por diferentes factores que favorecen la propagación cruzada de los comonómeros, el cual incluye factores como la estabilidad por resonancia, esto se refiere a una especie en propagación inestable que prefiere reaccionar con un monómero estabilizado por resonancia y viceversa además de la polaridad del doble enlace; en otras palabras, una especie en propagación formada a partir de un monómero con un doble enlace que lleva una carga parcialmente positiva, prefiere añadirse a un monómero cuyo doble enlace tiene carga parcialmente negativa y viceversa. Por lo tanto, los aceptores de electrones fuertes, como las MIs, preferirán reaccionar con cadenas de propagación cuyos radicales están adyacentes a un sustituyente donador de electrones, como los radicales de St, en lugar de cadenas en propagación cuyo radical tiene un sustituyente electro-atractor [15].

Desde hace varias décadas, existe una gran variedad de reportes sobre la copolimerización de N-MIs con St, lo que ha dado lugar a la obtención de polímeros con una fuerte tendencia a la alternancia. Uno de los primeros ejemplos fue reportado por Coleman y Conrady en 1959, que homopolimerizaron y copolimerizaron *N*-butilmaleimida y *N*-dodecilmaleimida con varios monómeros vinílicos, incluido el St, lo que llevó a la obtención de los primeros copolímeros alternados con grupos funcionales [3]. Yamada y colaboradores en 1969, copolimerizaron *N*-hidroximetilmaleimida, *N*-hidroxietilmaleimida y *N*-(4-hidroxifenil)maleimida con St, acetato de vinilo, MMA y *N*-vinilpirrolidona [15,29]. En 1990 Urushido y colaboradores, informaron sobre la preparación de copolímeros alternados al utilizar *N*-alilmaleimida con St, en donde todos los enlaces maleicos fueron consumidos en la polimerización mientras los dobles enlaces alílicos permanecieron intactos; también copolimerizaron la *N*-carboxifenilmaleimida con St pero encontraron que la tendencia alternante era menor en comparación con otras copolimerizaciones de St con N-MIs [15,30].

Por otro lado, Erceg y colaboradores en el 2000, investigaron las copolimerizaciones iniciadas por radicales libres empleando 2,6-dicloroestireno (2,6-DCISt), con *N*-metilmaleimida y *N*-fenilmaleimida, ellos encontraron que la velocidad máxima de descomposición de los copolímeros se encontraba entre 420-450 °C y las temperaturas de transición vítrea se encontraban dentro de la región térmicamente estable y estas aumentan por el incremento de la fracción molar de comonómeros de maleimida [31].

2.3.1 Polimerizaciones radicáticas controladas

El concepto de control de la secuencia de monómeros está basado en las copolimerizaciones “vivientes” de dos diferentes tipos de monómeros insaturados, un comonómero aceptor y uno donador. Debido a la polaridad opuesta de sus dobles enlaces, estos monómeros exhiben generalmente una tendencia más fuerte a copolimerizar que a homopolimerizar. En copolimerizaciones radicáticas o catiónicas un par de comonómeros donante/aceptor conduce en general a microestructuras alternadas regulares. Sin embargo, la microestructura obtenida depende de la alimentación inicial del comonómero donante/aceptor y de la conversión del monómero en la cual el copolímero fue aislado. Por ejemplo, cuando un gran exceso del monómero donador es usado en la alimentación inicial, la copolimerización generalmente ocurre al inicio de la reacción (hasta que el comonómero aceptor se consume) seguido por la homopolimerización del exceso del donante. Tal comportamiento de dos etapas es particularmente interesante en el caso de un mecanismo de polimerización viviente [32].

Las polimerizaciones radicáticas controladas/vivientes (CRP, por sus siglas en inglés) pueden producir polímeros con una arquitectura y composición controladas con precisión, con ella se obtienen polímeros de distribuciones de peso molecular (\bar{M}_w) estrechas, copolímeros de bloques, gradientes e injertos, y materiales híbridos en los que polímeros orgánicos de estructura controlada están enlazados químicamente a materiales inorgánicos, entre otros. Esta técnica combina algunas de las mejores características de la FRP tradicional (robustez y versatilidad) y polimerizaciones vivientes (como la aniónica) con la capacidad de producir arquitecturas controladas con precisión [28].

El término *control* en CRP se refiere a la capacidad de producir polímeros con baja \bar{M}_w y pesos moleculares predefinidos. Por otra parte, el término *viviente* se refiere al potencial de una cadena para ser extendida por la adición de monómero adicional (de la misma o diferente naturaleza química) después de que un primer lote de monómero se ha agotado [28].

El mecanismo de todas las técnicas CRP se basa en un equilibrio dinámico entre concentraciones muy pequeñas de radicales de propagación y especies durmientes, que pueden ser reactivadas en virtud de este equilibrio. Un factor clave para lograr un buen control (baja dispersidad y buena predicción de peso molecular) es un rápido intercambio entre especies inactivas y activas; sin embargo, es posible que algunos de estos procesos presenten carácter viviente, incluso en ausencia de un buen control, cuando el intercambio no es lo suficientemente rápido. Dado que la terminación irreversible entre radicales siempre está presente, las CRP nunca son completamente vivas [28].

Las técnicas más comunes de CRP incluyen la polimerización mediada por nitroxidos (NMP, por sus siglas en inglés), la polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP, por sus siglas en inglés) y la polimerización reversible de transferencia de cadena de adición-fragmentación (RAFT, por sus siglas en inglés), por medio de estas tres CRP se han sintetizado copolímeros de St y N-MI [15].

Tanto en las polimerizaciones NMP como en las ATRP todas las cadenas se inician y crecen simultáneamente y, por lo tanto, las variaciones en el consumo del comonómero se cifran en la microestructura del polímero formado. Por consiguiente, las copolimerizaciones vivientes de donante/aceptor con relaciones no estequiométricas que contienen un exceso de donante, generalmente conducen a la formación de copolímeros en bloque que contienen un segmento de copolímero donante/aceptor conectado a un segmento de homopolímero donante. En condiciones donde la presencia del comonómero aceptor se encuentra en muy pequeñas cantidades, las zonas encriptadas en las cadenas de polímero ya no pueden ser llamadas “bloques” pero sí como pequeños segmentos (o parches) posicionados en la cadena del homopolímero donador. [32]

Las adiciones de los pequeños segmentos o “parches” fueron demostrados por primera vez en una copolimerización por ATRP utilizando St como el monómero donante y varias MIs como comonómeros aceptores; en donde se evidenció que, aunque se utilizan pequeñas

cantidades del comonomero aceptor la copolimerización donante/aceptor sigue siendo cinéticamente favorecida en comparación con la homopolimerización del donante. En consecuencia, la MI es consumida rápidamente y se incluye en regiones cortas de la cadena de copolímero, es decir, si la copolimerización se inicia en presencia de los comonomeros donantes y aceptores, la MI se integra completamente al comienzo de la cadena, mientras que cuando la polimerización se inicia en presencia del único monómero donante y la MI se agrega más adelante en el proceso como se describe en la figura 2-2, la zona que contiene el copolímero alternado de MI se forma dentro de la cadena [32].

Cabe mencionar que la concentración de la MI no es uniforme en todas las cadenas, las zonas creadas en tal proceso de copolimerización son todavía de manera estadísticas. Como se muestra en la figura 2-2, se producen dos tipos diferentes de variaciones de cadena a cadena. En primer lugar, existen diferencias en la colocación de la MI en la cadena, ésta se calcula comparando la cinética de consumo de los comonomeros donante y aceptor durante un intervalo de tiempo dado. En general, mientras que un único equivalente molar de MI se polimeriza, se consume una cantidad relativamente mayor de St (monómero homopolimerizable), por lo tanto, durante el intervalo de tiempo requerido para el consumo total de MI, se forma una sección corta de PS, por lo que no es posible evaluar con precisión la ubicación de la MI en esta región, ya que se puede colocar al principio, al final o en cualquier lugar en medio de estos dos extremos, de hecho, la colocación varía ligeramente de una cadena a otra. El segundo tipo de desviaciones que existen es la variación de cadena a cadena en la composición, cuando un equivalente molar de MI se utiliza en comparación con el iniciador, las cadenas formadas en promedio contienen un equivalente molar de MI, sin embargo, existe una distribución de composición de cadena a cadena (por ejemplo, algunas cadenas no contienen MI, mientras otras cadenas contienen 1, 2 o más MI) [32].

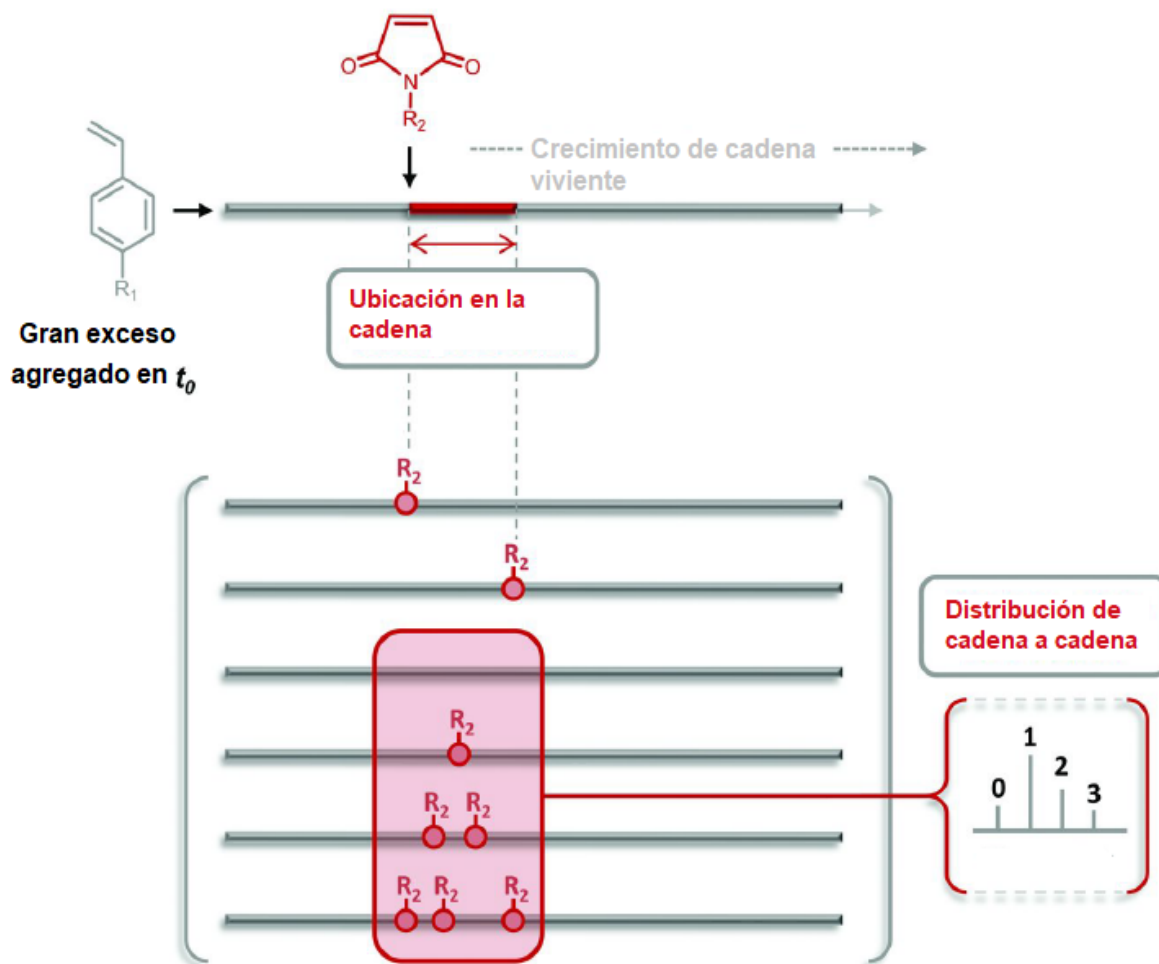


Figura 2- 2. Ubicación en la cadena principal de una cantidad discreta de monómero aceptor durante la CRP de un gran exceso de monómero donante [32].

Comonómero donante

El comonómero donante se utiliza en gran exceso y, por lo tanto, es la unidad constitutiva de la columna vertebral del polímero mientras que el comonómero aceptor se utiliza para el cifrado local. La estructura de este bloque principal es importante ya que determina las propiedades de rigidez, solubilidad, reactividad, etc. de las cadenas formadas [32].

Comonómero aceptor

Las N-MIs como monómeros aceptores presentan la gran ventaja de ser funcionalizadas fácilmente en su N-sustituyente. En general, la naturaleza química del N-sustituyente no influye considerablemente en la reactividad del doble enlace de la N-MI, aunque algunos sustituyentes pueden actuar como catalizadores de polimerización. Otro aspecto importante es la solubilidad de las N-MIs en el medio de polimerización ya que se requiere que se encuentren homogéneamente solubles en el medio, para que puedan ser adicionadas a la cadena. En la NMP de estireno, las cadenas de polímero están predominantemente en estado “durmiente” y, por lo tanto, no consumen la MI inmediatamente después de la adición [32].

2.3.2 Polimerización radicalica mediada por nitróxidos (NMP)

La NMP se basa en un mecanismo de terminación reversible entre el radical en propagación clásico y el nitróxido (NO), actuando como agente de control, para producir una alcoxiamina como especie “durmiente” o impedida por el NO, la cual es un nuevo radical en propagación inactivo, que forma especies en equilibrio (radicales en propagación y especies durmientes) conocido como equilibrio de activación-desactivación. Los primeros estudios reportados sobre NMPs se llevaron a cabo en sistemas de iniciación bimolecular, que comprenden a un iniciador térmico convencional, como el AIBN o el BPO, en combinación con 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxi (TEMPO) como el NO libre estable. Este sistema tiene la ventaja de utilizar procesos convencionales de polimerización radicalica con una única adición de NO, que también puede ser altamente deseable desde el punto de vista económico y práctico [33].

En general, mediante este método de polimerización la terminación reversible de la cadena polimérica en crecimiento es el paso clave para reducir la concentración global de cadenas radicalicas en propagación, suponiendo la ausencia de otras reacciones que conduzcan al inicio de nuevas cadenas de polímero (es decir, ninguna reacción del radical mediador con el monómero vinílico). Si la concentración de radicales es extremadamente baja, las reacciones de terminación irreversibles, tales como la recombinación o desproporción serán mínimas; todas las cadenas se iniciarán a partir de la especie iniciadora deseada y el

crecimiento deberá ocurrir de manera viviente, permitiendo un alto grado de control sobre todo en las masas moleculares obteniendo polímeros bien definidos [34].

El ejemplo más representativo de radicales nitróxidos es el TEMPO, el cual es un compuesto heterocíclico que contiene un radical aminoxi, cuyo electrón desapareado se encuentra estabilizado por efectos de resonancia entre el átomo de N y O (figura 2-3). El TEMPO contiene además cuatro grupos metilo adyacentes al radical N-O que ayudan a aumentar su estabilidad debido al impedimento estérico, de tal forma que el TEMPO es estable a bajas temperaturas (6-10 °C) y se puede almacenar durante largos periodos sin mostrar descomposición considerable. La figura 2-3 muestra la representación esquemática de las estructuras en resonancia para el TEMPO, que presentan la distribución del electrón desapareado entre los átomos de oxígeno y nitrógeno y los cuatro grupos metilo que generan el impedimento estérico mencionado [35].



Figura 2- 3. Estructuras de resonancia para el TEMPO [35].

Proceso de polimerización bimolecular

En 1993 Georges y colaboradores de la compañía XEROX, describieron la obtención de poliestireno de alto peso molecular y baja dispersidad de cadenas, en un sistema de polimerización en masa, al aumentar la temperatura a 130 °C adicionando un iniciador radicalico como el BPO y un NO estable (TEMPO) en relación molar de 1.3:1. En este estudio, los autores comprobaron la obtención de poliestireno mediante un proceso viviente (figura 2-4) ya que el peso molecular aumentó de manera lineal con la conversión, los valores de \bar{D} se encontraron entre 1.2 y 1.3, muy similares a polimerizaciones aniónicas vivientes y significativamente más bajos que el límite teórico inferior para un proceso de radicales libres ($\bar{D} = 1.5$). A estas elevadas temperaturas el radical nitróxido es menos estable, y es atraído

por los radicales formados con el BPO y al mismo tiempo actúa como un mediador en la terminación de las cadenas y no como un inhibidor (ver esquema de la figura 2-4) [34,36].

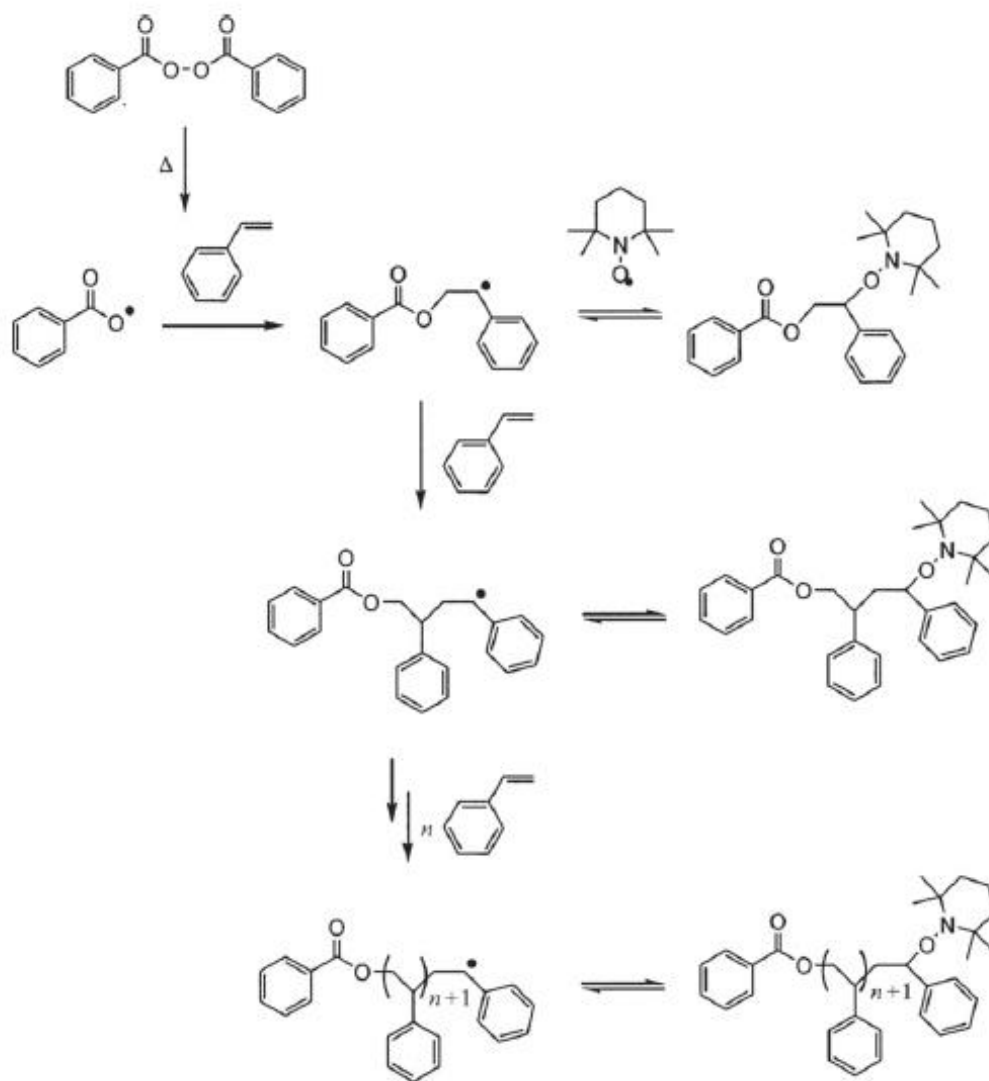


Figura 2- 4. Esquema de NMP con BPO como iniciador bimolecular y TEMPO como nitróxido estable [35].

Copolímeros de St-MI sintetizados mediante NMP

En 1996 Schmidt-Naake y colaboradores, reportaron la copolimerización de St y *N*-ciclohexilmaleimida empleando BPO como activador, de TEMPO. Este mismo sistema de iniciación lo utilizaron para copolimerizar otras maleimidas como la *N*-butilmaleimida y *N*-fenilmaleimida, cuyos resultados dieron lugar a la obtención de copolímeros de estireno funcionalizados de peso molecular controlado, en donde se encontró que debido a las

interacciones de los monómeros electropositivo (estireno) y electronegativo (*N*-ciclohexilmaleimida) tienen velocidades de polimerización más altas que para otras polimerizaciones vivientes iniciadas con el mismo sistema [37]. Mientras que Lokaj y colaboradores en 1999 estudiaron la copolimerización de St con MI [38], *N*-butilmaleimida [39], y *N*-fenilmaleimida [40] en presencia de TEMPO en un sistema unimolecular, iniciado por autopolimerización (iniciación térmica de St), en donde encontraron que los grupos funcionales de la molécula de MI (es decir, NH y carbonilos) son favorables a las interacciones supramoleculares basadas en la unión de un triple enlace con el hidrógeno; lo cual puede emplearse en la formación de mezclas de polímeros, polímeros cristalinos líquidos y redes poliméricas [15].

Como se mencionó en los reportes anteriores, la copolimerización de St y N-MI puede producir una gran variedad de estructuras tales como copolímeros alternados o hiperramificados. Sin embargo, basados en lo reportado para comonómeros análogos a las MIs, con heterociclos con oxígenos vinílicos, como es el anhídrido maleico, ha sido notificado un caso interesante de copolimerización cuando el St y el anhídrido maleico se utilizaron como comonómeros en una proporción no equimolar. Benoit y colaboradores en el año 2000, reportaron la copolimerización de anhídrido maleico con un exceso de St (nueve veces superior) por medio de NMP utilizando 2,2,5-trimetil-3-(1-feniletoksi)-4-fenil-3-azahexano como alcoxiamina; en donde contrariamente a la polimerización radicalica convencional, donde el homopoliestireno y una variedad de copolímeros se formarían bajo esta relación de alimentación de comonómero, todas las cadenas formadas por NMP tenían la misma composición [41]. Años más tarde Lessard y Maric (2010), lograron copolimerizar St y anhídrido maleico para formar un bloque alternado poli[(estireno-*alt*-anhídrido maleico)-*b*-poliestireno] (figura 2-5), por medio de NMP, utilizando un iniciador unimolecular de la familia de los nitróxidos llamado ácido 2-({*tert*-butil- [1-(dietoxifosforil)-2,2-dimetilpropil]amino}oxy)-2-metilpropanoico, el cual emplea temperaturas de 90°C para activarse [42].

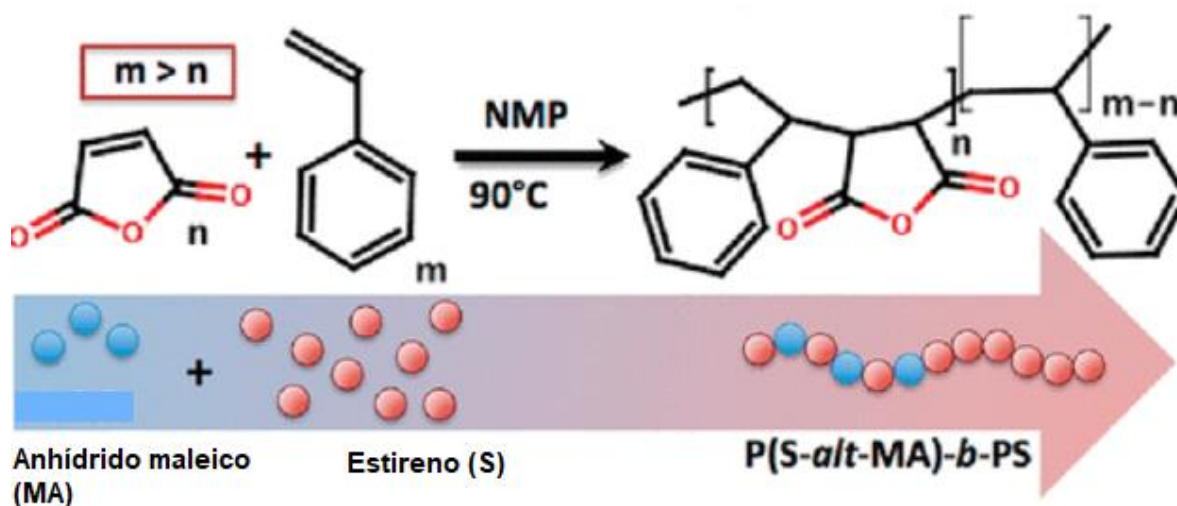


Figura 2- 5. Formación de bloque P(S-*alt*-MA)-*b*-PS por medio de polimerización radicalica mediada por nitróxidos [42].

2.4 Copolímeros de MI para la dispersión de nanopartículas metálicas

Diversos estudios han analizado la capacidad de dispersión y distribución de nanopartículas metálicas en copolímeros que contienen St y anhídrido maleico, tal es el caso de Pourmohammad y colaboradores que en 2019 prepararon un copolímero funcionalizado mediante la reacción entre el anhídrido maleico (comonomero polar) y el estireno (monómero no polar), en presencia de peróxido en una mezcla reactiva *in situ* en presencia de NPsCu, utilizando este copolímero en la producción de catalizadores heterogéneos. Ellos analizaron que el anhídrido maleico confiere polaridad a las cadenas poliméricas, lo que tiene un marcado efecto en la dispersión y distribución de los nanocatalizadores (NPsCu) en medios de reacción polares; este aumento en la polaridad de la composición logró que aumentara la superficie de contacto entre el catalizador, lo que repercutió en un aumento de la actividad de este [43].

Es importante recalcar que las aglomeraciones de las nanopartículas reducen el área de contacto y así disminuyen su capacidad (actividad catalítica, antimicrobiana, y otras propiedades). Para mejorar la estabilidad de las dispersiones de nanopartículas en medios orgánicos o matrices poliméricas, es necesario mejorar la compatibilidad entre la matriz y las nanopartículas a través de posibles reacciones o interacciones físicas y electrostáticas de estas

últimas con las cadenas del polímero. Asimismo, los copolímeros que incluyen grupos anhídridos se pueden modificar con varios reactivos nucleófilos que pueden proporcionar un soporte polimérico útil, y lo más importante, que se puedan utilizar para la inmovilización de una gran variedad de nanopartículas metálicas [43].

Los estudios realizados por Stangret y colaboradores en 1993 mediante espectroscopía Raman demostraron las interacciones que existen en una solución acuosa diluida de MI (0.1 M) en presencia de una cantidad equimolar de varios tipos de iones metálicos. Los resultados confirmaron que no hay interacciones entre las MIs y los iones de Na^+ y Ca^{2+} ; mientras que con el ión de mayor tamaño Hg^{2+} y también con metales de transición del grupo 10 como Ni^{2+} y elementos de grupos principales como el Zn^{2+} , presentaron un desplazamiento de la banda de los carbonilos, lo cual es indicio de la coordinación del metal con los grupos imida de la MI, teniendo en cuenta la formación de iones enolato, donde se produce una transferencia de electrones, aumentando la carga negativa de los átomos de oxígeno y debilitando los enlaces $\text{C}=\text{O}$, produciendo el desplazamiento de las señales [44].

También analizaron las interacciones entre las MIs y los iones metálicos como Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} y La^{3+} , donde también observaron que existe una interacción de los iones metálicos con los grupos carbonilo y nitrógeno de la MI, desplazando así la señal del protón N-H. La capacidad de los iones metálicos mencionados anteriormente para desprotonar a la MI e interactuar con el ión resultante se debe a un ataque de los átomos de oxígeno de los carbonilos. Esto sugiere interacciones electrostáticas generales entre los iones cargados $\text{O}^-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{O}^-$ y M^{2+} , en lugar de la formación de un único enlace entre el ión metálico y uno de los grupos $\text{C}=\text{O}$ para dar un tipo de complejo $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{M}^+$. Otra posibilidad es una unión simultánea de los oxígenos de los carbonilos, que atrae a los iones metálicos en proximidad cercana al átomo de nitrógeno. Se encontró que los iones cúpricos son los más efectivos para este tipo de acomplejamiento. Asimismo, se observó que algunos tipos de iones como Ag^+ y Cd^{2+} , tienen un comportamiento mixto hacia la MI, reaccionando tanto con el átomo de nitrógeno como con los grupos $\text{C}=\text{O}$ [44].

El uso de copolímeros St/MI como plantilla polimérica para la dispersión de nanopartículas ha sido probada a partir de la producción de nanopartículas metálicas por métodos *in situ* [45], también en copolímeros de MI conteniendo bloques complejos con acrilatos para

dispersar las nanopartículas y controlar el tamaño de partícula desde su síntesis en presencia del copolímero [46]. En otros ejemplos de síntesis de nanopartículas utilizando maleimidas se han reportado MIs monoméricas de alto peso molecular que entrecruzan *in situ* en presencia de iones metálicos de Au, formando nanopartículas híbridas de Au/MI [47].

2.5 Nanomateriales

El término *nano* se deriva de la palabra griega *enano*, la cual se usa como prefijo para cualquier unidad, como un segundo o un metro y significa una millonésima parte de esa unidad. Por lo tanto, un nanómetro (nm) es una millonésima parte de un metro o 10^{-9} metros. Un nanomaterial por definición es aquel que al menos una de sus dimensiones se encuentra en la nano escala. Los materiales nanométricos son demasiado pequeños como para poder observarse a simple vista o incluso por medio de microscopios ópticos convencionales [48-49]. Estos materiales sintetizados mediante el control de su microestructura a nivel atómico se pueden dividir en tres categorías:

La primera categoría comprende dispositivos con dimensiones reducidas en forma de partículas aisladas, soportadas como partículas de tamaño nanométrico embebidas en un sustrato, alambres o películas delgadas. Las técnicas que se usan frecuentemente para producir este tipo de microestructuras son la deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) deposición física de vapor (PVD, por sus siglas en inglés), varias técnicas de aerosol y la precipitación del vapor, líquidos saturados o sólidos [50].

La segunda categoría comprende dispositivos en los que la microestructura de tamaño nanométrico se limita a una región superficial delgada de un material a granel. Los procedimientos más aplicados para modificar la composición química y/o estructura de las superficies sólidas a nivel de nano escala son las técnicas PVD, CVD, además de implante de iones y tratamientos con láser. Las superficies con mayor resistencia a la corrosión, alta dureza, resistencia al desgaste o recubrimientos protectores son ejemplos tomados de la tecnología actual en la que las propiedades de una capa superficial delgada se mejoran mediante la creación de una microestructura de tamaño nanométrico en una región de superficie delgada [50].

La tercera categoría comprende los sólidos a granel con una microestructura bien definida a escala nanométrica. Se trata de sólidos en los que la composición química, la disposición atómica y/o el tamaño de los bloques que forman el sólido varían en una escala de longitud de unos pocos nanómetros a lo largo del material neto. Por lo tanto, otra clasificación de materiales y sistemas nanoestructurados depende esencialmente del número de dimensiones que se encuentran dentro del rango de nanómetros (figura 2-6) [50]:

- a) Sistemas 3D, estructuras típicamente compuestas de cristalitas equiaxiales consolidados.
- b) Sistemas 2D, estructuras filamentosas donde la longitud es sustancialmente mayor que las dimensiones de la sección transversal.
- c) Sistemas 1D, estructuras estratificadas o laminadas.
- d) Sistemas 0D, nanoporos y nanopartículas (NPs).

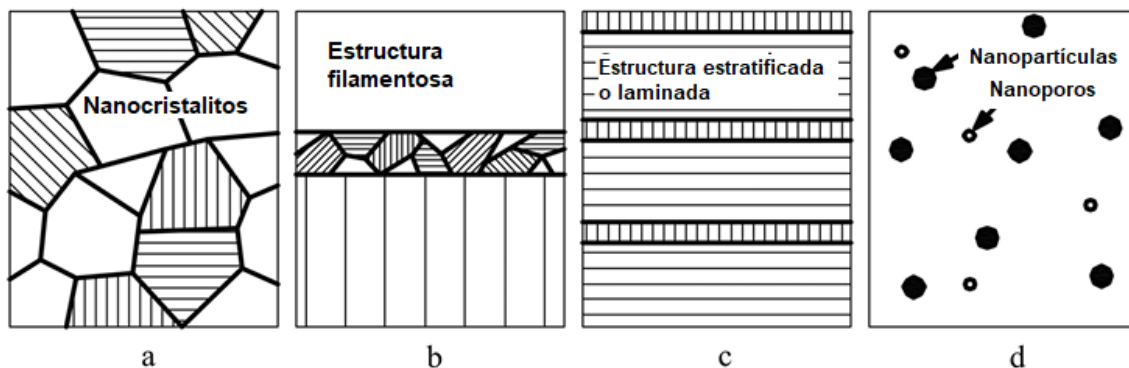


Figura 2- 6. Clasificación esquemática de los nanomateriales: (a) estructuras tridimensionales; (b) estructuras bidimensionales; (c) estructuras unidimensionales; (d) estructuras de cero dimensiones [50].

No obstante, los nanomateriales deben ser analizados cuidadosamente debido a que la eficacia de su caracterización depende de dos factores importantes: (1) la manipulación de las muestras y (2) las condiciones ambientales [49]. Las predicciones teóricas han demostrado que los nanomateriales en comparación con su contraparte a escala macro mejoran exponencialmente sus propiedades mecánicas, químicas y físicas. Son de particular interés los sistemas de cero, y sistemas de una y dos dimensiones ya que han demostrado

propiedades optoelectrónicas únicas, propiedades magnéticas o catalíticas que se pueden ajustar variando su tamaño o la dispersidad de estos [51].

En los últimos años han sido descubiertas nuevas aplicaciones para los nanomateriales, ya que se pueden incorporar a los polímeros para hacerlos más fuertes y ligeros para desarrollar, entre otras cosas, telas para uniformes inteligentes, telas impermeables ignífugas, antimicrobianas, de autocuración y descontaminantes, aeronaves militares ligeras de alto rendimiento, piezas para automóviles, etc.[49] Sin embargo, uno de los retos tecnológicos más importantes es el desarrollo de métodos de modelado o síntesis eficaces para controlar el montaje de materiales en una escala nanométrica [51].

2.5.1 Nanomateriales como agentes antimicrobianos

Los recientes avances en la nanociencia y la nanotecnología han llevado al descubrimiento de nanomateriales funcionales avanzados con propiedades físicas y químicas únicas. La gran relación superficie-volumen de las NPs abre muchas posibilidades para el desarrollo de agentes bactericidas para tratar infecciones microbianas mortales [52A]. Las NPs antibacterianas se pueden dividir en tres categorías generales: sustancias antibacterianas naturales, metales y óxidos metálicos y nuevos nanomateriales de ingeniería. Estas NPs interactúan con las células microbianas a través de una variedad de mecanismos. Los principales mecanismos antimicrobianos se muestran en la figura 2-7, las NPs pueden interactuar directamente con las células microbianas, interrumpir la transferencia de electrones transmembrana, penetrar la envoltura celular u oxidar los componentes celulares o producir productos secundarios que causen daños [53].

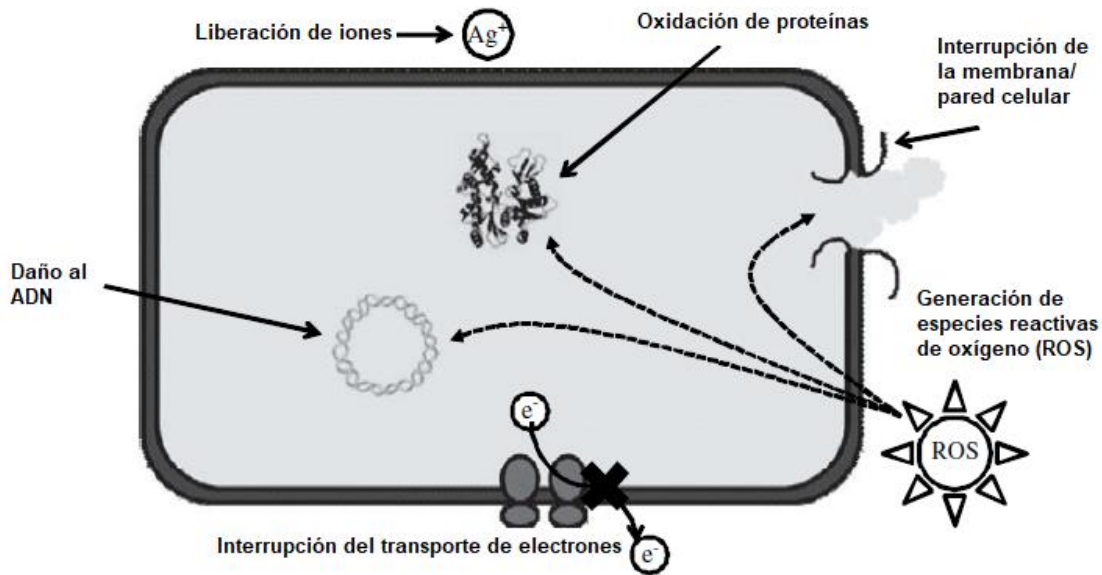


Figura 2- 7. Diversos mecanismos de las actividades antimicrobianas ejercidas por los nanomateriales [53].

En particular, las NPs metálicas y de óxidos metálicos han atraído gran atención como candidatos prometedores en aplicaciones como agentes antibacterianos. Los mecanismos clave para las actividades antibacterianas de estas NPs incluyen: (a) estrés oxidativo debido a la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés), en la que la oxidación en las células bacterianas induce la peroxidación de la membrana lipídica destruyendo así las proteínas y el ADN; (b) la liberación de iones metálicos de las NPs metálicas o del óxido de metal que penetran sobre las paredes celulares de las bacterias que interactúan directamente con los grupos amino y ácidos carboxílicos de las proteínas y los ácidos nucleicos, lo que provoca la muerte celular; (c) la interrupción de la membrana debido a la acumulación de las NPs en la membrana bacteriana seguida de la penetración de la nanopartícula [52A].

Una actividad significativa ha sido demostrada utilizando la última generación de NPs, como nano Cu, Cu₂O, CuO y sus grupos de compuestos producidos por medio de tecnología de plasma térmica, contra patógenos fúngicos y bacterianos tales como *Staphylococcus aureus* resistente a la meticilina (MRSA, por sus siglas en inglés) y *Escherichia coli*. Estos también demostraron la capacidad de inactivar virus, incluyendo el SARS, la gripe H1N1 y la gripe aviar H5N1. Por ejemplo, los nuevos materiales de amplio espectro (5-60 nm) pueden reducir los niveles de virus en un 80-100% a través del contacto directo o indirecto [54A].

Las propiedades antimicrobianas de las NPs de plata y cobre han recibido la mayor atención y ambas han sido recubiertas o incorporadas en diversos materiales. La incorporación de éstas en materiales que no soportan las altas temperaturas de esterilización, por ejemplo, textiles, madera y algunos plásticos, ofrece un beneficio obvio. Aunque algunas NPs antimicrobianas podrían poseer un efecto tóxico, el desarrollo de compuestos poliméricos que contienen nanopartículas estables puede ayudar a abordar favorablemente este tema [54A]. Recientemente, Jardón-Maximino y colaboradores reportaron la obtención de NPs_{Cu} funcionalizadas con ligandos nitrogenados los cuales se emplearon para preparar compuestos poliméricos con nylon 6, logrando una mejora en las propiedades mecánicas de este polímero con una baja concentración de NPs_{Cu}, exhibiendo además buenas propiedades antimicrobianas debido a la combinación de la naturaleza polar de la matriz polimérica y las NPs_{Cu} funcionalizadas con ligandos nitrogenados los cuales favorecieron el proceso de liberación de iones metálicos y la eliminación de bacterias y virus [54B, 54C].

Estudios han demostrado que las nanopartículas que se encuentran en el rango de 5-10 nm tienen la mayor interacción con bacterias con una relación inversa entre el tamaño de las NPs y la actividad antimicrobiana. Como resultado de su tamaño, las NPs pueden ofrecer otras ventajas al campo biomédico a través de la biocompatibilidad mejorada. Además, las bacterias son mucho menos propensas a adquirir resistencia contra las NPs de metal en comparación con los antibióticos convencionales y de amplio espectro. Se estima que esto ocurre debido a que los metales pueden actuar contra una amplia gama de objetivos microbianos y tendrían que ocurrir muchas mutaciones con el fin de resistir la actividad antimicrobiana de las NPs metálicas. Por lo tanto, se supone que el alcance de los materiales que incorporan o se recubren con NPs sea amplio; las aplicaciones actuales en el campo biomédico incluyen apósitos para heridas, recubrimientos en implantes médicos y membranas de ultrafiltración [54A].

2.6 Cobre

El cobre está en un grupo relativamente pequeño de elementos metálicos que son esenciales para la salud humana. Estos elementos, junto con los aminoácidos, ácidos grasos y vitaminas, son necesarios para los procesos metabólicos normales, de hecho, el cuerpo de un adulto

contiene entre 1.2 y 1.4 mg de cobre por kg de peso corporal. Se estima que un ser humano come y bebe alrededor de 1 mg de cobre cada día y una vez que se cumplen los requisitos nutricionales, el exceso de cobre se libera en la bilis y se excreta en las heces [55]. Sin embargo, este metal puede ser extremadamente tóxico para la mayoría de las bacterias y las levaduras en concentraciones excepcionalmente bajas. Debido a esta actividad biocida, algunos metales particulares se usaron como agentes antimicrobianos desde la antigüedad [56]; por ejemplo, los antiguos griegos en la época de Hipócrates (400 A. C.) fueron los primeros en descubrir el poder desinfectante del cobre, ellos prescribieron cobre para tratar enfermedades pulmonares y para purificar el agua potable. En el siglo XVIII este elemento se había adentrado en un amplio uso clínico en el mundo occidental en el tratamiento de trastornos mentales y afecciones de los pulmones. En la Segunda Guerra Mundial, los soldados japoneses colocaban pedazos de cobre en sus botellas de agua para ayudar a prevenir la disentería [55]. El cobre es quizás el metal más ampliamente reconocido y caracterizado como antimicrobiano utilizado hasta la fecha [57]. Los compuestos que contienen cobre, como CuSO_4 y $\text{Cu}(\text{OH})_2$, se utilizan como agentes antibacterianos convencionales. Además, las soluciones acuosas de Cu, las especies complejas o los polímeros que contienen Cu se utilizan como compuestos antifúngicos [52A]. E incluso se pueden emplear como medios acuosos para obtener NPsCu por medio de su reducción química a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [52B].

A través de investigaciones bacterianas modernas, se han identificado, múltiples mecanismos antimicrobianos para el Cu como: (1) permeabilización de la membrana plasmática, (2) peroxidación lipídica de la membrana, (3) alteraciones de proteínas, (4) inhibición del ensamblaje y la actividad de proteínas, o (5) desnaturalización de ácidos nucleicos. La interrupción de la membrana puede ocurrir debido a las fuerzas electrostáticas ejercidas por los iones de Cu en la membrana plasmática externa de las células. El daño a las proteínas ocurre a través del desplazamiento de metales esenciales de sus sitios de unión nativos en las proteínas o interacciones directas con las proteínas. Los sitios de unión del cobre en los ácidos nucleicos también permiten la desnaturalización de proteínas. Además, las reacciones redox cíclicas entre Cu^+ y Cu^{2+} son conocidas por producir radicales hidroxilos altamente reactivos. Las especies reactivas de oxígeno (ROS) son responsables o contribuyen a la muerte celular por interacción con la membrana celular [57].

Otras investigaciones han demostrado que el Cu se dirige al genoma viral, particularmente codificando genes que son esenciales para la infectividad viral (figura 2-8). Además, muchos investigadores han postulado que el mismo mecanismo de ROS que se encuentra en la actividad bacteriana puede actuar sobre la envoltura viral de la cápside. En particular los virus son susceptibles al daño inducido por el cobre, ya que no poseen los mecanismos de reparación que se encuentran en las bacterias u hongos [57].

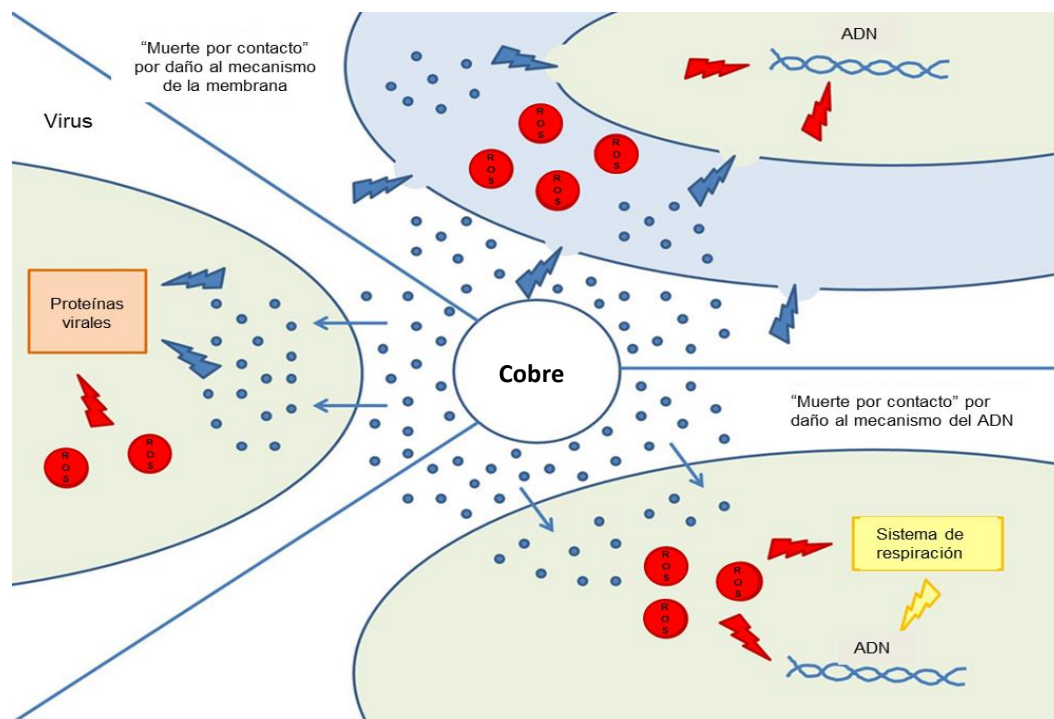


Figura 2- 8. Mecanismos antimicrobianos de eliminación por contacto con el cobre que incluye la degradación de la membrana, genotoxicidad y ROS potencialmente [58].

En 2008, la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) reconoció oficialmente al cobre y sus aleaciones como primer agente antimicrobiano metálico efectivo. Ellos reconocieron su habilidad de matar el 99.9% de las bacterias patógenas en dos horas. Desde entonces, se ha avanzado apresuradamente en el estudio de las propiedades bactericidas de la superficie del Cu, conocidas como “muerte por contacto”, lo que permite eliminar rápidamente las bacterias patógenas. Esta actividad de eliminación tiene lugar a una velocidad de al menos 7-8 UFC (unidades formadoras de colonias) por hora y ningún

microorganismo sobrevive después de una incubación prolongada en superficies de cobre [58].

2.7 Matrices poliméricas y nanocompuestos

Los nanocompuestos son generalmente combinaciones en estado sólido de una matriz y nanopartículas con al menos una de sus dimensiones en escala nanométrica. La adición de estas NPs confiere diferentes propiedades estructurales, físicas y químicas sobre el material de la fase macrométrica. Por lo tanto, las propiedades físicas del nanocompuesto diferirán notablemente de las de los materiales originales. En términos mecánicos, esto se debe a la relación superficie-volumen de los nano constituyentes. En el caso de los nanocompuestos poliméricos, las propiedades relacionadas con la química, la termoestabilidad, la movilidad de las cadenas poliméricas, la conformación y el orden pueden variar de forma significativa y continua desde la interfase con la nano fase modificando las propiedades de la matriz [54A].

En relación con el uso de nanopartículas metálicas y el aprovechamiento de sus propiedades antisépticas, uno de los mejores métodos para ampliar aún más la gama de aplicaciones de los metales antimicrobianos de dimensión nanométrica es su incorporación homogénea a un polímero para obtener un material nanocompuesto. Sin embargo, la mejor metodología dependerá tanto de la aplicación final del nanocompuesto, como de la matriz de polímero utilizada. Por ejemplo, los metales nanométricos pueden ser incorporados en la superficie de un polímero o estar embebido en la matriz, en particular el cobre ha sido impregnado en las superficies de las fibras de algodón, látex y otros materiales poliméricos; estos materiales presentan una actividad antimicrobiana de alto espectro [56].

Los primeros antecedentes con respecto al desarrollo de nanocompuestos de polímero/metal de cobre mencionan el uso de la cetona de polivinilmetilo, el policloruro de vinilo y el polivinilidenfluoruro, utilizados como matrices poliméricas. Estos compuestos fueron capaces de mostrar propiedades antifúngicas y bacteriostáticas dependiendo de las propiedades específicas de la matriz. En estos estudios observaron que la velocidad de liberación del Cu^{2+} se incrementa con el aumento de la fracción másica de las nanopartículas de cobre (NPsCu). Otro método para la obtención de nanocompuestos poliméricos es el

soporte en la superficie de las NPsCu de grupos acrílicos que pueden ser más tarde copolimerizados con otros monómeros acrílicos [56].

En cuanto a otras matrices poliméricas termoplásticas, los nanocompuestos de polietileno/cobre para dispositivos intrauterinos tienen excelentes propiedades bioactivas, con una estructura porosa que mejora la velocidad de liberación de los iones cúpricos en dicho medio. El polipropileno (PP) también se ha mezclado con NPsCu metálico por medio de mezclado en fundido para producir plásticos antimicrobianos [59], la cinética biocida puede ser controlada por el contenido de nanorelleno y compuestos con concentraciones de NPs superiores a 10 v/v% eliminando el 99% de las bacterias en menos de 2 horas [56, 59].

Una vía diferente a lo comúnmente utilizado es la preparación de rellenos híbridos de NPsCu, por ejemplo, las NPsCu soportadas en bentonita. En una solución acuosa de sulfato de cobre, los cationes de sodio dentro de las capas intermedias de bentonita se intercambiaron por Cu^{2+} , los cuales se redujeron añadiendo hidrato de hidrazina. Tales dispersiones híbridas bentonita/metal se mezclaron con látex catiónico de polimetilmetacrilato (PMMA) para producir nanocompuestos híbridos que contienen polímero exfoliado injertado junto con nanopartículas metálicas soportadas en bentonita, estos nanocompuestos mostraron una alta actividad antimicrobiana [56, 60].

Los iones y NPsCu también se han utilizado en textiles antimicrobianos y antivirales, filtros y materiales poliméricos como el látex. Los primeros ejemplos de esto fueron los trabajos de Borkow y Gabbay (2005), que crearon guantes de látex impregnados de Cu para pruebas contra el VIH-1 y filtros con cobre probados con VIH-1 y virus del Nilo Occidental [55, 57].

2.7.1 Preparación de nanocompuestos

La combinación adecuada de nanopartículas metálicas dentro de una matriz polimérica es un proceso que ha presentado algunos problemas de dispersión homogénea, los siguientes métodos reportados han sido los más empleados para formular nanocompuestos basados en matrices poliméricas [54A]:

- 1) Síntesis de las nanopartículas en presencia de la matriz polimérica mediante la reducción de una sal metálica o la evaporación del metal en la superficie de la matriz.

- 2) Síntesis de las NPs en presencia de una matriz pre-polimerizada.
- 3) La incorporación de nanopartículas presintetizadas en una matriz polimérica presintetizada.
- 4) La polimerización de la matriz en presencia de las nanopartículas.

De los métodos mencionados sobre la preparación de nanocompuestos de polímero/metal se pueden distinguir dos enfoques generales dependiendo del medio donde se sintetizan las nanopartículas (figura 2-9): (1) *in situ*, utilizando la matriz de polímero o la mezcla de monómeros como medio de reacción; y (2) *ex situ*, lo que significa que la partícula, previamente sintetizada se incorpora en el polímero como tal, es decir, post-polimerización; pero también se puede incorporar en una solución de monómeros pre-polimerización, de esta manera la matriz polimérica resulta ser el medio de dispersión [56, 63].

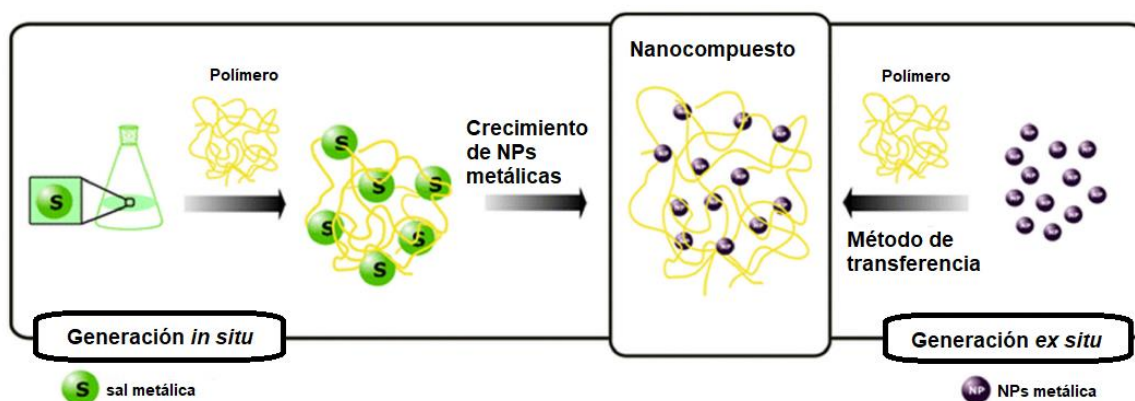


Figura 2-9. Técnica de generación *in situ* y *ex situ* de NPs en la matriz polimérica [62].

El método de preparación *in situ* (de NPs) para generar nanocompuestos de tipo polímero/metal se utiliza también para nanocompuestos de hidrogeles donde la presencia en las macromoléculas con varios grupos funcionales hidrofílicos y un medio rico en agua mejoran la estabilización y dispersión del metal; las partículas metálicas se generan dentro de la matriz polimérica por descomposición o por reducción química de un precursor metálico disuelto en el polímero [62].

La síntesis *in situ* de la matriz polimérica en presencia de las nanopartículas, es un método dinámico para formar nanocompuestos a base de polímero/metal, el cual se puede llevar a

cabo dispersando los aglomerados de partículas metálicas (precursoras de las NPs) en la solución que contiene el monómero y entonces se induce la polimerización. También, se puede mezclar un agente reductor con la solución del monómero y posteriormente, inducir simultáneamente la reducción y la polimerización o incorporación de polímero con un agente reductor con reducción posterior para obtener nanocompuestos de polímero metálico. La reducción de las partículas puede ser por reacción química, fotoreducción y reducción térmica o mediante el uso de un microondas. Sin embargo, los métodos *in situ* toman mucho tiempo para la síntesis de nanocompuestos, aunque inhiben la aglomeración de las partículas metálicas, además de mantener una dispersión uniforme en la matriz polimérica [66]. Cabe mencionar que la síntesis *in situ* de NPs también depende del peso molecular, la concentración y la naturaleza química del polímero. Además, la hidrofiliidad, la hidrofobicidad o la anfifiliidad de los polímeros desempeñan un papel importante, así como su posterior microestructura en un disolvente [64].

El método *ex situ* se considera la forma más sencilla y simple de preparar nanocompuestos, el cual depende principalmente de la incorporación de las nanopartículas en el material polimérico y es eficaz para implementaciones a gran escala [64]. Este método se utiliza en compuestos termoplásticos donde la matriz con alta viscoelasticidad en estado fundido mejora la dispersión de las nanopartículas [56, 61].

Los nanocompuestos fabricados mediante el método *ex situ* sufren de limitaciones tales como mala humectabilidad y reacciones interfaciales posteriores entre la matriz y el refuerzo en comparación con los nanocompuestos *in situ*. A pesar de los inconvenientes anteriores, los nanocompuestos fabricados *ex situ* exhiben propiedades isotrópicas y, por lo tanto, son ampliamente preferidos sobre los fabricados *in situ* debido a su bajo costo y facilidad de fabricación. En estos procesos, las propiedades resultantes dependen en gran medida de la fracción volumen de la nanocarga [64].

Además de estos dos métodos para fabricar nanocompuestos poliméricos metálicos, existen otros como los presentados en la figura 2-10: la deposición en fase vapor (VPD, por sus siglas en inglés), implantación de iones o vías de reducción química directa donde se combinan nanopartículas metálicas y un polímero adecuado [64].

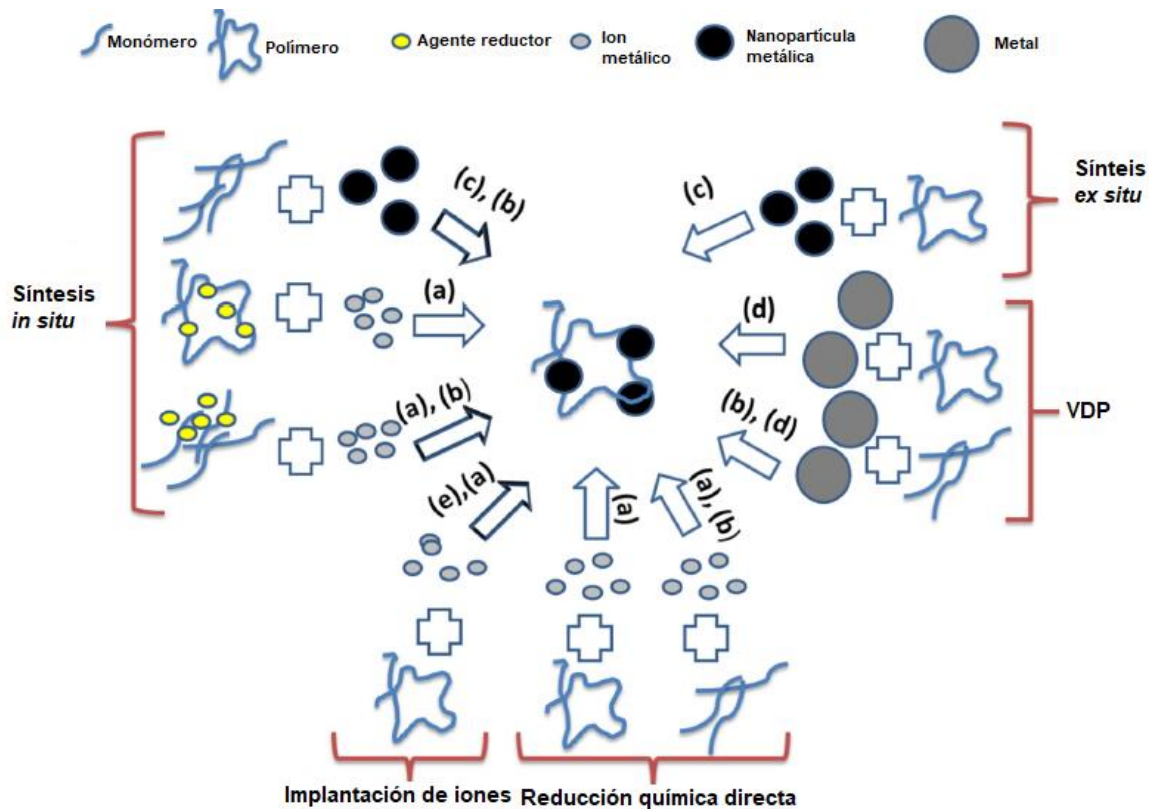


Figura 2- 10. Representación esquemática que muestra los métodos de fabricación utilizados en la síntesis de nanocompuestos de polímeros metálicos. (a) Reducción; (b) Polimerización; (c) Dispersión de nanopartículas; (d) Deposición en fase vapor; (e) Aceleración de iones [64].

2.7.2 Mezclado en fundido

Dependiendo de la naturaleza del polímero, se discuten en la literatura diferentes técnicas de procesamiento, entre ellas, el procesado en fundido. Este método es el preferencial para la fabricación de nanocompuestos a base de termoplásticos y tiene mayor relevancia para aplicaciones industriales, ya que se basa en tecnologías de procesamiento industrial convencionales como la extrusión de doble husillo o el moldeo por inyección [66].

El procesamiento en fundido implica la fusión de pellets de polímero para formar un líquido viscoso a altas temperaturas y la aplicación de esfuerzos de corte para la dispersión de nanopartículas; este método es amigable con el medio ambiente debido a la ausencia de disolventes orgánicos durante el procesamiento. En general, los altos esfuerzos de corte en la mezcla fundida resultante de la alta velocidad del tornillo son beneficiosos para dispersar las NPs o nanorellenos en la matriz de polímero [49]. El polímero puede intercalarse entre

NPs o entre capas internas del nanorelleno si la superficie del relleno se modifica de manera que las fuerzas que sostienen las NPs juntas son débiles. La alta temperatura que se requiere para lograr una mezcla homogénea puede conducir a la degradación ocasional o la modificación de la superficie del polímero, por lo que se requiere cuidado durante el proceso [67].

En la preparación de nanocompuestos por el método de mezclado en fundido, el nivel de exfoliación o dispersión de las nanopartículas depende tanto de la afinidad entre el polímero y el nanorelleno, así como del proceso de fusión, por lo tanto, es importante optimizar las condiciones de procesamiento de extrusión para obtener altos grados de delaminación y dispersión significativa en la matriz. Diversos estudios han demostrado que se necesita un tiempo de residencia lo suficientemente largo y un historial de cizallamiento adecuado para obtener una buena exfoliación y mejoras en las propiedades mecánicas [68].

El comportamiento reológico de los nanocompuestos poliméricos es muy sensible a los cambios en la dispersión y orientación en el nanorelleno; para variables de procesamiento constantes, la respuesta reológica de un compuesto polimérico depende de factores tales como las características del relleno (tamaño, relación de aspecto y orientación), carga, peso molecular del polímero e interacción interfacial entre polímero y relleno. El comportamiento reológico de un polímero con rellenos a diferentes concentraciones muestra la transición de un estado reológico de aspecto líquido y sólido combinado en el mismo material. La concentración de nanorelleno a la cual comienza a producirse esta transición se conoce como umbral de percolación reológica. Por lo tanto, el cambio en la viscosidad compleja (η^*) y los módulos (G' y G'') proporcionan información útil sobre la estructura interna de compuestos poliméricos [69A].

Durante la fabricación de nanocompuestos de cobre, las NPsCu presentan una fuerte tendencia a formar aglomerados y esto conduce a una baja eficiencia antimicrobiana, para mejorar la eficiencia de las NPsCu es necesario funcionalizarlas con moléculas que contengan en su estructura química heteroátomos de N, O, S, entre otros; esta funcionalización mejora la dispersión de las NPs e incrementa la actividad antimicrobiana [69B, 69C].

2.8 Cobre en textiles

Las nanopartículas de cobre metálico son muy apreciadas debido a sus propiedades físicas, químicas, ópticas, catalíticas, por sus muchas aplicaciones en sistemas de transferencia de calor, como agentes antimicrobianos, en sensores, como catalizadores, en sistemas de detección y conductividad eléctrica, entre otras, además de su relativo bajo costo de producción [70].

Recientemente, ha surgido gran interés en la incorporación de nanopartículas de este metal en las fibras textiles debido a su potencial uso en aplicaciones tales como dispositivos médicos, apósitos de heridas, aparatos de atención médica (incluyendo desechables), productos de cuidado personal, ropa veterinaria, militar y de protección, entre otros [70].

Cioffi y colaboradores en 2005 incrustaron cobre en películas de poli (vinil metil cetona) y reportaron sus propiedades antibacterianas. También, sintetizaron una película con eficiencia antibacteriana compuesta de cobre-fluoropolímero (Cu-CFX) [71, 72]. Gabbay y colaboradores en 2006 reportaron recubrimientos de algodón y poliéster con cobre catiónico, resultando en propiedades antibacterianas, antivirales y antifúngicas [73]. En 2012 Pinto y colaboradores también estudiaron el crecimiento de la nucleación y la estabilidad química de las NPsCu en la celulosa vegetal y bacteriana, reportaron oxidación superficial retardada de fibras de celulosa bacteriana como el sustrato más eficiente [74]. Vainio y colaboradores en 2007 prepararon partículas de Cu, CuO y Cu₂O en celulosa microcristalina añadiendo una solución de sal de cobre a una matriz de celulosa insoluble y reduciendo los iones de cobre con varios agentes reductores [75]. Recientemente, Komeily-Nia y colaboradores en 2013 reportaron la síntesis de NPsCu en tela de nylon con comportamiento antibacteriano [76].

Otros trabajos se han concentrado en desarrollar nanocompuestos de tela de algodón con NPsCu generados *in situ* utilizando concentraciones variables acuosas de CuSO₄•5H₂O utilizando un método de biorreducción sustentable, analizando la actividad antimicrobiana de la tela después de 5, 10 y 15 lavadas en condiciones ambientales normales [77]. Markovic y colaboradores (2020a) reportaron un método para fabricar telas a partir poliamida (PA) y polietilentereftalato (PET) con NPsCu por el método *in situ*, esta síntesis consiste en tres pasos: (1) la modificación de las telas de PET y PA con alginato de biopolímero para mejorar la absorción de iones Cu²⁺, (2) adsorción de iones Cu²⁺ a partir de la solución de la sal

precursora y (3) reducción de iones Cu^{2+} adsorbidos en una solución alcalina de borohidruro de sodio [78]. En 2011 Delgado y colaboradores prepararon películas poliméricas antimicrobianas basadas en nanocompuestos de polipropileno-cobre preparados mediante el método *ex situ* empleando un mezclador en fundido (Brabender) con una relación de NPsCu de 5% v/v. Estos nanocompuestos presentaron una gran actividad antimicrobiana después de 4 h de contacto eliminando el 95% de las bacterias [79].

Por el lado de las telas no-tejidas, Markovic y colaboradores (2020b) han incursionado con la incorporación superficial de NPsCu en TNT de PP para obtener un material antimicrobiano nanocompuesto. Dicho material se obtuvo a partir de la incorporación superficial de grupos carboxílicos en TNT de PP mediante tratamiento corona, el cual es una descarga de alta frecuencia que aumenta la capacidad de adhesión de una superficie plástica, seguido de la unión de biopolímero alginato, generando con ello grupos carboxilato de alginato que se emplean para la unión de iones de Cu^{2+} , los cuales se reducen posteriormente con borohidruro de sodio y ácido ascórbico [80].

2.9 Telas no-tejidas

El proceso de fabricación de telas no-tejidas es muy rentable debido a que las fibras se convierten directamente en telas mediante tecnologías más simples que la tejeduría plana o de punto, eliminando así el proceso de fabricación de hilo. Este proceso de fabricación de telas tiene la ventaja de una mayor velocidad de producción en comparación con la formación de tejido convencional, ya que todos los pasos de la preparación de hilos y tejeduría se eliminan [81]. El Manual de Telas No-tejidas (Krema, 1971) define a estos materiales como tejidos de capas fibrosa que pueden ser de tipo cardadas, un velo de fibras o cualquier sistema de fibras o hilos colocados u orientados al azar, posiblemente combinados con materiales textiles, como películas plásticas, capas de espuma, láminas metálicas, etc., y formándolos con un producto textil unido mecánica o químicamente [81, 82].

La clasificación de las telas no-tejidas tanto de origen natural como sintético se puede relacionar con dos parámetros importantes: el primero está basado en las técnicas de producción y el segundo en la estructura física de las fibras. En cada caso particular sólo se

hablará de algunos métodos en la clasificación de las técnicas de producción como se muestra en la figura 2-11 [81].

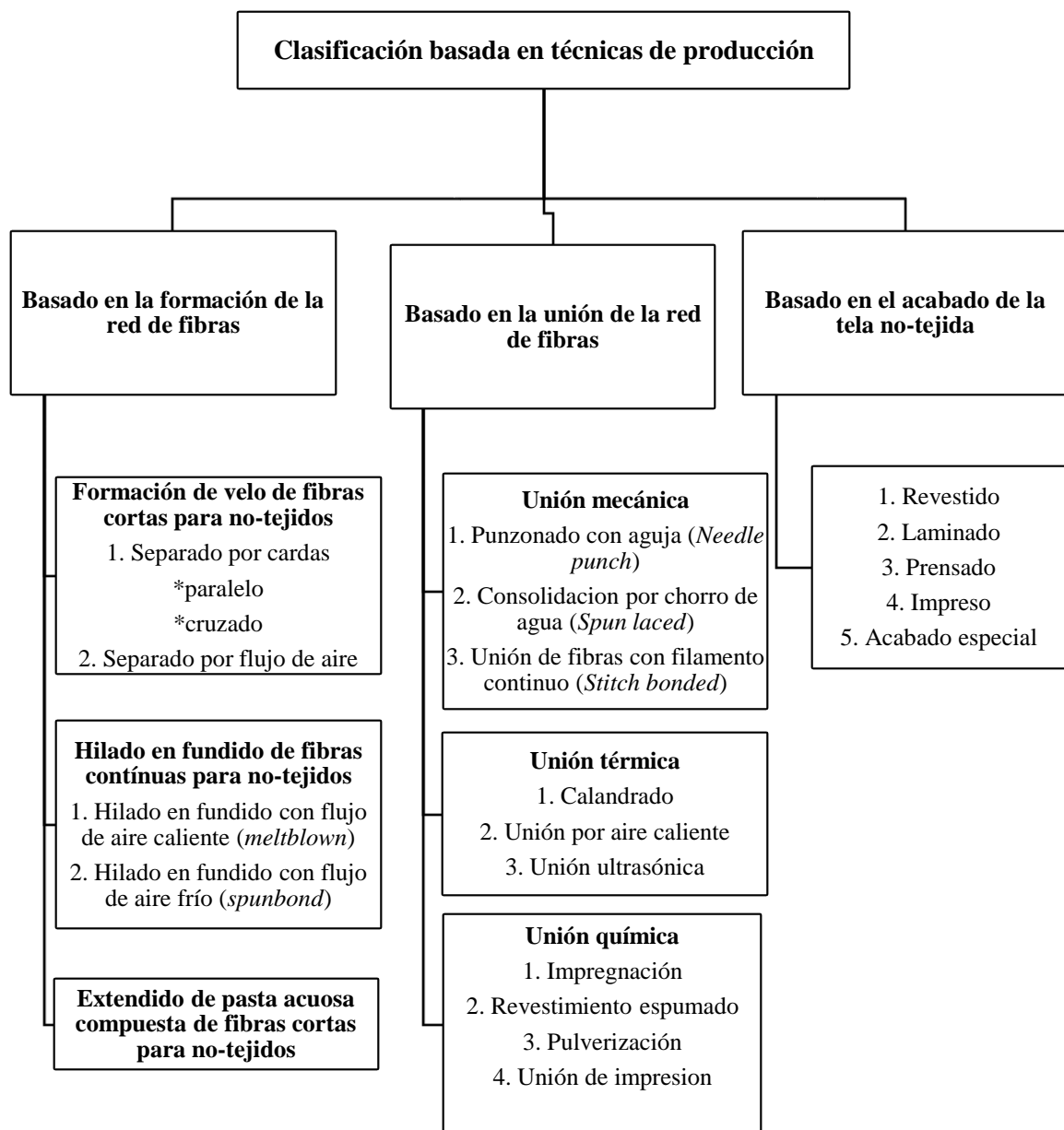


Figura 2- 11. Clasificación de telas no tejidas basada en técnicas de producción [81].

2.9.1 Método de hilado en fundido con flujo de aire frío (*Spunbond*)

En este método, una masa fundida de polímero se extruye a través de un gran número de boquillas ordenadas en hileras para formar numerosos filamentos continuos que son enfriados por un flujo de aire frío, y posteriormente caen aleatoriamente sobre una banda

transportadora en movimiento para formar una red de fibras superpuestas entre sí (figura 2-12) [83]. Posteriormente la red de fibras puede unirse por medios térmicos, químicos o físicos para producir un tejido delgado y liso en forma de lámina. La unión de las fibras en puntos estratégicos se utiliza para incrementar la suavidad y flexibilidad de la tela no-tejida [83, 84].

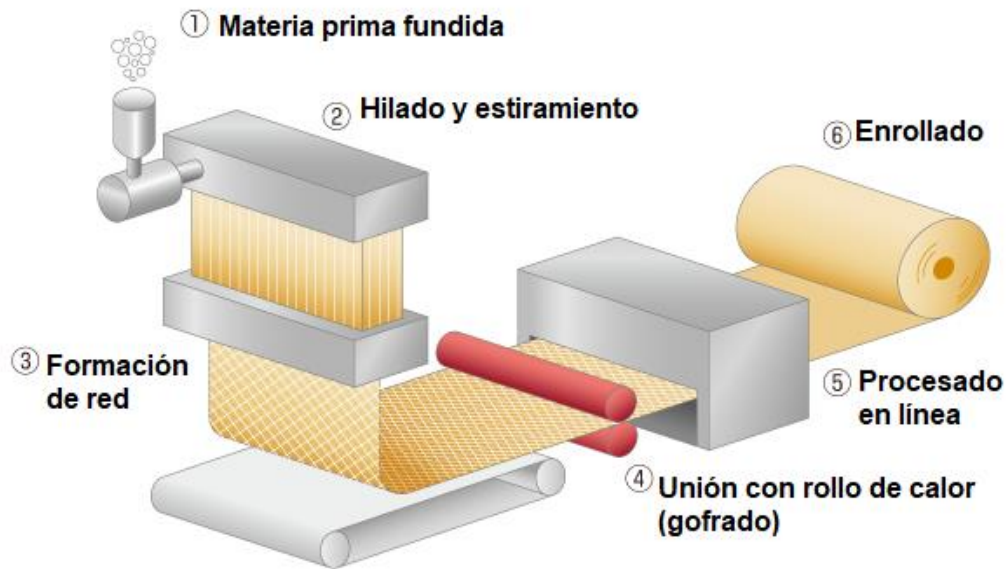


Figura 2- 12. Esquema representativo del método de hilado [83].

El proceso *spunbond* tiene una velocidad de producción extremadamente alta y una eficiencia energética relativamente elevada porque necesita aire frío para reducir el tamaño de las fibras. Sin embargo, controlar el proceso no es sencillo y es muy sensible a las condiciones de procesamiento. Además, las resinas deben tener excelentes propiedades viscoelásticas y ser homogéneas para tolerar una velocidad de producción de 5000 m/min. Además, el polímero fundido debe tener una viscosidad muy baja para pasar a través de las boquillas sin acumular alta presión. Dichos requisitos reducen la ventana de selección de polímeros para el proceso de unión por hilatura. A nivel industrial el proceso está muy bien establecido para producir fibras de PP y poliéster, pero la mayoría de los polímeros no pueden cumplir con los requisitos del proceso [85].

2.9.2 Método de hilado en fundido con flujo de aire caliente (*Meltblown*)

El método *meltblown* es un proceso con un enfoque similar al *spunbond*, con algunas diferencias. La primera diferencia es que la formación de la tela no-tejida (TNT) por *meltblown* puede hacerse en un solo paso, partiendo de un polímero termoplástico en estado fundido que emerge de los orificios de las boquillas de un extrusor, donde el flujo de polímero es estirado inmediatamente después de que sale mediante un flujo de aire, pero en este caso el aire debe estar caliente para formar fibras muy finas que se recogen en un tambor rotatorio o una cinta formadora con vacío debajo de la superficie para formar una tela no-tejida (figura 2-13) [86, 88]. Debido a que al emplear el método *meltblown* los filamentos todavía están calientes cuando se recogen en la cinta formadora, estos se unen entre sí de forma espontánea; por lo tanto, a diferencia del proceso de *spunbond*, no se requiere ningún tratamiento adicional para la unión [85]. Otra diferencia es que, aunque el PP ha sido el material más utilizado para ser procesado por este método, también pueden procesarse otros polímeros como el polietileno, poliéster, nylon, polímeros biocompatibles y reabsorbibles (aplicables en el área médica), e incluso resinas de polímeros naturales provenientes del almidón y la celulosa, es decir, cualquier polímero que pueda termoplastificarse [84, 85, 88].

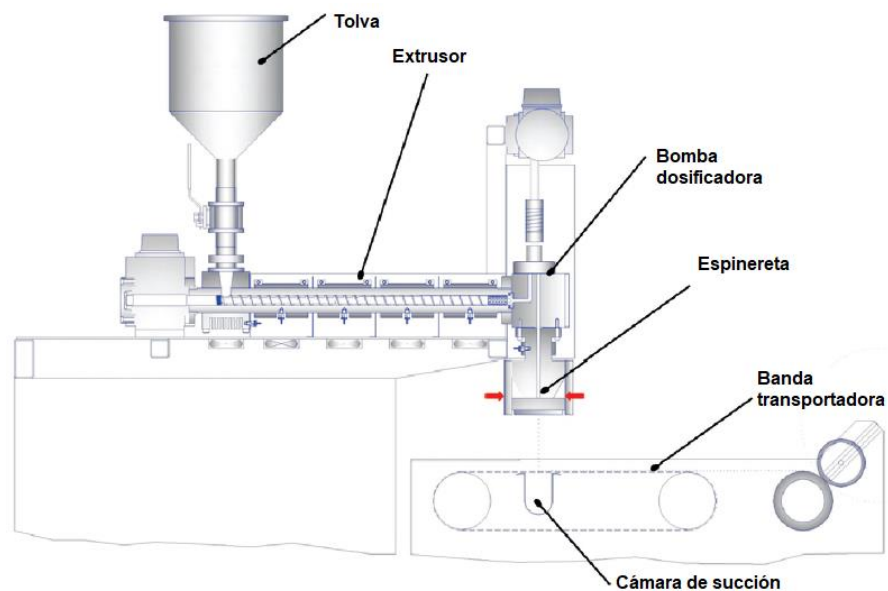


Figura 2- 13. Esquema del proceso de soplado en fundido. Imagen adaptada de Slack ,2015 [87].

La técnica de *meltblown* fue desarrollada en el laboratorio de Investigación Naval de los Estados Unidos en 1950 [87]. El diseño de orificio, velocidad de producción, viscosidad del material fundido, temperatura (del polímero fundido, así como del aire) y velocidad de arrastre de aire son algunos de los parámetros vitales del proceso que afectan la uniformidad y el diámetro de la fibra. El enfriamiento repentino de la fibra a medida que emerge del dado evita la atenuación de la fibra a un diámetro más pequeño, que se puede mejorar mediante el aumento de la temperatura del aire utilizado para el arrastre, otra opción es aumentar la temperatura de la masa fundida, disminuyendo así su viscosidad [86].

A pesar de que el diseño del dado y las boquillas de aire del método *meltblown* se utilizan típicamente para producir microfibras, también ha sido reportada la generación de nanofibras de diferentes polímeros utilizando dados especialmente diseñados con orificios pequeños en donde el diámetro de las fibras está en el rango de 50-2000 nm. Las nanofibras fundidas también se producen cambiando la reología del polímero fundido, el uso de una configuración de extrusores diferentes, diferente velocidad de corte, diferencia en el diámetro del barril y dirigiendo el aire a alta velocidad hacia las fibras fundidas para atenuarlas y adelgazarlas a nanoescala. Un ejemplo de nanotelas obtenidas por hilado en fundido con diámetro de fibra promedio de 250 nm son desarrolladas por Hills Inc utilizando homopolímeros de baja viscosidad [86].

2.9.3 Telas no-tejidas de poliestireno

Como ya se mencionó anteriormente, la fabricación de TNT depende de diversos factores como el índice de fluidez del polímero, la velocidad de corte, la temperatura de extrusión, al igual que la velocidad de la bomba dosificadora. Es cierto que el polímero empleado por excelencia para esta técnica es el PP, ya que debido a sus características permite tener una tela íntegra con buenas propiedades físicas y mecánicas, pero también existen otras investigaciones que se han atrevido a incursionar con otros materiales como el PS [89], ya sea como proyecto de reciclaje [90], debido a sus propiedades como copolímero [91, 93], o para darle un valor agregado a este *commodity* [92]. Por ejemplo, la compañía Dow Chemical investigó el desarrollo de microfibras utilizando PS a finales de la década de 1940 [93].

Datsyuk y colaboradores en 2019 incursionaron en las posibilidades de reciclar PS expandido por medio del electrohilado, además de reforzar sus propiedades mecánicas con nanotubos de carbono (NTC), para poder aplicar el material en la industria de la construcción [90]. Soltani y Makosko en 2018 realizaron investigaciones sobre las posibilidades de emplear diferentes mezclas de polímeros para hacer fibras por *meltblown* y así poder emplearse como filtros para el agua contaminada por petroquímicos en los mares, en este estudio se analizó la mezcla de polibutilentereftalato (PBT) con PS, y se probó que para hacer posibles estas mezclas se debe trabajar específicamente con las propiedades reológicas de cada homopolímero para así tener las mismas condiciones al realizar las mezclas [91].

Tan y colaboradores en 2010 montaron a escala laboratorio un equipo de *meltblown* para describir el papel de la viscoelasticidad lineal de fusión del polímero en el diámetro final y la distribución del diámetro de las fibras fundidas, lo cual se varió añadiendo pequeñas cantidades de PS de alto peso molecular a una matriz de PS de muy bajo peso molecular [92]. Otros estudios como el de Deng y colaboradores en 2019 mostraron la utilidad de mezclar dos polímeros de propiedades reológicas muy diferentes como el PP y el PS, ya que al tender a separarse después de hacerse la mezcla permite que las fibras obtenidas tengan diámetros muy diferentes, esta heterogeneidad de las fibras hace que el material pueda emplearse como filtro de aire [94]. Algunos análisis específicamente sobre las fibras, como el de Drabek y Zatloukal en 2019, mostraron que era posible hacer tela TNT a partir de PS teniendo un rendimiento reducido y un mayor caudal de aire [95], aunque es poco probable emplear este homopolímero solo, es posible hacerlo siempre y cuando se cuiden los parámetros para fabricar las fibras de PS. En 2007 Ellison y colaboradores, también analizaron las fibras de PS interesándose particularmente en su baja viscosidad, seleccionaron este material con la finalidad de explorar el límite absoluto de las capacidades del *meltblown* para materiales con baja viscosidad en fundido [96].

3. Justificación

La síntesis de copolímeros de estireno funcionalizados con bloques rígidos de PS-MI, es un tema de actual interés para la generación de matrices poliméricas basadas en termoplásticos de bajo costo, útiles para la dispersión de NPs metálicas o como resinas de intercambio iónico. Los materiales obtenidos con el desarrollo de este proyecto se evaluaron para determinar su potencial empleo en la fabricación de telas no-tejidas, impregnadas con nanopartículas metálicas con probables propiedades antisépticas para la fabricación de equipo de protección personal, o propiedades de intercambio iónico para la filtración de metales pesados. Cabe mencionar que es muy importante lograr una dispersión eficiente de las nanopartículas, lo cual se favorece al emplear polímeros con grupos polares como los contenidos en las *N*-carboxalquilmaleimidias, ya que los grupos imida y ácidos carboxílicos terminales promueven una dispersión más homogénea y evitan la aglomeración de las nanopartículas metálicas, conduciendo a un incremento potencial en las propiedades de los nanocompuestos. Los copolímeros y terpolímeros de estireno con bajas concentraciones de bloques de PS-MI, así como los nanocompuestos de $PS_m-(St-alt-MI)_n$ y $PS_m-(St-r-MI/BuA)_n$ con NPs metálicas, hasta nuestro conocimiento, no han sido reportados o estudiados para la fabricación de telas no-tejidas para la dispersión y soporte de iones metálicos.

4. Hipótesis

Mediante la polimerización radicalica mediada por nitróxidos será posible sintetizar copolímeros de estireno y maleimidias, al igual que un terpolímero con acrilato de butilo, estireno y maleimida, con baja concentración de esta última (10-20% molar), formando bloques pequeños de *St-alt-MI* embebidos en una matriz amorfa de PS los cuáles serán útiles para la dispersión de NPs metálicas. Los copolímeros y el terpolímero obtenidos mediante NMP mostrarán propiedades de dispersión de partículas metálicas, de acuerdo con los grupos polares contenidos en las maleimidias, además será posible comprobar que son materiales viables para la fabricación de nanocompuestos mediante mezclado en fundido.

5. Objetivos

5.1 Objetivo general

Sintetizar copolímeros de $PS_m-(St-alt-MI)_n$ a partir de estireno y maleimidias N-sustituidas (*N*-6-carboxihexilmaleimida y *N*-11-carboxiundecilmaleimida) mediante copolimerizaciones radicálicas mediadas por nitroxidos, útiles como plantillas poliméricas polares para mejorar la dispersión de NPsCu en un poliestireno *commodity* de uso general, para la obtención de nanocompuestos de PS-MI-Cu en forma de telas no-tejidas.

5.2 Objetivos específicos

- Comprobar el carácter viviente de las copolimerizaciones graficando la conversión y el peso molecular de los copolímeros contra el tiempo de reacción en la obtención de $PS_m-(St-alt-MI)_n$.
- Caracterizar los copolímeros obtenidos por RMN, FTIR, GPC, DSC.
- Preparar nanocompuestos a partir de los copolímeros $PS_m-(St-alt-MI)_n$ con NPsCu con una concentración de 0.3% en peso, mediante el proceso de mezclado en fundido para evaluar la viabilidad de su uso para generar telas no-tejidas.
- Sintetizar un terpolímero a partir de estireno, *N*-6-carboxihexilmaleimida y acrilato de butilo para obtener una tela no-tejida manipulable.
- Preparar y caracterizar los nanocompuestos de PS(*St-alt-MI*)GPPS/Cu y PS(*St-r-NHMI/BuA*)GPPS/Cu por XRD, SEM y TGA.
- Evaluar las propiedades físicas de los nanocompuestos en comparación con los copolímeros iniciales y el poliestireno cristal de uso general.

6. Desarrollo experimental

6.1 Materiales

Para la síntesis de los copolímeros se empleó estireno >99% pureza (Sigma-Aldrich) y los monómeros *N*-6-carboxihexilmaleimida 99.5% pureza (Sigma-Aldrich) y *N*-11-carboxiundecilmaleimida 99.5% pureza (Sigma-Aldrich). El disolvente empleado como medio de reacción fue tolueno anhidro >99.8% pureza (Sigma-Aldrich) y para disolver la MI se utilizó tetrahidrofurano (THF) grado HPLC (Sigma-Aldrich), el NO empleado para controlar la NMP fue 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO) (Sigma-Aldrich), y 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN) recristalizado de metanol, 99% pureza (Sigma-Aldrich) como iniciador. Finalmente, los lavados de los copolímeros se realizaron con metanol grado técnico (CRT) y las recristalizaciones con cloroformo grado técnico (CRT). En el caso del terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$ se emplearon los reactivos anteriores incorporando el comonomero acrilato de butilo $\geq 99\%$ de pureza con 10-60 ppm monometil éter hidroquinona como inhibidor (Sigma-Aldrich).

Para el procesado de los nanocompuestos se prepararon las resinas con un antioxidante Irganox 1010 y posteriormente se añadieron las nanopartículas de Cu suspendidas en isopropanol, 50% en peso, partículas esféricas <100 nm (TEM) (Promethean Particles). Se empleó poliestireno de uso general 1540 (GPPS, por sus siglas en inglés), con un índice de fluidez de 14 g/10 min a 200°C y 5 kg, como homopolímero para las disoluciones de los copolímeros de PS.

6.2 Metodología

La sección experimental se dividió en dos partes, la primera comprende la síntesis de los copolímeros de $PS_m-(St-alt-MI)_n$ a diferentes condiciones de copolimerización como la relación de comonomeros, disolvente y temperatura, y su efecto en la conversión de las reacciones. La segunda parte comprende la preparación de los nanocompuestos, la cual corresponde a la mezcla del copolímero $PS_m-(St-alt-MI)_n$ sintetizado en el laboratorio con

GPPS y NPsCu para obtener el material PS(St-*alt*-MI)GPPS/Cu, así como la concentración adecuada del copolímero para la fabricación de las telas no-tejidas y la adecuada dispersión de las NPsCu.

6.2.1 Síntesis de copolímeros de PS_m-(St-*alt*-MI)_n

La síntesis de los copolímeros PS_m-(St-*alt*-MI)_n se llevó a cabo mediante copolimerizaciones radicálicas mediadas por nitróxidos con St y dos tipos de comonómeros de maleimidados, la *N*-6-carboxihexilmaleimida (NHMI) y la *N*-11-carboxiundecilmaleimida (NUMI), empleadas en copolimerizaciones por separado, a través de la iniciación bimolecular utilizando AIBN en una concentración 0.5% mol en relación al número total de moles de los comonómeros correspondientes, con una relación molar TEMPO:AIBN=1.3:1. Las condiciones de polimerización se establecieron con respecto a la temperatura de activación del TEMPO y buscando mejorar la conversión con respecto al tiempo. La temperatura establecida fue de 130°C y la velocidad de agitación de 450 rpm, empleando un volumen de reacción de aproximadamente 8 mL en un matraz Schlenk acoplado a un embudo con reflujo bajo atmósfera de Ar (figura 6-1). La relación volumen de tolueno empleada con respecto al St es de 1:1.5 (St:tol) y para las maleimidados se empleó la mínima cantidad posible de THF para agregarla totalmente soluble y evitar su recristalización (aproximadamente 1.2 mL).

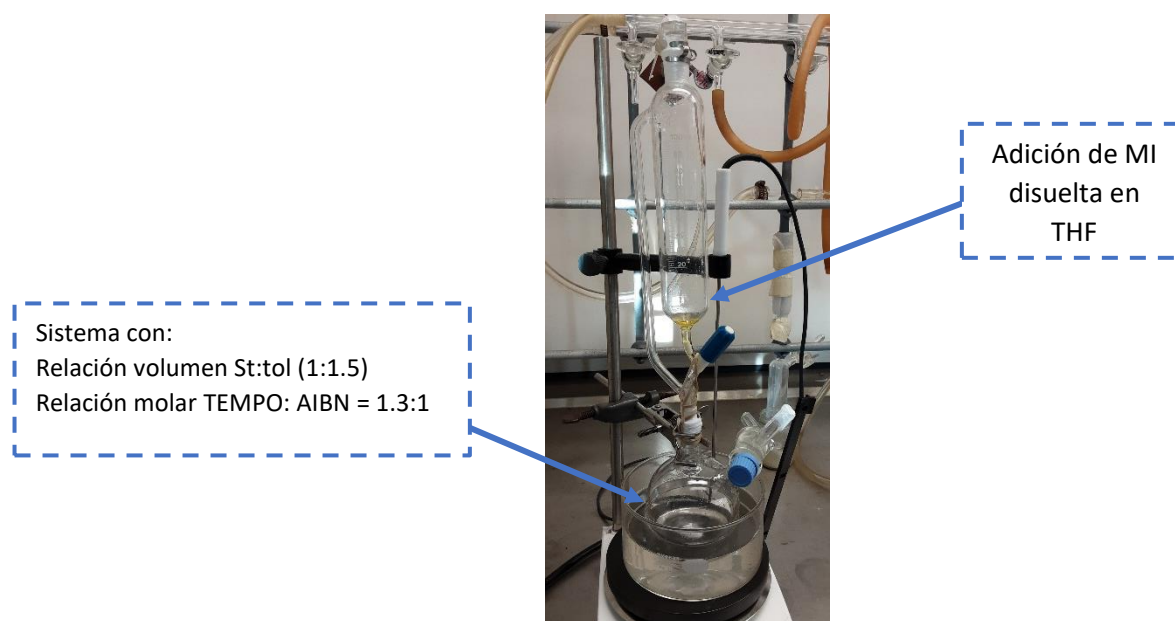


Figura 6- 1. Matraz Schlenk acoplado a embudo de adición con reflujo bajo atmósfera de Ar.

Las copolimerizaciones se iniciaron con la síntesis del bloque de PS, donde el estireno se dejó reaccionar por un par de horas y posteriormente se adicionó 3.3% en volumen de la correspondiente maleimida, esta acción se repitió cada hora por las siguientes dos horas, hasta completar la adición del 10% molar de la MI durante el curso de la reacción (figura 6-2). La dosificación se realizó por goteo con ayuda del embudo de adición, manteniendo el sistema cerrado, el cual permite que se tenga el reflujo de la solución en equilibrio sin presionar el sistema. Para obtener las curvas de conversión versus tiempo se realizaron las síntesis por medio de lotes variando los tiempos (5, 7, 12, 24 y 48 horas). Al término de cada intervalo de tiempo el matraz se sometió a un enfriamiento súbito para terminar la reacción y dejándolo reposar por 10 min. Posteriormente se precipitó la solución en metanol, y para los lotes obtenidos a bajos tiempos de reacción fue necesario recrystalizar con cloroformo y llevar a sequedad con el rotavapor antes de realizar los lavados con metanol, para eliminar el monómero residual. El copolímero obtenido [PS(*St-alt*-NHMI) y PS(*St-alt*-NUMI)] se secó a 60° C por 24 horas, el polímero se pesó para obtener su conversión y se caracterizó por resonancia magnética nuclear de protón ¹H y cromatografía de permeación en gel.

Para mejorar las condiciones de procesabilidad de los copolímeros se optó por añadir un tercer comonómero, el acrilato de butilo, el cual se empleó en una relación molar de St:BuA:MI = 70:20:10; la terpolimerización se inició con la síntesis del bloque de St con BuA de forma aleatoria, dejándolos reaccionar por un par de horas y posterior a este lapso se adicionó 3.3% en volumen de *N*-6-carboxihexilmaleimida disuelta en THF, esta acción se repitió cada hora por las siguientes dos horas, hasta completar la adición del 10% molar de NHMI durante el curso de la reacción.

Después de seleccionar las condiciones de reacción óptimas, se llevó a cabo el escalamiento de la reacción en un reactor Parr de 1L modelo 4848 acoplado a un espectrómetro RAMAN modelo DXR2 SmartRaman con un láser DXR 785nm HP LASER marca Thermo Scientific (figura 6-2), el cual se curó a 90°C con vacío por un par de horas previo a realizar las síntesis. En un matraz bola de 500 mL se preparó la solución en relación volumen de St:tol (3:1) posteriormente se disolvió el NO y el activador (AIBN) y la solución se desgasificó mediante burbujeo con Ar durante 10 minutos. La mezcla se cargó al reactor, y las condiciones de

temperatura se establecieron a 130°C, la velocidad de agitación a 300 rpm (para evitar vórtices) y se adicionó una presión de 20 psi de nitrógeno.

El láser comenzó a muestrear a partir de que se llegó a la temperatura deseada (130°C y alcanzó una presión de 40 psi) y al igual que las reacciones a escala laboratorio, la adición del 10% mol de la correspondiente MI se inició después de dos horas de reacción, esta vez con ayuda de una bala de acero previamente saturada con Ar, la cual se presionó con N para poder agregar las MIs y se calentó la abrazadera que acopla la bala al reactor para evitar que las MIs se recrystalizaran al momento de hacer la adición. Al terminar las adiciones se llegó a un volumen total de 390 mL.

Al finalizar el tiempo de copolimerización (24 horas) se disminuyó la temperatura del reactor a 25°C, en este caso el enfriamiento fue paulatino. Después la mezcla obtenida se evaporó a sequedad en un rotavapor y el copolímero con 100 mL de metanol, se dejó reposar por 24 horas. El sólido se recrystalizó primero disolviendo con CHCl₃ y después precipitando con metanol, el sólido se lavó dos veces con 100 mL de metanol, para eliminar el monómero residual.

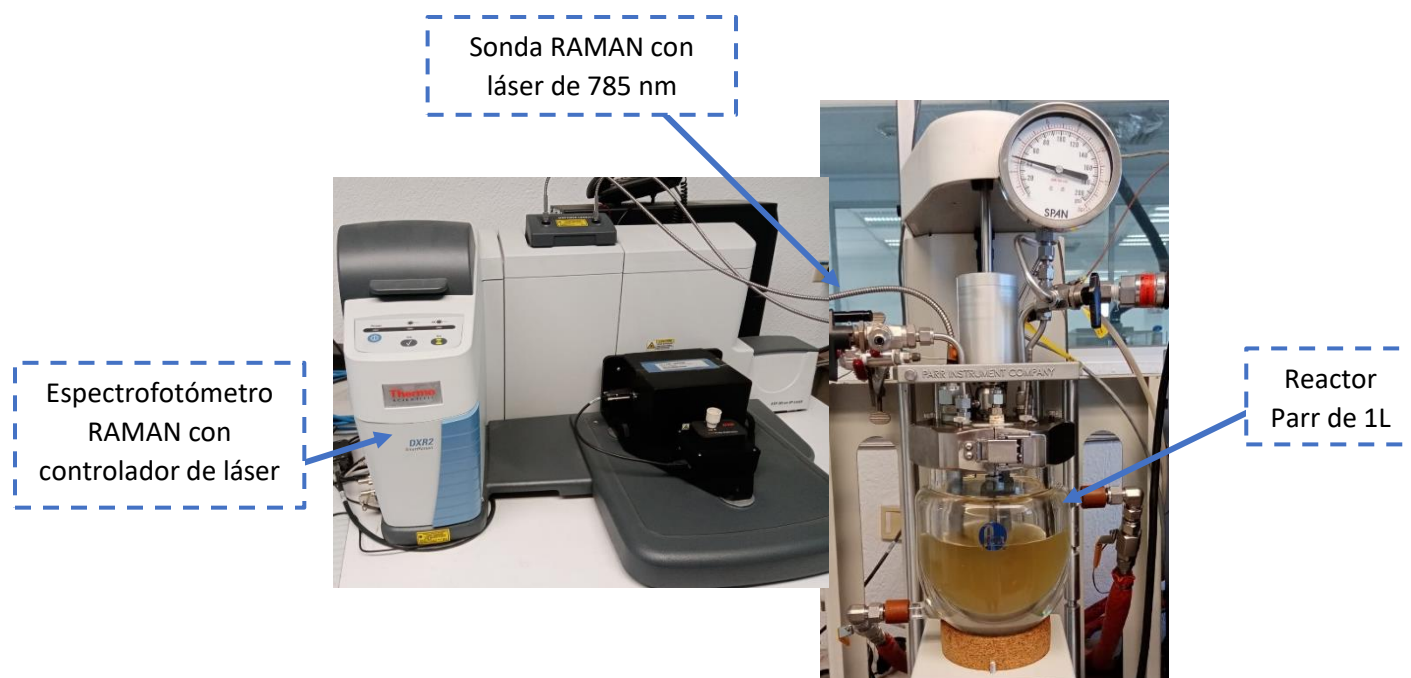


Figura 6- 2. Reactor Parr de 1L acoplado a un espectrofotómetro RAMAN con un láser DXR 785nm.

6.2.2 Obtención de nanocompuestos de PS(*St-alt-MI*)GPPS/Cu

Previo a la generación de las mezclas de GPPS con los copolímeros PS_m-(*St-alt-NHMI*)_n y PS_m-(*St-alt-NUMI*)_n, y el terpolímero PS_m-(*St-r-NHMI/BuA*)_n se realizó el análisis de índice de fluidez de ambos materiales conforme las condiciones indicadas en la ASTM D1238-04 [97]. Este análisis se realizó para comprobar la termoplastificación de los copolímeros y para predecir si la presencia de estos aumentaría o disminuiría la fluidez del GPPS, lo cual es una propiedad importante en los termoplásticos a procesar mediante *meltblown*.

Respecto a las mezclas en fundido, primero se realizó la correspondiente al GPPS con el copolímero PS_m-(*St-alt-NHMI*)_n en una relación en peso de 95:5, la cual se llevó a cabo mediante mezclado en fundido en una cámara de Banbury ® de 60 g a 60 rpm con un tiempo de residencia de 6 minutos a 210 °C. Una vez fría la mezcla de PS(*St-alt-NHMI*)GPPS, se procesó en un molino de cuchillas para facilitar el mezclado posterior con las NPsCu. La incorporación de las NPsCu se realizó empleando una concentración de 0.3% en peso respecto a la masa polimérica total. Los nanocompuestos poliméricos se obtuvieron añadiendo las NPsCu en suspensión con isopropanol (al 50% en peso) en un matraz con los trozos de la mezcla de PS(*St-alt-NHMI*)GPPS, se agitó el contenido del matraz de forma manual y en atmósfera inerte, hasta lograr impregnar por completo las NPsCu en los trozos de copolímero, posteriormente se mezclaron en fundido en el extrusor Explore® a una temperatura de 210 °C, a 50 rpm y un tiempo de residencia de 5 min. Finalmente, los nanocompuestos obtenidos [PS(*St-alt-NHMI*)GPPS/Cu y PS(*St-alt-NUMI*)GPPS/Cu] se cortaron en pellets de 3 mm para proceder a procesarlos por *meltblown* para obtener la tela no-tejida.

El proceso anterior también se empleó para procesar el terpolímero PS_m-(*St-r-NHMI/BuA*)_n para así obtener el nanocompuesto PS(*St-r-NHMI/BuA*)GPPS/Cu.

6.2.3 Obtención de la tela no-tejida

Los nanocompuestos PS(*St-alt-NHMI*)GPPS/Cu y PS(*St-r-NHMI/BuA*)GPPS/Cu, obtenidos anteriormente, se utilizaron para la fabricación de tela no-tejida (TNT) mediante *meltblown* por medio del equipo denominado Línea Combinada de Extrusión de Filamentos

(LCEF) modelo FET-100 Pilot Series, con el módulo acoplado para la tela no-tejida FET-102 non-woven (figura 6-3). Las condiciones de operación para la obtención de TNT de PS(*St-alt*-MI)GPPS y PS(*St-r*-NHMI/BuA)GPPS con y sin NPsCu se basaron en las condiciones de operación encontradas previamente para generar TNT de GPPS comercial (Tabla 1).

Tabla 1. Condiciones de operación para generar tela no-tejida

Calentamiento por extrusión	FZ (Alimentación)	° C	45.6
	EZ1 (Zona de extrusión 1)	° C	160
	EZ2 (Zona de extrusión 2)	° C	200
	EZ3 (Zona de extrusión 3)	° C	212
	EZ4 (Zona de extrusión 4)	° C	212
	FLZ (Zona de brida)	° C	212
	MPZ (Zona de bomba de fusión)	° C	212
	DHZ (Zona de calentamiento dual)	° C	212
	MBAZ (Zona de adaptador de <i>meltblown</i>)	° C	212
	MBHAZ (Zona de aire caliente de <i>meltblown</i>)	° C	330
Presiones de extrusión	EXT Presión	bar	60
	Bombeo (velocidad)	rpm	4
	Presión de cabeza	bar	24
	Temperatura de fusión	° C	199.4
Soplador de aire	Soplador de aire (SP)	RPM	2200
Transportadora	Transportadora (SP)	MPM	0.8
	Ventilador de la transportadora	%	100
	Distancia hilera-transportadora	cm	20

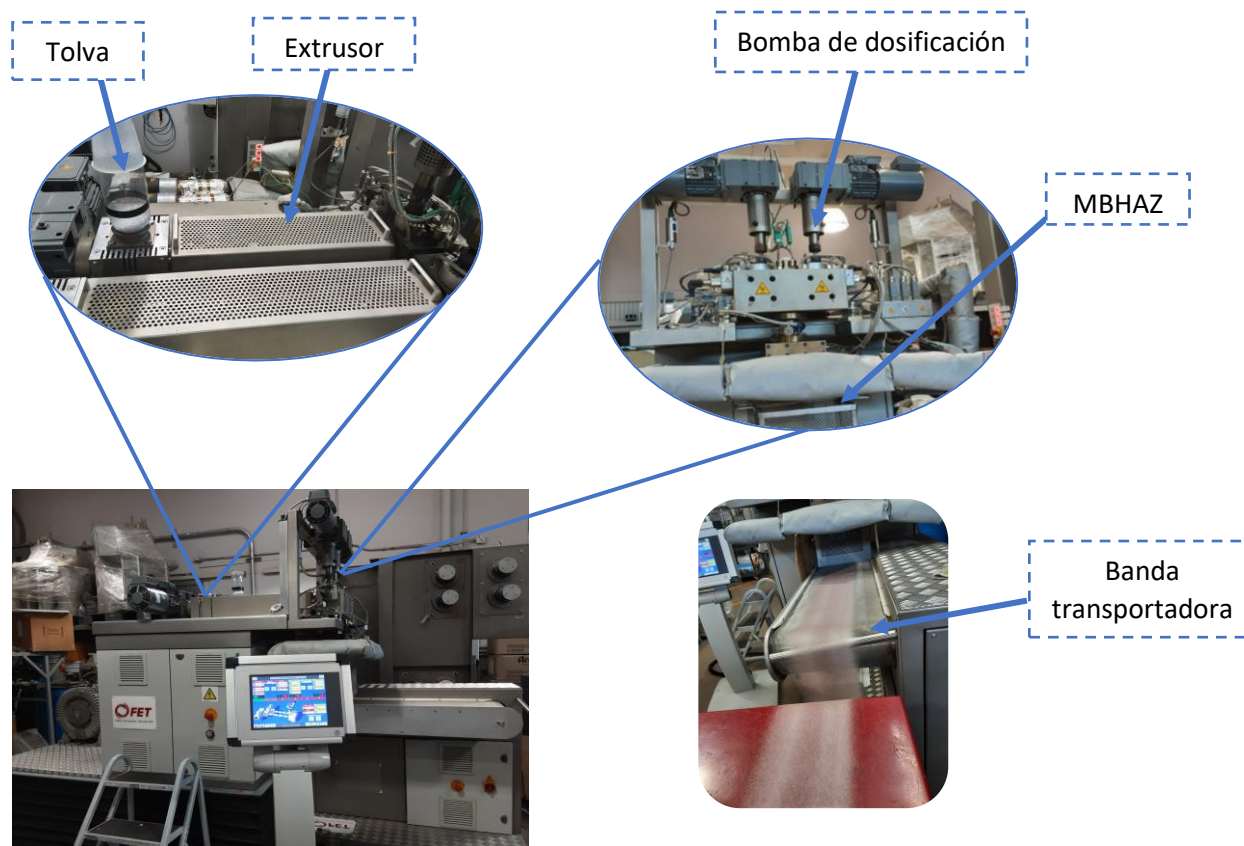


Figura 6- 3. Línea Combinada de Extrusión de Filamentos (LCEF) modelo FET-100 Pilot Series, con el módulo acoplado para la tela no-tejida FET-102 non-woven.

Se empleó una espinereta de 41 orificios circulares de 250 μm , con una presión de trabajo de 60 bar, la velocidad de bombeo fue de 4 rpm y las fibras se depositaron en la banda transportadora con ayuda de aire caliente a 330 $^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de soplado de 2200 rpm. Con dichas condiciones de operación se tuvo una velocidad de producción de 4 g y 120 cm lineales por minuto.

6.3 Caracterización de los copolímeros, nanocompuestos y telas no-tejidas

Los copolímeros y el terpolímero obtenidos se caracterizaron para conocer su composición química, además del avance de reacción, de igual forma se compararon con las propiedades de los correspondientes nanocompuestos y las TNT.

6.3.1 Cromatografía por permeación de gel (GPC)

Para la obtención del peso molecular y distribución de pesos moleculares se empleó un cromatógrafo de permeación en gel de baja temperatura marca Waters 1104SM7, equipado con un detector de índice de refracción y columnas lineales PLgel de 10 micras. Como fase móvil se utilizó THF a 30 °C. Para la calibración del equipo se emplearon estándares de PS de peso molecular conocido de 1950 hasta 3,250,000 Da.

6.3.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

Para medir el porcentaje de incorporación de los comonomeros y la concentración de las MIs, así como la presencia de monómero residual, se empleó el equipo Ascend 400 de BRUKER para realizar el análisis ^1H -RMN a 400 MHz con CDCl_3 como disolvente.

6.3.3 Espectroscopía RAMAN

El análisis de los datos obtenidos en el reactor de 1L acoplado con el espectrómetro RAMAN se compararon con el análisis por RAMAN tradicional en el sistema RAMAN confocal marca Horiba Jobin Yvon modelo XPLORE, empleando los láseres de 785 nm y de 532 nm para evitar la fluorescencia en las mediciones. Este análisis espectroscópico se realizó tanto a las materias primas (comonomeros) como a los productos finales (copolímeros y terpolímero).

6.3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) se usó para estudiar el comportamiento térmico de los materiales poliméricos y los nanocompuestos con NPsCu. Se empleó un calorímetro diferencial de barrido de TA Instruments modelo TA DSC 2500, Discovery series. Se utilizaron entre 8-10 mg de muestra. La muestra fue calentada desde temperatura ambiente hasta 180 °C a una velocidad de 10 °C/min, se mantuvo a esa temperatura durante 3 minutos, posteriormente fue enfriada a temperatura ambiente a la misma velocidad. Por último, la muestra fue calentada nuevamente (segundo calentamiento) con las mismas condiciones del primer calentamiento, donde se empleó una atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 50 ml/min.

6.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de los materiales poliméricos empleados se analizó por medio del análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés), calentando los nanocompuestos, así como los copolímeros vírgenes en un analizador termogravimétrico modelo TGA5500 de TA Instruments a una velocidad de 10 °C/min y un flujo de 50 mL/min desde temperatura ambiente hasta 600 °C bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

6.3.6 Difracción de rayos X (XRD)

Una forma eficaz de observar la presencia e incorporación de las NPsCu en un material es por medio del análisis de los patrones de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), estos se realizaron en el equipo D8 ADVANCE de BRUKER con un generador de CuK con filtro de Ni, el análisis se realizó en un intervalo de 5 a 100 ° en 2θ, con un voltaje de 35 kV y corriente de 25 mA

6.3.7 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

El análisis de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) se realizó sobre las telas no-tejidas para revisar la incorporación de las disoluciones con PS además de observar la presencia de las NPsCu. Se utilizó un espectrofotómetro FTIR marca NICOLET mod. Nexus en modo de reflectancia total atenuada (ATR), evaluada con 25 barridos y resolución de 4 cm⁻¹.

6.3.8 Microscopía óptica

Este análisis se realizó para observar la superficie de las TNT, la conformación de las fibras y medir el diámetro de estas. Las micrografías se tomaron en un microscopio óptico marca Zeiss modelo Primo Star, las muestras fueron observadas con un lente de 40 X.

6.3.9 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para la microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) se utilizó un microscopio electrónico de transmisión FEI-TITAN TEM (300 kV) para observar la morfología, dispersión y la distribución de las NPsCu comerciales. Los elementos presentes en las muestras analizadas se determinaron mediante un analizador EDS integrado en el TEM. Las muestras de NPsCu se prepararon tomando una pequeña cantidad de éstas y se disolvieron en isopropanol, posteriormente se tomaron unas gotas de esta solución y se

depositaron en una rejilla de Au. La rejilla se dejó secar para su posterior observación por TEM.

6.3.10 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La dispersión y morfología de las nanopartículas incorporadas en la matriz polimérica se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7401F, para el mapeo elemental se empleó la microscopía electrónica SEM-EDAX a 15 kV con una resolución de 126.5 eV. Se tomaron muestras representativas de las TNT y se analizaron las áreas con mayor concentración de NPsCu.

6.3.11 Espesor de tela

Los espesores de las TNT se determinaron de acuerdo con la norma ASTM D1777[98] en un medidor de espesor de material, las telas no-tejidas se montaron en un porta muestras y se analizaron en diferentes puntos.

6.3.12 Índice de fluidez (MFI)

Para medir el índice de fluidez de las muestras se utilizó un plastómetro Dinysco Polymer Test a una temperatura de 200 °C, aplicando una carga de 5 kg de acuerdo con la norma ASTM D1238-04.

7. Resultados y discusión

La síntesis de los copolímeros alternados de $PS_m-(St-alt-MI)_n$ y el terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$ (a bajas concentraciones de MI) se llevó a cabo mediante polimerizaciones radicálicas controladas mediadas por nitróxidos, como un método alternativo a las polimerizaciones radicálicas clásicas, con las cuales únicamente es posible obtener incorporaciones de maleimidas de alrededor del 50% mol. Lo anterior es debido a que mediante copolimerizaciones radicálicas clásicas es bien conocida la naturaleza de este tipo de comonómeros polares (que forman complejos de transferencia de carga), que sólo dan lugar a la obtención de copolímeros alternados con el St [10]. Los polímeros sintetizados con concentraciones de MI menor al 10% mol se diluyeron en una matriz de GPPS (PS comercial), en conjunto con NPsCu mediante mezclado en fundido, obteniendo nanocompuestos que se procesaron posteriormente en forma de TNT mediante *meltblown*. La TNT conformada por microfibras que contienen tanto al copolímero alternado de $PS_m-(St-alt-MI)_n$ así como el terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$ en materiales separados, mostraron mejor dispersión y ausencia de aglomerados de las nanopartículas, en comparación a la dispersión obtenida en las fibras de nanocompuesto de GPPS puro con NPsCu. De esta manera se comprobó la efectividad de la presencia de grupos polares en bajas concentraciones para obtener compuestos poliméricos con NPs bien dispersas, así como la viabilidad de otorgar mayor valor a un polímero *commodity* como el GPPS mediante el empleo pequeñas cantidades de este tipo de copolímeros alternados.

7.1 Síntesis y caracterización de los copolímeros de $PS_m-(St-alt-MI)_n$ y terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$

Las copolimerizaciones de estireno con dos tipos de MI, *N*-6-carboxihexilmaleimida (NHMI) y *N*-11-carboxiundecilmaleimida (NUMI), se realizaron en solución de tolueno, a un 40% de sólidos, utilizando una pequeña cantidad de THF o $CHCl_3$ para disolver la MI y adicionarla en tres partes, a diferentes tiempos, en intervalos de 1 y 2 horas. El avance de las reacciones se estudió por lotes en volúmenes pequeños de 8 mL, obteniendo la conversión con respecto al tiempo y el porcentaje mol de MI incorporada a 5, 7, 12, 24 y 48 horas, relacionando el

avance de reacción con los parámetros establecidos y comparando el efecto del disolvente de adición de la MI. Cabe señalar que todas las copolimerizaciones se hicieron con una relación molar de 90:10 de St:MI la cual fue adicionada durante las primeras 4 horas de reacción.

La figura 7-1 muestra el esquema de síntesis de la polimerización de estireno mediada por nitróxidos, mediante iniciación bimolecular utilizando un iniciador radicalico y TEMPO como agente de control.

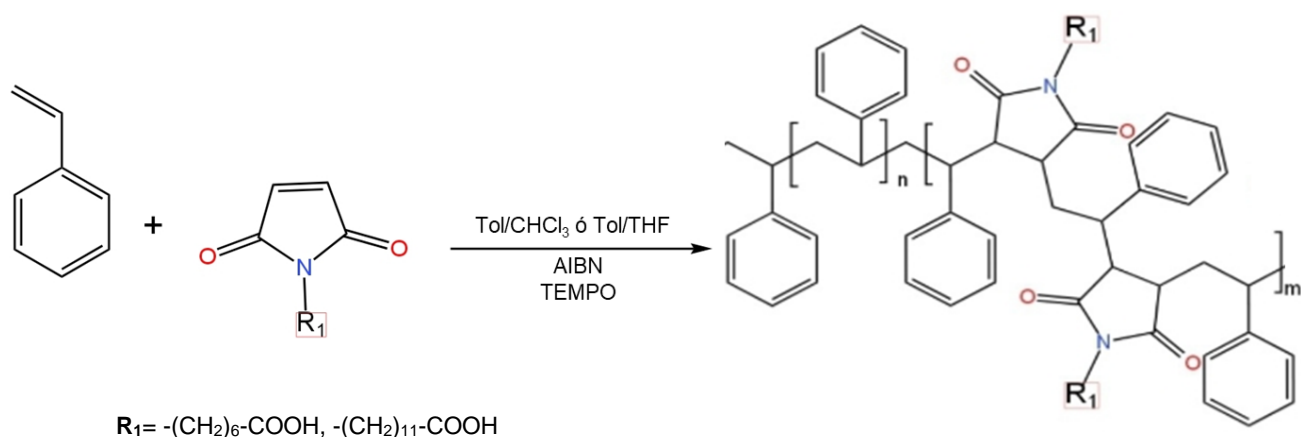


Figura 7- 1. Mecanismo de polimerización controlada mediada por nitróxidos de copolímero de estireno con maleimidas.

En la tabla 2 se muestran los resultados de las copolimerizaciones de St y NHMI llevadas a cabo en solución de tolueno, utilizando THF como disolvente de adición de la NHMI. Como era de esperarse, para reacciones mediadas por nitróxidos, la conversión aumentó con respecto al tiempo, en mayor proporción durante las primeras 7 horas de reacción, como se observa en la gráfica de la figura 7-2, donde en el lapso de 7 horas se muestra una pendiente pronunciada, después de este lapso la pendiente presentó cierta concavidad llegando a conversiones arriba del 70%. En la tabla 2 también se muestran los resultados de los pesos moleculares de los copolímeros obtenidos en cada lote, los cuales no mostraron un aumento proporcional con respecto a la conversión y las dispersidades de las masas moleculares muestran un control de $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.6$ las primeras 12 h de reacción, sin embargo, se incrementaron a más de 1.6 a conversiones mayores al 50%. Lo anterior es indicativo de que conforme se agota la MI el nitróxido carece de control sobre las cadenas en crecimiento, por lo que

aumenta la cantidad de cadenas cortas ocurriendo así reacciones de terminación o transferencia de cadena probablemente al disolvente polar de adición y/o al comonómero de MI [10].

Es importante enfatizar que, en todas las copolimerizaciones, la reacción inició con el contenido total de St (90% mol), y posteriormente el 10% mol de MI, la cual se adicionó en tres partes iniciando a las dos horas de reacción y posteriormente cada hora hasta completar las tres adiciones. Los porcentajes de incorporación de NHMI se determinaron mediante RMN de ^1H y los resultados se graficaron con respecto al tiempo de reacción (figura 7-3), donde se puede observar que la concentración de MI se incrementa después de los tiempos de adición (puntos rojos), como era de esperarse, y disminuyen cuando los bloques o cadenas de PS continúan creciendo. Lo anterior es indicativo de que aun cuando el comonómero de MI se agota, el St continúa polimerizando en las mismas cadenas (durante tiempos controlados de las copolimerizaciones), a diferencia de las polimerizaciones radicáticas clásicas, sin nitroxidos, donde se ha observado que cuando el comonómero de MI se agota, el St se inhibe a la homopolimerización, y por lo tanto la conversión de las reacciones disminuye considerablemente [56].

Tabla 2. Sistema de copolimerizaciones en lotes de $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ en tolueno/THF

tiempo (h)	Conversión (%)	Incorporación (%) RMN	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	\bar{D}
5	12.88	0.72	17254	29178	1.6
7	26.39	14.1	15649	24900	1.5
12	35.93	6.6	20839	34417	1.6
24	51.05	3.8	36537	115322	3.1
48	71.51	8.2	29654	63772	2.1

$V_T = 8$ mL, Tol: Monómeros (1.5:1) vol, St:MI (90:10) mol, [AIBN] = 0.5 % mol, NO/AIBN= 1.3 mol, T = 130 °C, rpm = 450, Incorporación (%) RMN (Resonancia Magnética Nuclear de ^1H)

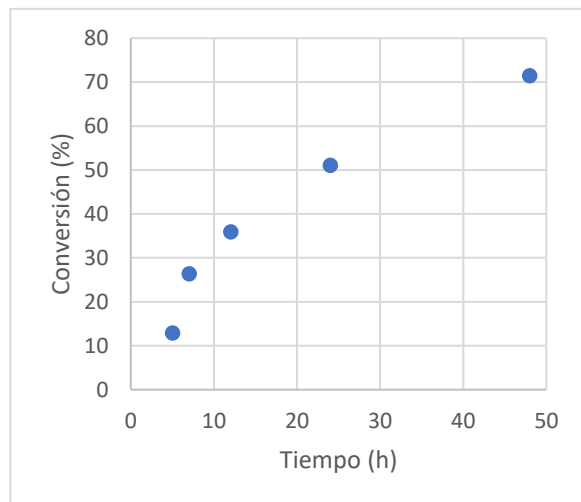


Figura 7- 2. Conversión de copolímero $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ con respecto al tiempo.

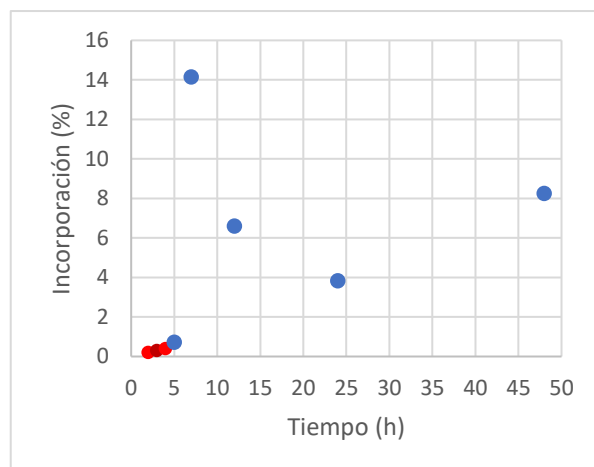


Figura 7- 3. Incorporación de NHMI en síntesis de copolímero $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ con respecto al tiempo. Puntos rojos: Tiempo de adición de NHMI.

En la figura 7-4 se muestran las curvas de distribución de peso molecular para el lote de $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ con THF como disolvente, se observa que entre 5 y 7 horas se tiene un mayor control del avance de reacción ya que se lleva a cabo la copolimerización alternada de forma controlada mientras aún no se agota la MI, posteriormente comienza el crecimiento de las cadenas cortas de PS y la dispersidad de las masas se incrementa. Cabe mencionar que en el caso de la reacción a 48 horas se hicieron otras tres adiciones de NHMI, en este caso se ajustaron las cantidades para que en las 6 adiciones se añadiera el 10% mol de MI, por lo que este nuevo bloque alternado ayudó a mantener cierto control sobre el crecimiento de las cadenas, en comparación con la reacción a 24 horas que solamente tuvo las primeras 3 adiciones y al momento de consumirse el comonomero la dispersidad aumentó hasta $\bar{D}=3$. Además, aunque a mayores tiempos de reacción no hay un control de la dispersidad de las masas, la comparación de los cromatogramas muestra un desplazamiento de las curvas hacia mayores pesos moleculares (figura 7-4).

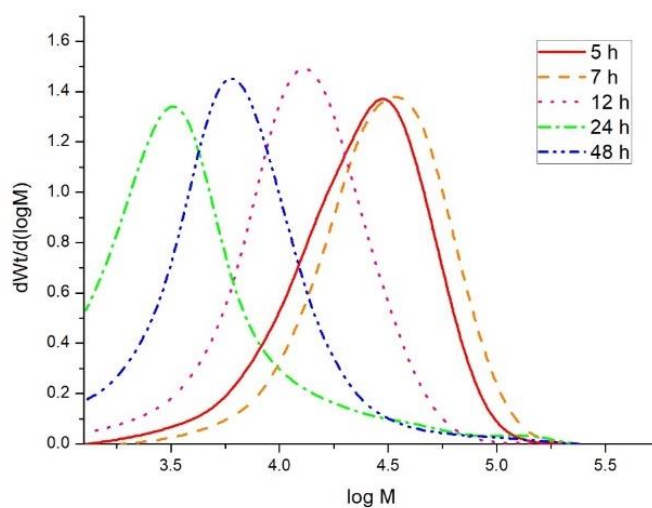


Figura 7-4. Distribuciones de pesos moleculares para las muestras $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ a diferentes tiempos de reacción con THF como disolvente.

Posteriormente se realizaron las copolimerizaciones empleando $CHCl_3$ como disolvente de la NHMI, en este caso (figura 7-5) solo se analizaron las reacciones en un lapso de 24 horas ya que a menores tiempos se obtenían muy bajas conversiones. El cloroformo tuvo una mayor interacción con el crecimiento de las cadenas de polímero (comparado con THF), permitiendo así un aumento de las cadenas cortas ya que las dispersidades varían entre 5 y 9,

lo cual se puede atribuir a la presencia de los iones cloruro, que producen un mayor número de reacciones de transferencia de cadena [108].

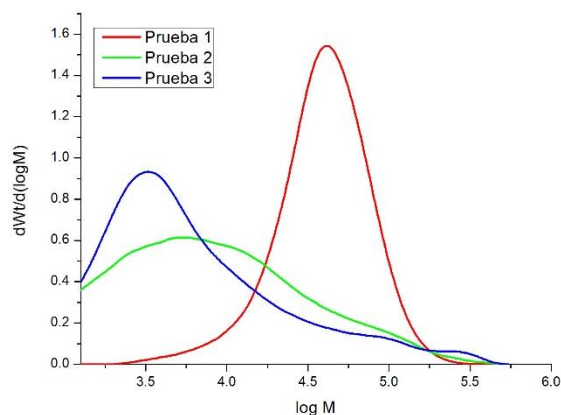


Figura 7- 5. Distribuciones de pesos moleculares para las muestras $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ a 24 h de reacción con $CHCl_3$ como disolvente.

En las tablas 3 y 4 se presentan las conversiones y pesos moleculares de los copolímeros obtenidos en las reacciones en tolueno de St y NUMI a relaciones molares de 90:10, y en general bajo las mismas condiciones probadas en las copolimerizaciones mencionadas anteriormente. En este caso, las reacciones se llevaron a cabo hasta las 24 h, e igualmente adicionando el comonómero en tres partes, ya sea disuelto en THF (tabla 3) o disuelto en $CHCl_3$ (tabla 4).

Tabla 3. Sistema de copolimerizaciones en lotes de $PS_m-(St-alt-NUMI)_n$ en tolueno/ THF

Tiempo (h)	Conversión (%)	Incorporación (%) RMN	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	\bar{D}
5	27.5	17.01	15696	23636	1.5
7	33.0	17.35	17987	25751	1.4
12	34.5	12.28	13181	29102	2.2
24	26.4	21.35	19201	28200	1.4

$V_T = 8$ mL, Tol: Monómeros (1.5:1) vol, St:MI (90:10)mol, [AIBN] = 0.5 % mol, NO/AIBN= 1.3 mol, T = 130 °C, rpm = 450, Incorporación (%) RMN (Resonancia Magnética Nuclear de 1H)

Comparando los resultados de las tablas 3 y 4, se observa que con la adición de NUMI disuelta en $CHCl_3$ la conversión se incrementó hasta un 39.64%, lo cual es mayor que cuando se emplea THF como disolvente, aunque en estas reacciones las dispersidades fueron más abiertas $\bar{D}=3.5$, cabe mencionar que en los lotes donde se utilizó cloroformo para la adición

del comonomero se observó una menor incorporación de NUMI en el lote de 12 horas, tiempo en el cual el monómero NUMI se ha agotado y el comonomero St aún no se ha estabilizado para permitir el crecimiento de las cadenas de PS y solo se presentan cadenas cortas de éste.

El caso contrario ocurre con el porcentaje de incorporación del comonomero ya que es mayor cuando se emplea THF como disolvente (tabla 3), donde además de no presentar un cambio considerable en los valores de sus pesos moleculares, la dispersidad de las masas para el sistema con THF tienden a ser menores que las del sistema con CHCl₃. En este sistema los decrementos presentados en el lote de 12 horas no son tan pronunciados como en el caso del CHCl₃.

Tabla 4. Sistema de copolimerizaciones en lotes de PS_m-(St-alt-NUMI)_n en tolueno/cloroformo

Tiempo (h)	Conversión (%)	Incorporación (%) RMN	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	Đ
5	2.65	5.74	19696	31161	1.5
7	31.81	9.76	18600	37517	2
12	33.15	0.96	10304	36242	3.5
24	39.64	14.85	17963	35899	1.9

V_T = 8 mL, Tol: Monómeros (1.5:1)vol, St:MI (90:10)mol, [AIBN] = 0.5 % mol, NO/AIBN = 1.3 mol, T = 130 °C, rpm = 450, Incorporación (%) RMN (Resonancia Magnética Nuclear de ¹H)

En la figura 7-6 se muestran las curvas del porcentaje de conversión con respecto al tiempo de las copolimerizaciones PS_m-(St-alt-NUMI)_n, los puntos azules son los resultados obtenidos en la reacción donde la NUMI se adicionó disuelta en THF en el cual el comportamiento de la pendiente representada por estos es de una curva cóncava, la cual se encuentra en aumento en los lotes de 5 y 7 horas pero después de las 12 horas de reacción esta tiende a decrecer. Los cuadros grises representan la conversión de los lotes empleando CHCl₃ en donde se puede observar una mayor conversión para las copolimerizaciones con NUMI ya que en el lapso de 12 a 24 horas la pendiente se mostró en aumento; por otro lado, a estas condiciones la incorporación de la NUMI en el copolímero fue más baja, como se observa en los cuadrados grises de la figura 7-7, no se observa una mejora en la incorporación

de este comonómero a los diferentes tiempos de reacción en comparación con los puntos azules que representan la incorporación de NUMI empleando THF como disolvente.

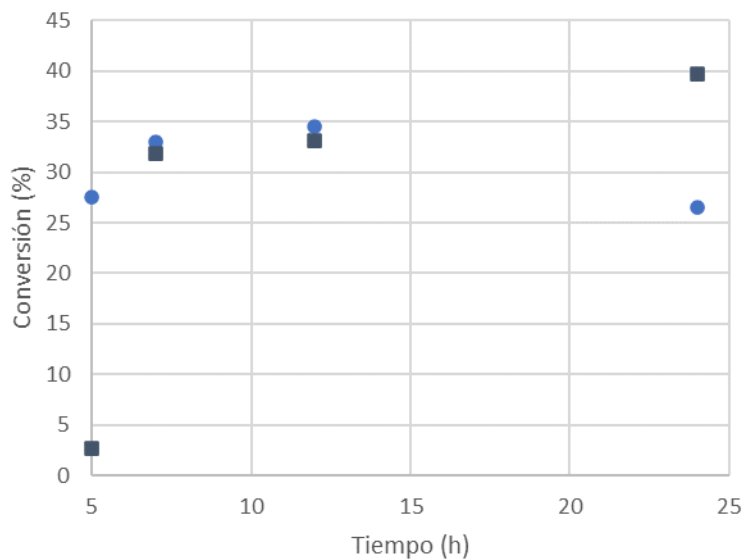


Figura 7- 6. Conversión del copolímero $PS_m-(St-alt-NUMI)_n$ con respecto al tiempo. Puntos azules- síntesis con tolueno/THF. Cuadros grises- síntesis con $CHCl_3$.

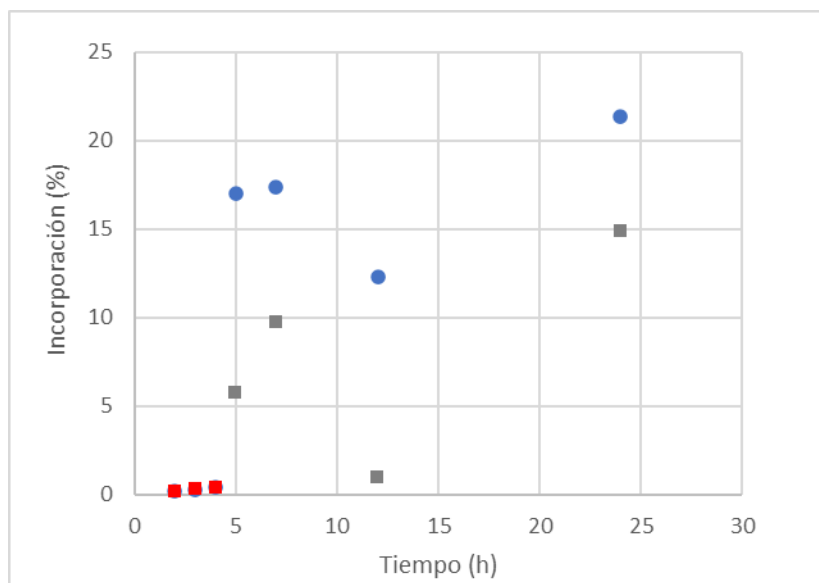


Figura 7- 7. Incorporación de NUMI con respecto al tiempo. Puntos azules- síntesis con THF. Cuadros grises- síntesis con tolueno/ $CHCl_3$. Cuadros rojos- adición de MI.

En el caso de las copolimerizaciones por lotes de NUMI y St, sí se logró llevar a cabo el análisis utilizando ambos disolventes. La figura 7-8 muestra las dispersidades de las cadenas poliméricas empleando THF como disolvente de adición de NUMI, donde éstas resultaron ser más cerradas, en comparación con lo observado para la NHMI. Lo anterior puede atribuirse a que la cadena de N-sustituyente al ser más larga confiere un mayor impedimento estérico, evitando las reacciones de transferencia, llevando a cabo las copolimerizaciones de una forma más controlada [15]. En la figura 7-8 también se observa que después de que se agotó la NUMI la reacción tiene un comportamiento parecido a las polimerizaciones radicálicas clásicas ya que a las 12 horas la dispersidad se incrementó a $\bar{D}=2.2$, donde las reacciones parecen estabilizarse después de largos tiempos de reacción (24 horas). En general, el desplazamiento de las curvas no fue notorio hasta llegar al lote de 24 horas.

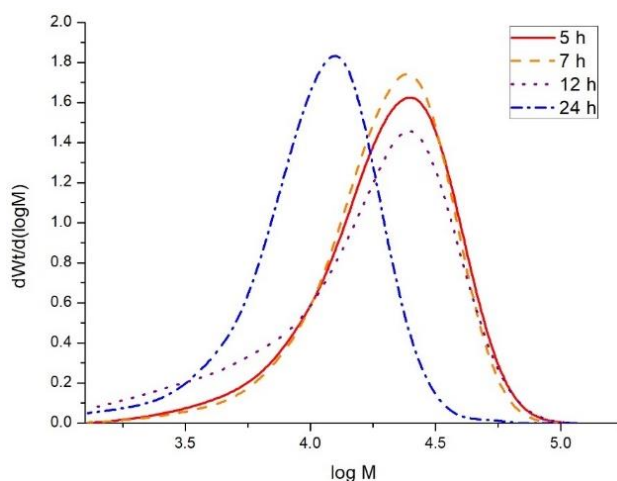


Figura 7- 8. Distribuciones de pesos moleculares para las muestras $PS_m-(St-alt-NUMI)_n$ con THF como disolvente.

La figura 7-9 muestra los cromatogramas de los lotes de los copolímeros obtenidos en $CHCl_3$ como disolvente de adición de NUMI, en este caso las dispersidades son cerradas, aunque no se observa un control en el crecimiento gradual de las cadenas, además de que a las 12 horas ya se tiene una dispersidad de $\bar{D}=3.5$. En este lote la presencia de cloruros puede propiciar reacciones de transferencia de cadena simultáneas que pueden reaccionar con el NO o con las cadenas en crecimiento y no permitir la incorporación de NUMI en la cadena principal de PS [108].

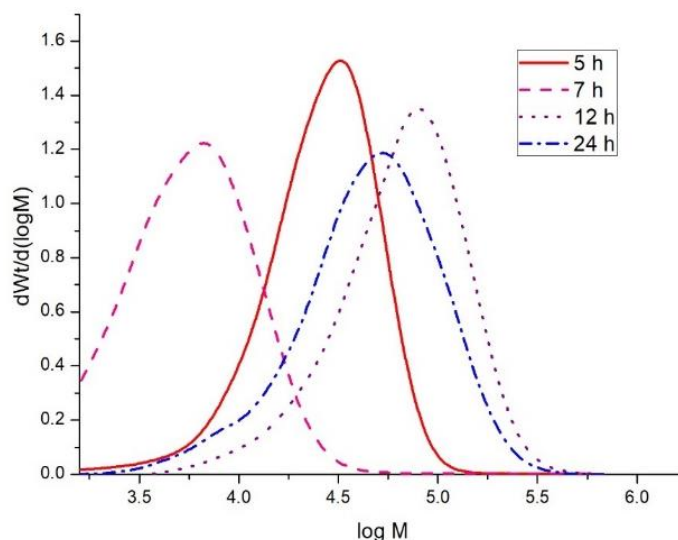


Figura 7- 9. Distribuciones de pesos moleculares para las muestras $PS_m-(St-alt-NUM)_n$ con $CHCl_3$ como disolvente.

Con los resultados obtenidos en las copolimerizaciones a bajos volúmenes de reacción (8 mL), se establecieron las condiciones para escalar la síntesis a mayor volumen (reactor de 1L con sonda RAMAN acoplada de 785 nm), empleando THF como disolvente para las adiciones de MI. En la tabla 5 se comparan los resultados de las copolimerizaciones de St con NHMI y NUMI, bajo condiciones similares donde se puede observar una mayor conversión en la copolimerización con NHMI, y aunque el porcentaje de incorporación del comonomero fue similar, el copolímero de $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ presentó pesos moleculares más altos y una dispersidad cerrada, mostrando así un mejor control de la síntesis.

Tabla 5. Síntesis de copolímeros de $PS_m-(St-alt-MI)_n$ en el reactor de 1000 mL con sonda RAMAN en línea de 785 nm

Copolímero	Tiempo (h)	Conversión (%)	Incorporación (%) RMN	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	\bar{D}
$PS_m-(St-alt-NUMI)_n$	24	75	7.8	18043	34475	1.9
$PS_m-(St-alt-NHMI)_n$	24	80	7.8	22520	37933	1.6

$V_T = 390$ mL, $V_{THF} = 90$ mL Tol: Monómeros (1.5:1) vol, St:MI (90:10)mol, $[AIBN] = 0.5\%$ mol, $NO/AIBN = 1.3$ mol, $T = 130$ °C, rpm = 300, Incorporación (%) RMN (Resonancia Magnética Nuclear de 1H)

Los copolímeros de $PS_m-(St-alt-MI)_n$ obtenidos con ambos tipos de MI, *N*-6-carboxihexilmaleimida, y *N*-11-carboxiundecilmaleimida, mostraron ser materiales demasiado rígidos, que aunque fueron posibles de procesar como películas (mediante casting), estos fueron quebradizos y difíciles de manejar para las aplicaciones planeadas. Por lo anterior, se decidió introducir un comonómero de acrilato, que confiriera mayor flexibilidad al copolímero, como es el caso del butilacrilato o acrilato de butilo (BuA), susceptible de copolimerizar con estireno y posiblemente con los dos tipos de MI.

Debido a los requerimientos del material, se eligió el comonómero *N*-6-carboxihexilmaleimida para la síntesis del terpolímero con acrilato de butilo en relación mol St:BuA:NHMI de 70:20:10. Las condiciones de la reacción empleadas fueron similares a las del copolímero, a diferencia que en esta ocasión se añadieron tanto el St como el BuA al inicio de la terpolimerización.

En la figura 7-10 se muestra el esquema de la síntesis del terpolímero, iniciando con la síntesis del estireno con acrilato de butilo empleando AIBN como iniciador bimolecular y TEMPO para control de la reacción.

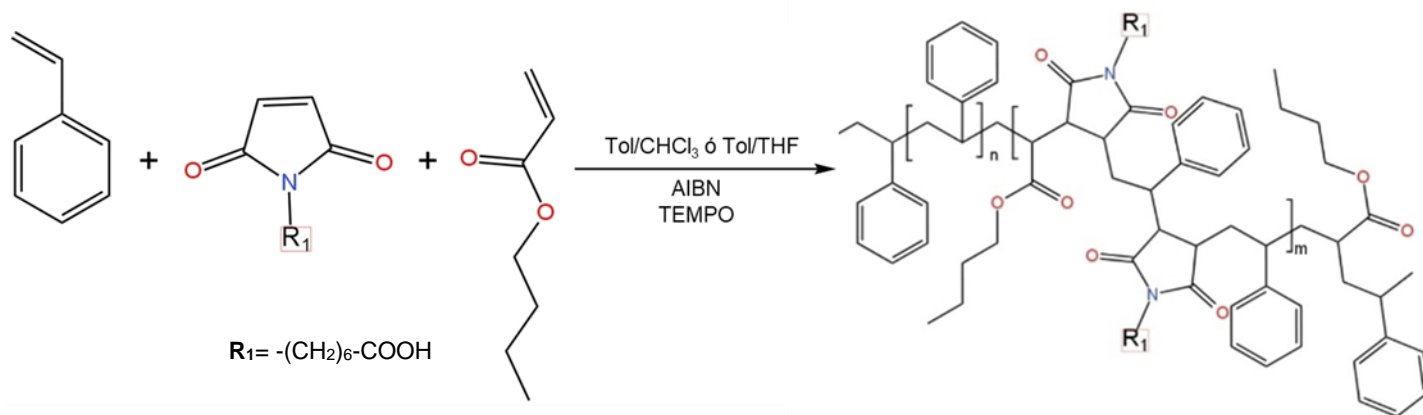


Figura 7- 10. Mecanismo de polimerización controlada mediada por nitróxidos del terpolímero de estireno con acrilato de butilo y maleimidias.

En la tabla 6 se muestran los resultados de la síntesis del terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$ el cual se comparó con el copolímero $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$, como se observa en ambos compuestos la conversión es del 80%, pero en el caso del terpolímero se alcanza una mayor incorporación de NHMI. Cabe mencionar que el porcentaje de incorporación del BuA fue de 13.12%. Esto indica que en este tipo de reacción con comonómeros vinílicos el BuA permite una mayor interacción entre las moléculas [15] y da oportunidad a mayor incorporación en la cadena principal de PS. La dispersidad de $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$ es aún más abierta $\bar{D}=1.9$ que la del copolímero, esto es un indicio de que hay un menor control en el crecimiento de las cadenas con incorporaciones al azar.

Tabla 6. Síntesis de terpolímero de $PS_m-(St-alt-NHMI/BuA)_n$ en el reactor de 1000 mL con sonda RAMAN en línea de 785 nm

Copolímero	Tiempo (h)	Conversión (%)	Incorporación (%) RMN	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	\bar{D}
$PS_m-(St-alt-NHMI)_n$	24	80	7.8	22520	37933	1.6
$PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$	24	80	8.9	19597	39123	1.9

$V_T=390$ mL, $V_{THF}=90$ mL Tol: Monómeros (1.5:1)vol, St:MI (90:10)mol, St:BuA:MI (70:20:10)mol, [AIBN] = 0.5 % mol, NO/AIBN= 1.3 mol, T = 130 °C, rpm = 300, Incorporación (%) RMN (Resonancia Magnética Nuclear de 1H)

En la figura 7-11 se comparan las dispersidades de los copolímeros sintetizados en el reactor de 1L, se observa que a pesar de emplear la misma MI cuando se añade un tercer comonómero la dispersidad es más abierta, lo que es indicio que ocurren diversas reacciones simultáneas que impiden un crecimiento controlado de las cadenas, y las cadenas cortas se encuentran en aumento.

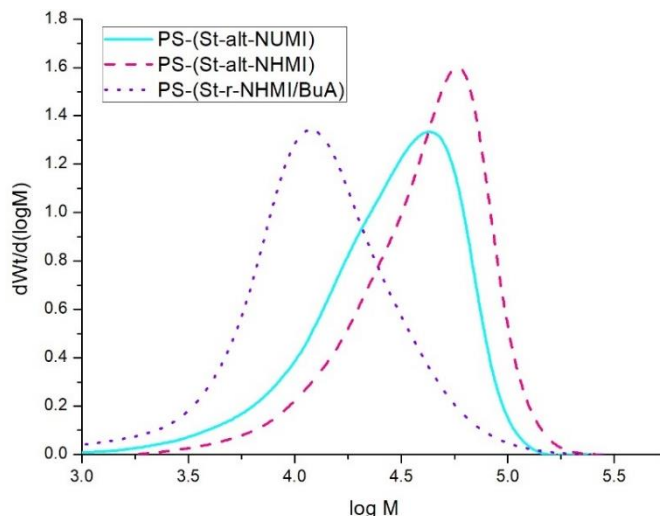


Figura 7- 11. Distribución de pesos moleculares de escalamientos en reactor de 1000 mL con sonda RAMAN de 785 nm empleando THF como disolvente.

Para las copolimerizaciones realizadas a mayor escala (reactor de 1L) los seguimientos de las incorporaciones de las MIs y BuA se realizaron por medio de una sonda RAMAN de 785 nm, en la cual el láser se acopla sobre el reactor e incide dentro del medio de reacción. Para comparar la estructura química de los copolímeros y el terpolímero se realizó el análisis de espectroscopía RAMAN tradicional a los polímeros finales (sólidos, purificados y secos). Es importante mencionar que los espectros RAMAN pueden tener ciertas diferencias dependiendo del medio de análisis, ya sea en fase líquida o sólida, por lo que se asignaron las bandas características en el caso de los sólidos (de acuerdo con lo reportado en la literatura) y se compararon con las señales obtenidas en el medio líquido [110].

La figura 7-12 muestra la comparación de los espectros RAMAN del GPPS con el copolímero y el terpolímero. En el espectro RAMAN del GPPS se observa la flexión correspondiente del anillo aromático en 1000 cm^{-1} y una banda más pequeña en el área de los dobles enlaces C=C en 1630 cm^{-1} . La banda de 1630 cm^{-1} muestra una intensidad reducida a medida que polimeriza el estireno, mientras que la banda de 1000 cm^{-1} se puede utilizar como referencia ya que el anillo aromático no se ve afectado en la copolimerización [109]. Además, la señal situada en 800 cm^{-1} corresponde a los CH ubicados en la cadena principal del polímero [110].

La curva en anaranjado, correspondiente al RAMAN del copolímero $\text{PS}_m\text{-(St-}i>alt\text{-NHMI)}_n$, la cual presenta señales débiles entre $1320 - 1350\text{ cm}^{-1}$, de los enlaces C-N-C, da indicios de la incorporación de N en la cadena principal del copolímero. En 1750 cm^{-1} se observa la banda característica de los carbonilos de imidas [99] de igual forma en 450 cm^{-1} se aprecia una banda de mediana intensidad que corresponde a la flexión del grupo carbonilo [101].

En el caso del terpolímero $\text{PS}_m\text{-(St-}i>r\text{-NHMI/BuA)}_n$ se observa además la señal de mediana intensidad, característica de los acrilatos alrededor de 600 cm^{-1} , que corresponde a la flexión de los enlaces O=C-O [100], igualmente se observa con mayor intensidad la señal de la flexión de los carbonilos en 450 cm^{-1} [101]. Los enlaces C-N y C-O provocan que se presenten señales intensas y específicas que en algunas ocasiones pueden propiciar el desplazamiento de algunas bandas como en el caso del terpolímero que tiene la banda característica del anillo aromático del poliestireno en 800 cm^{-1} [111].

Como se mencionó anteriormente, los espectros de la figura 7-12 se obtuvieron con la finalidad de comparar y caracterizar los copolímeros obtenidos en el reactor de 1L (en solución con tolueno/THF) con la sonda RAMAN programada para realizar muestreos cada 15 min por 24 horas. Cabe mencionar que existen ciertas diferencias entre los espectros que se obtienen en el sólido aislado, en comparación con los que se obtienen en medio líquido, ya que los estiramientos se ven más intensos en las muestras sólidas secas. Esto debido a que las moléculas se encuentran más relajadas cuando están en solución, provocando cierto desorden que origina la disminución de la intensidad de las bandas, aunado a esto, las bandas tienden a ensancharse a altas temperaturas debido a las interacciones entre las moléculas [110].

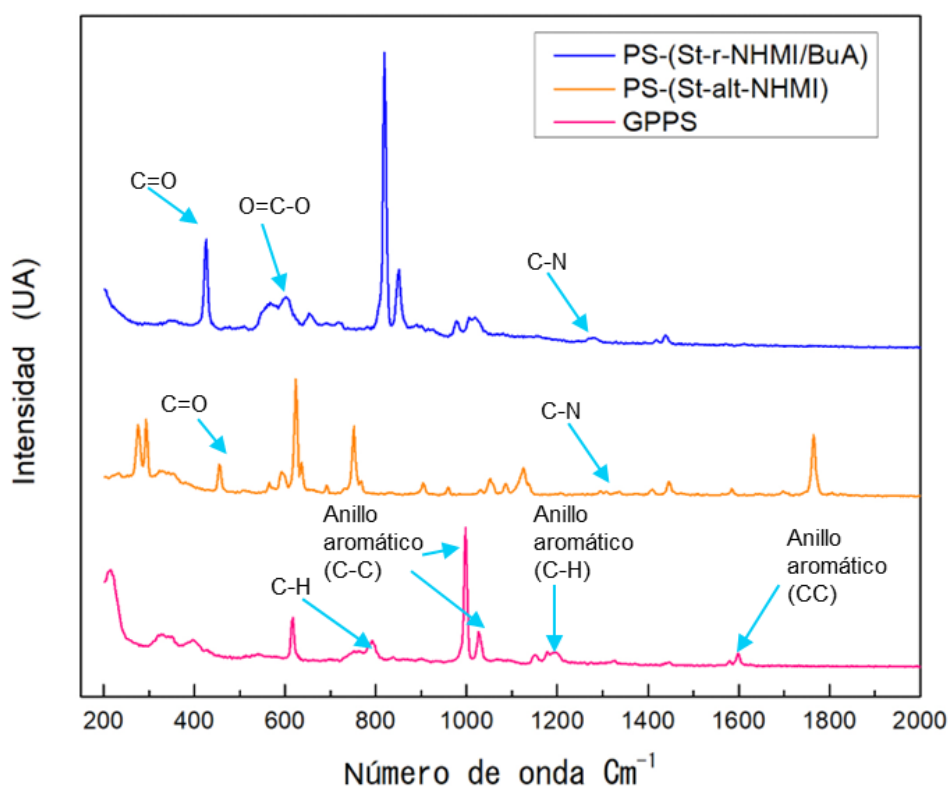


Figura 7- 12. Espectroscopías RAMAN de GPPS, copolímero $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ y terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$. Espectros tomados con espectrofotómetro RAMAN tradicional con láser de 785 nm.

En las figuras 7-13 y 7-14 se muestran los espectros RAMAN de los seguimientos de las reacciones de copolimerización [$PS_m-(St-alt-NHMI)_n$] y terpolimerización [$PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$], respectivamente. La figura 7-13 muestra los principales cambios que se

observaron durante el muestreo de las reacciones llevadas a cabo por 24 horas. A los 15 min de reacción se observan las bandas correspondientes al PS, en el cual la señal ubicada en 1000 cm^{-1} correspondiente al anillo aromático se mantiene conforme avanza la reacción, también se observan bien definidos los sobretonos aromáticos ubicados en 1630 cm^{-1} que indican que en ese tiempo aún se tiene un grado de polimerización bajo. A las 2 h una aparente distorsión en el espectro hace que disminuya la intensidad de las bandas, lo cual se intensifica a las 4 h, estos tiempos corresponden a las adiciones de NHMI disuelta en THF. Probablemente con el aumento de volumen y polaridad del medio de reacción la sensibilidad de la sonda RAMAN introducida en el reactor cambia la capacidad del láser, dificultando las mediciones. Incluso existen reportes como el de Brun y colaboradores que han estudiado la difusión de la luz a través de las señales de Raman, concluyendo que hay una mejor capacidad de muestreo conforme aumenta la viscosidad en el medio [112].

Después de las 6 h se comienzan a apreciar las señales de flexión indicativas del grado de polimerización del estireno ubicadas en 1630 cm^{-1} estas se aprecian más anchas debido a que tiene un mayor grado de polimerización, además de contener otro comonomero en la cadena principal. Finalmente, en el espectro a las 23 h se observan bandas más pronunciadas, esto se debe a que además del aumento en la concentración (conversión), el copolímero también tiene un mayor peso molecular, lo cual incrementa la viscosidad del medio, aumentando la sensibilidad del láser para la obtención del espectro. A este tiempo también se logra apreciar una banda tenue en el área correspondiente a C-N-C de la maleimida, además de que se observa más pronunciada la señal de los grupos carbonilos [104].

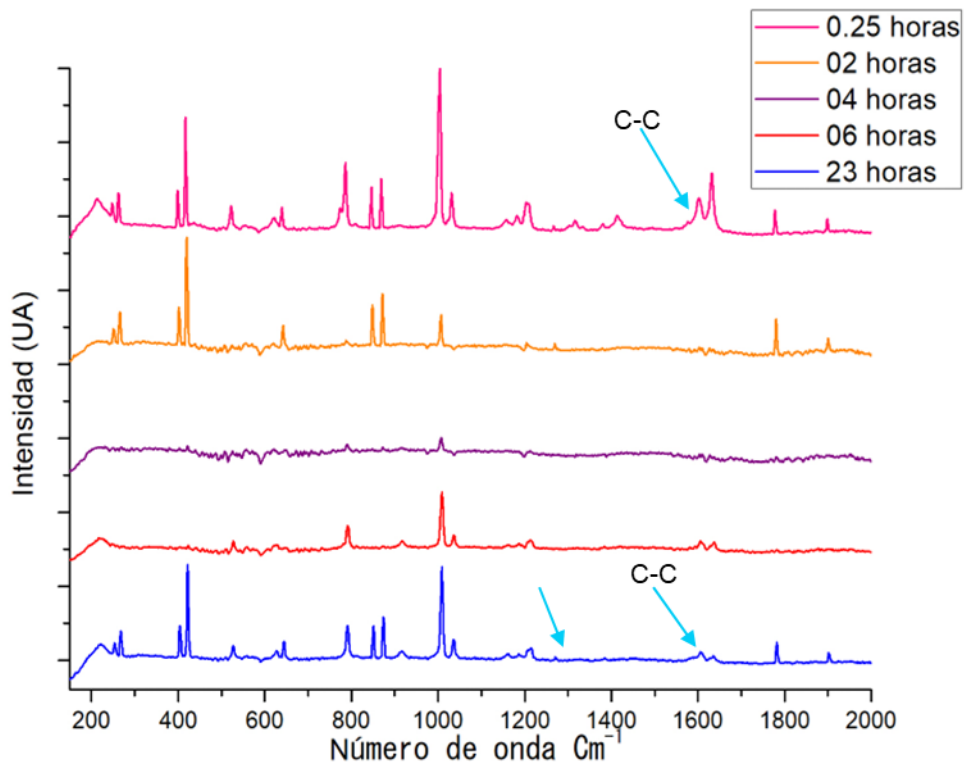


Figura 7- 13. Muestreo de sonda RAMAN de 785 nm de síntesis de copolímero $PS_m-(St-alt-NHMI)_m$ en lapso de 24 horas.

En el caso de la síntesis a mayor escala del terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$ (figura 7-14), en el seguimiento por RAMAN al inicio se aprecian señales muy similares al espectro del PS a pesar de que contiene acrilato de butilo. Como era de esperarse, inicialmente la señal más intensa es la del doble enlace $C=C$ del monómero de St. Al igual que en el seguimiento por RAMAN la obtención del copolímero, a partir de las 4 h se logran apreciar cambios en los espectros, probablemente la visibilidad de las bandas es afectada por el aumento del volumen dentro del medio de reacción, como se mencionó anteriormente. Después de las 23 h se logró apreciar un ensanchamiento en las señales de los sobretonos aromáticos del PS en 1630 cm^{-1} , la presencia de los carbonilos (bandas de tensión y flexión) se observan tenues [113]. Por otro lado, no se distingue la flexión característica de los acrilatos, pero si se ve una disminución en la intensidad de la flexión de los anillos aromáticos en 1000 cm^{-1} como era de esperarse, además de que la banda correspondiente a la MI es apenas visible.

De los resultados obtenidos del seguimiento de las copolimerizaciones mediante espectroscopía RAMAN en línea, se pueden observar los grupos funcionales esperados, tanto en los monómeros utilizados como en los polímeros formados, así como su consumo, e incremento, respectivamente, debido al crecimiento de las cadenas poliméricas hasta las 48 h de reacción.

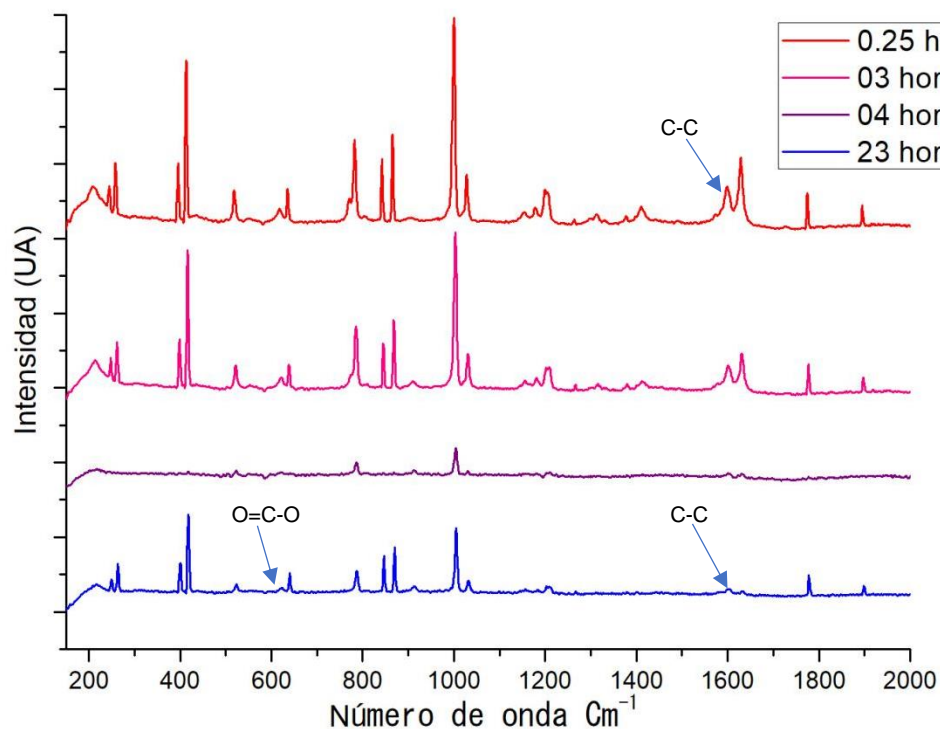


Figura 7- 14. Muestreo de sonda RAMAN de 785 nm de síntesis de terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$ en lapso de 24 horas.

Llevar a cabo el análisis de espectroscopía RAMAN en línea es una opción práctica para el análisis del avance de las reacciones debido a que se evita la extracción de alícuotas a lo largo de las polimerizaciones, que pueden causar desequilibrios en los sistemas. Sin embargo, esta técnica tiene mayor sensibilidad para especies con grupos funcionales no polares [111], por lo cual mediante este método no fue posible hacer un seguimiento del consumo del monómero *N*-6-carboxihexilmaleimida con la finalidad de obtener datos de la cinética de la reacción. Por otro lado, también se puede profundizar en el consumo del comonómero de estireno y proponer un análisis cuantitativo para analizar la conversión con respecto al tiempo

[112], llevando a cabo más experimentos y probablemente mediante una curva de calibración obtener datos cuantitativos más exactos.

7.2 Análisis del porcentaje de incorporación de las MIs por medio de Resonancia

Magnética Nuclear de protón

La caracterización completa de los copolímeros obtenidos se comprobó mediante los análisis de RMN de protón (^1H). El porcentaje mol de incorporación de las MIs en los copolímeros y terpolímeros se obtuvo por RMN ^1H , ya que, por esta técnica, el área bajo la curva de las correspondientes señales de cada comonomero (sin traslaparse) puede ser relacionadas con las señales de estireno, obteniendo la concentración de cada comonomero incorporado en la cadena principal del polímero. Algo muy importante de resaltar es que se encontró una diferencia significativa entre las incorporaciones de los copolímeros obtenidos a nivel laboratorio en comparación con las realizadas a escala superior. La figura 7-15 muestra el espectro de RMN de ^1H del copolímero $\text{PS}_m\text{-(St-}i\text{alt-NHMI)}_n$ obtenido en el reactor de 1000 mL en el cual la incorporación del comonomero (NHMI) es de 7.8 %, a un tiempo de 24 horas de reacción. El 7.8% mol es aproximadamente el doble de la incorporación alcanzada en la síntesis a menor escala. En este espectro, las señales características de los protones aromáticos (entre 6.0 y 7.5 ppm) se encuentran presentes con un aparente desplazamiento. Cabe señalar que, a pesar de que los copolímeros fueron purificados mediante recristalizaciones en CHCl_3 /metanol, se sigue percibiendo una pequeña cantidad de monómero residual, la presencia de MI remanente se observa como dos señales dobles finas entre 5 y 5.5 ppm. La señal ancha en 3.0 ppm corresponde a los protones C-H de la MI incorporada a la cadena principal de PS, la cual se muestra como una señal ancha debido a las diferentes configuraciones que pueden estar presentes en los copolímeros. En la figura 7-15 se observa que los protones del metileno adyacente al nitrógeno del N-sustituyente (d, d') se encuentran en 2.3 ppm, mientras que los protones aledaños a los grupos carbonilos terminales (h, h') se encuentran entre 1.9 y 2.0 ppm, y los protones C-H correspondientes al anillo heterocíclico de la MI que están incorporados a la cadena principal (a, b, a', b') se encuentran localizados en 3 ppm [10].

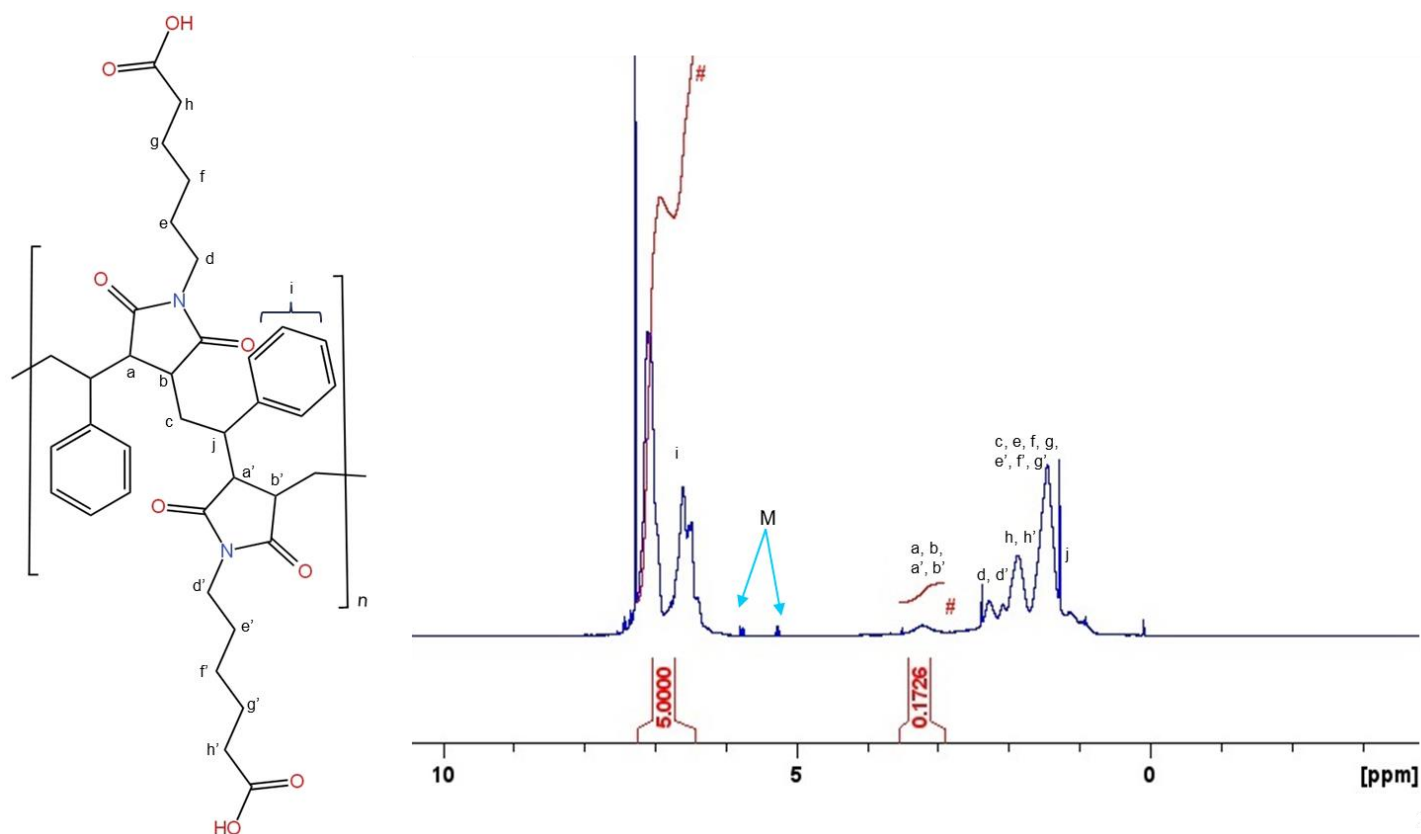


Figura 7- 15. Espectro de resonancia magnética nuclear de protón ^1H de copolímero $\text{PS}_m\text{-(St-alt-NHMI)}_n$ sintetizado en reactor de 1000 mL.

En la caracterización del terpolímero $\text{PS}_m\text{-(St-}r\text{-NHMI/BuA)}_n$ por RMN de ^1H (figura 7-16), las señales del metileno adyacente al grupo acrilato $\text{CH}_2\text{-OCO}$ se traslapan parcialmente con los grupos metino (C-H) de la maleimida, sin embargo, con una expansión del área se logró integrar las señales, las cuales fueron consideradas para el cálculo del porcentaje mol de incorporación. En este caso la incorporación puede ser al azar ya que el BuA se encuentra reaccionando desde el inicio y durante las adiciones de la NHMI. Para poder llevar a cabo la asignación de las señales fue necesario compararlo con el espectro del copolímero y así tener un aproximado del área bajo la curva. El protón del BuA se encuentra representado en la cadena principal como b en 2.5 ppm [107], el cual se encuentra traslapado en una curva ancha adyacente a la señal de la NHMI, cuyos protones se encuentran asignados como c, d, c', d', entre 3.0 y 3.3 ppm aproximadamente, los protones asignados como n y n' del grupo metileno adyacente al carbonilo terminal de la MI, corresponden a la señal ancha entre 1.9 y 2.0 ppm

y los protones del primer metileno del N-sustituyente de la maleimida asignados como j y j', se observan como una señal ancha entre 2.3 y 2.5 ppm [10].

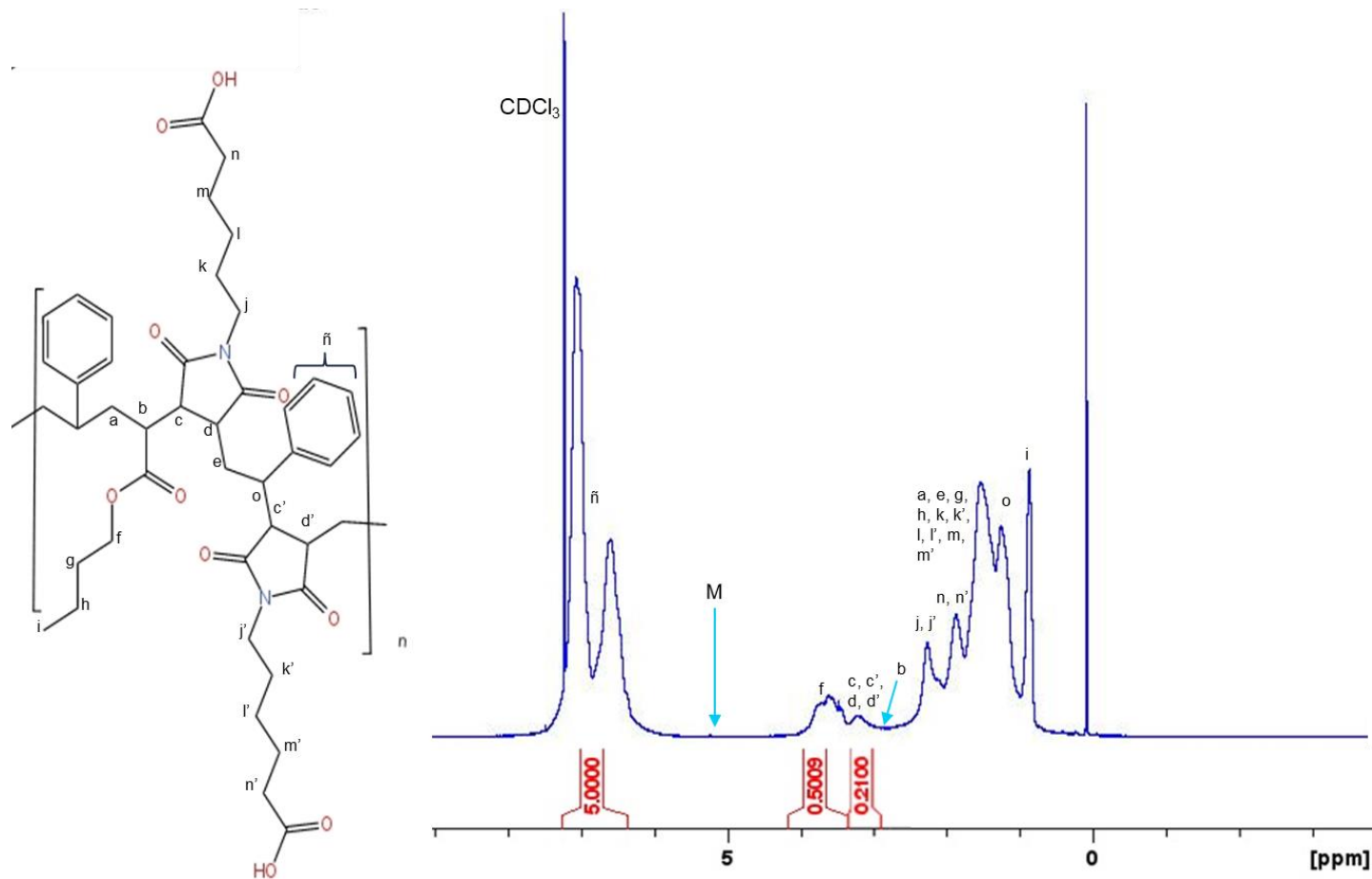


Figura 7- 16. Espectro de resonancia magnética nuclear de protón ^1H de terpolímero $\text{PS}_m\text{-(St-r-NHMI)/BuA}$ sintetizado en reactor de 1000 mL.

El cálculo del porcentaje de incorporación de maleimida se llevó a cabo mediante la integración de la señal ancha que representa la MI, se toma el área bajo la curva que mide ésta, y se compara con el área bajo la curva de los protones contenidos en el anillo aromático del poliestireno, en el caso del terpolímero también se toma en cuenta el área bajo la curva de la señal ancha entre 3.4 y 4.0 ppm que representa el contenido del acrilato de butilo. A continuación, se muestran los cálculos que se realizan para obtener el área correspondiente a cada comonomero dependiendo al número de protones, 5 protones (5H) en el caso del poliestireno, y 2H en el caso del BuA y también 2H para la MI. La sumatoria del valor unitario de estos protones se toma como el 100% molar del copolímero, y posteriormente,

mediante la proporción de áreas de cada especie (regla de tres simple) se obtiene el porcentaje de cada comonomero contenido en el terpolímero.

$$\frac{5}{5H} = 1$$

$$\frac{0.5}{2H} = 0.25$$

$$\frac{0.21}{2H} = 0.105$$

$$1 + 0.25 + 0.105 = 1.355$$

$$1.355 = 100\%$$

$$0.25 = 18.45\% \text{ BuA}$$

$$1.355 = 100\%$$

$$0.105 = 7.75\% \text{ NHMI}$$

7.3 Caracterización térmica de los copolímeros y sus correspondientes nanocompuestos poliméricos

El análisis térmico de los copolímeros obtenidos en el reactor de 1L, y sus correspondientes nanocompuestos, se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y por análisis termogravimétrico (TGA), tanto para las resinas $\text{PS}_m\text{-(St-}i>alt\text{-MI)}_n$, los nanocompuestos de GPPS con las resinas $\text{PS}_m\text{-(St-}i>alt\text{-MI)}_n$ en relación 95:5 en peso respectivamente y cargados con 0.3% en peso de NPsCu antes de la fabricación de las TNT.

En la figura 7-17 se comparan las curvas de DSC del GPPS con NPsCu, el copolímero $\text{PS}_m\text{-(St-}i>alt\text{-NHMI)}_n$ y el terpolímero $\text{PS}_m\text{-(St-}i>r\text{-NHMI/BuA)}_n$, además de los nanocompuestos $\text{PS(St-}i>alt\text{-NHMI)GPPS/Cu}$, $\text{PS(St-}i>alt\text{-NUMI)GPPS/Cu}$ y $\text{PS(St-}i>r\text{-NHMI/BuA)GPPS/Cu}$. El termograma del copolímero $\text{PS}_m\text{-(St-}i>alt\text{-NHMI)}_n$ presentó una T_g menor a la del GPPS/Cu, la cual se observó a 70 °C debido a que el sustituyente hexilo de la NHMI reduce en cierta medida la cristalinidad del material. En el caso del terpolímero $\text{PS}_m\text{-(St-}i>r\text{-NHMI/BuA)}_n$ la presencia del BuA en la cadena principal es bien conocido que confiere flexibilidad a las cadenas, donde la T_g observada fue de 39°C. La presencia del tercer comonomero y la carga de NPsCu genera características muy diferentes en el comportamiento térmico de los nanocompuestos. Ejemplo de lo anteriormente mencionado se observa en la ampliación de

la curva del termograma del nanocompuesto PS(St-*alt*-NHMI)GPPS/Cu mostrado en la parte superior de la figura 7-17, cuya T_g se desplazó a aproximadamente 25 °C. Es importante mencionar que la T_g se ve afectada debido a la presencia de moléculas que aumentan el volumen libre de las cadenas poliméricas, y esta transición se encuentra relacionada con la composición del polímero, la estructura, distribución de secuencias en copolímeros y terpolímeros, además de la presencia de aditivos.

Por otro lado, la temperatura a la que un polímero se degrada está directamente relacionada con su composición química, es decir, el material monomérico o los materiales utilizados para sintetizarlo, y cómo estos monómeros reaccionan para formar la estructura del polímero. Por lo tanto, los polímeros con diferentes composiciones y estructuras se degradarán a diferentes temperaturas [114]. En el caso de los copolímeros diluidos (5:95) % en peso copolímeros:GPPS, éstos presentan características muy parecidas al PS cristal (GPPS), debido a la cantidad mayoritaria de GPPS, ya que presentan una T_g muy parecida.

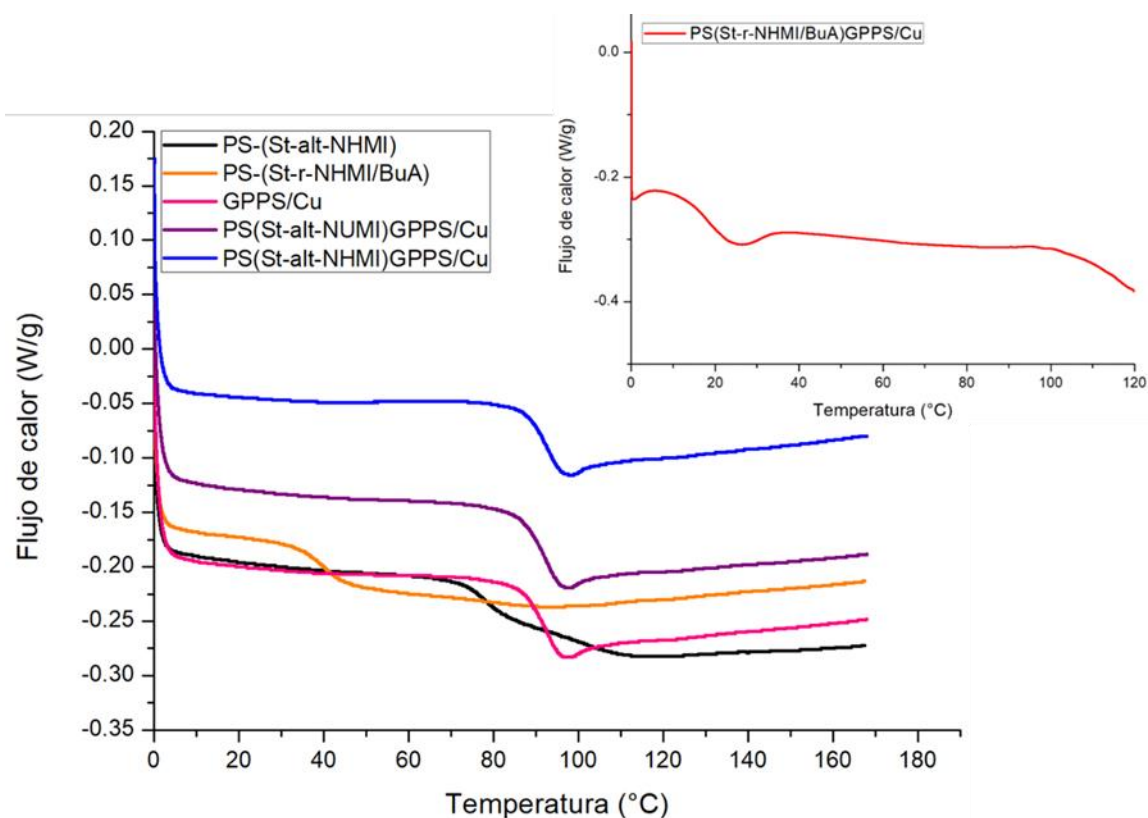


Figura 7- 17. Termogramas de DSC de los copolímeros previo al procesado y de los nanocompuestos después del procesado y la incorporación del 0.3% en peso de las nanopartículas de Cu.

En el caso de los análisis termogravimétricos (TGA) comparados en la figura 7-18, el copolímero de $PS_m-(St-alt-NUMI)_n$, así como el copolímero $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$, muestran alta estabilidad térmica, cercana a los 400 °C, a diferencia del terpolímero y su correspondiente nanocompuesto con Cu. Como se observa en la figura 7-18 el $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$ inició su degradación desde los 138 °C y al parecer la adición del Cu influyó a que el copolímero $PS(St-r-NHMI/BuA)GPPS/Cu$ iniciara su degradación todavía antes, por debajo de los 112 °C. Por otro lado, las muestras de $PS(St-alt-NHMI)GPPS/Cu$, $PS(St-alt-NUMI)GPPS/Cu$ inician la degradación de la cadena principal por arriba de los 400°C, de las cuales la correspondiente al copolímero con NUMI fue el que mostró una mayor cantidad de sólido residual (1.3% en peso).

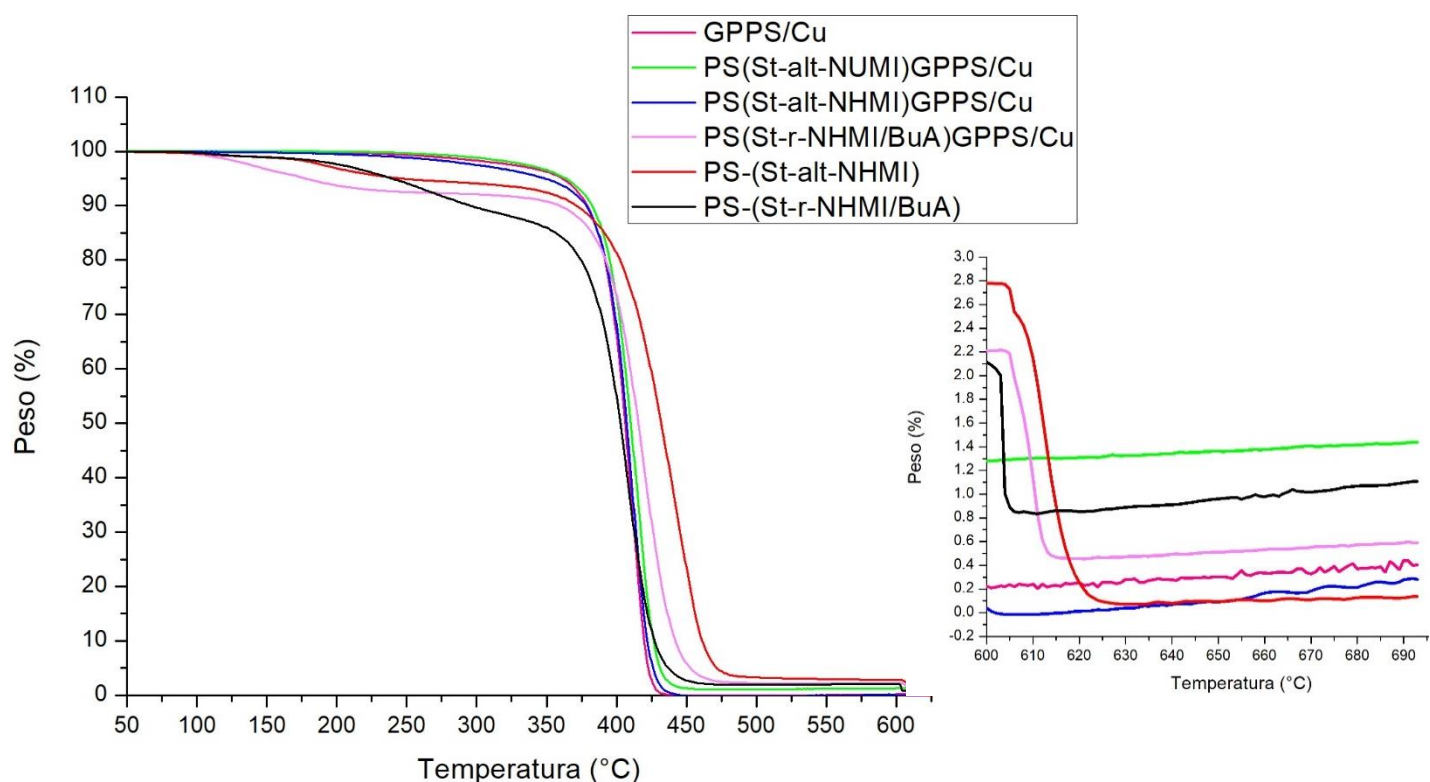


Figura 7- 18. Termograma de TGA de los copolímeros previo al procesado y de los nanocompuestos con la incorporación del 0.3% en peso de nanopartículas de Cu.

7.4 Transformación de los copolímeros a telas no-tejidas y su caracterización

Para la obtención de las TNT, los copolímeros y el terpolímero sintetizados fueron formulados con GPPS a concentraciones de 5% en peso del copolímero o del terpolímero en una cámara de Brabender, posteriormente, en un mezclador Explore® se adicionaron las NPsCu a una relación de 0.3% en peso con respecto al polímero total, obteniendo los correspondientes nanocompuestos. Con la finalidad de ser procesados por el método *meltblown* los materiales fueron transformados a pellets, ya que la configuración de este equipo requiere de la alimentación de partículas de al menos 3 mm. Posterior a la fabricación de las TNT de GPPS/Cu, PS(*St-alt*-NHMI)GPPS/Cu y PS(*St-alt*-NHMI/BuA)GPPS/Cu, se analizó la incorporación de las NPsCu en estos materiales, además de analizar el comportamiento de los diferentes nanocompuestos. Una forma de observar claramente la incorporación de las NPsCu es mediante la difracción de rayos X. En la figura 7-19 se presentan los patrones de difracción de los nanocompuestos, donde se observan tres picos principales a 43°, 51° y 74° de la escala 2 Θ que corresponden a los planos (111), (200) y (220) de la fase cristalina del Cu metálico [102, 107]. En el caso de los nanocompuestos PS(*St-alt*-NHMI)GPPS/Cu, PS(*St-alt*-NUMI)GPPS/Cu se observan claramente estos patrones de difracción a pesar de la gran contribución de fase amorfa del GPPS. En el caso del nanocompuesto basado en el terpolímero PS(*St-r*-NHMI/BuA)GPPS/Cu, se logra observar una señal en 36°, además de los patrones de difracción en 43° y 73° de la escala 2 Θ los cuales corresponden a los planos (111), (200) y (311) respectivamente, que pertenecen al difractograma de la estructura cristalina del Cu₂O [115, 116].

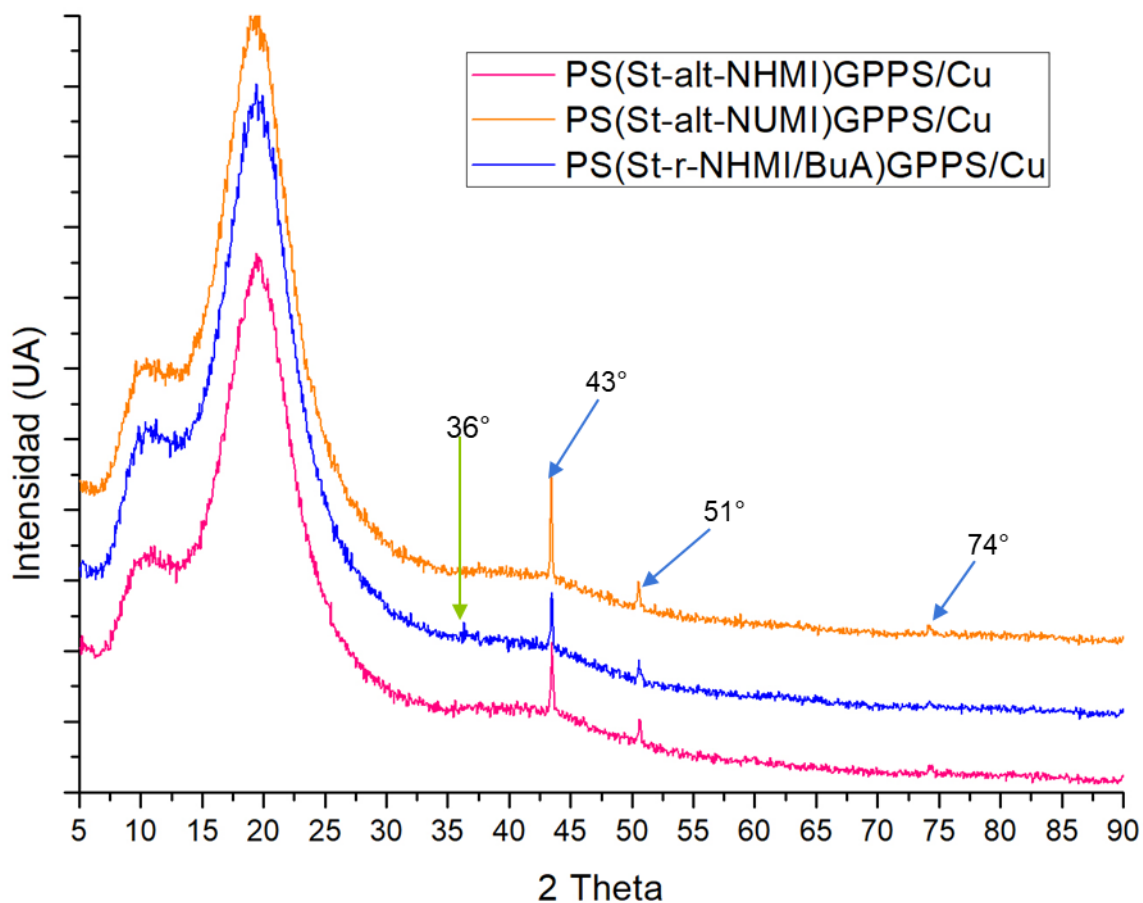


Figura 7- 19. Difractograma de los nanocompuestos cargados con un 0.3% en peso de nanopartículas de Cu.

Aunque por FTIR es complicado observar las vibraciones de los enlaces de las moléculas presentes en las telas no-tejidas de los nanocompuestos, sí se pueden observar los cambios en las señales debido a las interacciones que ocasionan la presencia de las NPsCu en la superficie de las TNT, en la figura 7-20 se pueden ver ciertas distorsiones características por medio de espectroscopía infrarroja de Transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). En este espectro, se observan claramente tres grupos de bandas correspondientes a los múltiples movimientos de tensión de los enlaces C-H de 2800 a 3200 cm^{-1} , al igual que la señal situada entre 1400-1600 cm^{-1} correspondiente al enlace C-C de anillo aromático y también a los movimientos de flexión del $-\text{CH}_2$, además se encuentran estiramientos ubicados entre 700 y 800 cm^{-1} que corresponden a tensiones del anillo aromático. El par de señales situadas entre 1450 y 1490 cm^{-1} que son asignadas a las vibraciones de los enlaces C-C [106], estas fueron tomadas como referencia para observar el

cambio en la intensidad de las bandas y comparar cuando la TNT contiene NPsCu y cuando carecen de la presencia de estas.

Cabe señalar que la intensidad de las bandas de todos los espectros se ven modificadas con la presencia de las NPsCu, las cuales aparentemente aumentan la intensidad de las señales situadas entre 1450 y 1490 cm^{-1} [105], en comparación con el material que no contiene NPsCu, en éste caso la tela TNT-PS(St-*r*-NHMI/BuA)GPPS [103]. Por lo anterior se infiere que las NPsCu se encuentran incorporadas en la matriz de la tela no-tejida TNT-PS(St-*r*-NHMI/BuA)GPPS/Cu. Por otro lado, se puede observar, como era de esperarse, que en los espectros de FTIR-ATR predomina la estructura del GPPS [104], donde los picos de absorción a 743 y 695 cm^{-1} que corresponden a las flexiones fuera del plano C-H de los aromáticos, implican que el anillo de benceno contiene solo un sustituyente [106]. Por lo tanto, la diferencia de los espectros de FTIR del GPPS con NPsCu y de las TNT de los nanocompuestos es prácticamente nula.

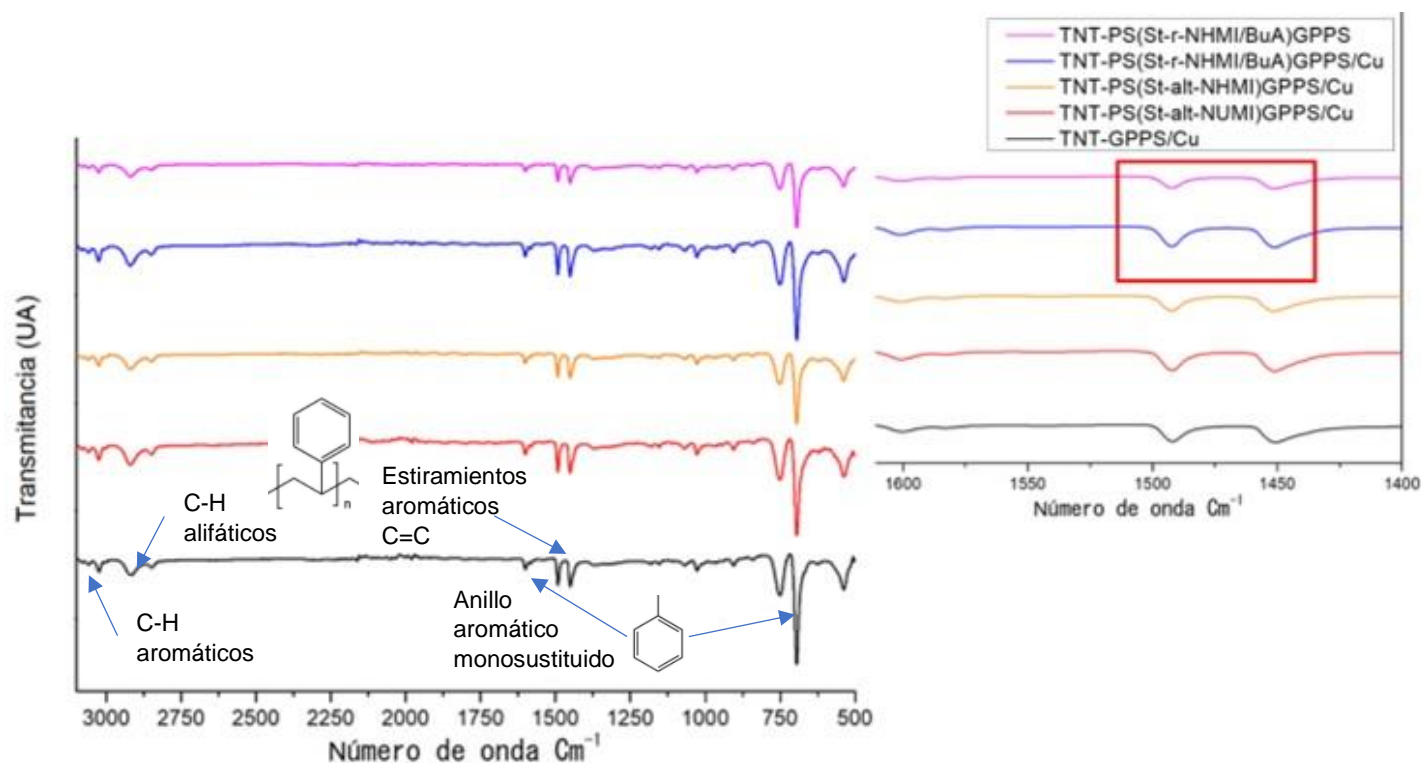


Figura 7- 20. Espectro de infrarrojo en modo ATR de las telas no-tejidas.

Las nanopartículas de Cu empleadas para la preparación de los nanocompuestos se analizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) (figura 7-21), mostrando una morfología irregular, en donde predominan las formas esferoides, se observan también algunos cúmulos irregulares ya que las nanopartículas tienden a aglomerarse. A partir de 4 micrografías se llevó a cabo la medición de 23 partículas, empleando el software ImageJ, cuyas dimensiones se emplearon para realizar un par de histogramas, midiendo tanto el largo como el ancho de las NPsCu para así calcular el tamaño promedio de las nanopartículas y comprobar si estas cumplían con las especificaciones proporcionadas por el proveedor. En primera instancia se midió el ancho de las nanopartículas que presentaron una morfología definida con la posibilidad de delimitar los bordes de las partículas y posteriormente se hicieron las mediciones del largo, para así realizar los histogramas en donde el diámetro promedio en el ancho de las NPsCu es de 61.02 nm (figura 7-22a) y el diámetro promedio en el largo es de 57.40 nm (figuras 7-22b).

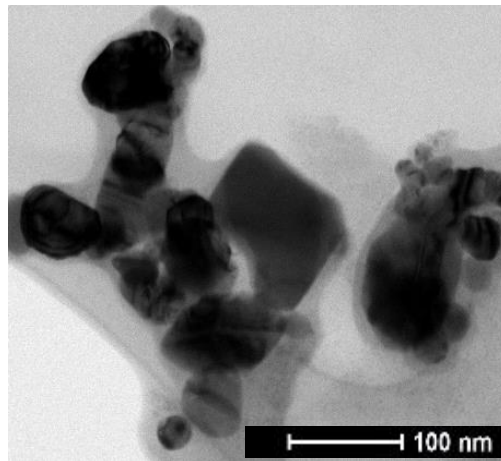


Figura 7- 21. Micrografía TEM de NPsCu.

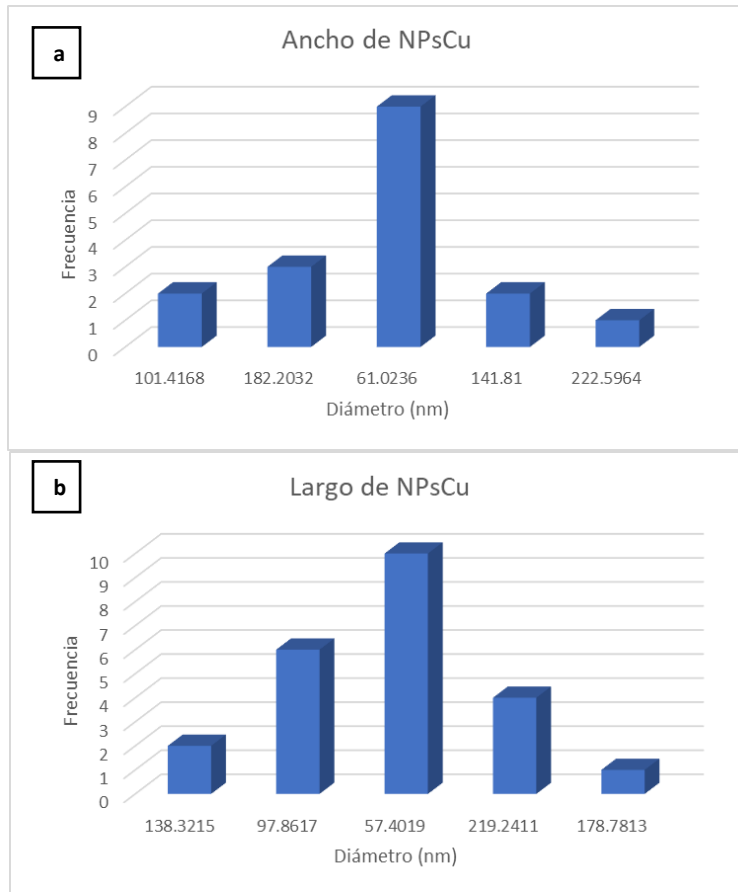


Figura 7- 22. Histograma de los diámetros de las NPsCu, a) ancho, b) largo.

Posteriormente, se caracterizaron las TNT para analizar el diámetro (D_p) y el espesor de las fibras que las conforman, además de cuantificar el gramaje de la tela, es decir, el peso de la tela por unidad de área mediante microscopía óptica. Con las micrografías de las fibras se obtuvieron los histogramas de cada material para poder determinar el diámetro promedio de las diferentes TNT obtenidas.

En la figura 7-23 se presentan las micrografías obtenidas en microscopio óptico, de las muestras a) TNT-GPPS, b) TNT-GPPS/Cu, c) TNT-PS(*St-alt*-NHMI)GPPS/Cu, d) TNT-PS(*St-r*-NHMI/BuA)GPPS/Cu, en las cuales se observa la configuración de las fibras y cómo se ven afectadas por la presencia de las NPsCu tanto el GPPS como los copolímeros y terpolímero con 0.3% en peso de Cu.

En la figura 7-23a, las fibras de GPPS muestran una morfología y diámetros uniformes, formando redes tridimensionales homogéneas y una apariencia consolidada en la TNT,

debido a que en este material no hay cambios en la reología los filamentos obtenidos no presentan distorsiones.

Por otro lado, en la figura 7-23b se observa cómo se modifican los filamentos con la presencia de las NPsCu, ya que el diámetro de las fibras de GPPS se reduce y se observan más finas y homogéneas. En el caso de la TNT-PS(*St-alt*-NHMI)GPPS/Cu de la figura 7-23c las fibras son irregulares en diámetro, se observan con curvaturas, lo cual puede ser un efecto de la presencia de los bloques de PS_m-(*St-alt*-NHMI)_m. En la imagen de la figura 7-23d correspondiente a las TNT del terpolímero TNT-PS(*St-r*-NHMI/BuA)GPPS/Cu, se observan también muchas irregularidades en los diámetros de las fibras y aún más curvaturas, lo cual podría ser resultado de un comportamiento reológico variado del terpolímero en comparación al comportamiento del GPPS que se encuentra en mayor proporción.

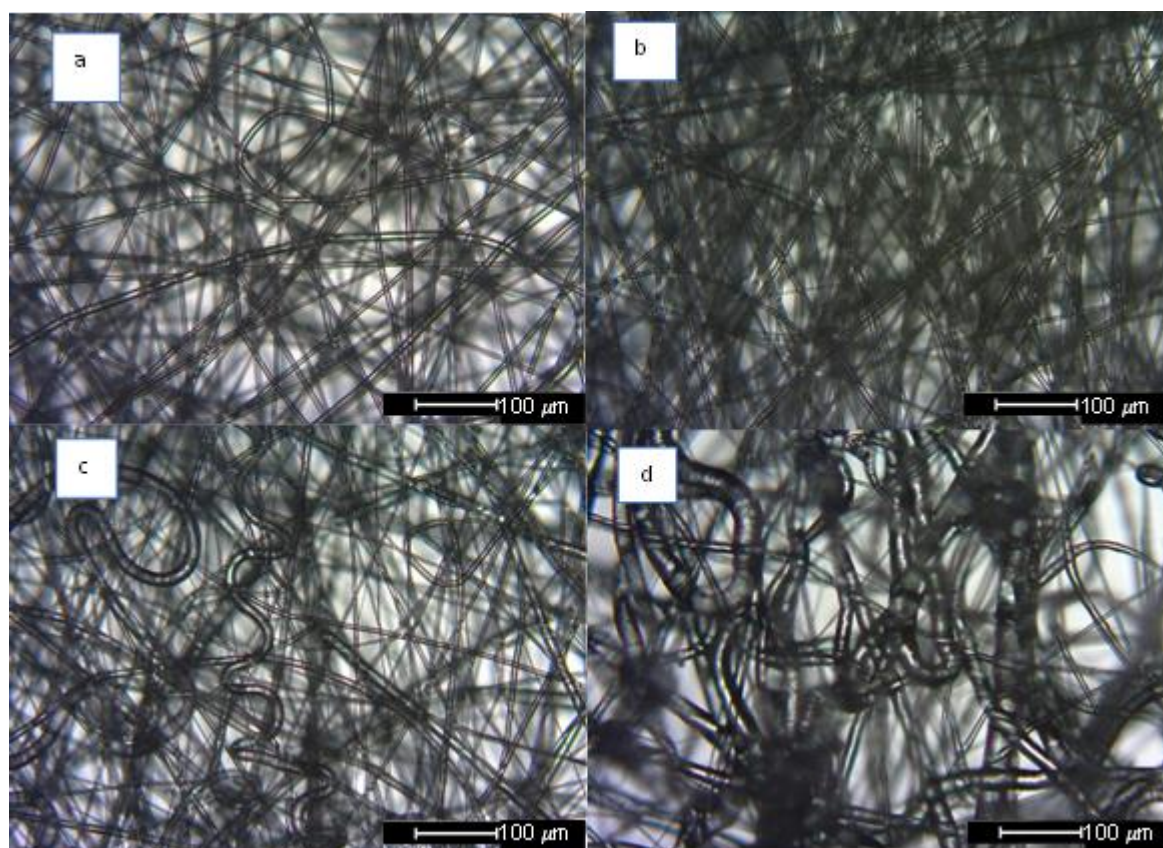


Figura 7- 23. Micrografías de microscopio óptico de las telas no-tejidas: a) TNT-GPPS, b) TNT-GPPS/Cu, c) TNT-PS(*St-alt*-NHMI)GPPS/Cu, d) TNT-PS(*St-r*-NHMI/BuA)GPPS/Cu.

A continuación, se muestran los correspondientes histogramas (figura 7-24) de las micrografías de las muestras de TNT observadas en la figura 7-23, en donde se corrobora que hay una disminución de los diámetros de las fibras comparando las muestras TNT-GPPS ($D_p = 19.57 \mu\text{m}$), TNT-GPPS/Cu ($D_p = 7.6 \mu\text{m}$), aunque este cambio no es directamente proporcional con el contenido de g/m^2 de la TNT como se muestra en la tabla 7. En los casos de las fibras del copolímero y el terpolímero la presencia de NPsCu genera un aumento en los diámetros de las fibras y por lo tanto en el volumen ocupado por ellas, pero no modifica la masa contenida en las TNT. Las irregularidades observadas en los diámetros de las fibras de los copolímeros y terpolímeros pueden deberse a que la incorporación de las NPsCu se concentra preferentemente en los bloques alternados de $\text{PS}_m\text{-(St-}i>alt\text{-MI)}_n$, o bloques al azar $\text{PS}_m\text{-(St-}i>r\text{-NHMI/BuA)}_n$, más que en los segmentos de PS, debido a la polaridad de los comonómeros de MI y BuA.

En el caso del terpolímero $\text{PS}_m\text{-(St-}i>r\text{-NHMI/BuA)}_n$, la tela no-tejida sin presencia de NPsCu mostró un $D_p = 9.56 \mu\text{m}$, mientras que con la presencia de éstas el diámetro aumentó a $D_p = 19.71 \mu\text{m}$ y tanto el espesor de la tela como el contenido de g/m^2 son directamente proporcionales a este comportamiento. Este hecho coincide con el comportamiento térmico observado por DSC para el nanocompuesto $\text{PS(St-}i>r\text{-NHMI/BuA)GPPS/Cu}$, a diferencia de las TNT-GPPS/Cu y TNT- $\text{PS(St-}i>alt\text{-NHMI)GPPS/Cu}$.

Tabla 7. Espesor y g/m^2 de telas no-tejidas, comparando GPPS, los nanocompuestos $\text{PS(St-}i>alt\text{-MI)GPPS/Cu}$ y $\text{PS(St-}i>r\text{-NHMI/BuA)GPPS/Cu}$

TNT	Espesor (mm)	g/m^2
GPPS	0.199	3.995
GPPS/Cu	0.2198	3.538
$\text{PS(St-}i>alt\text{-NUMI)GPPS/Cu}$	0.292	4.371
$\text{PS(St-}i>alt\text{-NHMI)GPPS/Cu}$	0.2214	3.404
$\text{PS(St-}i>r\text{-NHMI/BuA)GPPS/Cu}$	0.382	5.788
$\text{PS(St-}i>r\text{-NHMI/BuA)GPPS}$	0.2788	4.139

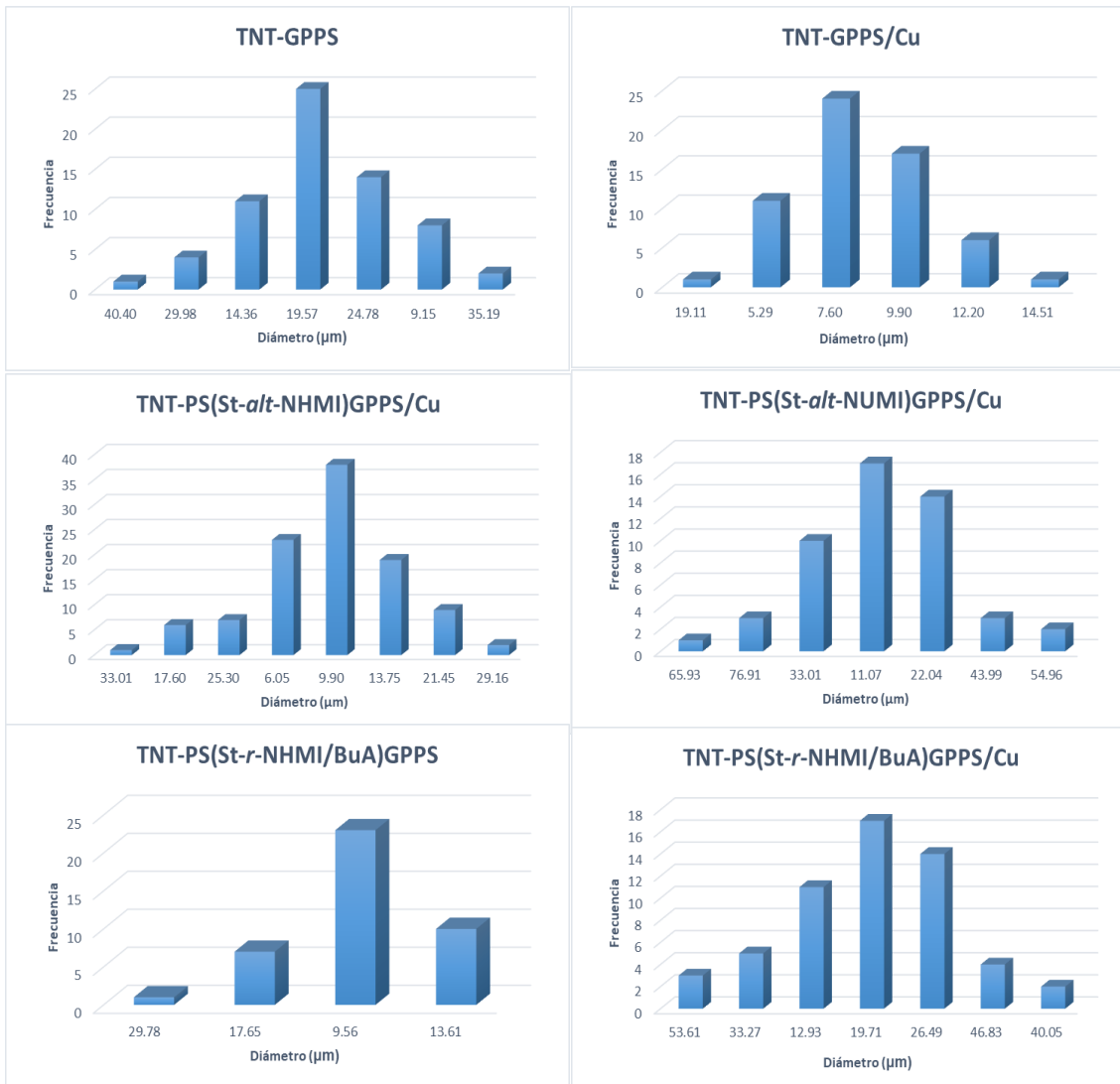


Figura 7- 24. Histogramas de las micrografías ópticas de las telas no-tejidas.

La dispersión de las NPsCu en las diferentes TNT se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM). En las micrografías de las figuras 7-25 a 7-28 se analizó el comportamiento que tienen las NPsCu en presencia de las dos MI estudiadas en el presente trabajo.

La micrografía de la figura 7-25 muestra la morfología de la TNT-GPPS/Cu, en la cual se observan aglomeraciones de NPsCu y ciertas incrustaciones de estas, además se logra apreciar que las nanopartículas tendieron a aglomerarse hacia el centro de las fibras; esta heterogeneidad en la dispersión de las partículas en la fibra podría deberse a que las partículas presentan menor interacción con la matriz polimérica y fluyen mayormente lejos de las paredes del dado (orificio de la espinetera) durante la formación de las fibras.

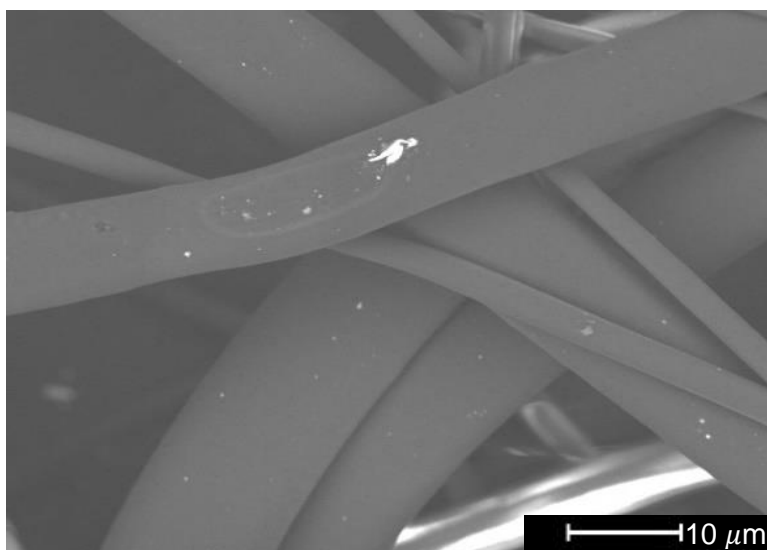


Figura 7- 25. Micrografía SEM de TNT-GPPS/Cu.

La figura 7-26 corresponde a la micrografía de TNT-PS(*St-alt-NUMI*)GPPS/Cu la cual presenta aglomeraciones que se encuentran más distribuidas entre las fibras en comparación con el material de GPPS/Cu, cabe mencionar que los cúmulos de NPsCu aún no cuentan con una distribución homogénea.

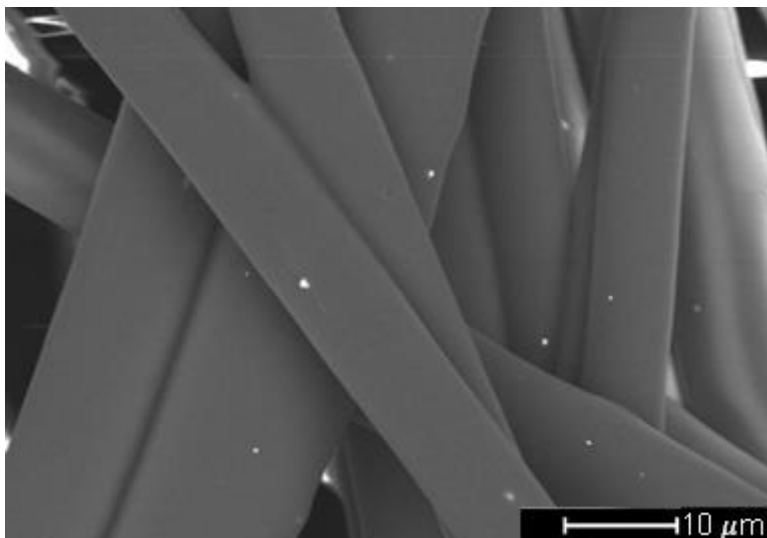


Figura 7- 26. Micrografía SEM de TNT-PS(St-alt-NUMI)GPPS/Cu.

De igual forma, en la figura 7-27 se logra apreciar una mayor cantidad de cúmulos los cuales se encuentran más distribuidos entre las fibras por lo que se infiere que una mayor cantidad de nanopartículas tienden a ir hacia la superficie por la reología variada de los componentes del copolímero.

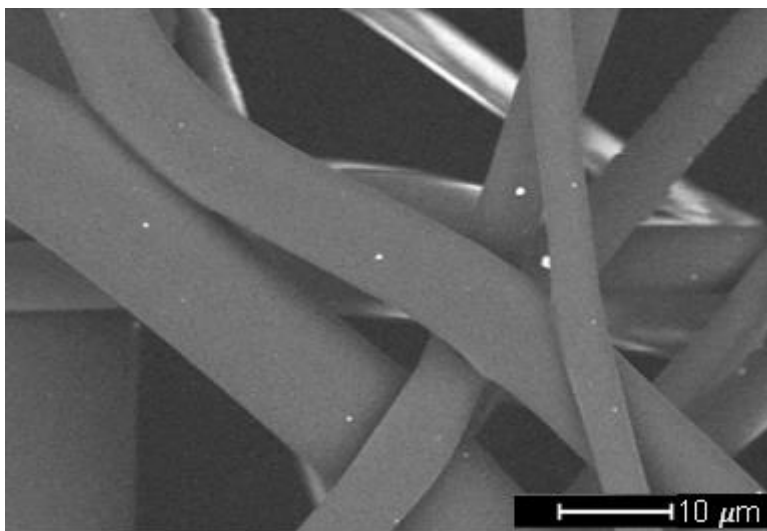


Figura 7- 27. Micrografía SEM de TNT-PS(St-alt-NHMI)GPPS/Cu.

Analizando la estructura química de los copolímeros y terpolímero, se puede ver una diferencia entre las fibras de los 3 materiales, la cual se atribuye a la presencia de los grupos polares en los comonómeros empleados en los copolímeros y terpolímeros. Los grupos

funcionales contenidos en estos compuestos (imidias, carbonilos y carboxilos) tienden a coordinarse con metales los cuales se caracterizan por tener valencias positivas, de tal forma que tienden a ser acomplejados o atrapados por los grupos polares que contienen oxígenos o nitrógenos.

Esto se observa más claro en los nanocompuestos formados con los copolímeros y el terpolímero ya que en cada unidad de NUMI o NHMI hay un grupo imida y un grupo ácido carboxílico terminal, con 9 pares de electrones libres en total (6 en los carbonilos, 1 en el nitrógeno y 2 en el hidroxilo), mientras que por cada unidad de NHMI/BuA hay 13 pares de electrones libres (8 pares en los carbonilos, 1 par en el nitrógeno, 2 pares en el oxígeno del éter y 2 pares en el hidroxilo). Tomando en cuenta lo anterior, si se compara la apariencia de los materiales de las figuras 7-26, 7-27 y 7-28, se puede ver que las fibras de la micrografía 7-28 tienen más partículas que las superficies de las fibras en comparación a las fibras de las figuras 7-26 y 7-27, esto podría ser consecuencia de que por cada unidad de NHMI/BuA hay más grupos polares en comparación a los copolímeros de NUMI y NHMI.

Tomando en cuenta que no se trata de una única unidad de comonomero, sino de varias unidades, la presencia de éstos grupos en conjunto podrían estar generando un diferente ambiente químico que tenga influencia en las partículas de cobre, ocasionando una mejor distribución de las partículas en la superficie de las fibras resultantes del material PS(St-*alt*-NHMI/BuA)GPPS/Cu (figura 7-28).

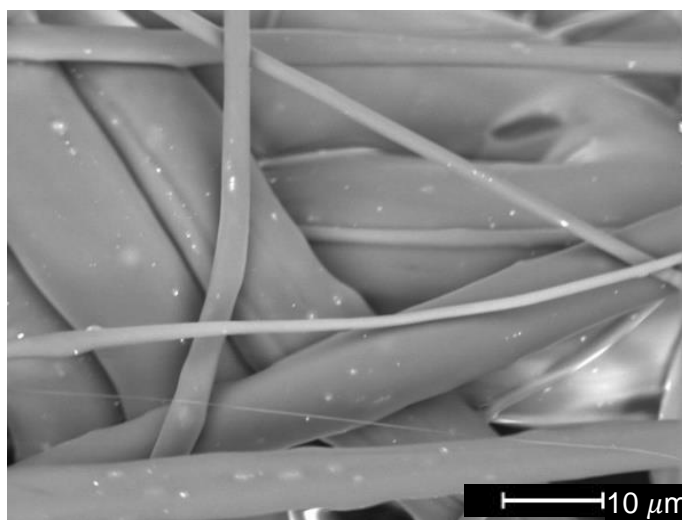


Figura 7- 28. Micrografía SEM de TNT-PS(St-r-NHMI/BuA)GPPS/Cu.

Mediante el análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplado a la técnica del SEM, se realizó el análisis de la composición elemental de las muestras TNT-GPPS/Cu, TNT-PS(*St-alt*-NUMI)GPPS/Cu y TNT-PS(*St-alt*-NHMI)GPPS/Cu, en las cuales se realizó un mapeo por elementos en el que principalmente se encontró, como era de esperarse, C y O, y en la TNT-PS(*St-r*-NHMI/BuA)GPPS/Cu también se encontró N (figura 7-32). Cabe recordar que los mapeos elementales de elementos no metálicos son más complicados de realizar por esta técnica, y que las mediciones en concentración son resultados semicuantitativos. En las figuras 7-29 y 7-30 se observan las micrográficas de las muestras TNT-GPPS/Cu y TNT-PS(*St-alt*-NUMI)GPPS/Cu respectivamente, en ambas imágenes se resaltan pequeños puntos rojos deslocalizados y algunas aglomeraciones muy marcadas, cuyo análisis elemental localizado de los aglomerados comprobó que están compuestos por una gran cantidad de cobre. El resultado de la composición elemental del aglomerado de la muestra TNT-GPPS/Cu indicó un 26.9% en peso de Cu, mientras que el análisis elemental del aglomerado de la muestra TNT-PS(*St-alt*-NUMI)GPPS/Cu arrojó un 83.82 % de Cu. La diferencia en la cantidad de cobre en las muestras mencionadas puede ser causada por el comonomero de NUMI contenido en la matriz de PS, el cual tiene una cadena alquílica larga de 11 carbonos, la cual podría permitir que el grupo polar carboxílico (el cual interacciona con el cobre) se acerque a la superficie de las fibras, siendo más visible el cobre para el análisis elemental superficial de EDX.

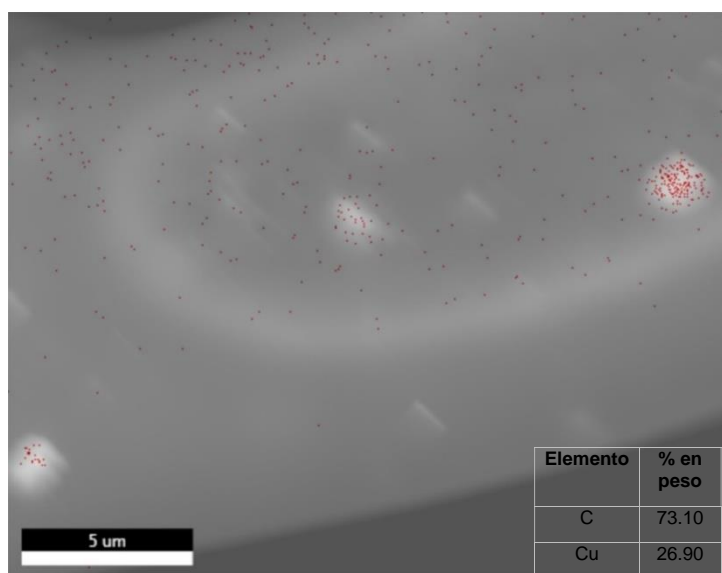


Figura 7- 29. Mapeo elemental de tela no-tejida TNT-GPPS/Cu por medio de SEM con detector de rayos X EDS, ubicado en zona con aglomeración de NPsCu.

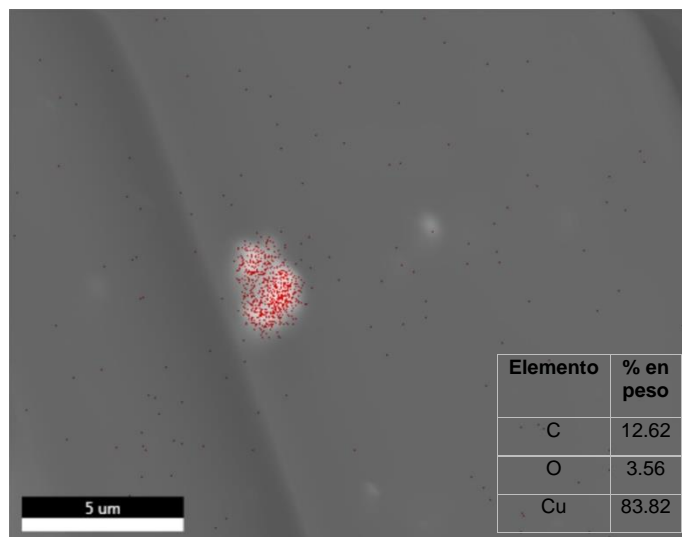


Figura 7- 30. Mapeo elemental de tela no-tejida TNT-PS(St-alt-NHMI)GPPS/Cu por medio de SEM con detector de rayos X EDS, ubicado en zona con aglomeración de NPsCu.

La figura 7-31 muestra el mapeo por EDX de la TNT-PS(St-alt-NHMI)GPPS/Cu, donde el contenido de cobre arrojado por el análisis elemental puntual de los pequeños aglomerados (0.11 % en peso de Cu) es similar al mapeo en otras zonas, indicando que las NPsCu no se encuentran ubicadas únicamente en algunos puntos, sino que están dispersas en todo el material, incluyendo la superficie de las fibras. Este resultado indica que la dispersión de las NPsCu en las fibras de este material (TNT-PS(St-alt-NHMI)GPPS/Cu) es mejor de lo que se observó en la micrografía previamente (figura 7-27).

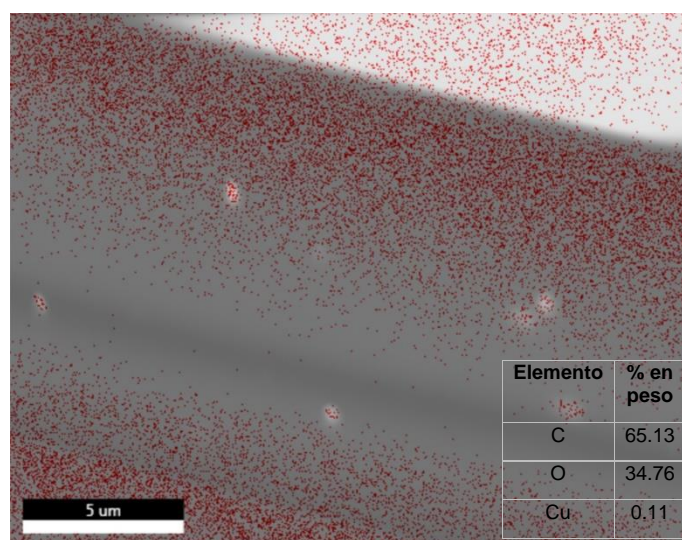


Figura 7- 31. Mapeo elemental de tela no-tejida TNT-PS(St-alt-NHMI)GPPS/Cu por medio de SEM con detector de rayos X EDS.

En la figura 7-32 se observa la micrografía de una fibra de la muestra TNT-PS(St-*r*-NHMI/BuA)GPPS/Cu, en ella se puede ver que no se presentan una gran cantidad de aglomerados, sin embargo la cantidad de puntos también es reducida, lo cual podría significar poca cantidad de cobre expuesto en la superficie de las fibras.

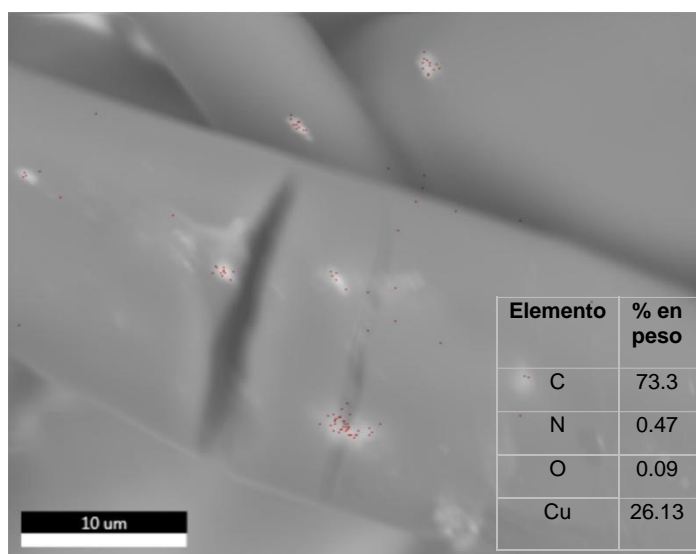


Figura 7- 32. Mapeo elemental de tela no-tejida TNT-PS(St-*r*-NHMI/BuA)GPPS/Cu por medio de SEM con detector de rayos x EDS ubicado en zona con aglomeración de NPsCu.

A partir de los resultados de EDX es posible observar las diferencias en dispersión que se obtienen al emplear los compuestos sintetizados en comparación al uso de GPPS comercial para la generación de telas no-tejidas, sin embargo no se observa una tendencia clara entre estructura química de los materiales con la dispersión de las NPs, por lo cual sería necesario hacer un estudio más amplio que involucre análisis reológico de los nanocompuestos, el cual influye en el flujo de los materiales y las cargas que contienen durante la formación de las fibras. No obstante, para este trabajo de tesis solo se llega a la comprobación de la viabilidad del uso de los materiales sintetizados para la aplicación propuesta inicialmente.

8. Conclusiones

En este trabajo se sintetizaron nuevos copolímeros y terpolímeros basados en PS, maleimidados y butilacrilato, mediante polimerización radicalica controlada mediada por nitróxidos, empleando TEMPO como agente de control en un sistema bimolecular utilizando AIBN como iniciador radicalico. Las copolimerizaciones y terpolimerizaciones en solución de tolueno a altas concentraciones molares mostraron un mediano control de las reacciones a intervalos de tiempo menores a 12 horas, después de ese tiempo a 24 horas los copolímeros obtenidos presentaron dispersidades muy amplias entre 3 y 5 ó mayores. En estos estudios, la mayoría de los copolímeros y terpolímeros no cumplieron con los principales criterios observados para polimerizaciones controladas, sin embargo, las reacciones mostraron altas conversiones y contenidos de MI abajo del 20% molar, lo cual es suficiente para obtener un material homogéneo útil como plantilla polimérica para la generación de nanocompuestos.

El copolímero $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ se obtuvo con un rendimiento del 80% y la incorporación de MI alcanzó el 7.8%, la incorporación de la *N*-6-carboxihexilmaleimida le confirió las propiedades óptimas al material para poder diluirse con GPPS y obtener el nanocompuesto con NPsCu, $PS(St-alt-NHMI)GPPS/Cu$ para posteriormente ser transformado en tela no tejida. A pesar de que se empleó solo un 5% en peso del copolímero para la preparación de las disoluciones con GPPS, en algunas de las características de los nanocompuestos predominaron las propiedades de las MIs. Una de ellas es la rigidez de la cadena principal por lo que se sintetizó un terpolímero, adicionando además del St y la MI un tercer comonomero, el BuA, obteniendo el terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$. El BuA confirió flexibilidad a la cadena principal, además de disminuir la T_g del nanocompuesto obtenido $PS(St-r-NHMI/BuA)GPPS/Cu$.

Los nanocompuestos obtenidos mediante mezclado en fundido a partir del copolímero $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ y el terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$ brindan una buena dispersión y distribución a las NPsCu, esto debido a la polaridad del comonomero de la NHMI ya que los grupos carbonilo de la MI interaccionan con los iones metálicos del Cu^{2+} , aunado a esto existe una posible coordinación entre el Cu y el N presente en la NHMI. En el caso del terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$ al tener una mayor incorporación de MI se reduce la presencia de aglomeraciones en las fibras de los materiales.

Por otro lado, añadir los bloques de *St-alt-NHMI* a la cadena principal del PS, no le confirió la flexibilidad necesaria para obtener telas no-tejidas con propiedades mecánicas óptimas, que, si bien fueron capaces de procesarse, aún se debe trabajar en cómo poder manipularlas mejor. Cabe mencionar que la incorporación del BuA para obtener el terpolímero si ayudó a obtener un material más manejable, sin embargo, aún falta profundizar en la composición adecuada para obtener una TNT con la capacidad de ser empleada en una aplicación de esfuerzo mecánico continuo. No obstante, cabe mencionar que la TNT que contiene en su composición al BuA tiene buenas propiedades mecánicas para ser empleada como plantilla para la dispersión de nanopartículas metálicas.

Se proponen como trabajos a futuro investigar el potencial del copolímero $PS_m-(St-alt-NHMI)_n$ y del terpolímero $PS_m-(St-r-NHMI/BuA)_n$ para fabricar con ellos membranas, una vez que se logre incrementar la flexibilidad y manejabilidad de los compuestos; o bien emplear la composición encontrada, y generar copolímeros entrecruzados para trabajar en rellenos para columnas de intercambio iónico.

9. Referencias

1. Castillo, R. (2016), *Diseño y síntesis de maleimidas y de otros compuestos heterocíclicos con potenciales propiedades antitumorales*. [Tesis de doctorado], Universitat de Barcelona.
2. Sepúlveda-Guzmán, S. (2005), *Síntesis de nanocompositos magnéticos a partir de la precipitación in situ de partículas de óxido de hierro en copolímeros de maleimida*. [Tesis de doctorado], Centro de Investigación en Química Aplicada.
3. Coleman, L. E., & Conrady, J. A. (1959). Nitrogen-Containing Monomers. I. Copolymerization Reactions of N-Alkyl Maleamic Acids and N-Alkyl Maleimides. *Journal of Polymer Science*, 38, 241–245.
4. Pyriadi, T. M., & Hamad, A. S. (1996). Preparation of new copolymers of vinyl acetate and N-substituted maleimides. *Polymer*, 37(23), 5283–5287. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00233-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00233-9)
5. Ping, J., Gu, K., Zhou, S., Pan, H., Shen, Z., & Fan, X. H. (2016). Hierarchically Self-Assembled Amphiphilic Alternating Copolymer Brush Containing Side-Chain Cholesteryl Units. *Macromolecules*, 49(16), 5993–6000. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01043>
6. Oswal, S., Bhandari, V. K., Bhamore, P., & Malek, N. I. (2007). Free Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate and Styrene with N-(4-Carboxyphenyl)maleimide. *International Journal of Polymeric Materials*, 56(4), 421–435. <https://doi.org/10.1080/00914030600900015>
7. Matsumoto, A., Kubota, T., & Otsu, T. (1990). Radical polymerization of N-(alkyl-substituted phenyl) maleimides: synthesis of thermally stable polymers soluble in nonpolar solvents. *Macromolecules*, 23(21), 4508-4513.
8. Shu, W. J. (2006). Studies of Novel Copolymers for Deep-UV Photoresists. I. Synthesis and Properties of Poly(Styrene-co-Silicon-containing maleimide). *Polymer Journal*, 38(9), 897–904. <https://doi.org/10.1295/polymj.pj2005186>

9. Chia-Yu, C., Ruey-Shi, T., & Wei-Jye, S. (2007). Studies of silicon-containing maleimide polymers. Part II: Synthesis and properties of poly(styrene-co-brominecontaining maleimide). *e-Polymers*, 7(1). <https://doi.org/10.1515/epoly.2007.7.1.1499>
10. Pérez-Camacho, O., Sepúlveda-Guzmán, S., Pérez-Álvarez, M., García-Zamora, M., & Cadenas-Pliego, G. (2005). Synthesis, characterization and properties of functionalized styrene-maleimide copolymers. *Polymer International*, 54(12), 1626–1631. <https://doi.org/10.1002/pi.1891>
11. Wang, T. C., Rubner, M. F., & Cohen, R. E. (2002). Polyelectrolyte Multilayer Nanoreactors for Preparing Silver Nanoparticle Composites: Controlling Metal Concentration and Nanoparticle Size. *Langmuir*, 18(8), 3370–3375. <https://doi.org/10.1021/la015725a>
12. Hunger, K., Schmeling, N., Jeazet, H. B. T., Janiak, C., Staudt, C., & Kleinermanns, K. (2012). Investigation of Cross-Linked and Additive Containing Polymer Materials for Membranes with Improved Performance in Pervaporation and Gas Separation. *Membranes*, 2(4), 727–763. <https://doi.org/10.3390/membranes2040727>
13. Dörr, M., Zentel, R., Dietrich, R., Meerholz, K., Bräuchle, C., Wichern, J., Zippel, S., & Boldt, P. (1998). Reactions on Vinyl Isocyanate/Maleimide Copolymers: NLO-functionalized Polymers with High Glass Transitions for Nonlinear Optical Applications. *Macromolecules*, 31(5), 1454–1465. <https://doi.org/10.1021/ma971122n>
14. Mayer, A. B. R., Mark, J. E., & Hausner, S. H. (1998). Palladium nanocatalysts protected by polyacids. *Journal of Applied Polymer Science*, 70(6), 1209–1219. Doi: 10.1002/(sici)1097-4628(19981107)70:6<1209::aid-app18>3.0.co;2-u
15. Chan-Seng, D.; Zamfir, M.; Lutz, J. (2012). Functional Polymers with Controlled Microstructure Based on Styrene and N-substituted Maleimides. Theato, P., & Klok, H. (2012). *Functional Polymers by Post-Polymerization Modification: Concepts, Guidelines and Applications* (1.a ed.). Wiley-Vch. pp 173-193. <https://doi.org/10.1002/9783527655427>
16. Yoshida, Y., & Endo, T. (2017). Color change of alternating copolymers with phenyl vinylene carbonate and N-phenylmaleimide in a solution and in the solid-state,

depending on their structure. *RSC Advances*, 7(15), 9373–9380.
<https://doi.org/10.1039/c6ra28446a>

17. Moore, E. R., & Nakamura, M. U. S. (1970). Patent 3537 885.
18. Moore, E., & Pickelman, D. (1986). Synthesis of Styrene/Maleimide Copolymers and Physical Properties Thereof. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 25(4), 603–609. <https://doi.org/10.1021/i300024a602>
19. Hoyle, C. E., Viswanathan, K., Clark, S. C., Miller, C. W., Nguyen, C., Jönsson, S., & Shao, L. (1999). Sensitized Polymerization of an Acrylate/Maleimide System. *Macromolecules*, 32(8), 2793–2795. <https://doi.org/10.1021/ma981629d>
20. Yamaguchi, H., & Minoura, Y. (1970). Copolymerization of optically active N-bornylmaleimide with vinyl monomers. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry*, 8(6), 1467–1479. <https://doi.org/10.1002/pol.1970.150080612>
21. Gorbunova, M., Oshchepkova, T., Istomina, T., & Strelnikov, V. (2022). Thermal degradation behavior of maleimide-methacrylate copolymers bearing pendant allyl groups. *Polymer Degradation and Stability*, 199, 109913.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109913>
22. Takeda, K., & Matsumoto, A. (2010). Thermosetting Maleimide/Isobutene Alternating Copolymer as a New Class of Transparent Materials. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211(7), 782–790. <https://doi.org/10.1002/macp.200900541>
23. Mohamed, M. E., Saad, G. R., Eid, A. I., Elazabawy, O. E., Elenien, O. A., Naoum, M. M., & Abou El-khair, M. T. (2019). Synthesis and characterization of polypropylene grafted with p- hydroxy-N-phenyl maleimide. *Journal of Polymer Research*, 26(4).
<https://doi.org/10.1007/s10965-019-1752-2>
24. Patel, D. K., Patel, C. G., & Parmar, J. S. (1994). New cation-exchangers based on n-(3-hydroxy-4-acetylphenyl)maleimide. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Pure and Applied Chemistry*, 297–307.
25. Knaus, S., Liska, A., & Sulek, P. (2003). Metalization of polypropylene. I. Synthesis and melt free-radical grafting of novel maleimides and methacrylates containing chelating

moieties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41(21), 3400–3413. <https://doi.org/10.1002/pola.10938>

26. Kohli, P., & Blanchard, G. J. (1999). Design and Growth of Robust Layered Polymer Assemblies with Molecular Thickness Control. *Langmuir*, 15(4), 1418–1422. <https://doi.org/10.1021/la9807917>

27. Sepúlveda-Guzmán, S., Lara, L., Pérez-Camacho, O., Rodríguez-Fernández, O., Olivas, A., & Escudero, R. (2007). Synthesis and characterization of an iron oxide poly(styrene-co-carboxybutylmaleimide) ferrimagnetic composite. *Polymer*, 48(3), 720–727. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.004>

28. Saldivar-Guerra, E., & Vivaldo-Lima, E. (2013). *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. Wiley.

29. Yamada, M., Takase, I., Tsukano, T., Ueda, Y., & Koutou, N. (1969). Syntheses and Polymerizations of Unsaturated Dibasic Acid Derivatives. *Kobunshi Kagaku*, 26(292), 593–601. <https://doi.org/10.1295/koron1944.26.593>

30. Urushido, K., Koike, K., Kitano, H., Kobayashi, M., & Kuribayashi, S. (1990). The radical polymerization and copolymerization of N-allylmaleimide. *Kobunshi Ronbunshu*, 47(1), 79–82. <https://doi.org/10.1295/koron.47.79>

31. Erceg, A., Vukovic, R., Bogdanic, G., & Fles, D. (2000). Free radical-initiated copolymerization of 2,6-dichlorostyrene with maleimide, n-methylmaleimide, and n-phenylmaleimide. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 37(5), 513–524. <https://doi.org/10.1081/ma-100101107>

32. Baradel, N., Shishkan, O., Srichan, S., & Lutz, J. F. (2014). Synthesis of Sequence-Controlled Copolymers Using Time-Regulated Additions of N-Substituted Maleimides in Styrenic Radical Polymerizations. *ACS Symposium Series*, 119–131. <https://doi.org/10.1021/bk-2014-1170.ch008>

33. Nicolas, J., Guillaneuf, Y., Lefay, C., Bertin, D., Gimes, D., & Charleux, B. (2013). Nitroxide-mediated polymerization. *Progress in Polymer Science*, 38(1), 63–235. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.002>

34. Hawker, C. J., Bosman, A. W., & Harth, E. (2001). New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chemical Reviews*, 101(12), 3661–3688. <https://doi.org/10.1021/cr990119u>
35. Hawker, C. J., Piotti, M. E., & Saldívar-Guerra, E. (2016). Nitroxide-Mediated Free Radical Polymerization [Libro electrónico] *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier. pp. 1-15.
36. Georges, M. K., Veregin, R. P. N., Kazmaier, P. M., & Hamer, G. K. (1993). Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process. *Macromolecules*, 26(11), 2987–2988. <https://doi.org/10.1021/ma00063a054>
37. Schmidt-Naake, G., & Butz, S. (1996). Living free radical donor-acceptor copolymerization of styrene and N-cyclohexylmaleimide and the synthesis of poly[styrene-co-(N-cyclohexylmaleimide)]/polystyrene block copolymers. *Macromolecular Rapid Communications*, 17(9), 661–665. <https://doi.org/10.1002/marc.1996.030170908>
38. Lokaj, J., Krakovský, I., Holler, P., & Hanyková, L. (2004). Synthesis and chain extension of nitroxide-terminated styrene-maleimide copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(3), 1863–1868. <https://doi.org/10.1002/app.20168>
39. Lokaj, J., Vlcek, P., & Kriz, J. (1999). Poly(styrene-co-N-butylmaleimide) macroinitiators by controlled autopolymerization and related block copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(10), 2378–2385. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991205\)74:10<2378::AID-APP5>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991205)74:10<2378::AID-APP5>3.0.CO;2-S)
40. Lokaj, J., Holler, P., & Kriz, J. (2000). Copolymerization and addition of styrene and N-phenylmaleimide in the presence of nitroxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(7), 1093–1099. [10.1002/\(sici\)1097-4628\(20000516\)76:7<1093::aid-app13>3.0.co;2-m](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(20000516)76:7<1093::aid-app13>3.0.co;2-m)
41. Benoit, D., Hawker, C. J., Huang, E. E., Lin, Z., & Russell, T. P. (2000). One-Step Formation of Functionalized Block Copolymers. *Macromolecules*, 33(5), 1505–1507. <https://doi.org/10.1021/ma991721p>
42. Lessard, B., & Marić, M. (2009). One-Step Poly(styrene-alt-maleic anhydride)-block-poly(styrene) Copolymers with Highly Alternating Styrene/Maleic Anhydride

Sequences Are Possible by Nitroxide-Mediated Polymerization. *Macromolecules*, 43(2), 879–885. <https://doi.org/10.1021/ma902234t>

43. Pourmohammad, N., Heravi, M. M., Ahmadi, S., & Hosseinejad, T. (2019). In situ preparation and characterization of novel CuI-functionalized poly[(methyl methacrylate)-co-maleimide] as an efficient heterogeneous catalyst in the regioselective synthesis of 1,2,3-triazoles via click reaction: Experimental and computational chemistry. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(7), 1–17. <https://doi.org/10.1002/aoc.4967>

44. Stangret, J., & Savoie, R. (1993). Raman spectroscopic study of the interaction of metal ions with pyridine and maleimide — models for nucleic acids. *Journal of Molecular Structure*, 297, 91–102. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(93\)80163-p](https://doi.org/10.1016/0022-2860(93)80163-p)

45. Ramesh, S., Sivasamy, A., Rhee, K., Park, S., & Hui, D. (2015). Preparation and characterization of maleimide–polystyrene/SiO₂–Al₂O₃ hybrid nanocomposites by an in situ sol–gel process and its antimicrobial activity. *Composites Part B: Engineering*, 75, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.01.040>

46. Pizarro, G., Marambio, O. G., Jeria-Orell, M., Oyarzún, D. P., & Geckeler, K. E. (2016). Size, morphology and optical properties of ZnO nanoparticles prepared under the influence of honeycomb-porous poly[(2-hydroxyethylmethacrylate)m-block-poly(N-phenyl maleimide)n] copolymer films. *Materials & Design*, 111, 513–521. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.036>

47. Oh, E., Susumu, K., Blanco-Canosa, J. B., Medintz, I. L., Dawson, P. E., & Mattoussi, H. (2010). Preparation of Stable Maleimide-Functionalized Au Nanoparticles and Their Use in Counting Surface Ligands. *Small*, 6(12), 1273–1278. <https://doi.org/10.1002/sml.201000279>

48. Ashby, M. F., Ferreira, P. J., & Schodek, D. L. (2009). *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design* (1.a ed., Vol. 1) [Libro electrónico]. Elsevier.

49. Parameswaranpillai, J., Hameed, N., Kurian, T., & Yu, Y. (2017). *Nanocomposite Materials: Synthesis, Properties and Applications* (1.a ed., Vol. 1) [Libro electrónico]. CRC Press Taylor & Francis Group.
50. Pokropivny, V. (2007). *Introduction to Nanomaterials and Nanotechnology*. Amsterdam University Press.
51. Thomas, S., Zaikov, G. E., Valsaraj, S. V., & Meera, A. P. (2010). *Recent Advances in Polymer Nanocomposites: Synthesis and Characterisation*. Amsterdam University Press.
- 52A. Díez-Pascual, A. (2020). Recent Progress in Antimicrobial Nanomaterials. *Nanomaterials*, 10(11), 2315–2320. <https://doi.org/10.3390/nano10112315>
- 52B. Jardón-Maximino, N., Pérez-Alvarez, M., Cadenas-Pliego, G., Lugo-Urbe, L. E., Cabello-Alvarado, C., Mata-Padilla, J. M., & Barriga-Castro, E. D. (2021). Synthesis of Copper Nanoparticles Stabilized with Organic Ligands and Their Antimicrobial Properties. *Polymers*, 13(17), 2846. <https://doi.org/10.3390/polym13172846>
53. Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D. Y., Brunet, L., Liga, M. V., Li, D., & Alvarez, P. (2008). Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water research*, 42, 4591–4602. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.08.015>
- 54A. Lagaron, J. M., Ocio, M. J., & Lopez-Rubio, A. (2012). *Antimicrobial Polymers*. Wiley.
- 54B. Sierra-Ávila, R., Pérez-Alvarez, M., Valdez-Garza, J., Avila-Orta, C. A., Jiménez-Regalado, E. J., Mata-Padilla, J. M., Soto-Castruita, E., & Cadenas-Pliego, G. (2018). Synthesis and Thermomechanical Characterization of Nylon 6/Cu Nanocomposites Produced by an Ultrasound-Assisted Extrusion Method. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2018/4792735>
- 54C. Jardón-Maximino, N., Cadenas-Pliego, G., Ávila-Orta, C. A., Comparán-Padilla, V. E., Lugo-Urbe, L. E., Pérez-Alvarez, M., Tavizón, S. F., & Santillán, G. D. J. S. (2021).

Antimicrobial Property of Polypropylene Composites and Functionalized Copper Nanoparticles. *Polymers*, 13(11), 1694. <https://doi.org/10.3390/polym13111694>

55. Borkow, G., & Gabbay, J. (2005). Copper as a Biocidal Tool. *Current Medicinal Chemistry*, 12(18), 2163–2175. <https://doi.org/10.2174/0929867054637617>

56. Palza, H. (2015). Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(1), 2099–2116. <https://doi.org/10.3390/ijms16012099>

57. Imani, S. M., Ladouceur, L., Marshall, T., Maclachlan, R., Soleymani, L., & Didar, T. F. (2020). Antimicrobial Nanomaterials and Coatings: Current Mechanisms and Future Perspectives to Control the Spread of Viruses Including SARS-CoV-2. *ACS Nano*, 14(10), 12341–12369. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c05937>

58. Vincent, M., Duval, R., Hartemann, P., & Engels-Deutsch, M. (2018). Contact killing and antimicrobial properties of copper. *Journal of Applied Microbiology*, 124(5), 1032–1046. <https://doi.org/10.1111/jam.13681>

59. Zhang, W., Xia, X., Qi, C., Xie, C., & Cai, S. (2012). A porous Cu/LDPE composite for copper-containing intrauterine contraceptive devices. *Acta Biomaterialia*, 8(2), 897–903. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.09.024>

60. Delgado, K., Quijada, R., Palma, R., & Palza, H. (2011). Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent. *Letters in Applied Microbiology*, 53(1), 50–54. <https://doi.org/10.1111/j.1472-765x.2011.03069.x>

61. Nicolais, L., Carotenuto, G., (2005) *Metal-Polymer Nanocomposites*. Online Library. Wiley.

62. Manojkumar, K., Sivaramakrishna, A., & Vijayakrishna, K. (2016). A short review on stable metal nanoparticles using ionic liquids, supported ionic liquids, and poly(ionic liquids). *Journal of Nanoparticle Research*, 18(4). <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3409-y>

63. Dzhardimalieva, G. I., & Uflyand, I. E. (2018). Preparation of metal-polymer nanocomposites by chemical reduction of metal ions: functions of polymer matrices. *Journal of Polymer Research*, 25(12). <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1646-8>
64. Zahran, M., & Marei, A. H. (2019). Innovative natural polymer metal nanocomposites and their antimicrobial activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 586–596. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.114>
65. Thandalam, S. K., Ramanathan, S., & Sundarrajan, S. (2015). Synthesis, microstructural and mechanical properties of ex situ zircon particles (ZrSiO₄) reinforced Metal Matrix Composites (MMCs): a review. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(3), 333–347. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.03.003>
66. Villmow, T., Kretzschmar, B., & Pötschke, P. (2010). Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites. *Composites Science and Technology*, 70(14), 2045–2055. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.07.021>
67. Mittal, V. (2015). *Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics*. Elsevier Gezondheidszorg.
68. Chavarria, F., Shah, R., Hunter, D., & Paul, D. (2007). Effect of melt processing conditions on the morphology and properties of nylon 6 nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 47(11), 1847–1864. <https://doi.org/10.1002/pen.20894>
- 69A. Gelves, G. A., Lin, B., Haber, J. A., & Sundararaj, U. (2008). Enhancing dispersion of copper nanowires in melt-mixed polystyrene composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 46(19), 2064–2078. <https://doi.org/10.1002/polb.21541>
- 69B. Ruth Martinez-Aguilera, L. M., Cadenas-Pliego, G., Contreras, R., & Flores-Parra, A. (1995). N-BH₃ adducts of trialkyl-1,3,5-triazacyclohexanes with stable stereogenic nitrogen atoms, stereochemical study. *Tetrahedron: Asymmetry*, 6(7), 1585–1592. [https://doi.org/10.1016/0957-4166\(95\)00202-z](https://doi.org/10.1016/0957-4166(95)00202-z)
- 69C. Cadenas-pliego, G., Martinez-Aguilera, L. M. R., Bello-ramírez, A. M., Rosales-Hoz, M. D. J., Contreras, R., Daran, J. C., Halut, S., & Flores-parra, A. (1993). NEW

PERHYDRODITHIAZINES, NMR AND X-RAY DIFFRACTION STUDIES. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 81(1–4), 111–123. <https://doi.org/10.1080/10426509308034380>

70. Sedighi, A., Montazer, M., & Hemmatinejad, N. (2014). Copper nanoparticles on bleached cotton fabric: in situ synthesis and characterization. *Cellulose*, 21(3), 2119–2132. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0215-5>

71. Cioffi, N., Ditaranto, N., Torsi, L., Picca, R. A., de Giglio, E., Sabbatini, L., Novello, L., Tantillo, G., Bleve-Zacheo, T., & Zambonin, P. G. (2005). Synthesis, analytical characterization and bioactivity of Ag and Cu nanoparticles embedded in poly-vinyl-methylketone films. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382(8), 1912–1918. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3334-x>

72. Cioffi, N., Ditaranto, N., Torsi, L., Picca, R. A., Sabbatini, L., Valentini, A., Novello, L., Tantillo, G., Bleve-Zacheo, T., & Zambonin, P. G. (2004). Analytical characterization of bioactive fluoropolymer ultra-thin coatings modified by copper nanoparticles. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(3), 607–616. <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2761-4>

73. Gabbay, J., Borkow, G., Mishal, J., Magen, E., Zatzoff, R., & Shemer-Avni, Y. (2006). Copper Oxide Impregnated Textiles with Potent Biocidal Activities. *Journal of Industrial Textiles*, 35(4), 323–335. <https://doi.org/10.1177/1528083706060785>

74. Pinto, R. J. B., Neves, M. C., Neto, C. P., & Trindade, T. (2012). Growth and Chemical Stability of Copper Nanostructures on Cellulosic Fibers. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012(31), 5043–5049. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200605>

75. Vainio, U., Pirkkalainen, K., Kisko, K., Goerigk, G., Kotelnikova, N. E., & Serimaa, R. (2007). Copper and copper oxide nanoparticles in a cellulose support studied using anomalous small-angle X-ray scattering. *The European Physical Journal D*, 42(1), 93–101. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2007-00015-y>

76. Komeily-Nia, Z., Montazer, M., & Latifi, M. (2013). Synthesis of nano copper/nylon composite using ascorbic acid and CTAB. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.003>

77. Paramasivan, S., E.R., N., Nagarajan, R., Anumakonda, V. R., & N., H. (2018). Characterization of cotton fabric nanocomposites with in situ generated copper nanoparticles for antimicrobial applications. *Preparative Biochemistry & Biotechnology*, 48(7), 574–581. <https://doi.org/10.1080/10826068.2018.1466150>
78. Marković, D., Radoičić, M., Barudžija, T., & Radetić, M. (2021). Modification of PET and PA fabrics with alginate and copper oxides nanoparticles. *Composite Interfaces*, 28(12), 1171–1187. <https://doi.org/10.1080/09276440.2020.1868267>
79. Delgado, K., Quijada, R., Palma, R., & Palza, H. (2011). Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent. *Letters in Applied Microbiology*, 53(1), 50–54. <https://doi.org/10.1111/j.1472-765x.2011.03069.x>
80. Marković, D., Tseng, H. H., Nunney, T., Radoičić, M., Ilic-Tomic, T., & Radetić, M. (2020). Novel antimicrobial nanocomposite based on polypropylene non-woven fabric, biopolymer alginate and copper oxides nanoparticles. *Applied Surface Science*, 527, 146829. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146829>
81. Karthik, T., Karan C., P. K., & Rathinamoorthy, R. (2016). *Nonwovens*. Van Haren Publishing.
82. Krema, R. (1971). *Manual of Nonwovens*. Textile Trade Press, UK, with Smith Publishing Co., Atlanta, GA.
83. Manufacturing Process About Nonwovens Fabric. (2019, 15 octubre). UNITIKA Nonwovens Division. Recuperado 8 de abril de 2022, de <https://www.unitika.co.jp/nonwoven/e/about/manufacturing-process.html#:~:text=Spunbond%20method,-Filaments%20spun%20by&text=Form%20filaments%20by%20spinning%20the,thermal%20bonding%20and%20perform%20embossing>.
84. Gupta, B., & Edwards, J. (2019). Textile materials and structures for topical management of wounds. *Advanced Textiles for Wound Care*, 55–104. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102192-7.00003-5>

85. Borojeni, I. A., Gajewski, G., & Riahi, R. A. (2022). Application of Electrospun Nonwoven Fibers in Air Filters. *Fibers*, 10(2), 1–27. <https://doi.org/10.3390/fib10020015>
86. Srivastava, R. (2017). Electrospinning of patterned and 3D nanofibers. *Electrospun Nanofibers*, 399–447. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100907-9.00016-7>
87. McCulloch, J. G. (1999). The History of the Development of Melt Blowing Technology. *International Nonwovens Journal*, 8, 139–149. <https://doi.org/10.1177/1558925099os-800123>
88. Slack Richard W. New Structures for restorable polymers. Recurso de la biblioteca de la empresa Fibre Extrusión Technology (FET). Leeds UK 2015. Disponible en <http://www.fetuk.com/wp-content/uploads/2015/10/MeltBlownTechnologyForMedicalDevices.pdf>
89. Gahan, R., & Zguris, G. (1999). A review of the melt blown process. *Fifteenth Annual Battery Conference on Applications and Advances* (Cat. No.00TH8490), 145–149. <https://doi.org/10.1109/bcaa.2000.838396>
90. Datsyuk, V., Trotsenko, S., Peikert, K., Höflich, K., Wedel, N., Allar, C., Sick, T., Deinhart, V., Reich, S., & Krcmar, W. (2019). Polystyrene nanofibers for nonwoven porous building insulation materials. *Engineering Reports*, 1(2). <https://doi.org/10.1002/eng2.12037>
91. Soltani, I., Macosko, C. (2018). *Influence of Rheology and Surface Properties on Morphology of Nanofibers Derived from Islands-in-the-Sea Meltblown Nonwovens*. <http://www.elsevier.com/open-access/userlicense/1.0/>
92. Tan, D. H., Zhou, C., Ellison, C. J., Kumar, S., Macosko, C. W., & Bates, F. S. (2010). Meltblown fibers: Influence of viscosity and elasticity on diameter distribution. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 165(15–16), 892–900. <https://doi.org/10.1016/j.jnnfm.2010.04.012>
93. Dutton, K. (2008). Overview and Analysis of the Meltblown Process Parameters. *Journal of textile and apparel, Technology and Management*, 8 (1).

94. Deng, N., He, H., Yan, J., Zhao, Y., ben Ticha, E., Liu, Y., Kang, W., & Cheng, B. (2019). One-step melt-blowing of multi-scale micro/nano fabric membrane for advanced air-filtration. *Polymer*, 165, 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.035>
95. Drabek, J., & Zatloukal, M. (2019). Meltblown technology for production of polymeric microfibers/nanofibers: A review. *Physics of Fluids*, 31(9), 091301–1-091301-091327. <https://doi.org/10.1063/1.5116336>
96. Ellison, C. J., Phatak, A., Giles, D. W., Macosko, C. W., & Bates, F. S. (2007). Melt blown nanofibers: Fiber diameter distributions and onset of fiber breakup. *Polymer*, 48(11), 3306–3316. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.04.005>
97. ASTM D1238-04 Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer
98. ASTM D1777-96 Standard Test Method for Thickness of Textile Materials
99. Chang-Seng, D; Zamfir, M; Lutz, J. Functional Polymers with Controlled Microstructure Based on Styrene and N-substitued Maleimides, *Functional Polymers by Post-polymerization Modification: Concepts, Guidelines and Applications*, First edition, 2013, 173-179.
100. Cai, Y., & Jessop, J. L. (2006). Decreased oxygen inhibition in photopolymerized acrylate/epoxide hybrid polymer coatings as demonstrated by Raman spectroscopy. *Polymer*, 47(19), 6560–6566. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.07.031>
101. Houben, C., Nurumbetov, G., Haddleton, D., & Lapkin, A. A. (2015). Feasibility of the Simultaneous Determination of Monomer Concentrations and Particle Size in Emulsion Polymerization Using in Situ Raman Spectroscopy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(51), 12867–12876. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02759>
102. John Wiley & Sons, Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=GZmnEyHxnal SpectraBase Spectrum ID=KL67xzDFGMD <https://spectrabase.com/spectrum/KL67xzDFGMD> (accessed 5/5/2022).
103. Koenig, J. L. (2001). Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers. Rapra Technology.

104. Reyes-Rodríguez, P., (2012), *Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre y óxido de cobre y su incorporación en una matriz polimérica y el estudio de sus propiedades antibacterianas*. [Tesis de maestría]. Centro de Investigación en Química Aplicada.
105. Betancourt-Galindo, R., Reyes-Rodríguez, P. Y., Puente-Urbina, B. A., Avila-Orta, C. A., Rodríguez-Fernández, O. S., Cadenas-Pliego, G., Lira-Saldivar, R. H., & García-Cerda, L. A. (2014). Synthesis of Copper Nanoparticles by Thermal Decomposition and Their Antimicrobial Properties. *Journal of Nanomaterials*, 1–5. <https://doi.org/10.1155/2014/980545>
106. Velandia Cabra, J. R. (2018). Identificación de polímeros por espectroscopía infrarroja. *Revista Ontare*, 5. <https://doi.org/10.21158/23823399.v5.n0.2017.2005>
107. Skoog, D. A., Holler, J. F., & Crouch, S. R. (2006). (6th ed.). Thomson Brooks/Cole.
108. Xu, L., Ye, Z., Siemann, S., & Gu, Z. (2014). Noncovalent solubilization of multi-walled carbon nanotubes in common low-polarity organic solvents with branched Pd–diimine polyethylenes: Effects of polymer chain topology, molecular weight and terminal pyrene group. *Polymer*, 55(14), 3120–3129. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.05.026>
109. Noda, L., & Sala, O. (2000). A resonance Raman investigation on the interaction of styrene and 4-methyl styrene oligomers on sulphated titanium oxide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 56(1), 145–155. [https://doi.org/10.1016/s1386-1425\(99\)00128-6](https://doi.org/10.1016/s1386-1425(99)00128-6)
110. Dra. Selene Sepúlveda Guzmán [Sociedad Mexicana de Materiales]. (2022, 22 junio). *Espectroscopia Raman - Junio 21* [Vídeo]. YouTube. <https://www.youtube.com/watch?v=54ITR9rPZ9U>
111. Van, M., Brink, D., Hansen, J. F., de Peinder, P., van Herk, A. M., & German, A. L. (2000). Measurement of partial conversions during the solution copolymerization of styrene and butyl acrylate using on-line raman spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 79(3), 426–436. [10.1002/1097-4628\(20010118\)79:3<426::aid-app50>3.0.co;2-v](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010118)79:3<426::aid-app50>3.0.co;2-v)
112. Brun, N., Chevrel, M. C., Falk, L., Hoppe, S., Durand, A., Chapron, D., & Bourson, P. (2014). Contribution of Raman Spectroscopy to In Situ Monitoring of a High-Impact

Polystyrene Process. *Chemical Engineering & Technology*, 37(2), 275–282.
<https://doi.org/10.1002/ceat.201300421>

113. Al-Khanbashi, A., Dhamdhere, M., & Hansen, M. (1998). Application of In-Line Fiber-Optic Raman Spectroscopy to Monitoring Emulsion Polymerization Reactions. *Applied Spectroscopy Reviews*, 33(1–2), 115–131. <https://doi.org/10.1080/05704929808002627>

114. Hatakeyama, T., & Quinn, F. X. (1999). *Thermal Analysis* (2.^a ed.). Wiley. pp 72-105.

115. Wang, W., Wang, G., Wang, X., Zhan, Y., Liu, Y., & Zheng, C. (2002). Synthesis and Characterization of Cu₂O Nanowires by a Novel Reduction Route. *Advanced Materials*, 14(1), 67–69. [10.1002/1521-4095\(20020104\)14:1<67::aid-adma67>3.0.co;2-z](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020104)14:1<67::aid-adma67>3.0.co;2-z)

116. Mott, D., Galkowski, J., Wang, L., Luo, J., & Zhong, C. J. (2007). Synthesis of Size-Controlled and Shaped Copper Nanoparticles. *Langmuir*, 23(10), 5740–5745. <https://doi.org/10.1021/la0635092>

117. Abdollahi, M., Massoumi, B., Yousefi, M. R., & Ziaee, F. (2011). Free-radical homo- and copolymerization of vinyl acetate and n-butyl acrylate: Kinetic studies by online ¹H NMR kinetic experiments. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(1), 543–553. <https://doi.org/10.1002/app.34510>