

Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería en Materiales

Materiales poliméricos y nanocompuestos magnéticos a partir de aceites vegetales y ácidos grasos derivatizados

Ing. Emanuel Hernández

Tesis de investigación para optar el Grado Académico de
Doctor en Ciencias de Materiales

Director de tesis: Norma E. Marcovich

Co-director de tesis: Mirna A. Mosiewicki

Mar del Plata, mayo de 2023



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería en Materiales

Materiales poliméricos y nanocompuestos magnéticos a partir de aceites vegetales y ácidos grasos derivatizados

Ing. Emanuel Hernández

Tesis de investigación para optar el Grado Académico de
Doctor en Ciencias de Materiales

Director de tesis: Norma E. Marcovich

Co-director de tesis: Mirna A. Mosiewicki

Mar del Plata, mayo de 2023

Agradecimientos

Con estas líneas pretendo expresar mis más profundos agradecimientos a todas aquellas personas que durante estos años de trabajo han estado a mi lado, familia, amigos y compañeros, y que de una u otra forma han contribuido a que esta tesis haya llegado a su fin.

Considero que todo aquel que ha tenido alguna relación conmigo durante el desarrollo de esta tesis merece mi total agradecimiento, ya que estoy seguro de que en algún momento escuchó quejas y lamentos, como también alegrías y satisfacciones.

Especialmente quisiera mostrar mi gratitud y más sincero cariño a las doctoras Mirna Mosiewicki y Norma Marcovich, por tener siempre las puertas abiertas para resolver dudas, atender quejas y en general, solucionar todo tipo de problemas que han surgido en el desarrollo del trabajo. Para mí, no solo han sido las mejores directoras de tesis que he podido tener, sino que me han brindado su amistad, contando siempre con sus consejos tanto en lo académico como en la vida personal.

A Diana, Oscar, Ulises, Leo y Pablo quiero agradecerles por su desinteresada ayuda y apoyo durante el trabajo diario, mostrándose accesibles en todo momento para resolver los distintos problemas en el laboratorio.

A los doctores Emiliano M. Ciannamea, Raul A. Procaccini y Liliana B. Mandredi, que han seguido de cerca el desarrollo de la presente tesis, quisiera agradecerle su colaboración y aporte como comisión de seguimiento.

A mis queridas compañeras Erika, Jessica y Mayra que estuvieron conmigo desde el inicio, a Lautaro, Martina y Danna que se sumaron a la oficina en el último año y a mis amigos/colegas de otras divisiones, les agradezco la ayuda que me han prestado así como los buenos momentos que he pasado en su compañía.

Quiero mostrar un agradecimiento especial a mis amigos de la vida, Sebastián, Victoria y Belén, como también a mis amigos del bachillerato y del crossfit por ser mi cable a tierra y nexos de unión con el mundo real.

Pero mi mayor agradecimiento se los debo a mi familia, Norma, Adrián, Florencia y Nahuel, por apoyarme en todas las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida, hayan sido buenas o malas, y especialmente por enseñarme a luchar por lo que quiero y ser fundamentales para permitirme terminar todo lo que me propongo. Sin ellos nunca habría terminado esta Tesis Doctoral.

Quisiera expresar también mi agradecimiento:

A CONICET y Agencia Nacional de Promoción de la Investigación, el Desarrollo Tecnológico y la Innovación por financiar mi trabajo de tesis.

A la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata y al INTEMA por poner todos los medios materiales a su alcance para la realización de este trabajo.

Índice

Resumen.....	9
Abstract.....	10

Capítulo I: Introducción y objetivos

I.1. Introducción.....	13
I.1.1. Polímeros basados en aceites vegetales derivatizados.....	13
I.1.2. Características de aceites vegetales y ácidos grasos.....	14
I.1.2.1. Aceite de soja.....	16
I.1.2.2. Ácidos oleico y láurico.....	17
I.1.2.3. Aceite de ricino y su principal ácido graso (ácido ricinoleico).....	18
I.1.3. Vitrímeros... ..	19
I.1.4. Envejecimiento de polímeros.....	20
I.1.5. Materiales compuestos biobasados.....	21
I.1.5.1. Materiales magnéticos.....	22
I.1.5.2. Nanopartículas magnéticas.....	23
I.2. Objetivos.....	24
I.2.1. Objetivos específicos.....	25
I.3. Referencias.....	26

Capítulo 1: Reactivos

1.1. Reactivos utilizados.....	35
1.1.1. Reactivos utilizados en la síntesis del ácido oleico metacrilatado (AOM) y del ácido láurico metacrilatado (ALM).....	35
1.1.2. Reactivos utilizados en la síntesis del ácido ricinoleico maleatado metacrilatado (ARMA).....	35
1.1.3. Reactivos utilizados en la polimerización radicalaria.....	35
1.1.4. Reactivos utilizados en la síntesis de óxidos de hierro magnético.....	35
1.2. Caracterización de los reactivos.....	36
1.2.1. Ácido oleico metacrilatado (AOM).....	36
1.2.1.1. Caracterización analítica.....	36

1.2.1.2.	Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC).....	37
1.2.1.3.	Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	38
1.2.1.4.	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (¹ H RMN).....	39
1.2.2.	Ácido láurico metacrilatado (ALM).....	41
1.2.2.1.	Caracterización analítica.....	42
1.2.2.2.	Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC).....	42
1.2.2.3.	Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	43
1.2.2.4.	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (¹ H RMN).....	44
1.2.3.	Aceite de soja epoxidado acrilatado (ASEA).....	46
1.2.3.1.	Caracterización analítica.....	47
1.2.3.2.	Espectroscopia de exclusión de tamaños (SEC).....	47
1.2.3.3.	Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	48
1.2.3.4.	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (¹ H RMN).....	49
1.2.4.	Ácido ricinoleico maleatado acrilatado (ARMA).....	50
1.2.4.1.	Caracterización analítica.....	51
1.2.4.2.	Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC).....	53
1.2.4.3.	Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	54
1.2.4.4.	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (¹ H RMN).....	56
1.3.	Conclusiones.....	60
1.4.	Referencias.....	61

Capítulo 2: Materiales poliméricos

2.1.	Polímeros de ASEA-AOM.....	65
2.1.1.	Colorimetría y aspecto macroscópico.....	66
2.1.2.	Espectroscopía infrarroja (FTIR)	68
2.1.3.	Ensayos dinámico-mecánicos (DMA)	69
2.1.4.	Propiedades mecánicas en tracción.....	72
2.1.5.	Degradación térmica.....	74
2.1.6.	Ángulo de contacto.....	76
2.1.7.	Morfología.....	78
2.2.	Polímeros de ASEA-ALM.....	79
2.2.1.	Colorimetría y aspecto macroscópico.....	80
2.2.2.	Espectroscopia infrarroja (FTIR)	81
2.2.3.	Ensayos dinámico-mecánicos (DMA)	82

2.2.4.	Propiedades mecánicas en tracción.....	84
2.2.5.	Degradación térmica.....	85
2.2.6.	Ángulo de contacto.....	87
2.2.7.	Morfología.....	88
2.3.	Polímeros de ARMA-AOM.....	91
2.3.1.	Colorimetría y aspecto macroscópico.....	92
2.3.2.	Espectroscopia infrarroja (FTIR)	93
2.3.3.	Ensayos dinámico-mecánicos (DMA)	94
2.3.4.	Propiedades mecánicas en tracción.....	96
2.3.5.	Degradación térmica.....	97
2.3.6.	Ángulo de contacto.....	99
2.3.7.	Morfología.....	100
2.4.	Polímeros de ARMA-STR.....	102
2.4.1.	Colorimetría y aspecto macroscópico.....	103
2.4.2.	Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	104
2.4.3.	Ensayos dinámico-mecánicos (DMA).....	105
2.4.4.	Propiedades mecánicas en tracción.....	108
2.4.5.	Degradación térmica.....	110
2.4.6.	Ángulo de contacto.....	112
2.4.7.	Morfología.....	112
2.5.	Solubilidad de los polímeros obtenidos.....	114
2.6.	Conclusiones	115
2.7.	Referencias.....	117

Capítulo 3: Envejecimiento de polímeros basados en ASEA y AOM/ALM

3.1.	Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	124
3.2.	Colorimetría.....	126
3.3.	Ángulo de contacto.....	127
3.4.	Degradación térmica (TGA).....	129
3.5.	Análisis dinámico-mecánico (DMA).....	130
3.6.	Espectroscopia de aniquilación de positrones (PALS).....	133
3.7.	Conclusiones.....	141
3.8.	Referencias.....	142

Capítulo 4: Relajación de tensiones y soldado térmico

4.1.	Relajación de tensiones.....	148
4.2.	Soldadura térmica.....	159
4.3.	Propiedades de autoreparación.....	161
4.4.	Conclusiones.....	162
4.5.	Referencias.....	163

Capítulo 5: Nanocompuestos magnéticos

5.1.	Síntesis y caracterización de las nanopartículas de óxido de hierro magnético.....	168
5.1.1.	Difractometría de rayos X (DRX).....	168
5.1.2.	Análisis morfológico (TEM)	169
5.1.3.	Espectroscopía infrarroja (FTIR)	170
5.1.4.	Análisis termogravimétrico (TGA)	171
5.2.	Caracterización de los nanocompuestos.....	172
5.2.1.	Espectroscopia infrarroja (FTIR)	173
5.2.2.	Degradación térmica (TGA)	175
5.2.3.	Ensayos dinámico-mecánicos (DMA)	176
5.2.4.	Propiedades mecánicas en tracción.....	179
5.2.5.	Caracterización magnética.....	181
5.2.6.	Análisis morfológico.....	184
5.3.	Conclusiones.....	187
5.4.	Referencias.....	189

Capítulo 6: Conclusiones finales

6.1.	Precursores poliméricos.....	193
6.2.	Materiales poliméricos biobasados.....	193
6.3.	Nanocompuestos biobasados con nanopartículas magnéticas.....	194
6.4.	Observaciones finales.....	195

ANEXO: Métodos y técnicas

A.1.	Métodos.....	199
A.1.1.	Preparación de precursores poliméricos.....	199
A.1.2.	Preparación de materiales poliméricos.....	199
A.1.3.	Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro magnético.....	200
A.1.4.	Preparación de los nanocompuestos.....	201
A.2.	Técnicas.....	202
A.2.1.	Determinación del valor ácido.....	202
A.2.2.	Determinación del valor de saponificación.....	202
A.2.3.	Determinación del valor iodo.....	203
A.2.4.	Determinación del número de hidroxilos.....	204
A.2.5.	Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC)	204
A.2.6.	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	205
A.2.7.	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (¹ H RMN).....	205
A.2.8.	Colorimetría.....	205
A.2.9.	Análisis dinámico-mecánico (DMA)	206
A.2.10.	Ensayos de tracción.....	206
A.2.11.	Análisis termogravimétrico (TGA)	207
A.2.12.	Ángulo de contacto.....	207
A.2.13.	Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM)	208
A.2.14.	Solubilidad.....	208
A.2.15.	Espectroscopia de aniquilación de positrones (PALS).....	209
A.2.16.	Ensayos de relajación de tensiones.....	211
A.2.17.	Preparación de soldadura térmica y evaluación.....	212
A.2.18.	Difractometría de rayos X (DRX)	212
A.2.19.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	212
A.2.20.	Ensayos de caracterización magnética.....	213
A.3.	Referencias.....	214
	Listado de publicaciones derivadas de este trabajo de tesis.....	217

Resumen

Como objetivo general de esta tesis se propuso la obtención y caracterización metódica de polímeros y materiales compuestos de matriz polimérica basados en ácidos grasos y aceites vegetales modificados para tal fin.

Como materias primas se utilizaron aceite de soja epoxidado y acrilatado comercial, así como los ácidos oleico, láurico y ricinoleico, que fueron previamente transformados en precursores poliméricos mediante acrilatación con glicidil metacrilato (GMA). El ácido ricinoleico fue el único de los reactivos que se modificó mediante dos etapas de síntesis: primero mediante su reacción con anhídrido maleico y finalmente con GMA. Estos precursores se caracterizaron metódicamente y luego se combinaron entre sí (o en algunos casos con estireno) en distintas proporciones en peso, para ser subsiguientemente polimerizados por radicales libres. Se obtuvieron, en todos los casos, polímeros termorrígidos biobasados.

Los materiales obtenidos se caracterizaron química, física, morfológica, mecánica y térmicamente, efectuando en algunos casos ensayos específicos como relajación de tensiones y evaluación de propiedades derivadas de este comportamiento, como soldado térmico. Para los materiales sintetizados durante los primeros años de tesis se realizó, además, un estudio del envejecimiento natural, mediante la comparación de las propiedades que presentaron los polímeros al momento de la preparación con las que resultan después de 24 meses de almacenamiento.

Asimismo, se prepararon nanopartículas de óxidos de hierro magnético mediante el método de co-precipitación alcalina, que se funcionalizaron posteriormente con ácido oleico para mejorar la compatibilización y dispersión en las diferentes resinas obtenidas en esta tesis. Estas partículas se caracterizaron y se incorporaron luego en distintas mezclas reactivas por ultrasonificación, para dar lugar, luego del curado, a materiales compuestos con propiedades súper-paramagnéticas. Estos nanocompuestos se caracterizaron mediante las mismas técnicas que los polímeros biobasados, y además, se evaluaron sus propiedades magnéticas como función del contenido de nanopartículas.

Abstract

The main objective of this work was the development and systematic characterization of polymers and composite materials based on fatty acids and vegetable oils modified for this purpose.

Commercial epoxidized and acrylated soybean oil, as well as oleic, lauric and ricinoleic acids, which were previously transformed into polymeric precursors by means of acrylation with glycidyl methacrylate (GMA), were used as raw materials. Ricinoleic acid was the only reagent that was modified through a two-step synthesis procedure: first through its reaction with maleic anhydride and finally with GMA. These precursors were methodically characterized and then combined with each other (or in some cases with styrene) in different proportions by weight, to be subsequently polymerized by free radicals. In all cases, thermosetting bio-based polymers were obtained.

The obtained materials were chemically, physically, morphologically, mechanically and thermally characterized, carrying out in some cases specific tests such as stress relaxation and evaluation of properties derived from this behavior, such as thermal welding. For the materials synthesized during the first years of this thesis, a study of natural aging was also carried out, by comparing the properties that the polymers presented at the time of preparation with those that resulted after 24 months of storage.

In addition, iron oxide magnetic nanoparticles were prepared by the alkaline co-precipitation method, and then functionalized with oleic acid in order to improve their compatibility and dispersion in the different resins obtained in this thesis. The nanoparticles were characterized and subsequently incorporated into the different reactive mixtures by ultrasonication, to lead, after curing, to composite materials with super-paramagnetic properties. These nanocomposites were characterized by means of the same characterization techniques used for the neat bio-based matrices, and in addition, their magnetic properties were evaluated as a function of the nanoparticle content.

CAPÍTULO I

Introducción y objetivos

CAPÍTULO I: Introducción y objetivos

En este capítulo introductorio, se presenta una revisión crítica de artículos publicados en revistas y libros científicos, que permiten apreciar el estado actual del conocimiento en el tema y, finalmente, los objetivos generales del trabajo de tesis.

I.1. Introducción

I.1.1. Polímeros basados en aceites vegetales derivatizados

El interés mundial por los polímeros de base biológica ha aumentado en los últimos años debido a la necesidad de encontrar polímeros que no se produzcan a partir de recursos fósiles. Debido a la creciente preocupación por el medio ambiente y el inevitable agotamiento de los recursos no renovables, el uso de materias primas derivadas de plantas, animales, microorganismos y desechos para la producción de materiales poliméricos está en constante crecimiento. El uso de aceites vegetales y sus derivados como bloques de construcción de polímeros tiene varias ventajas que radican principalmente en la capacidad de renovación, disponibilidad y versatilidad del sustrato de partida [1]. Si bien la sostenibilidad y viabilidad del proceso de síntesis es una, y quizás la principal, de las razones por las cuales estos recursos renovables vienen siendo estudiados sistemáticamente desde hace al menos dos décadas como materias primas para la producción de polímeros, es importante mencionar también que sus estructuras características a menudo conducen a polímeros de base biológica únicos, con características diferenciadas que son difíciles de obtener utilizando compuestos simples derivados del petróleo y, por lo tanto, son atractivas en vista de las nuevas características funcionales o de alto rendimiento que le pueden otorgar al material final [2, 3]. Entre las materias primas bio-renovables se han utilizado exitosamente varios aceites vegetales ya que además de ser de bajo costo, contienen varios sitios reactivos (principalmente C=C internos, pero también pueden contener grupos -OH o epoxi [4]) que pueden ser transformados químicamente para producir precursores poliméricos que conducen principalmente a la obtención de polímeros termoestables [5-7]. Tradicionalmente, los aceites vegetales insaturados se utilizan en la industria de recubrimientos, principalmente como aceites secantes o para producir resinas alquídicas [8]: durante décadas, aceites vegetales altamente insaturados como los de tung y linaza se han utilizado principalmente en pinturas, barnices o revestimientos,

ya que ambos contienen tres dobles enlaces (conjugados en el caso del de tung) que se polimerizan fácilmente bajo la exposición al aire [8-11]. En contraposición a esta alternativa de "uso prácticamente sin modificación" del aceite vegetal altamente insaturado, en los últimos años se ha trabajado intensamente en estrategias que dependen de modificaciones químicas previas a la polimerización. Este enfoque resuelve el inconveniente de la baja reactividad de los triglicéridos naturales (que normalmente solo contienen dobles enlaces carbono-carbono internos), al introducir grupos funcionales fácilmente polimerizables y, por lo tanto, amplía las posibilidades de síntesis [4]. De esta forma se han preparado una variedad de nuevos materiales poliméricos que exhiben propiedades termofísicas y mecánicas industrialmente viables y que, por lo tanto, han encontrado numerosas aplicaciones [12], inclusive en industrias como la médica donde la bio-degradabilidad o al menos la degradación vía producción de fragmentos benignos (que no resultan tóxicos o dañinos para el ser humano y/o medio ambiente) es un requisito indispensable (ej. dispositivos para administración de fármacos, implantes temporales, etc.) [4].

I.1.2. Características de aceites vegetales y ácidos grasos

Los aceites vegetales son triglicéridos constituidos por tres ácidos grasos unidos a una molécula de glicerol, como se muestra en la Figura I.1. Los ácidos grasos se clasifican según la longitud de sus cadenas de carbono y el número y posición de las insaturaciones en la cadena alifática. Además, en algunos casos, pueden presentar grupos hidroxilos u otras funcionalidades en la cadena alifática. La Tabla I.1 muestra los ácidos grasos más comunes que se encuentran en los aceites vegetales, e incluye algunas de sus propiedades físicas y químicas.

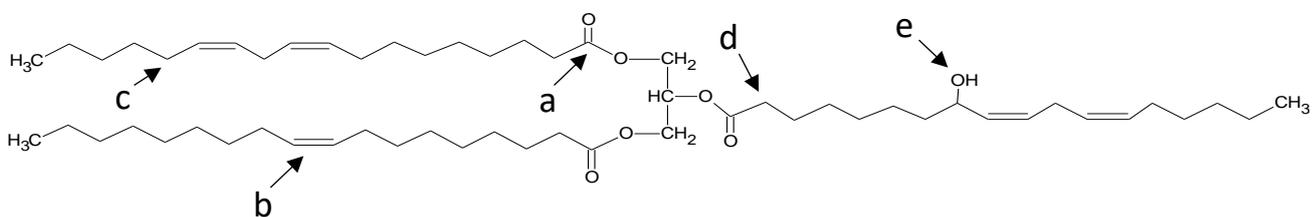


Figura I.1. Estructura molecular y posibles posiciones reactivas del triglicérido.

Tabla I.1. Estructura química de los ácidos grasos más comunes que se encuentran en los aceites vegetales.

Ácido graso	Nombre IUPAC	Estructura X:Y ^(a)	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión (°C)
Saturados				
Ácido caprílico	Ácido decanoico	10:0	172.3	32
Ácido láurico	Ácido dodecanoico	12:0	200.3	43
Ácido mirístico	Ácido tetradecanoico	14:0	228.4	54
Ácido palmítico	Ácido hexadecanoico	16:0	256.4	62
Ácido esteárico	Ácido octadecanoico	18:0	284.5	69
Mono insaturado				
Ácido palmitoleico	Ácido delta-9-cis-hexadecénico	16:1	254.4	0
Ácido oleico	Ácido cis-9-octadecenoico	18:1	282.5	13
Ácido ricinoleico	Acido 12-hidroxi-9-cis-octadecenoico	18:1	298.5	5
Poli insaturado				
Ácido linoleico	Ácido (9Z,12Z)-9,12-Octadecadienóico	18:2	280.5	-9

(a) Número de átomos de carbono (X) y números de enlaces insaturados (Y)

Los triglicéridos contienen varias posiciones reactivas que pueden actuar como puntos de partida en diferentes reacciones que se indican con letras en la Figura I.1: grupos éster (a), enlaces dobles C=C (b), las posiciones alílicas (c), la posición α -de grupos éster (d) y grupo -OH (e).

Los ácidos grasos derivados de aceites vegetales se encuentran entre los candidatos más prometedores para la preparación de dichos polímeros, pero la baja reactividad de sus cadenas alifáticas insaturadas los convierte en monómeros ineficaces cuando se usan como tales [4, 13]. Además, las cadenas de ácidos grasos presentes en los triglicéridos suelen actuar como plastificantes, reduciendo la rigidez de los materiales poliméricos obtenidos a partir de aceites

vegetales [14]. Por estas razones se prefiere introducir varios grupos funcionales más fácilmente polimerizables en la estructura del glicérido, lo que puede ser exitosamente logrado vía epoxidación [15], maleinización [16, 17], acrilación [18], hidroxilación [19], entre otras alternativas, a las que deben sumarse rutas de síntesis que combinan dos (o más) modificaciones químicas consecutivas como epoxidación-acrilación, alcoholisis-maleinización e hidroxilación-maleinización [14, 16, 20]. Una estrategia interesante para obtener monómeros a base de aceite vegetal con dobles enlaces suficientemente reactivos para la polimerización por radicales libres (C=C terminales) consiste en unir grupos maleato a las funcionalidades hidroxilo del triglicérido/ácido graso y luego acrilatarlas, como se demostrará más adelante en esta tesis.

I.1.2.1. Aceite de soja

Entre los aceites y ácidos grasos utilizados en esta tesis, el aceite de soja constituye una de las materias primas biológicas más baratas y abundantes, lo que, sumado a su baja toxicidad, hace ventajoso su uso como material de partida. El aceite de soja tiene un contenido de dobles enlaces relativamente alto, pero estos C=C no son suficientemente reactivos para la polimerización típica por radicales libres. Es deseable, entonces, que estos dobles enlaces del aceite de soja se conviertan en grupos funcionales más reactivos, como grupos epóxido, acrilato o hidroxilo, para que puedan usarse en la obtención de polímeros mediante la vía más tradicional y simple de polimerización. El aceite de soja epoxidado se ha producido durante los últimos 30 años y está disponible con varios nombres comerciales. La acrilatación del aceite de soja epoxidado es una de las técnicas más interesantes para preparar polímeros a base de este aceite vegetal. El aceite de soja epoxidado acrilatado (ASEA) es, también, una resina a base de aceite vegetal disponible comercialmente, que presenta un alto potencial para reemplazar los materiales tradicionales a base de petróleo y, por lo tanto, aliviar los problemas energéticos y ambientales [5, 21]. Sin embargo, el ASEA tiene una alta viscosidad, lo que dificulta su utilización en síntesis química, y además presenta una alta funcionalidad, por lo que da lugar a copolímeros con alta densidad de reticulación cuando se homopolimeriza, lo que dificulta la expansión de sus aplicaciones. Para solucionar estos problemas, se suelen adicionar diluyentes reactivos de baja viscosidad, generalmente derivados de la industria petroquímica como estireno, divinilbenceno, acrilatos y metacrilatos, que contribuyen a mejorar la fluidez de la mezcla reactiva inicial y que dan como resultado una reacción de copolimerización. Sin embargo, estos reactivos son, en general, derivados de la industria petroquímica y por lo tanto poco amigables con el medio ambiente; el estireno, en particular, está además considerado como un tipo de

contaminante nocivo del aire que daña la salud humana, ya que tiende a volatilizarse fácilmente durante el procesamiento [22].

I.1.2.2. Ácidos oleico y láurico

Los ácidos oleico y láurico son ácidos grasos con cadenas hidrocarbonadas que varían en longitud de 12 a 18 carbonos, con 1 grupo carboxilo terminal. Generalmente se producen por hidrólisis de grasas y aceites animales y vegetales comunes. Los ácidos grasos se utilizan habitualmente como productos intermedios en la fabricación de sus sales alcalinas, que a su vez se emplean como emulsionantes, emolientes y lubricantes en una variedad de cremas, jabones y pastas cosméticas. Los ácidos grasos metacrilatados (AGM) [6, 18], al igual que otros precursores de origen biológico con dobles enlaces reactivos, pueden utilizarse como alternativas a los comonomeros comerciales, ya que son líquidos potencialmente menos cancerígenos y menos volátiles que el estireno, pero hasta el momento tienen un uso limitado en formulaciones de resinas [23, 24]. El uso de AGM, además, aumenta el contenido de carbono de base biológica ("carbono verde" o "*green carbon*") de la matriz polimérica, promoviendo aún más la sustentabilidad global, mientras contribuye a mantener baja la viscosidad del sistema reactivo, asegurando una buena procesabilidad [6]. En este sentido, el ácido oleico y ácido láurico aparecen como alternativas interesantes para ser transformados en precursores poliméricos mediante esta modificación química, dado que presentan amplia disponibilidad en el mercado y relativo bajo costo.

En particular, el ácido oleico es un ácido graso cis-monoin saturado de 18 carbonos de fórmula $C_{18}H_{34}O_2$, en forma esterificada, que se encuentra en la mayoría de los aceites vegetales y grasas animales, constituyendo frecuentemente más del 50% de la concentración total de ácidos grasos. Los aceites ricos en ácido oleico incluyen aceites de oliva (80 %), de maní (60 %), de semillas de té (85 %) [25] y de girasol, especialmente el de "alto oleico" (alto contenido de ácido oleico), que puede llegar a contener hasta un 80% de este ácido graso. Además, podemos encontrarlo en la grasa bovina y de cerdo. El ácido oleico puro es un líquido aceitoso a temperaturas superiores a 5-7°C, cuya coloración suele variar entre incoloro y amarillo pálido. Por su parte, el ácido láurico (denominado también ácido dodecanoico), es un ácido graso saturado de 12 carbonos, cuyo nombre común deriva de la familia de los laureles, Lauraceae, cuyas semillas contienen más de 90% de ácidos grasos. Es un ácido graso de fórmula $C_{12}H_{24}O_2$, que también se encuentra en forma de glicéridos en varias grasas naturales como la de la leche humana, la de la leche de vaca y la de leche de cabra (6.2%, 2.9% y 3.1% de la grasa total,

respectivamente). Además, es el ácido graso principal del aceite de coco, en el que está presente en aproximadamente un 45-53% [26]. A temperatura ambiente el ácido de láurico se presenta como un sólido cristalino blanco o ligeramente amarillo, algo brillante o en polvo [25].

I.1.2.3. Aceite de ricino y su principal ácido graso (ácido ricinoleico)

El aceite de ricino es uno de los aceites más versátiles hacia las modificaciones químicas debido a su alto contenido (aproximadamente un 85%) de ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenoico (ácido ricinoleico, AR), con una cadena alifática constituida por 18 átomos de carbono, 1 doble enlace y 1 grupo hidroxilo, lo que le confiere interesantes propiedades químicas y físicas. La fórmula química del ácido ricinoleico es $C_{18}H_{34}O_3$. Tanto el aceite de ricino como su principal ácido graso se utilizan como materia prima en diversas industrias químicas como las de medicina, recubrimientos, lubricantes y cosmética [27]. Se obtiene de las semillas de la planta *ricinus communis* y el distribuidor principal en Argentina es la empresa *Castor Oil Argentina*, localizada en la ciudad Autónoma de Buenos Aires. Desde el punto de vista estructural, el AR contiene un grupo hidroxilo en el carbono 12 que puede modificarse químicamente en formas relativamente simples [27-29], por lo que resulta ideal para aplicar una de las estrategias más interesantes para obtener monómeros a base de aceite vegetal con dobles enlaces suficientemente reactivos para la polimerización por radicales libres que consiste en adicionar grupos maleato a las funcionalidades hidroxilo del triglicérido/ácido graso y luego acrilatarlas. Varios autores obtuvieron aceite de ricino maleatado con altos rendimientos mediante procedimientos de maleinización catalizada y activada térmicamente [27]. Además, Mazo y col. [30] estudiaron la maleinización térmica y asistida por microondas del aceite de ricino, encontrando que un aumento en la temperatura de reacción de 80 °C a 100 °C conduce a una reducción importante del tiempo requerido para la conversión completa, de 7 a 3 h, independientemente del método de calentamiento utilizado. Lo mismo observaron Mistri y col. [28], quienes concluyeron que la mejor condición de reacción se obtuvo con 2 h a 125 °C. Al igual que con otros ácidos grasos, también se pueden aplicar los procedimientos alternativos de síntesis en un solo paso para generar dobles enlaces terminales reactivos en aceites vegetales/ácidos grasos con la adición química de glicidil metacrilato (GMA), pero se obtendría un precursor polimérico con menor funcionalidad. Debe destacarse que cuanto mayor sea la funcionalidad del precursor polimérico, será más fácil ajustar la proporción del aceite vegetal al diluyente reactivo para lograr un polímero termorrígido con propiedades físicas, mecánicas y térmicas (entre otras) diseñadas específicamente [31].

I.1.3. Vitrímeros

En los últimos años numerosos investigadores han centrado su atención en una nueva clase de materiales, denominados vitrímeros [32-34]. La química de estos materiales da lugar a una nueva clase de polímeros, que combinan las propiedades más convenientes de los dos grupos tradicionales: las buenas propiedades mecánicas y resistencias térmica y a la corrosión de los termorrígidos, con la maleabilidad, flexibilidad y facilidad de procesamiento (y reprocesamiento) de los termoplásticos, ambos utilizados tradicionalmente en multitud de aplicaciones. Los vitrímeros son polímeros reticulados capaces de cambiar su topología mediante reacciones de enlace de intercambio cuando se someten a un estímulo térmico externo [32-34]. Presentan una red dinámica permanente, con una densidad de entrecruzamiento que permanece casi constante mientras se produce el proceso de reordenamiento que implica reacciones de enlace asociativo [35, 36]. Debido a estas reacciones dinámicas de enlaces de intercambio, los vitrímeros pueden relajar las tensiones y fluir [32]. En consecuencia, estos polímeros novedosos pueden diseñarse para presentar las propiedades características de los polímeros termoestables, como resistencia química y buena respuesta mecánica, y también exhibir propiedades sobresalientes como reparabilidad y soldadura superficial, maleabilidad de red y memoria de forma, entre otras.

Entre los varios tipos de reacciones de enlace de intercambio asociativo [35, 37], la transesterificación entre un grupo éster y un grupo alcohol es una de las más estudiadas. En este sentido, Yang y col. [38] polimerizaron sistemas epoxi-anhídrido disponibles comercialmente, incorporando diferentes cantidades de una sal de Zn(II) como catalizador para la reacción de transesterificación o agregando un monómero polihídrico a la formulación de epoxi-anhídrido para obtener un vitrímero epoxi sin catalizador extrínseco [39]. Los materiales resultantes presentaron buenas propiedades de soldadura y reparabilidad.

También se diseñaron vitrímeros derivados de biomasa basados en reacciones de intercambio de transesterificación, preparados a partir de ácidos grasos epoxidados [40, 41], aceite de soja epoxidado [42, 43] y otros sistemas biobasados [44-47], que asimismo presentaron capacidad de reprocesamiento y propiedades de autoreparación. En todos los casos, las reacciones de transesterificación se estudiaron mediante experimentos de relajación de tensiones, ya que estas reacciones de enlace de intercambio permiten la relajación del polímero bajo estímulo térmico [32, 33, 42-44, 48].

Los precursores a partir de ácidos grasos metacrilatados preparados en este trabajo de tesis presentan grupos β -hidroxi éster que permanecen en los materiales poliméricos que se

generan a partir de su polimerización, lo que hace prever que pueden dar lugar a reacciones de intercambio asociativo cuando se someten a tratamientos térmicos [49, 50].

I.1.4. Envejecimiento de polímeros

Como se indicó en secciones previas, los aceites vegetales y ácidos grasos, especialmente aquellos que contienen dobles enlaces carbono-carbono, ofrecen las materias primas básicas para la síntesis de una amplia variedad de precursores que pueden polimerizarse de diferentes formas y luego utilizarse en diferentes aplicaciones finales [51-53]. Sin embargo, los ácidos grasos y los triglicéridos en la naturaleza son propensos a la oxidación por radicales, que procede como autooxidación con la influencia de la luz y el aire, y da como resultado la descomposición de sus cadenas [54]. La oxidación de los aceites insaturados se puede describir de forma simplificada como un mecanismo de radicales libres que conduce, en un primer paso, a la aparición de hidroperóxidos, cuya descomposición da lugar a la formación de productos de oxidación de bajo peso molecular (como aldehídos y cetonas) [55] y a la formación de productos reticulados debido al entrecruzamiento de estos productos de oxidación con otros de fragmentos de ácidos grasos [51, 52]. El mecanismo de reacción involucra dos pasos de reacción diferentes: el primero, muy rápido, consiste en la reacción de una cadena que contiene un radical de carbono con el oxígeno y el segundo, más lento, que consiste en el paso de propagación, donde un radical peroxilo extrae un átomo de hidrógeno de un sustrato orgánico [53, 56]. Según Lubi y col. [57], más de la mitad del cambio total observado en las propiedades de los aceites vegetales y ácidos grasos debido al envejecimiento se puede atribuir a los procesos de oxidación. Como es de esperar, estos procesos se ralentizan para redes reticuladas basadas en triglicéridos/derivados de ácidos grasos con una temperatura de transición vítrea relativamente alta. Aun así, el uso de triglicéridos/ácidos grasos insaturados en la síntesis de estructuras termorrígidas podría causar que algunas insaturaciones permanezcan sin reaccionar después de la polimerización, dando lugar a un material capaz de evolucionar en el tiempo debido al proceso de autooxidación [53, 58], lo que daría como resultado un polímero termoestable que se ablande o endurezca, dependiendo de si se produce en mayor grado escisión de la cadena o entrecruzamiento [57].

El resultado final de la autooxidación es la formación de grupos funcionales oxigenados en el esqueleto del polímero (grupos carbonilo, alcoholes, éteres e hidroperóxidos), escisión de las cadenas que da como resultado cadenas de menor longitud, enlaces ocasionales (éter o

peróxido) entre cadenas y emisión de pequeñas moléculas como CO, CO₂, H₂O₂ y moléculas orgánicas pequeñas como ácidos carboxílicos y cetonas [59].

Además, al igual que muchos polímeros convencionales, los de base biológica están sujetos a procesos de degradación provocados por varios mecanismos de envejecimiento, incluida la descomposición térmica, la hidrólisis, la foto-oxidación y la termo-oxidación [60, 61], ya que suelen estar expuestos a diversos factores externos como cambios de temperatura, radiación UV, oxígeno y ozono, humedad, combustibles, aceites o productos químicos, por ejemplo, durante su vida útil [61]. La absorción de energía térmica y/o radiación ultravioleta pueden provocar la ruptura de enlaces débiles. La fotooxidación, un proceso que promueve la formación de radicales a través de la interacción con la luz visible, conduce a la abstracción de un átomo de hidrógeno de los grupos C-H para producir un sitio radical que puede reaccionar con el oxígeno. Los dobles enlaces C=C también son bastante susceptibles al ataque de los radicales libres y conducen a una secuencia de oxidación similar a la de la oxidación C-H. Estos procesos suelen ir seguidos de la formación de nuevos enlaces que modifican la estructura original del polímero [59].

I.1.5. Materiales compuestos biobasados

Los materiales compuestos pueden presentar propiedades que promedian las propiedades de los diferentes materiales que los componen, pero también pueden demostrar propiedades únicas y mejoradas dependiendo de la interacción entre el relleno y la matriz, la dispersión, la morfología, el tamaño del relleno, etc. Estas características generalmente alcanzan su máxima expresión con el uso de nanopartículas como relleno, que conducen a la obtención de nanocompuestos. Debido al pequeño tamaño, las nanoestructuras (nanopartículas, nanofibras, etc.) suelen presentar muy pocos defectos estructurales, por lo que presentan propiedades superiores respecto de sus contrapartes micrométricas. Además, debido a su alta relación superficie/volumen, la incorporación de muy pequeñas cantidades es suficiente para conferirle a la matriz polimérica las características de estas nanoestructuras, lo que permite, en general, conservar además las particularidades de la propia matriz. De esta forma, propiedades de la matriz polimérica tales como conductividad eléctrica y térmica, estabilidad térmica, propiedades mecánicas, densidad y otras propiedades físicas, propiedades magnéticas, ópticas o dieléctricas, etc. pueden modificarse seleccionando adecuadamente las características superficiales, naturaleza química, el tamaño y la forma de las partículas al incorporar [62-66]. Varios compuestos o nanocompuestos elaborados a partir de bio-termoplásticos como el poli-

ácido láctico (PLA) o diversos poli-hidroxicanoatos (PHA), han sido ampliamente estudiados en los últimos años [67]. Por otro lado, los compuestos termorrígidos de base biológica han sido objeto de mucha menos atención [68]. Por ejemplo, Medeiros y col. [62] abordó la síntesis y caracterización de un nuevo nanocompuesto basado en ácidos grasos acrilatados (AGA) derivados del aceite de ricino, acrilato de etilo y nanopartículas magnéticas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ modificadas superficialmente con AGA. Meiorin y col.[69] estudiaron las propiedades estructurales y magnéticas de nanocompuestos de base biológica sintetizados a partir de diferentes compuestos poliméricos biobasados, que se utilizaron como matriz de soporte para nanopartículas de magnetita. Más recientemente, Techie-Menson y col. [70] desarrollaron membranas compuestas poliméricas con potencial para aplicaciones de recubrimiento y filtración de agua, las cuales se basaron en matrices obtenidas mediante homo- y copolimerización por radicales libres de monómeros metacrilatados derivados de alcohol furfurílico, solketal, ácido láctico y reforzadas con triacetato de celulosa y polisulfona comercialmente disponible.

I.1.5.1. Materiales magnéticos

Los materiales magnéticos se clasifican en dos grupos principales: blandos y duros. Los materiales magnéticos blandos pueden magnetizarse mediante campos magnéticos de intensidad relativamente baja y, cuando se elimina el campo aplicado, vuelven a un estado de magnetismo residual relativamente bajo. Estos materiales suelen exhibir valores de coercitividad, H_c , de aproximadamente 400 A m^{-1} (5 Oe) hasta tan solo 0.16 A m^{-1} (0.002 Oe), lo que resulta importante en cualquier aplicación que involucre un cambio en la inducción magnética. Por otro lado, los materiales magnéticos duros retienen una gran cantidad de magnetismo residual después de la exposición a un campo magnético. Estos materiales suelen tener coercitividades de 10 kA m^{-1} (125 Oe) a 1 MA m^{-1} (12 kOe), por lo que los materiales de alta coercitividad final de este rango se conocen como imanes permanentes [71]. Estos materiales se utilizan principalmente para suministrar un campo magnético.

Según sus propiedades magnéticas los materiales se clasifican de la siguiente manera:

1. Diamagnéticos: son aquellos en los cuales los momentos magnéticos de todos los electrones de cada átomo se compensan, de modo que cada átomo posee un momento magnético cero en ausencia de un campo externo. Al aplicar un campo externo, se induce un pequeño momento magnético que tiende a debilitar el campo. Este efecto es independiente de la temperatura y ocurre en todos los materiales.

2. **Paramagnéticos:** son aquellos que poseen momentos magnéticos atómicos permanentes con direcciones aleatorias en ausencia de un campo magnético externo. En un campo externo, algunos de estos dipolos se alinean produciendo una pequeña contribución al campo total que se suma al campo externo. El grado de alineamiento es pequeño, excepto en campos muy intensos a muy bajas temperaturas. El efecto paramagnético en los materiales desaparece cuando se elimina el campo magnético aplicado. Puesto que la agitación térmica distribuye aleatoriamente la dirección de los dipolos magnéticos, un incremento en la temperatura disminuye el efecto paramagnético.

3. **Ferromagnéticos:** en estos materiales las interacciones entre los espines son tales, que éstos tienden a alinearse paralelamente. Los materiales ferromagnéticos se magnetizan fuertemente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado y se genera una fuerza de atracción sobre el cuerpo respecto del campo aplicado. Los materiales ferromagnéticos producen campos magnéticos que pueden mantenerse o eliminarse a voluntad.

I.1.5.2. Nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas de óxido de hierro y los nanocompuestos magnéticos que pueden obtenerse a partir de su incorporación en una matriz polimérica son materiales que destacan en muchos campos de aplicación debido a sus propiedades químicas y físicas únicas [72, 73]. Uno de los materiales más utilizados para la producción de nanopartículas magnéticas es el Fe_3O_4 , también conocido como magnetita, debido a su costo relativamente bajo, fácil producción y baja citotoxicidad [72, 74]. Además, uno de los efectos del tamaño nanométrico es que estas partículas pueden adquirir propiedades súper-paramagnéticas si alcanzan un tamaño crítico tal que la partícula tenga un dominio único (monodominio) [75]. Los materiales súper-paramagnéticos se caracterizan por presentar algunas características del ferromagnetismo y del paramagnetismo: muestran ciclos de histéresis magnéticos cuando están en un cierto régimen (denominado bloqueado) y se comportan como paramagnéticos con un momento magnético muy grande ("súper") cuando están en otro régimen (denominado súper-paramagnético) [75].

A pesar de estas notables características, las nanopartículas de magnetita no son estables debido a sus altas energías superficiales y son propensas a la aglomeración [76]. Además, su carga superficial hidrófila también es una desventaja cuando las partículas deben incluirse en compuestos hidrófobos. Sin embargo, se ha demostrado que la magnetita puede recubrirse fácilmente con tensioactivos, que alteran de manera efectiva las propiedades superficiales de las partículas [74]. Específicamente, la modificación de la magnetita con ácidos

orgánicos permite eliminar estas limitaciones. En particular, el recubrimiento con ácido oleico no solo estabiliza las propiedades magnéticas de las nanopartículas de magnetita (NPM), sino que también actúa como una capa de protección contra la oxidación por contacto con oxígeno o la erosión por ácidos o bases [73, 76]. También vale recordar que el ácido oleico (AO) se puede obtener de fuentes vegetales, como los aceites de oliva, canola y girasol, entre otros y, por lo tanto, ofrece una fuente de recubrimiento amigable con el medio ambiente en comparación con los recubrimientos tradicionales a base de oleoquímicos.

Entre las principales ventajas de incorporar partículas magnéticas en materiales que de otra manera solo exhibirían carácter diamagnético se pueden mencionar la de poder manipularlos a distancia con campos magnéticos estáticos y la de poder calentarlos mediante la aplicación de campos magnéticos alternantes.

I.2. Objetivos

El objetivo general de esta tesis es la formulación y síntesis de precursores poliméricos a partir de recursos renovables de origen vegetal y su utilización en la preparación de materiales con propiedades funcionales y/o estructurales. Como materias primas se consideraron distintos aceites vegetales y ácidos grasos, especialmente aquellos que no compiten con aplicaciones alimentarias. Los precursores obtenidos se polimerizaron con monómeros sintéticos vinílicos (estireno), así como con otros monómeros insaturados de origen vegetal, tanto sintetizados en el marco de este trabajo como adquiridos comercialmente. Se estudió el comportamiento térmico, reológico, dinámico-mecánico, mecánico y de relajación de tensiones de los polímeros obtenidos y se intentó determinar la relación entre estas propiedades y las características particulares de los precursores utilizados para su formulación, lo que resultó clave para diseñar, durante la última etapa de este trabajo, nuevos materiales con propiedades específicas como algunos vitrímeros o nanocompuestos magnéticos.

Asimismo, se reconoció la necesidad de estudiar el envejecimiento natural de al menos, algunos de los polímeros con alto contenido de carbono verde preparados durante el desarrollo de esta tesis, e identificar las posibles vías de degradación. Se seleccionaron para este estudio los obtenidos a partir de la copolimerización de ácidos láurico y oleico modificados, con aceite de soja epoxidado acrilado comercial (ASEA). En el capítulo 3 se comparan y analizan la opacidad, la luminosidad, la estabilidad térmica, las propiedades dinámico-mecánicas y el volumen libre de muestras "frescas" y "envejecidas" y se intenta relacionar las alteraciones en estas propiedades con los cambios químicos identificados por espectroscopia FTIR. Comprender el

comportamiento de envejecimiento de estos polímeros es esencial para explorar aplicaciones prácticas de relativamente larga duración, especialmente en exteriores, tales como recubrimientos, adhesivos, revestimientos o compuestos basados en polímeros biobasados.

I.2.1. Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo general se propusieron los siguientes objetivos específicos al inicio de esta tesis:

1. Sintetizar precursores poliméricos con insaturaciones reactivas en polimerizaciones radicalarias a partir de aceites vegetales y ácidos grasos. Optimizar condiciones de síntesis y caracterizar los precursores obtenidos.
2. Obtener materiales poliméricos a partir de la combinación de los precursores optimizados en el punto 1, o por la combinación de alguno de ellos con monómeros comerciales (ej. estireno, aceite de soja epoxidado acrilatado). Optimizar condiciones de curado: temperatura, tiempo de reacción, tipo y cantidad de iniciador y uso de solventes (si fuera necesario para lograr polimerizaciones homogéneas).
3. Obtener y caracterizar nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro mediante métodos de síntesis inorgánicas conocidas y modificarlas superficialmente con ácidos grasos que actuarán como surfactantes.
4. Obtener nanocompuestos a partir de la dispersión de las nanopartículas obtenidas en el punto 3 y las mezclas reactivas seleccionadas a partir de los resultados obtenidos en el punto 2.
5. Determinar las propiedades colorimétricas, reológicas, térmicas, dinámico-mecánicas, mecánicas y funcionales (ej. comportamiento magnético, relajación de tensiones, soldado térmico) de los polímeros o sus nanocompuestos (según corresponda) a fin de evaluar su prestación en las condiciones de servicio, analizando la influencia de las variables de formulación sobre las propiedades finales.
6. Evaluar efectos de envejecimiento natural en materiales seleccionados.
7. Analizar, discutir y divulgar los resultados obtenidos.

I.3. Referencias

1. Xia, Y. and R.C. Larock, *Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications*. Green Chemistry, 2010. **12**(11): p. 1893-1909.
2. Takeshima, H., K. Satoh, and M. Kamigaito, *Bio-based vinylphenol family: Synthesis via decarboxylation of naturally occurring cinnamic acids and living radical polymerization for functionalized polystyrenes*. Journal of Polymer Science, 2020. **58**(1): p. 91-100.
3. Tarnavchyk, I., et al., *Synthesis and free radical copolymerization of a vinyl monomer from soybean oil*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015. **3**(7): p. 1618-1622.
4. de Espinosa, L.M. and M.A. Meier, *Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!* European Polymer Journal, 2011. **47**(5): p. 837-852.
5. Fei, M.-e., et al., *Bamboo fibers composites based on styrene-free soybean-oil thermosets using methacrylates as reactive diluents*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018. **114**: p. 40-48.
6. Campanella, A., et al., *Triglyceride-based thermosetting resins with different reactive diluents and fiber reinforced composite applications*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015. **72**: p. 192-199.
7. La Scala, J. and R.P. Wool, *Property analysis of triglyceride-based thermosets*. Polymer, 2005. **46**(1): p. 61-69.
8. Lomège, J., et al., *Fatty acid-based radically polymerizable monomers: From novel poly(meth)acrylates to cutting-edge properties*. Biomacromolecules, 2018. **20**(1): p. 4-26.
9. Kinabrew, R.G., *Tung oil in Mississippi: the competitive position of the industry*. 1952: Bureau of Business Research, University of Mississippi.
10. Xu, X., et al., *Synthesis and characteristics of tung oil-based acrylated-alkyd resin modified by isobornyl acrylate*. RSC advances, 2017. **7**(48): p. 30439-30445.
11. Chang, C.-W. and K.-T. Lu, *Linseed-oil-based waterborne UV/air dual-cured wood coatings*. Progress in Organic Coatings, 2013. **76**(7-8): p. 1024-1031.
12. Lu, Y. and R.C. Larock, *Novel polymeric materials from vegetable oils and vinyl monomers: preparation, properties, and applications*. ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials, 2009. **2**(2): p. 136-147.
13. Vilela, C., et al., *Polymers and copolymers from fatty acid-based monomers*. Industrial crops and products, 2010. **32**(2): p. 97-104.
14. Echeverri, D.A., L.A. Rios, and B.L. Rivas, *Synthesis and copolymerization of thermosetting resins obtained from vegetable oils and biodiesel-derived crude glycerol*. European Polymer Journal, 2015. **67**: p. 428-438.

15. Hernandez, N.L.P., et al., *Epoxy monomers obtained from castor oil using a toxicity-free catalytic system*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2017. **426**: p. 550-556.
16. Mosiewicki, M., M.I. Aranguren, and J. Borrajo, *Mechanical properties of linseed oil monoglyceride maleate/styrene copolymers*. Journal of applied polymer science, 2005. **97**(3): p. 825-836.
17. Hernández, E., N.E. Marcovich, and M.A. Mosiewicki, *Integrating ricinoleic acid derivatives to thermoset polymers with tunable properties*. Polymer International, 2021. **70**(9): p. 1298-1308.
18. Capiel, G., N.E. Marcovich, and M.A. Mosiewicki, *From the synthesis and characterization of methacrylated fatty acid based precursors to shape memory polymers*. Polymer International, 2019. **68**(3): p. 546-554.
19. Mosiewicki, M.A., et al., *Polyurethanes from tung oil: polymer characterization and composites*. Polymer Engineering & Science, 2009. **49**(4): p. 685-692.
20. Man, L., et al., *Facile synthesis of a novel bio-based methacrylate monomer derived from tung oil and its application for solvent-free thermosetting coatings*. Industrial Crops and Products, 2019. **133**: p. 348-356.
21. Fu, L., et al., *Thermal and mechanical properties of acrylated epoxidized-soybean oil-based thermosets*. Journal of applied polymer science, 2010. **117**(4): p. 2220-2225.
22. Qiu, R., et al., *Development of a reinforced styrene-free unsaturated polyester composite based on bamboo fibers*. Holzforschung, 2019. **73**(7): p. 689-694.
23. Jaillet, F., et al., *Synthesis of novel bio-based vinyl ester from dicyclopentadiene prepolymer, cashew nut shell liquid, and soybean oil*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2016. **118**(9): p. 1336-1349.
24. Rorrer, N.A., et al., *Biomass-derived monomers for performance-differentiated fiber reinforced polymer composites*. Green Chemistry, 2017. **19**(12): p. 2812-2825.
25. Acid, L., *Final report on the safety assessment of oleic acid, lauric acid, palmitic acid, myristic acid, and stearic acid*. J. Am. Coll. Toxicol, 1987. **6**: p. 321-401.
26. Dayrit, F.M., *The properties of lauric acid and their significance in coconut oil*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2015. **92**: p. 1-15.
27. Echeverri, D.A., W.A. Perez, and L.A. Rios, *Synthesis of maleated-castor oil glycerides from biodiesel-derived crude glycerol*. Industrial Crops and Products, 2013. **49**: p. 299-303.
28. Mistri, E., et al., *Green composites from maleated castor oil and jute fibres*. Industrial Crops and Products, 2011. **34**(1): p. 900-906.

29. Rajalakshmi, P., J.M. Marie, and A.J.M. Xavier, *Castor oil-derived monomer ricinoleic acid based biodegradable unsaturated polyesters*. *Polymer Degradation and Stability*, 2019. **170**: p. 109016.
30. Mazo, P., et al., *Kinetics of the transesterification of castor oil with maleic anhydride using conventional and microwave heating*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2012. **89**: p. 1355-1361.
31. Wang, H.J., et al., *Biodegradable foam plastics based on castor oil*. *Biomacromolecules*, 2008. **9**(2): p. 615-623.
32. Montarnal, D., et al., *Silica-like malleable materials from permanent organic networks*. *Science*, 2011. **334**(6058): p. 965-968.
33. Capelot, M., et al., *Catalytic control of the vitrimer glass transition*. *ACS Macro Letters*, 2012. **1**(7): p. 789-792.
34. Capelot, M., et al., *Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets*. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. **134**(18): p. 7664-7667.
35. Chakma, P. and D. Konkolewicz, *Dynamic covalent bonds in polymeric materials*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019. **58**(29): p. 9682-9695.
36. Winne, J.M., L. Leibler, and F.E. Du Prez, *Dynamic covalent chemistry in polymer networks: a mechanistic perspective*. *Polymer Chemistry*, 2019. **10**(45): p. 6091-6108.
37. Scheutz, G.M., et al., *Adaptable crosslinks in polymeric materials: resolving the intersection of thermoplastics and thermosets*. *Journal of the American Chemical Society*, 2019. **141**(41): p. 16181-16196.
38. Yang, Y., et al., *A repairable anhydride-epoxy system with high mechanical properties inspired by vitrimers*. *Polymer*, 2018. **159**: p. 162-168.
39. Liu, T., et al., *Glycerol induced catalyst-free curing of epoxy and vitrimer preparation*. *Macromolecular rapid communications*, 2019. **40**(7): p. 1800889.
40. Shi, Q., et al., *Recyclable 3D printing of vitrimer epoxy*. *Materials horizons*, 2017. **4**(4): p. 598-607.
41. Altuna, F.I., C.E. Hoppe, and R.J.J. Williams, *Shape memory epoxy vitrimers based on DGEBA crosslinked with dicarboxylic acids and their blends with citric acid*. *RSC advances*, 2016. **6**(91): p. 88647-88655.
42. Yang, X., et al., *A fully bio-based epoxy vitrimer: Self-healing, triple-shape memory and reprocessing triggered by dynamic covalent bond exchange*. *Materials & Design*, 2020. **186**: p. 108248.

43. Altuna, F.I., V. Pettarin, and R.J. Williams, *Self-healable polymer networks based on the cross-linking of epoxidised soybean oil by an aqueous citric acid solution*. Green Chemistry, 2013. **15**(12): p. 3360-3366.
44. Brutman, J.P., P.A. Delgado, and M.A. Hillmyer, *Poly lactide vitrimers*. ACS Macro Letters, 2014. **3**(7): p. 607-610.
45. Liu, T., et al., *A self-healable high glass transition temperature bioepoxy material based on vitrimer chemistry*. Macromolecules, 2018. **51**(15): p. 5577-5585.
46. Zhang, S., et al., *Preparation of a lignin-based vitrimer material and its potential use for recoverable adhesives*. Green Chemistry, 2018. **20**(13): p. 2995-3000.
47. Liu, T., et al., *Eugenol-derived biobased epoxy: shape memory, repairing, and recyclability*. Macromolecules, 2017. **50**(21): p. 8588-8597.
48. Denissen, W., et al., *Vinylogous urethane vitrimers*. Advanced Functional Materials, 2015. **25**(16): p. 2451-2457.
49. Hernández, E., M.A. Mosiewicki, and N.E. Marcovich, *Bio-Based Polymers Obtained from Modified Fatty Acids and Soybean Oil with Tailorable Physical and Mechanical Performance*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2020. **122**(10): p. 2000182.
50. Capiel, G., et al., *Stress relaxation behavior of weldable crosslinked polymers based on methacrylated oleic and lauric acids*. European Polymer Journal, 2020. **132**: p. 109740.
51. Dupuis, A., et al., *Photo-oxidative degradation behavior of linseed oil based epoxy resin*. Polymer Degradation and Stability, 2017. **135**: p. 73-84.
52. Farhadian, A., et al., *Synthesis of fully bio-based and solvent free non-isocyanate poly (ester amide/urethane) networks with improved thermal stability on the basis of vegetable oils*. Polymer Degradation and Stability, 2018. **155**: p. 111-121.
53. Anbinder, S., et al., *Structural properties of vegetable oil thermosets: Effect of crosslinkers, modifiers and oxidative aging*. European Polymer Journal, 2020. **124**: p. 109470.
54. Köckritz, A. and A. Martin, *Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils*. European journal of lipid science and technology, 2008. **110**(9): p. 812-824.
55. Choe, E. and D.B. Min, *Mechanisms and factors for edible oil oxidation*. Comprehensive reviews in food science and food safety, 2006. **5**(4): p. 169-186.
56. Pratt, D.A., K.A. Tallman, and N.A. Porter, *Free radical oxidation of polyunsaturated lipids: New mechanistic insights and the development of peroxy radical clocks*. Accounts of chemical research, 2011. **44**(6): p. 458-467.

57. Lubi C, M. and E.T. Thachil, *Effect of phenol-CNSL formaldehyde on the thermal aging of elastomers-I*. International Journal of Polymeric Materials, 2008. **57**(1): p. 17-32.
58. Macchi, C., et al., *Effect of the composition and chemical aging in tung oil-styrene networks: Free volume and dynamic-mechanical properties*. European Polymer Journal, 2017. **87**: p. 231-240.
59. Allara, D.L., *Aging of polymers*. Environmental health perspectives, 1975. **11**: p. 29-33.
60. Arrigo, R., E. Morici, and N.T. Dintcheva, *Biopolyester-based systems containing naturally occurring compounds with enhanced thermo-oxidative stability*. Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials, 2016. **14**(4): p. 455-462.
61. Gomes Hastenreiter, L.L., *Biodegradation and ageing of bio-based thermosetting resins from lactic acid*. 2019.
62. Medeiros, A.M., F. Machado, and J.C. Rubim, *Synthesis and characterization of a magnetic bio-nanocomposite based on magnetic nanoparticles modified by acrylated fatty acids derived from castor oil*. European Polymer Journal, 2015. **71**: p. 152-163.
63. Kalia, S., et al., *Magnetic polymer nanocomposites for environmental and biomedical applications*. Colloid and Polymer Science, 2014. **292**: p. 2025-2052.
64. Guo, J., et al., *Tunable negative dielectric properties of magnetic CoFe₂O₄/graphite-polypyrrole metacomposites*. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022. **5**(2): p. 899-906.
65. Guo, J., et al., *Magnetic NiFe₂O₄/polypyrrole nanocomposites with enhanced electromagnetic wave absorption*. Journal of Materials Science & Technology, 2022. **108**: p. 64-72.
66. Hanemann, T. and D.V. Szabó, *Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications*. Materials, 2010. **3**(6): p. 3468-3517.
67. Biswas, M.C., S. Jeelani, and V. Rangari, *Influence of biobased silica/carbon hybrid nanoparticles on thermal and mechanical properties of biodegradable polymer films*. Composites Communications, 2017. **4**: p. 43-53.
68. Bosq, N., et al., *Thermomechanical behavior of a novel biobased poly (furfuryl alcohol)/silica nanocomposite elaborated by smart functionalization of silica nanoparticles*. Polymer degradation and stability, 2015. **118**: p. 137-146.
69. Meiorin, C., et al., *Magnetism and structure of nanocomposites made from magnetite and vegetable oil based polymeric matrices*. Materials Chemistry and Physics, 2016. **175**: p. 81-91.

70. Techie-Menson, R., et al., *New bio-based sustainable polymers and polymer composites based on methacrylate derivatives of furfural, solketal and lactic acid*. Materials Today Communications, 2021. **28**: p. 102721.
71. Jiles, D., *Recent advances and future directions in magnetic materials*. Acta materialia, 2003. **51**(19): p. 5907-5939.
72. Fatimah, I., G. Fadillah, and S.P. Yudha, *Synthesis of iron-based magnetic nanocomposites: A review*. Arabian Journal of Chemistry, 2021. **14**(8): p. 103301.
73. Zhang, L., R. He, and H.-C. Gu, *Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles*. Applied Surface Science, 2006. **253**(5): p. 2611-2617.
74. Kirkebæk, B., et al., *Oleic acid-coated magnetic particles for removal of oil from produced water*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022. **211**: p. 110088.
75. Kloster, G.A., *Síntesis y caracterización de películas magnéticas de matriz biopolimérica con propiedades adsorbentes*. Tesis para optar por el grado de Dr. en Ciencia de Materiales, Universidad nacional de Mar del Plata, 2018.
76. Masuku, M., L. Ouma, and A. Pholosi, *Microwave assisted synthesis of oleic acid modified magnetite nanoparticles for benzene adsorption*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2021. **15**: p. 100429.

CAPÍTULO 1

Reactivos

Capítulo 1: Reactivos

1.1. Reactivos utilizados

1.1.1. Reactivos utilizados en la síntesis del ácido oleico metacrilatado (AOM) y del ácido láurico metacrilatado (ALM)

- Ácido oleico (Sigma Aldrich, 90% de pureza)
- Ácido láurico (Sigma Aldrich, 95% de pureza)
- Glicidil metacrilato (GMA, Sigma Aldrich, 97% de pureza)
- 2-metilimidazol (Fluka, 99% de pureza)

1.1.2. Reactivos utilizados en la síntesis del ácido ricinoleico maleatado metacrilatado (ARMA)

- Ácido ricinoleico (AR, Castor Oil Argentina, 90-95% de pureza)
- Anhídrido maleico (Merck, >99% de pureza)
- Glicidil metacrilato (GMA, Sigma Aldrich, 97% de pureza)
- 2-metilimidazol (Fluka, 99% de pureza)

1.1.3. Reactivos utilizados en la polimerización radicalaria

- Ácido oleico metacrilatado (AOM)
- Ácido láurico metacrilatado (ALM)
- Ácido ricinoleico maleatado metacrilatado (ARMA)
- Aceite de soja epoxidado acrilatado (ASEA, Sigma Aldrich)
- Estireno (STR, Kubo, Mar del Plata, 99% de pureza)
- Peróxido de benzoilo (BPO, Sigma Aldrich, contiene 25% de agua como estabilizador)

1.1.4. Reactivos utilizados en la síntesis de óxidos de hierro magnético

- Cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich, 98% de pureza)
- Cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich, 99% de pureza)
- Hidróxido de amonio (Cicarelli, Argentina, 28-30%)
- Ácido oleico (Sigma Aldrich, 90% de pureza)
- Alcohol etílico absoluto (Anedra)
- N-heptano (Cicarelli, Argentina, 95% de pureza)

1.2. Caracterización de los reactivos

1.2.1. Ácido oleico metacrilatado (AOM)

El ácido oleico (AO) o ácido *cis*-9-octadecenoico es el ácido graso monoinsaturado (MUFA, siglas en inglés por *monounsaturated fatty acid*) más abundante en la naturaleza, ya que se encuentra de manera natural en diversos alimentos de origen animal y vegetal y en la mayoría de los aceites vegetales, tal como se detalló en la sección I.1.2.2. de la Introducción [1, 2].

Se sintetizó el precursor polimérico AOM (ácido oleico metacrilatado) siguiendo el procedimiento descrito en la sección experimental A.1.1 (anexo). La Figura 1.1 muestra el esquema de la reacción de AO con glicidil metacrilato.

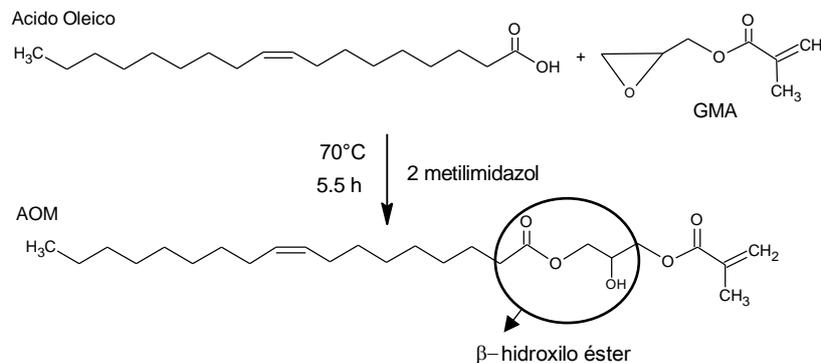


Figura 1.1. Esquema de la reacción de obtención del ácido oleico metacrilatado.

1.2.1.1. Caracterización analítica

Tabla 1.1. Caracterización analítica del AO y su derivado metacrilatado.

Muestra	Valor de iodo (g I ₂ /100g)	Índice de Saponificación (mg KOH/g)	Número de hidroxilo (mg KOH/g)	Índice de acidez (mg KOH/g)
AO	86.4 ± 0.8	215.1 ± 0.3	0	192.6 ± 1.2
AOM	72.6 ± 13.2	234.0 ± 6.0	147 ± 3	13.7 ± 0.1

Los bajos valores de acidez exhibidos por el AOM indican que la conversión fue casi completa, ya que solo una cantidad pequeña de ácidos grasos libres queda presente en el precursor. Además, el alto índice de hidroxilo medido experimentalmente (147 mg de KOH g⁻¹)

comparado con el valor calculado teóricamente (132 mg de KOH g⁻¹ muestra) [3] indican una conversión más que completa, lo que seguramente puede deberse a que el reactivo, que posee una pureza relativamente baja (90%), contiene otros ácidos grasos además de oleico. Por otro lado, resulta importante aclarar que los dobles enlaces carbono-carbono no participan en la reacción química, pero aun así se prevé la disminución del índice de iodo (con respecto al del AO), debido al aumento del peso molecular del derivado metacrilatado. También es importante resaltar que la técnica utilizada en este trabajo para determinar el índice de iodo solo es sensible a las insaturaciones en la cadena alifática (es decir, los dobles enlaces proveniente del grupo metacrilato no pueden ser determinados por este procedimiento). Debido a la adición del GMA, el precursor resultante contendrá arreglos “β-hidroxilo éster” en su estructura, lo cual se denota en un aumento en el índice de saponificación. Cabe señalar que el índice de saponificación no puede diferenciar entre los grupos ácidos y los ésteres, sino que su valor refleja la suma de ambas funcionalidades.

1.2.1.2. Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC)

Los cromatogramas de exclusión por tamaño del AO y su derivado metacrilatado se muestran en la Figura 1.2. Las especies de más alto peso molecular interaccionan menos con el empaque y por lo tanto eluyen primero de la columna, mientras que las especies de menor peso molecular presentan niveles de interacción mayores (y dependientes de su tamaño) y por lo tanto eluyen a tiempos más largos [4, 5]. De este modo, en la Figura 1.2 se observa que el AOM eluye a tiempos más cortos con respecto a su ácido graso debido al incremento en el tamaño de la molécula ocasionado por la reacción. También puede observarse que la distribución de pesos moleculares de ambos compuestos químicos es relativamente angosta, lo que se deduce de la estrechez de los picos principales en ambas curvas. Por otro lado, queda claro que el producto obtenido contiene pequeñas cantidades de ácidos grasos sin reaccionar (pico ubicado a los 20.7 min) y que ambos compuestos químicos contienen una cierta proporción de impurezas/subproductos (falta de simetría de los picos de elución) cuya composición no se ha establecido exactamente. Estos resultados corroboran las conclusiones de la sección anterior, es decir, que el AO reacciona con el GMA para formar un precursor de base biológica de mayor peso molecular, pero que el ácido oleico metacrilatado obtenido no es un compuesto químico puro.

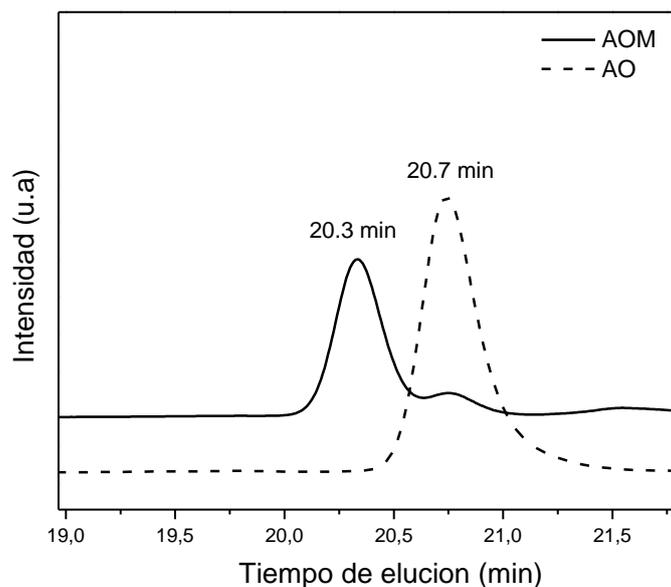


Figura 1.2. Cromatogramas de exclusión por tamaño del ácido oleico y su derivado metacrilatado.

1.2.1.3. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

La Figura 1.3 muestra los espectros FTIR del AO y AOM. Como era de esperar, tanto el AO como su derivado presentan bandas de absorción características para las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$, en la región de $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. La señal correspondiente al éster carbonilo [6], que aparece a 1725 cm^{-1} para el AOM, así como la de los grupos $-\text{OH}$ que aparece a 3500 cm^{-1} , confirman el éxito de la modificación química del ácido graso que originalmente tiene grupos de ácido carboxílico (1705 cm^{-1}), pero no grupos $-\text{OH}$ o éster. Otro punto importante es la aparición de señales a 810 , 940 , 1637 y 1160 cm^{-1} en el espectro del AOM, que estaban ausentes en el ácido graso crudo. Estas señales se pueden atribuir a la flexión, torsión y estiramiento fuera del plano de los enlaces $\text{C}=\text{C}$, y a las vibraciones de estiramiento de los enlaces $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [3], respectivamente, que se formaron debido a la adición química de GMA. Además, se puede observar un pequeño pico a 3002 cm^{-1} , que está presente tanto en el espectro del AO como en el AOM y que corresponde a la absorción de enlaces alifáticos $\text{C}=\text{C}$ [6] de las cadenas de ácido oleico, confirmando que las insaturaciones de los ácidos grasos originalmente presentes se conservaron durante la modificación química. Además, la pequeña señal a 910 cm^{-1} , atribuida a los grupos epoxi ($\gamma\text{C}-\text{O}$), resulta apenas visible en el espectro del AOM, y explica el 10% de exceso de GMA utilizado en la síntesis de los precursores.

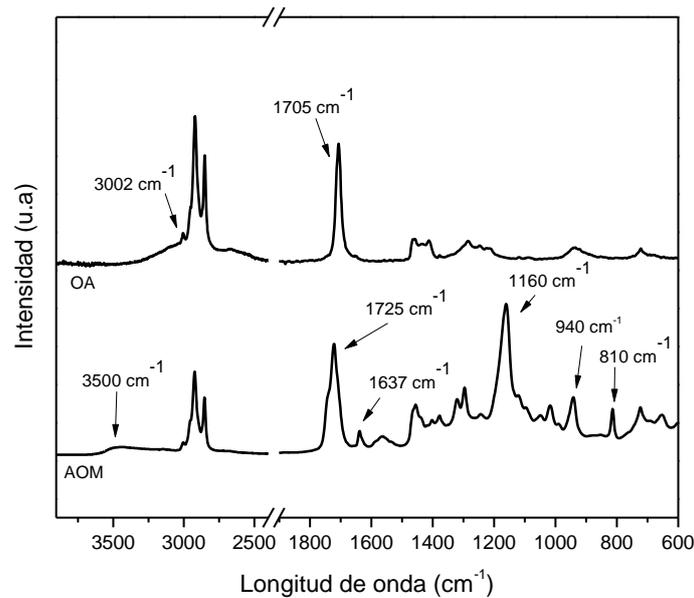


Figura 1.3. Espectros infrarrojos del AO y AOM.

1.2.1.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (^1H RMN)

La Figura 1.4 muestra los espectros ^1H RMN del ácido oleico crudo y metacrilatado. Las asignaciones de los picos y las áreas medidas a partir de los espectros se presentan en la Tabla 1.2. Para los cálculos se usó el área del pico ubicada en 0.9 ppm (nombrado con la letra "a"), correspondiente a los protones ($-\text{CH}_3$) del grupo metilo terminal de la molécula de ácido graso. Los picos característicos del AO aparecen en las siguientes posiciones: $-\text{CH}_3$ a 0.9 ppm ("a"); $-\text{CH}_2$ de la cadena alifática ("b") a 1.30 ppm; $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ("c") a 1.65 ppm y $\text{CH}_2\text{-COOH}$ ("f") a 2.37 ppm. Además, se pueden localizar señales correspondientes a los protones asociados a las insaturaciones del ácido oleico ($-\text{CH}=\text{}$ a 5.37 ppm, etiquetado "l") y los respectivos protones de los grupos α metilenos ($\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}-$ ("e") a 2.03 ppm). Luego de la reacción del AO con el GMA, el espectro del AOM presenta nuevos picos: una señal a 3.8 ppm característica del protón enlazado al grupo hidroxilo generado por la apertura del anillo epoxi ("i"; CH-OH) y el protón del hidroxilo ("k") que aparece en la región entre 3.2–4.6 ppm [3]. Además, se pueden observar las señales asociadas a los grupos ésteres ("j") en la región 4–4.5 ppm. Por último, se pueden observar los protones terminales del grupo acrilato a 5.6-6.1 ppm ("m"; $=\text{CH}_2$). En conjunto, estas asignaciones confirman que el precursor obtenido tiene la estructura mayoritaria presentada en la Figura 1.1.

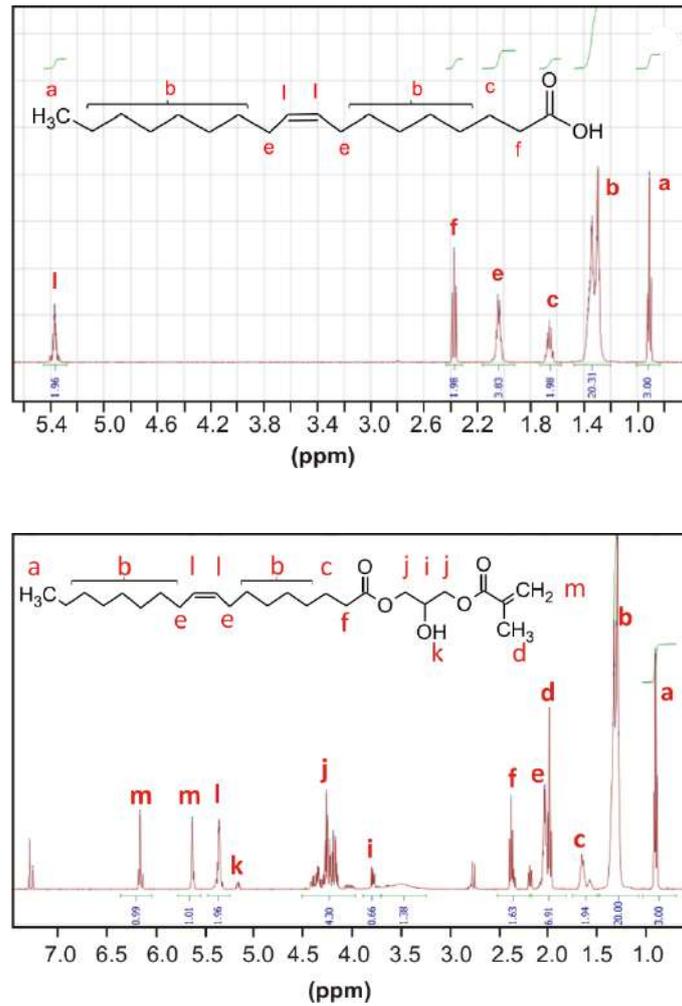
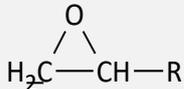
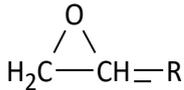


Figura 1.4. Espectros ¹H RMN del AO y AOM.

Tabla 1.2. Desplazamientos químicos, cantidades teóricas y experimentales de protones por molécula obtenidas a partir de los espectros de ¹H RMN de AO y AOM.

	Señal (ppm)	Asignación	Protones teóricos en AO	Protones experimentales en AO	Protones teóricos en AOM	Protones experimentales en AOM
a	0.90	CH ₃ -	3	3.00	3	3.00
b	1.30	-CH ₂ -	20	20.31	20	20.00
c	1.65	-CH ₂ -CH ₂ -(C=O)- O-	2	1.98	2	1.94

d	1.98	$-\text{C}(\underline{\text{CH}_3})=\text{CH}_2$	–	–	3	} 6.91
e	2.03	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	4	3.83	4	
f	2.37	$-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$	2	1.98	2	1.63
g	2.67- 2.86		–	–	–	0.41
h	3.25		–	–	–	–
i	3.80	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\underline{\text{OH}})-$ CH_2-			1	*
j	4 - 4.4	$-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$	–	–	4	4.3
k	3.2 – 4.6	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\underline{\text{OH}})-$ CH_2-	–	–	1	*
l	5.37	$-\text{CH}=\text{CH}-$	2	1.96	2	1.96
m	5.61 - 6.16	$-\text{C}(\text{CH}_3)=\underline{\text{CH}_2}$	–	–	2	2.00

1.2.2. Ácido láurico metacrilatado (ALM)

El ácido láurico (denominado también ácido dodecanoico), es un ácido graso saturado de longitud media (12 átomos de carbono) de fórmula $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$, que se encuentra en forma de glicéridos en varias grasas naturales (ver sección 1.1.2.2. de la Introducción). Además, es el ácido graso principal del aceite de coco, en el que está presente en aproximadamente un 45-53% [7]. Hoy en día existen muchos productos comerciales que utilizan ácido láurico como agente antimicrobiano, ya que se ha demostrado que tiene efecto antimicrobiano contra bacterias y levaduras [8, 9].

El ácido láurico también se modificó químicamente mediante su reacción con GMA, utilizando las condiciones de síntesis optimizadas para la obtención de AOM, para obtener su derivado metacrilatado (ALM). La Figura 1.5 muestra el esquema de reacción.

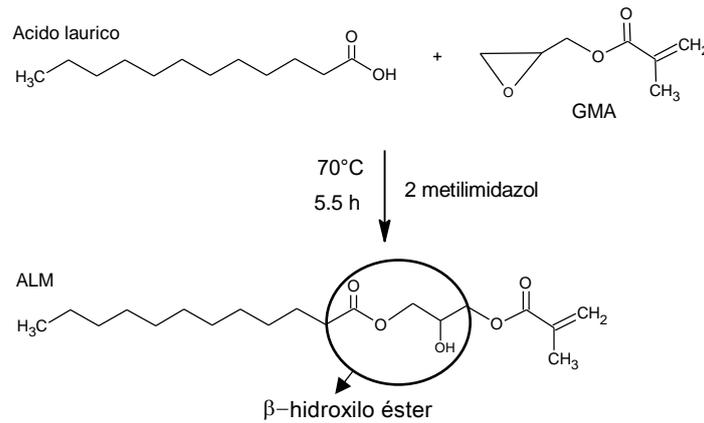


Figura 1.5. Esquema de la reacción de obtención del ácido láurico metacrilatado.

1.2.2.1. Caracterización analítica

Tabla 1.3. Caracterización analítica del AL y su derivado metacrilatado.

Muestra	Valor de iodo (g I ₂ /100g)	Índice de Saponificación (mg KOH/g)	Número de hidroxilo (mg KOH/g)	Índice de acidez (mg KOH/g)
AL	1.5 ± 0.2	294 ± 1	0	278.70 ± 0.01
ALM	18.7 ± 5.9	314 ± 18	186 ± 10	14.9 ± 0.2

En la Tabla 1.3 se puede observar la disminución del índice de acidez luego de la reacción entre el AL y el GMA debido al consumo de los ácidos carboxílicos. Podemos notar, como en el caso anterior (reacción del AO con GMA), que la reacción no es completa, ya que queda una pequeña cantidad de ácidos grasos libres (sin reaccionar) en el producto de reacción. También es notable el aumento en el índice de saponificación y número de hidroxilo debido a la reacción de esterificación y la generación de grupos β -hidroxilo éster.

1.2.2.2. Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC)

Los cromatogramas de exclusión por tamaño del AL y su derivado metacrilatado se muestran en la Figura 1.6. El ALM eluye a tiempos más cortos con respecto al ácido graso debido al incremento en el peso molecular ocasionado por la reacción. También en este caso se puede

afirmar que la conversión de la reacción no fue completa, ya que se observan trazas de ácido graso remanente en el cromatograma del ALM (pico ubicado a los 21.1 min).

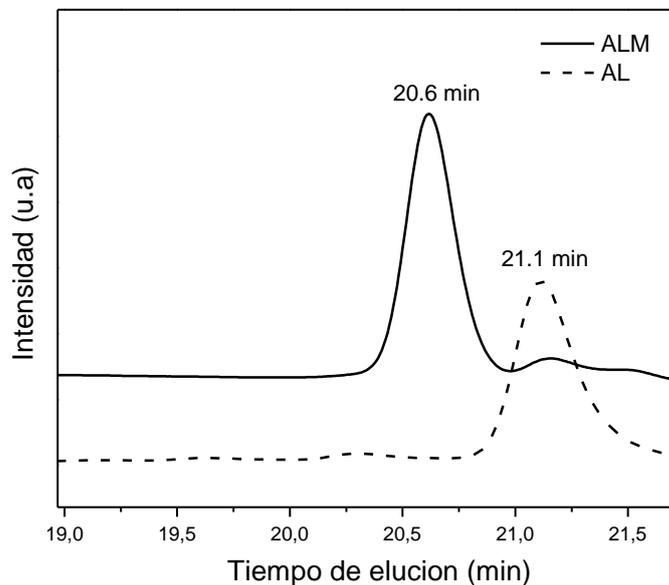


Figura 1.6. Cromatogramas de exclusión por tamaño del AL y su derivado metacrilatado.

1.2.2.3. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

La Figura 1.7 muestra los espectros FTIR correspondientes al ácido láurico y su derivado metacrilatado, los cuales son muy similares a los descritos en el apartado anterior. En resumen, se observan las bandas de absorción características de las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$, en la región de $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, la señal del éster carbonilo a los 1725 cm^{-1} , la banda característica de los grupos $-\text{OH}$ y la aparición de señales a $810, 940, 1637$ y 1160 cm^{-1} en el espectro del ALM atribuidas a la flexión, torsión y estiramiento fuera del plano de los enlaces $\text{C}=\text{C}$, y a las vibraciones de estiramiento de los enlaces $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. En este caso podemos notar la ausencia del pequeño pico a los 3002 cm^{-1} que estaba presente en el AO y en su derivado metacrilatado, debido a que el ácido láurico no presenta dobles enlace en su cadena alifática.

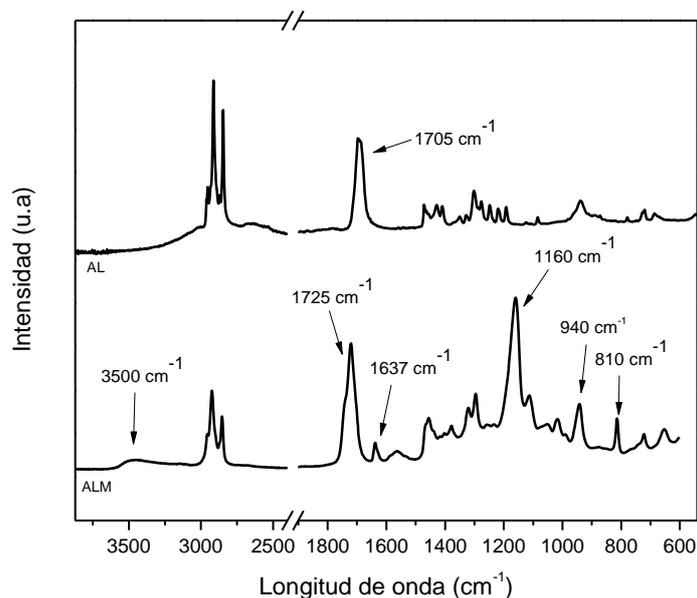


Figura 1.7. Espectros infrarrojos de AL y ALM.

1.2.2.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (^1H RMN)

Los espectros de ^1H RMN de AL y ALM, así como las asignaciones de picos se muestran en la Figura 1.8. Las áreas medidas a partir de los espectros que se utilizaron para calcular el número de protones de hidrógeno en cada grupo funcional característico y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1.4, tomando como base el área del pico en 0.88 ppm (etiquetada como “a”) que corresponde a los tres H terminales de la cadena del ácido graso (grupo metilo). En la Figura 1.8 se pueden identificar los picos característicos del ácido láurico, $-\text{CH}_3$ ubicado en 0.88 ppm (“a”), $-\text{CH}_2$ de cadena alifática en 1.30 ppm (“b”), $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ en 1.65 ppm (“c”) y por último $\text{CH}_2\text{-COOH}$ en 2.37 ppm (“f”). La reacción de este ácido para obtener ALM conlleva a la aparición de nuevos picos debido a la adición del GMA al sistema. Por otro lado podemos notar, al igual que lo observado en el espectro del AOM, la presencia de una señal a 3.8 ppm (“i”), característica del protón conectado al grupo hidroxilo generado por la apertura del anillo epoxi [10, 11] y otra correspondiente al protón del arreglo β -hidroxilo éster, que aparece entre 3.2-4.6 ppm (“k”). Se observan también las señales asociadas a los protones de los grupos éster en la región 4–4.4 ppm (“j”) y los dos picos situados a 5.61 y 6.16 ppm (“m”) que corresponden a los protones del grupo acrilato[3].

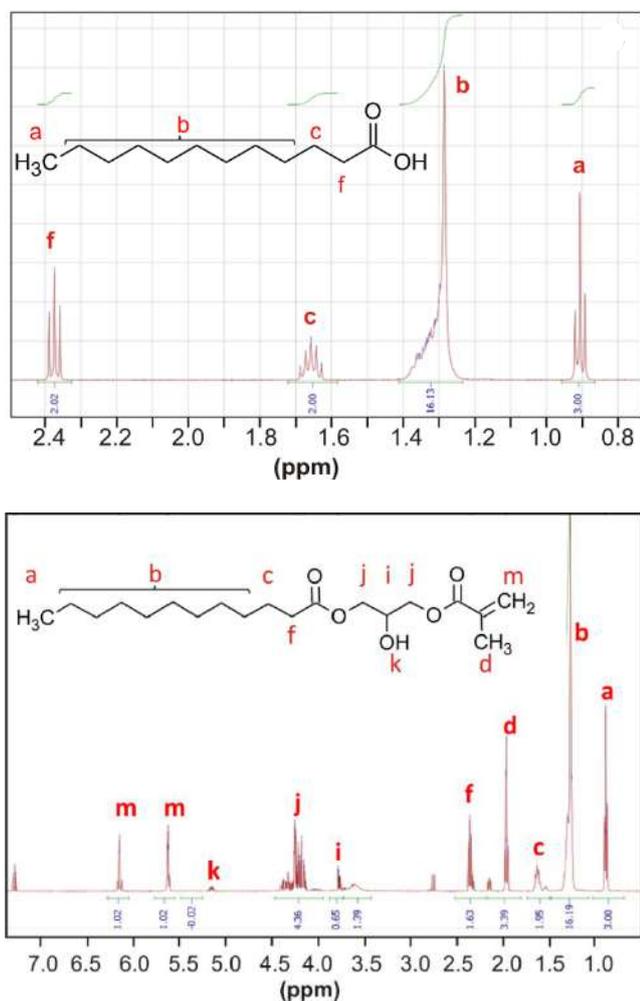
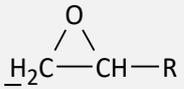
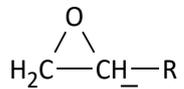


Figura 1.8. Espectros ^1H RMN del AL y ALM.

Tabla 1.4. Desplazamientos químicos, cantidades teóricas y experimentales de protones por molécula obtenidas a partir de los espectros de ^1H NMR del AL y ALM.

	Señal (ppm)	Asignación	Protones teóricos en AL	Protones experimentales en AL	Protones Teóricos en ALM	Protones experimentales en ALM
a	0.90	CH_3-	3	3.00	3	3.00

b	1.30	$-\text{CH}_2-$	16	16.13	16	16.19
c	1.65	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ $(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$	2	2.00	2	1.95
d	1.98	$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	–	–	3	3.39
e	2.03	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	–	–	–	–
f	2.37	$-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})-$ $\text{O}-$	2	1.96	2	1.63
g	2.67-2.86		–	–	–	0.23
h	3.25		–	–	–	–
i	3.80	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ CH_2-	–	–	1	*
j	4 - 4.4	$-\text{CH}_2-\text{O}-$ $(\text{C}=\text{O})-$	–	–	4	4.36
k	3.2 – 4.6	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ CH_2-	–	–	1	*
l	5.37	$-\text{CH}=\text{CH}-$	–	–	–	–
m	5.61 -6.16	$-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	–	–	2	2.04

1.2.3. Aceite de soja epoxidado acrilatado (ASEA)

El aceite de soja epoxidado acrilatado es un producto comercial que se usó sin purificación adicional para la obtención de polímeros biobasados. En la Figura 1.9 se representa la estructura química mayoritaria del ASEA. Cabe señalar que el aceite de soja del cual proviene este precursor contiene aproximadamente 62% de ácidos grasos poliinsaturados denominados "esenciales", de los cuales aproximadamente el 55% corresponde al ácido linoleico y alrededor del 7% al ácido linolénico; presenta además cantidades apreciables de ácido oleico (~23%) y ácidos grasos saturados como palmítico (~11%) y esteárico (~4%) [12].

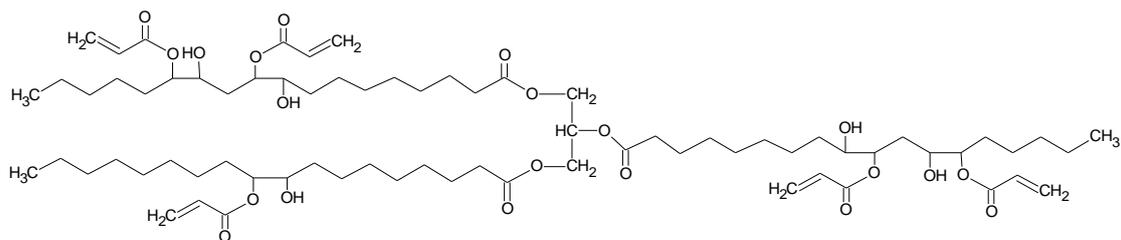


Figura 1.9. Estructura química del aceite de soja epoxidado acrilatado.

1.2.3.1. Caracterización analítica

La Tabla 1.5 presenta la caracterización química del aceite de soja epoxidado acrilatado comercial. Se puede observar que el ASEA presenta el menor índice de acidez de los reactivos caracterizados hasta el momento, lo que se atribuye no sólo al bajo contenido de grupos carboxílicos por molécula, sino también a la mayor masa molecular de este precursor polimérico respecto a las de los ácidos grasos modificados AOM o ALM. Aun así, este valor no es nulo, lo que indica que el ASEA contiene pequeñas cantidades de ácidos grasos libres, aunque estos no se reflejen en la estructura mayoritaria representada en la Figura 1.9. Por otro lado, sus números de hidroxilo e índice de saponificación presentan valores intermedios entre los de AOM y ALM, pero del mismo orden de magnitud, mientras que exhibe un índice iodo que alcanza la mitad del valor obtenido para el AOM. Un valor de iodo no nulo, indica que la reacción de epoxidación no fue completa y por lo tanto, quedan dobles enlaces carbono-carbono remanentes en las cadenas alifáticas del ASEA.

Tabla 1.5. Caracterización analítica del ASEA.

Muestra	Valor de iodo (g I ₂ /100g)	Índice de Saponificación (mg KOH/g)	Número de hidroxilo (mg KOH/g)	Índice de acidez (mg KOH/g)
ASEA	36.3 ± 1.7	323.1	158.3 ± 8.1	7.47

1.2.3.2. Espectroscopia de exclusión de tamaños (SEC)

El cromatograma de exclusión por tamaño del ASEA se muestra en la Figura 1.10. El pico estrecho y de mayor intensidad, con tiempo de elución de 19.0 min, se atribuye al aceite de soja epoxidado acrilatado cuya estructura genérica mayoritaria se encuentra representada en la Figura 1.9. Además se observa la presencia de pequeñas cantidades de oligómeros de mayores

pesos moleculares (picos a 17.4 y 18.0 min y trazas a menores tiempos de elución) que pueden ser el resultado de reacciones secundarias en las distintas etapas de síntesis (epoxidación y acrilatación) o que ocurrieron durante el almacenamiento. Por otro lado, cabe destacar que no se observan señales de ácidos grasos libres a tiempos de elución altos, lo cual concuerda con el bajo índice de acidez, descrito en la sección anterior.

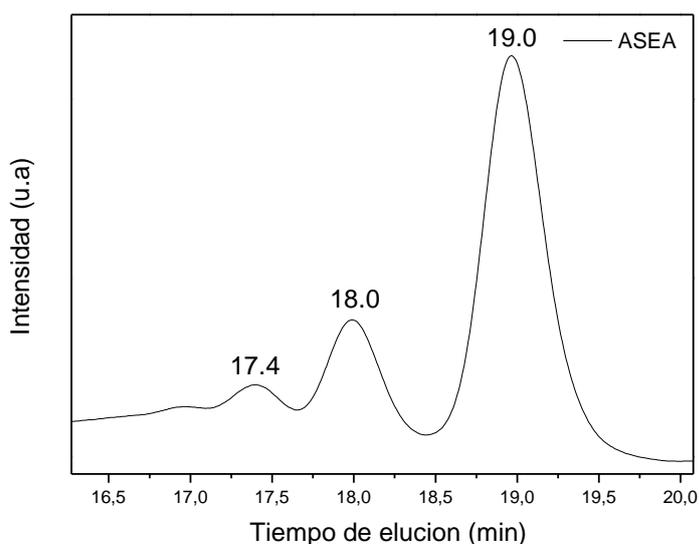


Figura 1.10. Cromatograma de exclusión por tamaño del ASEA.

1.2.3.3. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

La Figura 1.11 muestra el espectro FTIR del aceite de soja epoxidado acrilatado (ASEA), el cual concuerda con los reportados en la bibliografía [13, 14]. Se puede observar la banda correspondiente a los grupos -OH creados a partir de la apertura del anillo epoxi en torno a los 3500 cm^{-1} , así como las señales de los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ debido a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico, en la región de $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Las bandas a 810 y 1619 cm^{-1} se deben a las vibraciones de flexión y estiramiento fuera del plano de los $\text{C}=\text{C}$ en los grupos de acrilato. Por otro lado, podemos encontrar la señal correspondiente al éster carbonilo $\text{C}=\text{O}$ de los grupos glicérico y acrilato a 1725 cm^{-1} . En 1637 cm^{-1} se observa la señal correspondiente al grupo vinilo ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). La presencia de la funcionalidad vinílica del acrilato es respaldada también por el pico de absorción a 985 cm^{-1} , debido a las vibraciones del grupo $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CO})-\text{O}$ - [3]. Los picos del espectro a 1187 y 1268 cm^{-1} son atribuibles a los estiramientos de los enlaces $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ y $(\text{C}-\text{O})$ de los grupos ésteres.

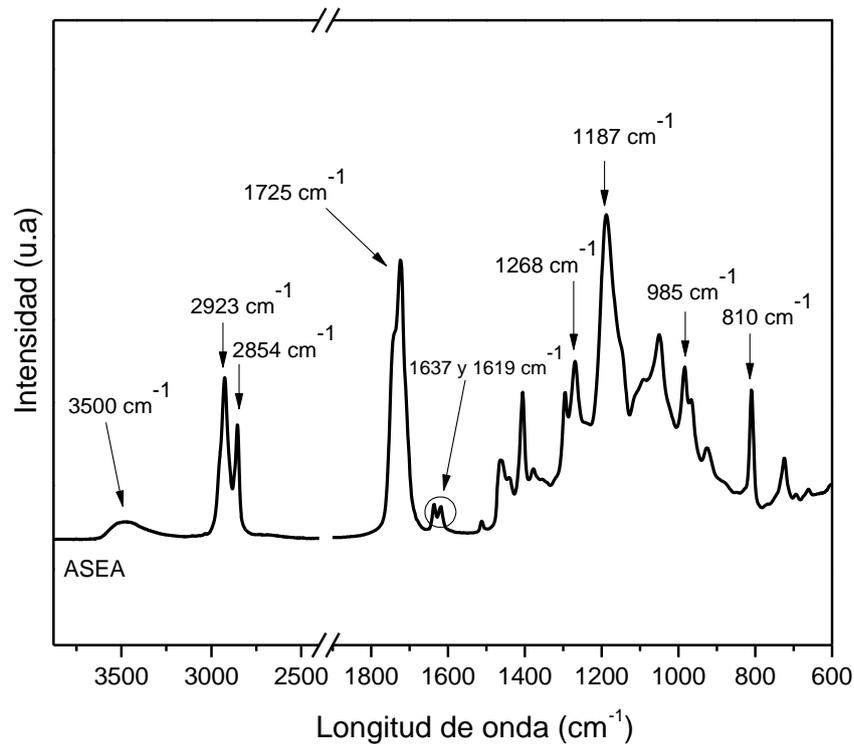


Figura 1.11. Espectro infrarrojo del aceite de soja epoxidado acrilatado.

1.2.3.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (^1H RMN)

La Figura 1.12 muestra el espectro ^1H RMN del aceite de soja epoxidado acrilatado (ASEA) comercial, el cual está de acuerdo con datos reportados en bibliografía [14, 15]. Los tres protones del metilo terminal de la cadena alifática ubicados en 0.9 ppm ('i', $-\text{CH}_3$) se usaron como estándar interno de referencia. El pico a 2.3 ppm ('f') es debido a los átomos de hidrógeno asociados a los grupos metilenos en la posición alfa al grupo carbonilo [16]. Los tres picos en el rango de 5.8-6.5 ppm representan los tres protones del grupo acrilato ('r') [17], por lo que se pueden calcular 2.8 dobles enlaces terminales (acrilatos) por molécula de triglicérido usando como referencia el área del estándar interno. Este valor está de acuerdo al valor aproximado de 3.0 reportado en literatura para otros aceites de soja epoxidados acrilatados [14, 17]. Los dos multipletes a 4.4 y 4.1 ppm ('n' y 'p' respectivamente) corresponden a los cuatro protones metilenos de la estructura glicerol, mientras que multiplete a 5.3 ppm corresponde al proton central ('m') de dicha estructura en la molécula de triglicérido [11, 16]. Por otro lado, en el espectro no se observan evidencias de la señal correspondiente al hidrógeno asociado al carbonilo del anillo epoxi, que estaría ubicado entre 3.0-3.2 ppm, lo que indica que la reacción

de acrilatación del aceite de soja epoxidado fue efectiva [14, 18]. La señal del hidrógeno del carbono 'u' generado por la apertura del anillo epoxi aparece a 3.8 ppm [16], confirmando también la efectividad de la reacción de acrilatación del aceite de soja.

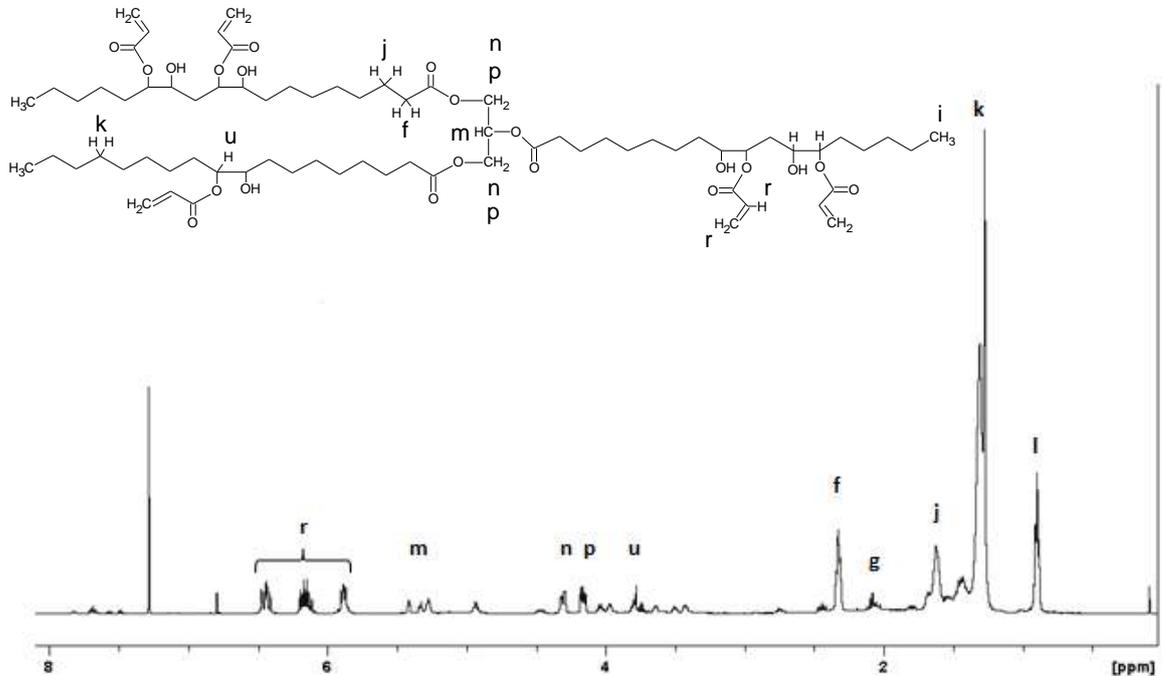


Figura 1.12. Espectro ^1H RMN del aceite de soja epoxidado acrilatado.

1.2.4. Ácido ricinoleico maleatado acrilatado (ARMA)

Entre los diversos aceites vegetales, el aceite de ricino (obtenido de las semillas de la planta *Ricinus communis*) y sus derivados, son una de las materias primas más versátiles para la síntesis de monómeros y polímeros basados en recursos renovables. Tanto la abundancia como la naturaleza biodegradable y amigable con el medio ambiente de este aceite lo convierten en un buen candidato para una amplia gama de aplicaciones en el campo biomédico, industrias productoras de recubrimientos, lubricantes y cosméticos, así como en la preparación de elastómeros y materiales de envasado [19]. Además, es uno de los aceites más convenientes para modificaciones químicas debido a su alto contenido (aproximadamente 85%) de ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenoico (ácido ricinoleico, AR), lo que le confiere interesantes propiedades químicas y físicas [20]. Desde un punto de vista estructural, este ácido graso insaturado tiene varios grupos funcionales altamente reactivos: el grupo carboxilo, los dobles enlaces y, en particular, contiene un grupo hidroxilo en el carbono 12 que puede modificarse químicamente de manera relativamente sencilla [20, 21].

En este trabajo de tesis, el ácido ricinoleico se modificó químicamente en dos etapas de reacción como se muestra en la Figura 1.13, cuyas condiciones se detallan en el apartado experimental (Anexo, sección A.1.1). Tanto el AR como los productos de cada etapa de síntesis fueron caracterizados y los resultados se presentan a continuación.

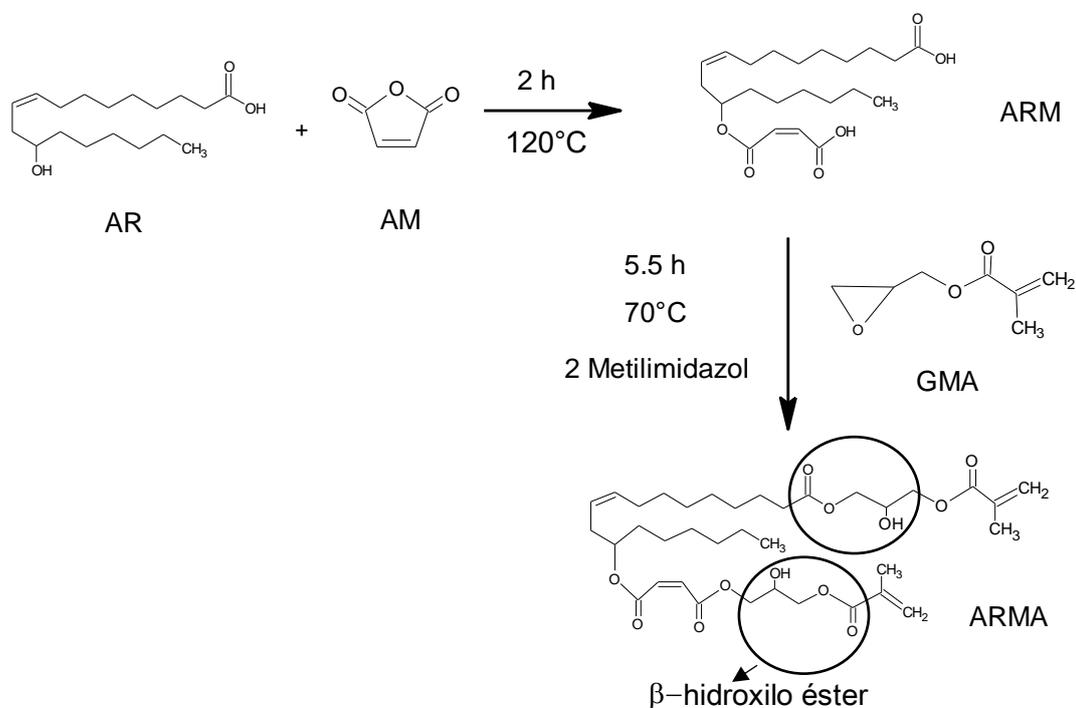


Figura 1.13. Esquema de las reacciones químicas involucradas en la síntesis del ARMA.

1.2.4.1. Caracterización analítica

Teniendo en cuenta que el AR presenta, en teoría (es decir, reactivo 100% puro) un doble enlace carbono-carbono, un ácido carboxílico y un grupo hidroxilo por molécula, se puede calcular su peso molecular a partir del índice de yodo (285.7 g/mol), el índice de saponificación (286.5 g/mol) así como con el índice de hidroxilo (292.4 g/mol) informados en la Tabla 1.6. Los valores así obtenidos son bastante consistentes con el peso molecular teórico del AR, 298.4 g/mol. Por otro lado, una estimación análoga utilizando el índice de acidez sobrestima el peso molecular (con respecto al cálculo teórico). Estas pequeñas diferencias en las estimaciones del peso molecular de AR son esperadas considerando los siguientes factores: el error inherente de cada técnica analítica, que el AR no es 100% puro y consecuentemente tiene pequeñas cantidades de otros ácidos grasos como los ácidos oleico y linoleico, y la posible presencia de pequeñas cantidades de oligómeros que pueden ser el resultado de reacciones que tuvieron lugar durante el almacenamiento.

Después del primer paso de la modificación química, el índice de acidez de ácido ricinoleico metacrilatado (ARM) aumenta apreciablemente en comparación con el del ácido graso no modificado, debido a la creación de nuevos grupos carboxílicos por la reacción de adición con el anhídrido maleico (ver Figura 1.13). Además, el número de hidroxilo cae a un valor nulo, confirmando el consumo total de los grupos hidroxilo inicialmente presentes en el AR durante esta etapa de reacción. El índice de saponificación permite estimar un peso molecular de 409 g/mol para ARM, considerando que este precursor presenta tres grupos carboxílicos por molécula (uno proveniente del ácido graso crudo y los otros dos del anhídrido maleico “adicionado”). Los dobles enlaces carbono-carbono no participan en la primera etapa de la modificación química, aun así, se prevé la disminución del índice de iodo (con respecto al del AR) debido al aumento del peso molecular de este derivado. Nuevamente se destaca que la técnica utilizada para determinar el índice de iodo solo contempla las insaturaciones en la cadena alifática (es decir, los dobles enlaces de grupos maleatos y metacrilatos no resultan reactivos y consecuentemente no pueden ser determinados por este procedimiento). Por lo tanto, el cálculo de los dobles enlaces en las cadenas alifáticas de ARM a partir del índice de iodo da 1.09 mol C=C/mol, lo que confirma que las insaturaciones de estas permanecen sin reaccionar después de la reacción de maleinización.

En la segunda etapa, los grupos carboxilo reaccionan con GMA, por esta razón el índice de acidez cae drásticamente de 248.3 mg KOH /g (ARM) a 19.2 mg KOH/g (ARMA). Esta reacción conduce al producto final ARMA que contiene un β -hidroxilo éster en su estructura, por lo que aumenta su índice de hidroxilo y la cantidad de grupos ésteres (índice de saponificación menos índice de acidez). Considerando que el índice de iodo en todos los casos se mantuvo constante en 1.09 mol C=C de cadena alifática/mol precursor, el peso molecular de ARMA se puede estimar en 501.6 g/mol y por lo tanto el índice de hidroxilo calculado a partir de este valor da 1.15 mol OH/mol de precursor. Por el contrario, si la estimación del peso molecular se realiza utilizando el valor de saponificación del ARMA y considerando cinco grupos teóricos entre ésteres más ácidos (ver Figura 1.13) el valor da 677.5 g/mol, muy cercano al peso molecular que puede ser calculado a partir de la estructura teórica de ARMA (680 g/mol) y se obtendrían 1.56 mol de OH/mol de precursor. Se pueden esperar diferencias entre ambas estimaciones teniendo en cuenta que AR no es completamente puro y, además, ha sufrido dos pasos de modificaciones químicas que pueden generar trazas de subproductos para los cuales los supuestos ideales para hacer cálculos no son válidos.

Tabla 1.6. Caracterización analítica del AR y sus derivados.

Muestra	Valor de iodo (g I ₂ /100g)	Índice de Saponificación (mg KOH/g)	Número de hidroxilo (mg KOH/g)	Índice de acidez (mg KOH/g)
AR	89.3 ± 0.4	196 ± 16	192 ± 12	170.0 ± 0.4
ARM	68.2	411 ± 2	0	248.3 ± 3.0
ARMA	50.6	414 ± 12	130 ± 5	19.2 ± 0.1

1.2.4.2. Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC)

En la Figura 1.14 se muestran los cromatogramas de exclusión por tamaño del ácido ricinoleico y sus derivados, ARM y ARMA. El AR, materia prima para la síntesis de los precursores poliméricos ARM y ARMA, presenta su pico más importante a los 20.6 min de tiempo de elución, atribuido a las moléculas de ácido ricinoleico, además de picos más pequeños a tiempos más cortos (19.8 y 19.3 min) que podrían estar asociados a trazas de glicéridos de mayor peso molecular y consecuentemente tiempos de elución más cortos, lo que confirma que el AR crudo no es puro, como se anticipó en el apartado anterior por su índice de acidez que resultó menor de lo esperado. El cromatograma correspondiente a ARM, muestra picos que aparecen en tiempos más cortos en comparación con los del AR, lo que se atribuye al aumento de peso molecular del derivado debido a la adición de anhídrido maleico. Estos picos se pueden asociar a ácidos grasos maleatados (20.4 min) pero también a las trazas de diferentes glicéridos maleatados (19.8 min y 19.3 min) ya que se usó AR sin purificación en la síntesis. La mayor parte del producto de la segunda modificación, el ARMA, eluye incluso en tiempos más cortos en comparación con ARM (19.8 min, 19.4 min y 19.0 min, respectivamente) debido al mayor peso molecular de sus moléculas constituyentes. Sin embargo, debe notarse que una pequeña porción de ARM no reaccionó con GMA como indica el pequeño pico que aparece a los 20.4 min, lo que también resulta consistente con el índice de acidez no nulo que se observa en la caracterización analítica.

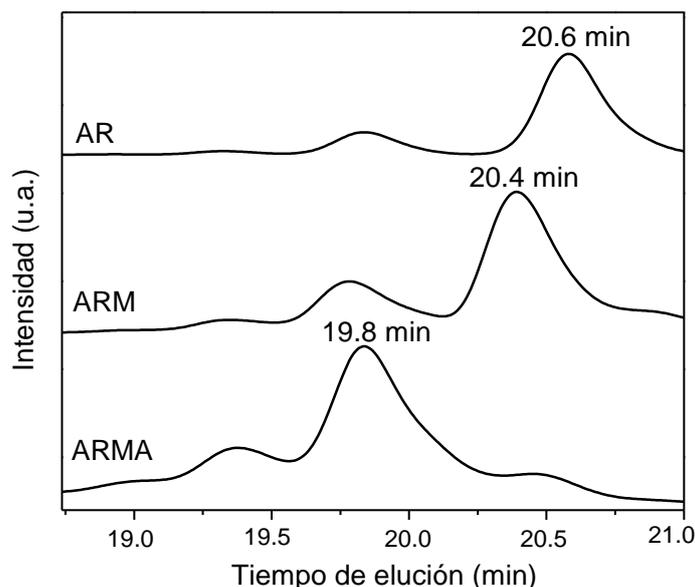


Figura 1.14. Cromatogramas de exclusión del AR y sus derivados.

1.2.4.3. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

La Figura 1.15 muestra los espectros FTIR de AR, ARM y ARMA, mientras que la Tabla 1.7 incluye las asignaciones de los picos. El espectro FTIR del AR muestra pequeños picos a $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ y 3010 cm^{-1} correspondientes al estiramiento de hidroxilo y dobles enlaces de los grupos de cadena alifática, respectivamente, presentes originalmente en este ácido graso. La señal de deformación de los grupos hidroxilo se ubica en el intervalo de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$. El pico a 1708 cm^{-1} corresponde al estiramiento del grupo carbonilo en grupos éster de moléculas de ácido graso. Las señales de los grupos metileno y metilo en cadenas alifáticas aparecen en 2930 , 2850 , 1460 y 720 cm^{-1} .

Después de la reacción de maleinización, la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos -OH disminuye debido a su consumo en la reacción de esterificación, lo que está de acuerdo con el índice de hidroxilo nulo de esta muestra (ARM, Tabla 1.6). También se observa un desplazamiento en la frecuencia de vibración del grupo carbonilo, que se atribuye a la aparición de otra señal a los 1720 cm^{-1} , que se solapa con la de 1708 cm^{-1} y por tanto se relaciona con los nuevos grupos ésteres creados a partir de la adición de anhídrido maleico a las moléculas de AR. La formación de grupos maleato también se confirma por la aparición de los picos a 1637 y $1212\text{-}1168\text{ cm}^{-1}$, asociados con el estiramiento de $\text{C}=\text{C}$, y del pico a 840 cm^{-1} debido a la flexión fuera del plano de grupos $\text{C}=\text{C-H}$ [22, 23]. Cabe mencionar que pequeñas bandas a 1780 y 1849 cm^{-1} , que corresponden al anhídrido maleico cíclico, aún son visibles en el espectro de ARM, lo

que denota que el reactivo no se consumió totalmente durante la reacción ya que se utilizó un exceso del 10% (ver anexo, sección A.1.1) [19, 24].

El último paso de la modificación química para obtener el precursor denominado ARMA implica la desaparición de los grupos epoxi que provienen de GMA y los grupos ácidos provenientes de ARM, así como la aparición de nuevos grupos éster. El espectro de ARMA en la Figura 1.15 presenta nuevamente la banda ancha a 3500 cm^{-1} debido al estiramiento de los grupos hidroxilo libres que resultan de la formación de β -hidroxilo ésteres generados por la reacción entre los ácidos carboxílicos de ARM y los grupos epoxi del GMA [3, 19, 25]. La señal correspondiente al grupo C=O del ácido carboxílico desaparece debido a la reacción ácido-epoxi. La adición de GMA a ARM no solo genera más grupos éster por molécula, sino que también conduce a un aumento en la cantidad de grupos carbonilo con un entorno similar. Esto se refleja en un solo pico a 1718 cm^{-1} que se puede asociar a la vibración del carbonilo de los grupos éster. Los incrementos en la intensidad de las señales en 810 y 940 cm^{-1} se deben al aumento de los dobles enlaces terminales resultantes de la adición de GMA.

Además, el pico a 3010 cm^{-1} correspondiente al C=C de las cadenas alifáticas, se mantiene inalterado después de las modificaciones químicas que dieron lugar a ARM y ARMA, como ocurrió con el AOM, confirmando que estas insaturaciones se conservan después de las modificaciones químicas y en acuerdo con los resultados anteriores.

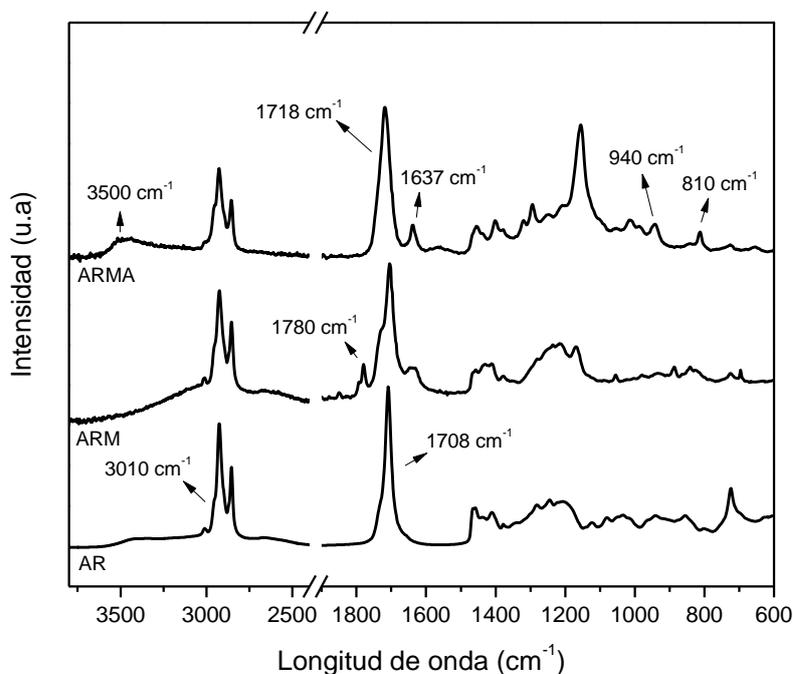


Figura 1.15. Espectros FTIR del ácido ricinoleico y sus derivados, ARM y ARMA.

Tabla 1.7. Asignación de las bandas de los espectros infrarrojos de AR, ARM y ARMA.

Asignación	Posición de la banda (cm ⁻¹)		
	AR	ARM	ARMA
$\nu(\text{OH})$	3500-3300	-	3600-3300
$\nu(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	3010	3008	3006
$\nu(\text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3)$	2930 y 2850	2923 y 2854	2927 y 2856
Anhídrido maleico	-	1849	-
Anhídrido maleico	-	1780	-
$\nu(\text{C}=\text{O})$ éster	-	1727	1718
$\nu(\text{C}=\text{O})$ ácido libre	1708	1705	-
$\nu(\text{C}=\text{C})$ vinilo	-	1637	1637
$\delta(\text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3)$	1457	1457	1454
$\nu\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})$	1409	1408	1405
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1211	1214	1209
$\delta(\text{O}-\text{H})$	1000-1100	-	1054
$\delta(\text{C}=\text{C})$ vinilo	-	885-840	940-820
$-\text{C}-(\text{CH}_2)-\text{C}-$	723	725	725

ν , estiramiento; δ , deformación.

1.2.4.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (¹H RMN)

Los espectros de ¹H RMN de AR, ARM y ARMA, así como las asignaciones de picos, se muestran en la Figura 1.16. Además, las áreas medidas a partir de los espectros que se utilizaron para calcular el número de protones de hidrógeno en cada grupo funcional característico y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1.8, tomando como base el área en 0.88 ppm (etiquetada como "a") que corresponde a los tres H terminales (grupo metilo) de la cadena de los ácidos grasos.

Como es de esperarse, se pueden observar los picos característicos del espectro del AR correspondientes a los ácidos grasos ($-\text{CH}_3$ a 0.88 ppm ("a"), columna vertebral $-\text{CH}_2$ ("b") a 1.3

ppm, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ("d") a 1.6 ppm y $\text{CH}_2\text{-COOH}$ ("i") a 2.33 ppm). Además, el AR muestra señales correspondientes a la insaturación interna del ácido graso ($-\text{CH}=\text{CH}-$ ("n") a 5.4-5.5 ppm como dos multipletes) y las asignadas al grupo hidroxilo (a 1.46 ("c"), 2.20 ("g") y 3.61 ("j") ppm). También se detecta la presencia de pequeñas cantidades de otros ácidos grasos o glicéridos, que se indica con una pequeña señal a 5.3 ppm ("n") (asociada a los multipletes a 5.4-5.5 ppm) que corresponde al H central en los restos de glicerol.

Después de la reacción de maleinización, el espectro de ARM muestra la desaparición de las señales correspondientes a los grupos hidroxilo y la aparición de nuevas a 2.26 ppm ($-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, etiquetado como "h"), 5.00 ppm (protones de metileno conectados a grupos maleato, $-\text{CH}-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$, etiquetado como "m") y un multiplete en el rango de 6.3-6.4 ppm ($(\text{C}=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-(\text{C}=\text{O})$, etiquetado como "p"), todos ellos debido a la adición de grupos maleatos. Incluso cuando la isomerización de maleato a fumarato (señal a 6.9 ppm) pudiera ocurrir en cierta medida en este tipo de sistemas químicos [21, 22], esto no se observó en el presente caso. En cuanto al espectro después de la acrilatación de ARM para obtener ARMA, se observan dos nuevos picos característicos a 3.77 ("k"), y 5.61-6.14 ppm ("o"), que se atribuyen a los protones del metileno unidos a grupos hidroxilo y acrilato, respectivamente. El pico agudo a 1.95 ppm correspondiente a un nuevo grupo metileno ("e") y el multiplete entre 4.15-4.30 ppm ($-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$, etiquetado "l") también son señales asociadas a la reacción de metacrilatación. Las señales de los grupos epoxi del GMA apenas pueden observarse (3.25, 2.86 y 2.67 ppm), lo que denota que este reactivo se consumió casi por completo durante esta última reacción [3]. Las señales de los protones marcados con "n" aparecen claramente en los espectros de ARM y ARMA con una intensidad similar a la correspondiente a AR, como se esperaba, porque las insaturaciones alifáticas permanecen sin reaccionar después de la modificación química, como se indicó anteriormente.

La Tabla 1.8 muestra los valores teóricamente calculados (Teóricos) y obtenidos de los resultados experimentales (Exp) a partir de los datos de las áreas considerando las estructuras químicas teóricas presentadas en la Figura 1.16. Como puede observarse, los valores experimentales y teóricos concuerdan fuertemente para el AR. Por otro lado, para ARM y ARMA, las áreas experimentales asociadas a los grupos maleato y metacrilato, respectivamente, presentan diferencias con respecto a las teóricas. Sin embargo, estos resultados están de acuerdo con los resultados de SEC, así como con la caracterización analítica discutida anteriormente. Teniendo en cuenta que la asignación de los números de los diferentes tipos de protones se hizo de acuerdo con el área respectiva del pico, pero también de acuerdo con las estructuras químicas teóricas propuestas, el aumento del área experimental en el rango 5.4-5.5

ppm para AR en comparación con el teórico, podría corresponder a la contribución de insaturaciones alifáticas (del ácido graso principal, ácido ricinoleico, o de trazas de otros ácidos grasos) y protones de restos de glicerol provenientes de pequeñas cantidades de otros glicéridos presentes en el ácido graso. Además, es importante resaltar que los protones relacionados con los grupos hidroxilo pueden presentar una superposición y un amplio rango de señales asociadas a su deslocalización debido a interacciones con otras moléculas por enlaces de hidrógeno que pueden conducir a una disminución de las señales, y en consecuencia a la subestimación de cantidades experimentales de protones, lo que dificulta inferir la estructura química real de los diferentes derivados [3].

Tabla 1.8. Desplazamientos químicos, cantidades teóricas y experimentales (Exp) de protones por molécula obtenidas a partir de los espectros de ^1H RMN para diferentes tipos de núcleos de hidrógeno en AR, ARM y ARMA.

	Señal (ppm)	Asignación	Protones de AR		Protones de ARM		Protones de ARMA	
			Teóricos	Exp	Teóricos	Exp	Teóricos	Exp
a	0.88	CH_3 - (terminal)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
b	1.3	$-\text{CH}_2-$	16.00	15.61	16.00	16.14	16.00	16.04
c	1.46	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})$	2.00	2.58	2.00	3.71	2.00	3.73
d	1.60	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (C=O)-O	2.00	2.04	2.00		2.00	
e	1.95	$\text{CH}_3-\text{C}-$	-	-	-	-	6.00	7.07
f	2.05	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	2.00	2.12	2.00	2.09	2.00	
g	2.20	$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ $\text{CH}=\text{CH}-$	2.00	1.89	-	-	-	-
h	2.26	$-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2-$ $\text{CH}=\text{CH}-$	-	-	2.00	3.75	2.00	3.62
i	2.33	$-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$	2.00	1.89	2.00		2.00	
j	3.61	$-\text{CH}(\text{OH})-$	1.00	0.70	-	-	-	-
k	3.77	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ CH_2-O	-	-	-	-	2.00	1.76

l	4.15 - 4.30	$-\underline{\text{CH}}_2-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$	-	-	-	-	8.00	6.67
m	5.00	$-\underline{\text{CH}}-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$	-	-	1.00	0.65	1.00	0.76
n	5.40 - 5.50	$-\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}-$	2.00	2.34	2.00	2.00	2.00	2.01
o	5.61 - 6.14	$-\text{C}(\text{CH}_3)=\underline{\text{CH}}_2$	-	-	-	-	4.00	3.24
p	6.30 - 6.40	$(\text{C}=\text{O})-\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}-$ (C=O)	-	-	2.00	1.26	2.00	1.32

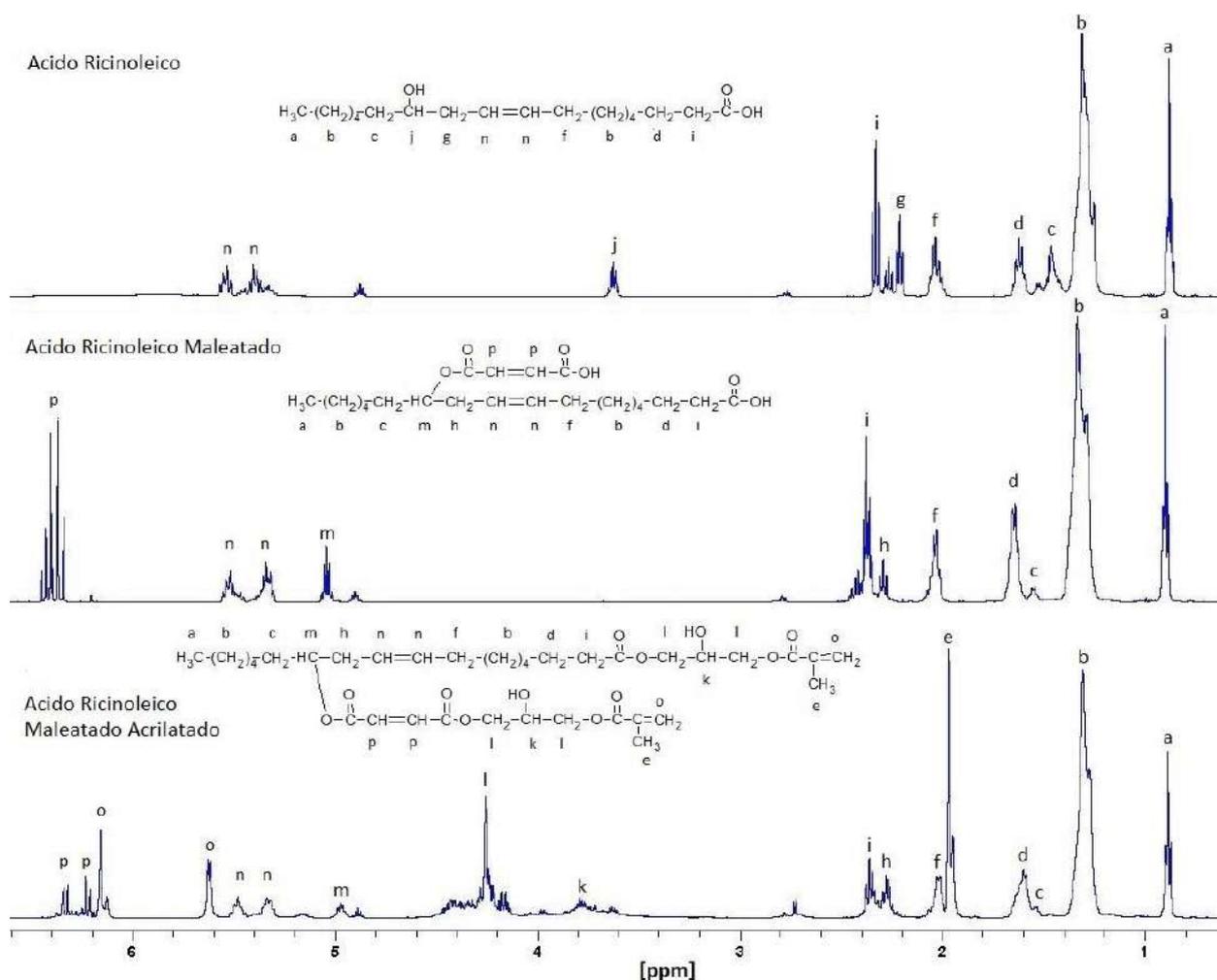


Figura 1.16. Espectros y asignación de picos de ¹H RMN: AR, ARM, ARMA.

1.3. Conclusiones

Se han obtenido con éxito tres precursores poliméricos con dobles enlaces terminales reactivos aptos para ser polimerizados por radicales libres a partir de diferentes ácidos grasos. Estos precursores fueron, además, caracterizados exhaustivamente mediante diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas.

Del análisis de los resultados en su conjunto resulta claro que ninguno de los precursores poliméricos puede ser considerado un "monómero" en sentido clásico de la palabra, ya que, al partir de reactivos naturales, que inevitablemente contienen al menos pequeñas cantidades de otros ácidos grasos diferentes del constituyente mayoritario, se han obtenido derivados que aumentan la distribución de tamaños y funcionalidades conforme se aumentan las etapas de modificación química. Aun así, y como se demostrará en los siguientes capítulos, la copolimerización de estos precursores entre sí y/o con reactivos sintéticos vinílicos (y en algunos casos también la homopolimerización), posibilitó la obtención de materiales poliméricos con interesantes propiedades, pero, sobre todo, con una gran cantidad de "carbono verde" en sus estructuras.

Tanto el AOM como el ALM, al tener cadenas relativamente largas y flexibles en sus estructuras aportarán flexibilidad a los polímeros termoestables derivados de su utilización. Por otro lado, el ARMA al igual que el precursor comercial ASEA, presentan más funcionalidades (es decir, C=C reactivos en polimerizaciones radicalarias) por molécula, por lo que darán lugar a polímeros termorrígidos con mayor densidad de entrecruzamiento, lo que aportaría rigidez a los sistemas generados a partir de su polimerización.

1.4. Referencias

1. Crapiste, G.H., M.I. Brededan, and A.A. Carelli, *Oxidation of sunflower oil during storage*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1999. **76**(12): p. 1437.
2. Bahadi, M., N. Salih, and J. Salimon, *Synthesis and characterization of green biodegradable palm oleic acid based polyester*. Biointerface Res. Appl. Chem, 2021. **11**(6): p. 14359-14371.
3. Capiel, G., N.E. Marcovich, and M.A. Mosiewicki, *From the synthesis and characterization of methacrylated fatty acid based precursors to shape memory polymers*. Polymer International, 2019. **68**(3): p. 546-554.
4. La Scala, J.J., et al., *Fatty acid-based monomers as styrene replacements for liquid molding resins*. Polymer, 2004. **45**(22): p. 7729-7737.
5. Dey, T., *Properties of vinyl ester resins containing methacrylated fatty acid comonomer: the effect of fatty acid chain length*. Polymer international, 2007. **56**(7): p. 853-859.
6. Çaylı, G., D. Gürbüz, and A. Çınarlı, *Characterization and polymerization of epoxidized methacrylated castor oil*. European journal of lipid science and technology, 2019. **121**(1): p. 1700189.
7. Dayrit, F.M., *The properties of lauric acid and their significance in coconut oil*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2015. **92**(1): p. 1-15.
8. Salleh, E. and I. Muhamad. *Starch-based Antimicrobial Films Incorporated with Lauric Acid and Chitosan*. in *AIP Conference Proceedings*. 2010. American Institute of Physics.
9. Hoffman, K., I. Han, and P. Dawson, *Antimicrobial effects of corn zein films impregnated with nisin, lauric acid, and EDTA*. Journal of food protection, 2001. **64**(6): p. 885-889.
10. Meiorin, C., et al., *Nanocomposites with superparamagnetic behavior based on a vegetable oil and magnetite nanoparticles*. European Polymer Journal, 2014. **53**: p. 90-99.
11. Campanella, A., J.J. La Scala, and R.P. Wool, *The use of acrylated fatty acid methyl esters as styrene replacements in triglyceride-based thermosetting polymers*. Polymer Engineering & Science, 2009. **49**(12): p. 2384-2392.
12. Lafont, J.J., L.C. Durango, and H. Aramendiz, *Estudio químico del aceite obtenido a partir de siete variedades de soya (Glycinemax L.)*. Información tecnológica, 2014. **25**(2): p. 79-86.
13. Meiorin, C., M.I. Aranguren, and M.A. Mosiewicki, *Polymeric networks based on tung oil: Reaction and modification with green oil monomers*. European Polymer Journal, 2015. **67**: p. 551-560.

14. Habib, F. and M. Bajpai, *Synthesis and characterization of acrylated epoxidized soybean oil for UV cured coatings*. Chem. Chem. Technol, 2011. **5**(3): p. 317-326.
15. Zhang, C., et al., *Biorenewable polymers based on acrylated epoxidized soybean oil and methacrylated vanillin*. Materials Today Communications, 2015. **5**: p. 18-22.
16. Scala, J.L. and R.P. Wool, *The effect of fatty acid composition on the acrylation kinetics of epoxidized triacylglycerols*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2002. **79**(1): p. 59-63.
17. Khot, S.N., et al., *Development and application of triglyceride-based polymers and composites*. Journal of applied polymer science, 2001. **82**(3): p. 703-723.
18. Saithai, P., et al. *Synthesis and characterization of triglyceride-based copolymer from soybean oil*. in *Materials Science Forum*. 2011. Trans Tech Publ.
19. Rajalakshmi, P., J.M. Marie, and A.J.M. Xavier, *Castor oil-derived monomer ricinoleic acid based biodegradable unsaturated polyesters*. Polymer Degradation and Stability, 2019. **170**: p. 109016.
20. Echeverri, D.A., W.A. Perez, and L.A. Rios, *Synthesis of maleated-castor oil glycerides from biodiesel-derived crude glycerol*. Industrial Crops and Products, 2013. **49**: p. 299-303.
21. Mistri, E., et al., *Green composites from maleated castor oil and jute fibres*. Industrial Crops and Products, 2011. **34**(1): p. 900-906.
22. Mosiewicki, M., M.I. Aranguren, and J. Borrajo, *Mechanical properties of linseed oil monoglyceride maleate/styrene copolymers*. Journal of applied polymer science, 2005. **97**(3): p. 825-836.
23. Echeverri, D.A., W.A. Perez, and L.A. Rios, *Maleinization of soybean oil glycerides obtained from biodiesel-derived crude glycerol*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2013. **90**(12): p. 1877-1882.
24. Krump, H., P. Alexy, and A. Luyt, *Preparation of a maleated Fischer–Tropsch paraffin wax and FTIR analysis of grafted maleic anhydride*. Polymer Testing, 2005. **24**(2): p. 129-135.
25. Echeverri, D.A., L.A. Rios, and B.L. Rivas, *Synthesis and copolymerization of thermosetting resins obtained from vegetable oils and biodiesel-derived crude glycerol*. European Polymer Journal, 2015. **67**: p. 428-438.

CAPÍTULO 2

Materiales poliméricos

Capítulo 2: Materiales poliméricos

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de los materiales biobasados obtenidos por polimerización radicalaria de precursores sintetizados (AOM, ALM y ARMA) con precursores-comerciales, ya sea de origen vegetal como el aceite de soja epoxidado acrilatado (ASEA), como de origen industrial (estireno, STR). Asimismo, se incluye en este capítulo la caracterización de polímeros obtenidos mediante la combinación de dos de los precursores sintetizados y por homopolimerización en los casos en los que pudo aplicarse. La caracterización detallada en las siguientes páginas consiste en el análisis por espectroscopia infrarroja de las estructuras químicas obtenidas y de las propiedades colorimétricas, superficiales, termogravimétricas, dinámico-mecánicas y mecánicas de todos los materiales sintetizados.

2.1. Polímeros de ASEA-AOM

Se prepararon homopolímeros de ASEA y AOM como también copolímeros de distintas composiciones en peso usando BPO como iniciador radicalario (ver anexo, sección **A.1.2**). A continuación, se detalla el nombre de cada material obtenido dependiendo del porcentaje en peso de cada uno de los precursores utilizados: 100ASEA, 70ASEA-30AOM, 50ASEA-50AOM, 30ASEA-70AOM y 100AOM. La Figura 2.1 incluye un esquema general de la estructura de los polímeros obtenidos en las reacciones de copolimerización.

a^* indica color rojo y un valor negativo, verde, mientras que un valor positivo de b^* es una medida del color amarillo y un valor negativo del azul. En este caso, todas las muestras presentan valores de L^* altos y valores b^* positivos (tendencia a materiales amarillentos con alta luminosidad). Con respecto al parámetro a^* , todos los copolímeros presentan valores positivos mientras que los homopolímeros tienen valores negativos, indicando en el primer caso una tendencia hacia el color rojo y en el segundo, una tendencia hacia el color verde. No solo el color sino también la transparencia de la película son factores importantes que influyen en la apariencia general y el grado de aceptación de los materiales. La opacidad es una propiedad vinculada con la cantidad de luz que atraviesa un material: cuanto más baja es la cantidad de luz que puede atravesar la muestra, mayor es su opacidad. En este caso, los valores medios de opacidad registrados para todos los materiales de base biológica son menores al 9%, lo que confirma que son mayormente transparentes. El valor de opacidad más bajo de la serie corresponde al homopolímero ASEA, posiblemente debido a la mayor homogeneidad del sistema. Wl y L^* siguen la misma tendencia, lo que denota que los copolímeros tienen un índice de blancura (medido con respecto a una placa de color estándar blanca) menor al de los homopolímeros, mientras que los copolímeros obtenidos exhiben los valores de ΔE^* más altos en comparación con los homopolímeros, sin diferencias significativas entre las diferentes composiciones [1].



Figura 2.2. Apariencia macroscópica de materiales poliméricos biobasados.

Tabla 2.1. Parámetros de color y valores de opacidad de los materiales poliméricos basados en ASEA y AOM.

	L*	a*	b*	Opacidad (%)	ΔE*	WI
100ASEA	83.4 ± 0.2	-5.5 ± 0.1	20.9 ± 0.2	5.4 ± 0.1	24.7	72.5
70ASEA-30AOM	71.3 ± 0.5	2.5 ± 0.8	45.4 ± 1.2	8.4 ± 1.2	49.8	47.2
50ASEA-50AOM	70.4 ± 0.1	3.1 ± 0.5	43.1 ± 0.2	6.9 ± 1.1	49.0	47.6
30ASEA-70AOM	72.2 ± 0.5	1.1 ± 0.1	38.7 ± 0.8	9.0 ± 0.5	44.1	52.3
100AOM	81.8 ± 0.3	-2.6 ± 0.1	12.7 ± 0.1	8.9 ± 0.7	17.5	77.7

2.1.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La Figura 2.3 muestra los espectros FTIR de los copolímeros obtenidos como también de los homopolímeros de ASEA y AOM. Como era de esperar, todos los polímeros presentan las bandas de absorción características para las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$, en la región de $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. La señal correspondiente al éster carbonilo [2] aparece a 1725 cm^{-1} , mientras que la de los grupos $-\text{OH}$ se observa a 3500 cm^{-1} . Los picos a 1619 y 1637 cm^{-1} , asociados a los enlaces $\text{C}=\text{C}$ de los grupos acrilato y metacrilato originalmente presentes en los espectros de los precursores (Capítulo 1. Secciones 1.2.1.3 y 1.2.3.3), disminuyen a señales casi insignificantes en todos los casos, lo que confirma que ASEA y AOM polimerizan a través de sus dobles enlaces terminales. El espectro del polímero obtenido por la homopolimerización del ASEA muestra que no todos los enlaces $\text{C}=\text{C}$ se consumen, probablemente debido al impedimento estérico que imposibilita la reacción completa de este reactivo más voluminoso. Esto también se confirma por la disminución continua del pico en 810 cm^{-1} (señal que se puede atribuir a la flexión fuera del plano de los enlaces $\text{C}=\text{C}$) a medida que disminuye la cantidad de ASEA en el polímero final. Asimismo, es interesante remarcar que el pico a 3002 cm^{-1} sigue presente en todos los espectros de los biopolímeros preparados a partir de AOM y aparece con mayor intensidad cuanto mayor es el contenido de este precursor en el material, indicando que la insaturación proveniente de la cadena alifática del ácido oleico

permanece inalterada tanto después de la metacrilación, como se indicó en el capítulo anterior, como de la copolimerización radicalaria.

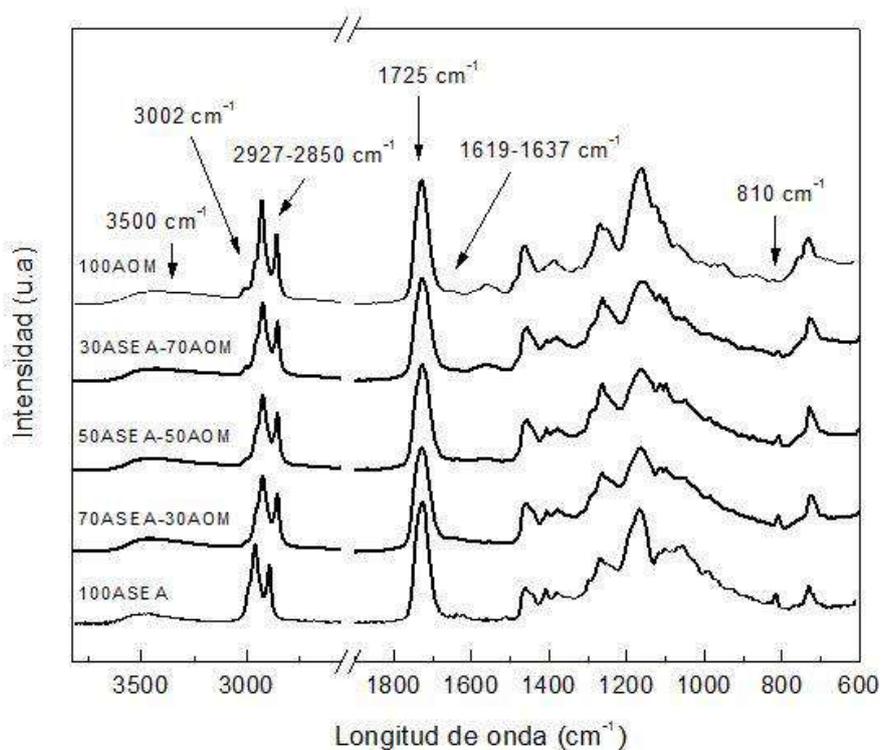


Figura 2.3. Espectros FTIR de materiales poliméricos a base de ASEA y AOM.

2.1.3. Ensayos dinámico-mecánicos (DMA)

La Figura 2.4 muestra las curvas de módulo de almacenamiento en corte (G') y $\tan \delta$ de los distintos materiales poliméricos ASEA-AOM en función de la temperatura. En todos los casos se evidencian transiciones anchas que comienzan a bajas temperaturas (por debajo de la temperatura ambiente). Los valores de G' de todos los copolímeros y homopolímeros decrecen al aumentar la temperatura, con transiciones vidrio-goma en un rango amplio de temperaturas. Por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g), los módulos de almacenamiento alcanzan un “plateau”, lo que confirma su naturaleza reticulada [3, 4]. Con respecto a la tendencia en esta serie, se puede observar un aumento de G' con el aumento del contenido del ASEA en ambas regiones, tanto la de goma como la vítrea, lo que se corresponde con una mayor densidad de entrecruzamiento al aumentar la cantidad de este precursor de alta funcionalidad. Por su parte, el homopolímero AOM presenta los menores valores de G' en el rango de

temperatura estudiado y además su G' vítreo es notablemente más bajo que el de los otros materiales poliméricos sintetizados como parte de este trabajo. Según la teoría de la elasticidad de gomas, el módulo en la zona de goma (a temperaturas superiores a T_g), está relacionado con la densidad de reticulación, como se indica en la ecuación A.8 (Anexo, sección A.2.9), por lo que se procedió a su cálculo y los resultados obtenidos se informan en la Tabla 2.2. Está claro que la densidad de entrecruzamiento es mayor cuando el contenido de ASEA aumenta en la muestra, lo que se asocia a la estructura química de este precursor: el ASEA presenta una alta funcionalidad (>2) mientras que el AOM es un precursor mayormente bifuncional. Consecuentemente, la densidad de entrecruzamiento del homopolímero AOM es la menor de la serie.

En este punto, cabe destacar que el homopolímero AOM posee una estructura química principal con una funcionalidad teórica de 2 (ver Figura 1.1). Sin embargo, además de la ruta de síntesis principal, suelen ocurrir reacciones competitivas durante la síntesis de los precursores o bien durante su homo/copolimerización, sobre todo cuando se parte de reactivos con pureza menor al 100%, como es el caso de los ácidos grasos y aceites vegetales. Estas reacciones secundarias pueden dar lugar a especies de mayor masa molecular que las de las principales estructuras presentadas en la Figura 1.1 y, además, algunas de ellas podrían derivar en macromoléculas que contienen más de un enlace $C=C$ copolimerizable, como se informa en trabajos relacionados [5, 6]. Por lo tanto, creemos que los precursores sintetizados (AOM y ALM) son, de hecho, mezclas complejas de precursores difuncionales que contienen adicionalmente pequeñas cantidades de especies con mayor funcionalidad y/o diferente peso molecular y, por lo tanto, su polimerización por radicales libres con precursores similares también conduciría a materiales reticulados.

Todos los materiales, excepto 100AOM, tienen una T_g cercana o levemente debajo de la temperatura ambiente, aunque con picos anchos que denotan un amplio rango de temperaturas de relajación. Esto está relacionado con la amplia distribución de cadenas poliméricas en los materiales obtenidos que conllevan a diferencias no solo en la longitud de cadenas entre puntos de entrecruzamiento sino también en la cantidad y longitud de cadenas pendientes de libre movimiento. A su vez, los picos de $\tan \delta$ de los copolímeros son algo más anchos que el del homopolímero ASEA, lo que indica que existen mecanismos de relajación en los copolímeros que no están presentes en el material homopolimerizado y que seguramente reflejan la influencia de las cadenas pendientes de AOM, ya que la amplitud de los picos aumenta levemente con el contenido de este precursor más pequeño. Por otro lado, se vislumbra la aparición de una transición secundaria a temperaturas muy bajas (~ -43 °C) para contenidos

altos de AOM (30ASEA-70AOM), que podría estar relacionada con cierto grado de separación de fases que podría ocurrir en estas condiciones, donde el copolímero resultante presenta un alto grado de desbalance en cuanto a los contenidos másicos de precursores de relativamente baja (AOM) y alta masa molar (ASEA), dando lugar a un material formado por una fase relativamente más dura, pero continua (dominios ricos en ASEA) con una fase relativamente blanda y dispersa, formando dominios ricos en AOM. Por otro lado, el comportamiento del homopolímero 100AOM es completamente diferente: su pico $\tan \delta$ es el más ancho de la serie y su T_g la más alta, lo que se puede asociar a su estructura característica: una disposición más ordenada que difiere de la forma de estrella obtenida al utilizar precursores a base de triglicéridos, con cadenas pendientes bastante largas que pueden interactuar entre sí a través de enlaces de Van der Waals, puentes de hidrógeno, etc.

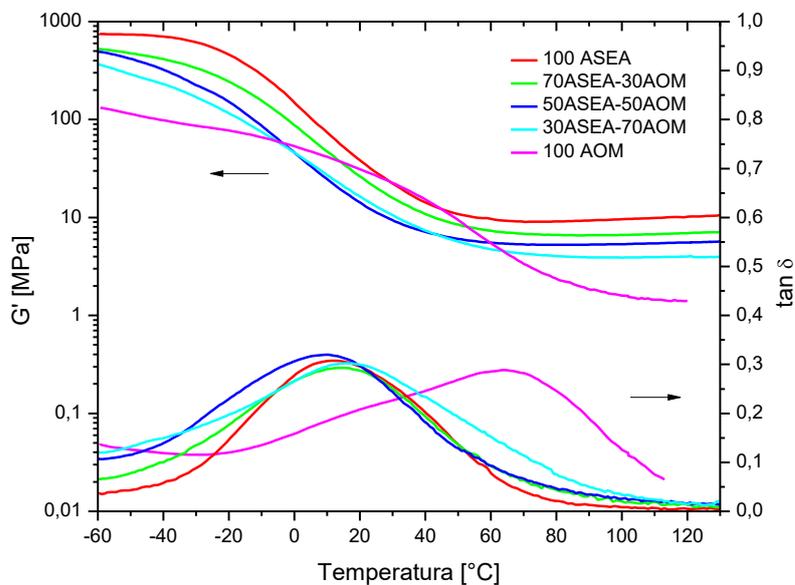


Figura 2.4. Curvas de módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ vs temperatura para la serie polimérica ASEA y AOM.

Tabla 2.2. Temperatura de transición vítrea (T_g), módulo de almacenamiento de goma ($G'_{T_g+70^\circ\text{C}}$) y densidad de entrecruzamiento (ν) de los materiales poliméricos basados en ASEA y AOM.

	Tg del pico principal (°C)	G' (MPa) a Tg+70°C	ν (mol/m ³)
100ASEA	12.7	9.6	1106
70ASEA-30AOM	11.4	6.64	768
50ASEA-50AOM	9.6	4.49	522
30ASEA-70AOM	15.9	3.89	444
100AOM	57.7	1.37	140

2.1.4. Propiedades mecánicas en tracción

La Tabla 2.3 muestra los resultados obtenidos en los ensayos de tracción para cada material de la serie ASEA-AOM. Se puede notar que tanto el módulo de Young como los valores de resistencia exhiben un comportamiento aleatorio como función del contenido de precursor, a pesar de presentar en todos los casos valores del mismo orden de magnitud. Por otro lado, también puede observarse que el homopolímero ASEA presenta los mayores valores de la tabla, mientras que el homopolímero AOM presenta un módulo de Young comparable al del 100ASEA y mayor que los de cualquiera de los copolímeros, pero la menor resistencia de la serie, lo que se atribuye a su comparativamente baja densidad de reticulación, a lo que se suma que los ensayos mecánicos, en este caso, se llevaron a cabo a una temperatura claramente menor a la de su temperatura de transición vítrea (material más frágil). Con respecto a la deformación a rotura, todos los valores a excepción del correspondiente al homopolímero AOM, se encuentran entre 15% y 18%, sin diferencias significativas entre muestras y por lo tanto, sin manifestar tampoco tendencia alguna con la composición. En esta propiedad destaca también el homopolímero AOM por presentar la menor deformación de la serie, lo que se explica por las razones mencionadas anteriormente. La tenacidad, una característica del material relacionada con su resistencia a la fractura, se obtuvo como el área debajo de las curvas de tensión-deformación (ver Anexo, sección A.2.10) y por lo tanto, refleja las características previamente mencionadas: el copolímero 30ASEA-70AOM presenta el mayor valor ya que combina la mayor

deformación con una resistencia relativamente alta, mientras que el menor valor corresponde al homopolímero AOM, enfatizando sus bajas resistencia y capacidad de deformación. En términos generales, el comportamiento a la tracción de las muestras está relacionado con la estructura molecular y las propiedades fisicoquímicas de cada polímero de base biológica, aunque en este caso particular las condiciones del ensayo también juegan un papel fundamental: los ensayos de tracción se realizaron a temperatura ambiente (20 ± 2 °C), la cual está por encima de la temperatura de transición vítrea de la mayoría de las muestras de esta serie (copolímeros y 100ASEA), pero por debajo de la del homopolímero AOM. La amplitud de las zonas de transición hace aún más difícil llegar a conclusiones precisas respecto a las tendencias en las propiedades mecánicas en tracción. Las curvas tensión vs. deformación representativas de cada material y presentadas en la Figura 2.5, confirman la naturaleza mixta de los polímeros en las condiciones de ensayo, ya que presentan la zona lineal elástica característica de los materiales vítreos sólo a muy bajas deformaciones, mientras que la mayor parte de la curva se corresponde al comportamiento de materiales elastoméricos.

Tabla 2.3. Comportamiento mecánico en ensayo de tracción de los materiales poliméricos basados en ASEA y AOM.

Muestra	Deformación a rotura (%)	Resistencia (MPa)	Módulo Young (MPa)	Tenacidad (MPa)
100ASEA	15 ± 1	2.4 ± 0.1	21.2 ± 0.9	0.19 ± 0.02
70ASEA-30AOM	15 ± 1	1.8 ± 0.2	14.3 ± 2.2	0.15 ± 0.02
50ASEA-50AOM	15 ± 2	1.6 ± 0.2	13.9 ± 0.1	0.15 ± 0.01
30ASEA-70AOM	18 ± 3	1.9 ± 0.2	15.4 ± 0.2	0.23 ± 0.05
100AOM	9 ± 3	1.2 ± 0.3	19.5 ± 0.6	0.06 ± 0.04

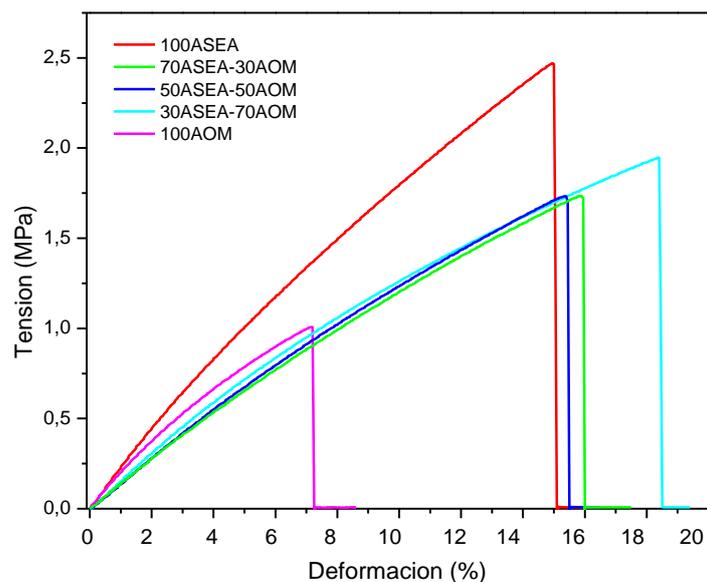


Figura 2.5. Curvas de tensión vs. deformación para materiales poliméricos basados en ASEA y AOM.

2.1.5. Degradación térmica

La Figura 2.6 muestra las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura de los materiales poliméricos obtenidas por termogravimetría, sin deshidratación previa al ensayo. Es evidente que no hay pérdida de peso que pueda atribuirse a la evaporación de agua libre y/o ligada (esta última podría observarse incluso hasta los 200°C), lo que confirma el carácter hidrofóbico de estos materiales. El polímero preparado con 100AOM se degrada térmicamente casi por completo a 460 °C quedando sólo un 3% de masa remanente por encima de esa temperatura. Por otro lado, el material con 100ASEA presenta dos claras etapas de degradación: entre 200 y 460 °C se pierde alrededor del 86% de su masa inicial y en el rango de 490–600 °C pierde un 12% adicional. Como era de esperar, los copolímeros tienen curvas que surgen de una combinación entre el comportamiento de 100ASEA y 100AOM. La escisión aleatoria de los polímeros de base biológica da como resultado la aparición de dos picos en las curvas termogravimétricas derivadas (dTGA): el primero se atribuye a la ruptura de los enlaces éster con la consiguiente evaporación y descomposición de fragmentos no entrecruzados, aceite libre y ácidos grasos libres en los segmentos AOM y ASEA y el segundo está relacionado con la degradación completa de los materiales previa conversión del polímero a carbono, seguida de oxidación de carbono en atmósfera de aire que da lugar a la formación de residuo carbonoso

("char" en inglés) [4]. Por otro lado, existen pequeñas diferencias en cuanto a la resistencia a la degradación térmica, por ejemplo, se observa que el homopolímero ASEA es más estable térmicamente que cualquiera de los copolímeros. En este sentido, se ha demostrado que la estabilidad térmica y el mecanismo de degradación térmica de los polímeros dependen principalmente de su estructura molecular [7]. En general se observa que, para polímeros de estructuras similares, cuanto mayor es el grado de reticulación así como cuanto menor es el contenido de C=C alifáticos (grupos térmicamente débiles) de su estructura, mayor será su estabilidad térmica. Por otro lado, los átomos de carbono terciarios de la cadena debilitan los enlaces C-C adyacentes y los átomos de carbono cuaternarios son aún más eficaces a este respecto que los carbonos terciarios. Además, la presencia de ramificaciones en un polímero reduce las fuerzas intra e intermoleculares, lo que conduce, en la mayoría de los casos, a una disminución de la estabilidad térmica del material, ya que tienden a oxidarse más fácilmente que las estructuras lineales; la tasa de oxidación también aumenta con el grado de ramificación del polímero [8].

En este caso y considerando una masa determinada de polímero, la cantidad de átomos de carbono terciarios y la de C=C alifáticos es mayor cuanto mayor es la concentración de AOM en el polímero, pero su grado de reticulación es menor. Todos estos efectos influyen en la estabilidad térmica de los copolímeros en el mismo sentido, reduciéndola a medida que aumenta el contenido de AOM. Sin embargo, debe aclararse que es muy probable que el doble enlace extra de la cadena alifática proveniente del precursor AOM y que no participa en la polimerización por radicales libres, se sature durante las primeras etapas del ensayo de degradación térmica, por lo que su contribución debilitante sería marginal. En el último paso de degradación (por encima de 600 °C), los materiales se transforman en cenizas y residuos carbonosos. La masa residual que deja el homopolímero ASEA es ligeramente superior a la de los demás, lo que también puede atribuirse a su mayor grado de reticulación.

Para analizar más en profundidad la degradación térmica de los materiales obtenidos, se obtuvieron las temperaturas al 5% y 30% de pérdida de peso (T5 y T30, respectivamente) y se calcularon los índices de resistencia al calor (Ts) según la Ecuación A.11 (ver Anexo, Sección A.2.11). Los valores resultantes se incluyen en la Tabla 2.4 y confirman la tendencia descrita en los párrafos anteriores, donde la mayor reticulación de la red polimérica (mayor contenido de ASEA) se ve reflejada en un aumento de la estabilidad térmica y consecuentemente, en mayores valores de T5, T30 y Ts [4].

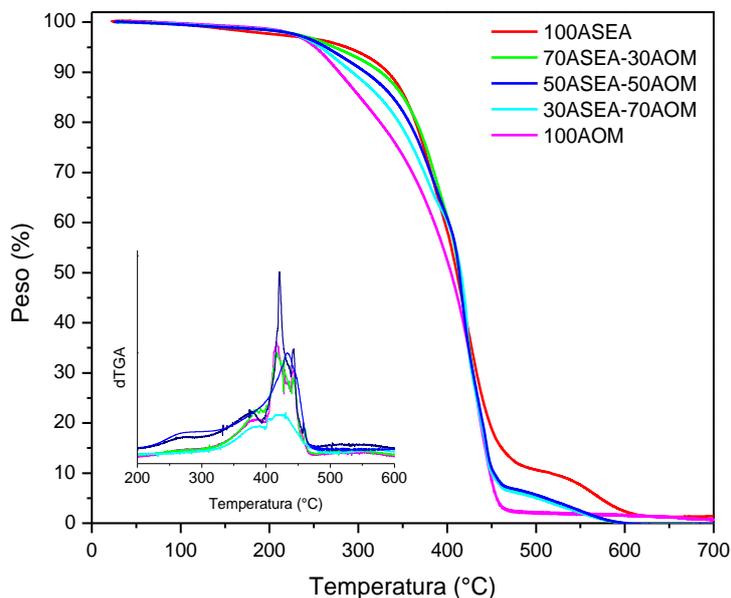


Figura 2.6. Curvas de pérdida de peso y su derivada en función de la temperatura.

Tabla 2.4. Temperatura al 5% (T5) y 30% (T30) de pérdida de peso e índice de resistencia al calor (Ts) de los materiales poliméricos basados en ASEA y AOM.

Muestra	T5 (°C)	T30 (°C)	Ts (°C)
100ASEA	287	382	168
70ASEA-30AOM	273	385	167
50ASEA-50AOM	264	381	164
30ASEA-70AOM	258	374	160
100AOM	252	361	155

2.1.6. Ángulo de contacto

Se realizaron mediciones del ángulo de contacto con agua a dos tiempos diferentes (0 y 80 s) luego de colocar la gota del solvente, para cuantificar la humectabilidad (hidrofilicidad/hidrofobicidad) de la superficie del polímero; estos valores se incluyen en la Tabla 2.5. A partir de los resultados experimentales obtenidos se deduce que el valor del ángulo de

contacto se reduce ligeramente en función del tiempo, lo que indica que la gota de agua se expande una vez colocada sobre la superficie sólida. Milesco y col.[9] indicaron que este fenómeno se debe a la imbibición y la evaporación como resultado del ángulo de avance (ángulo más alto que se basa en el componente de la superficie hidrofóbica) que cambia a un ángulo de retroceso (ángulo de contacto bajo del componente hidrofílico) al disminuir el volumen de las gotas. De todos modos, los cambios durante el tiempo del ensayo no son muy significativos en ninguno de los casos, debido al carácter hidrofóbico (ángulos de contacto superiores a 65°) [10, 11] de los materiales que ocasiona que la gota de agua sea repelida por la superficie de la muestra. Hay varios factores que influyen en la hidrofobicidad de las superficies poliméricas: a mayor cantidad de grupos hidrófilos en los polímeros (por ejemplo, grupos -OH polares contenidos en las cadenas pendientes de los derivados de ácidos grasos y/o en el mismo precursor ASEA, que, como se indicó en el capítulo anterior, no tienen valores de oxhidrilos), mayor es la hidrofiliidad [12, 13] mientras que una mayor densidad de reticulación[12, 14] conduce a un aumento en la hidrofobicidad del material. En nuestro caso, tanto la ausencia de grupos polares en la estructura principal de los polímeros obtenidos como la relativamente alta densidad de entrecruzamiento, que lleva a que ninguno de los materiales obtenidos se disuelvan en solventes orgánicos comunes, se conjugan para dar valores del ángulo de contacto en el rango de 60° a 90°, característicos de superficies moderadamente humectables, con adhesividad razonable y energías superficiales sólidas moderadas [15], lo que asegura un buen balance entre las fuerzas hidrofílicas e hidrofóbicas.

Tabla 2.5. Ángulo de contacto usando agua como solvente para los polímeros biobasados en ASEA y AOM.

Muestra	Ángulo de contacto en agua (°)	
	0 segundos	80 segundos
100ASEA	79.9 ± 2.4	76.9 ± 2.0
70ASEA-30AOM	73.1 ± 1.5	71.0 ± 1.4
50ASEA-50AOM	80.3 ± 0.4	76.9 ± 0.15
30ASEA-70AOM	70.2 ± 2.0	67.0 ± 1.9
100AOM	88.9 ± 5.2	80.4 ± 3.2

2.1.7. Morfología

Se utilizó Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) para obtener micrografías de las superficies de fractura frágil de los materiales sintetizados. En la Figura 2.7 se muestran imágenes de los distintos polímeros biobasados obtenidos en esta sección. Ninguno de los copolímeros, así como tampoco el homopolímero AOM, presentan signos de deformación plástica (aunque esto se atribuye, en su mayor parte, a que las imágenes se obtuvieron a partir de especímenes fracturados criogénicamente), sino que presentan las superficies lisas típicas de las fracturas frágiles de polímeros termorrígidos. Por su parte, en las imágenes del copolímero 30ASEA-70AOM (a, b), se pueden notar pequeños agregados que podrían atribuirse a la cristalización de alguno de los constituyentes minoritarios (impurezas) del copolímero y que podrían haberse originado durante el enfriamiento con nitrógeno líquido (fractura criogénica), quedando luego adheridos a la superficie de la muestra que se observó en el microscopio. Estas heterogeneidades también podrían atribuirse a zonas de separación de fases de acuerdo con los resultados encontrados en DMA (dos picos de $\tan \delta$) para esta muestra en particular y considerando que Dey y col. [16] presenta en su trabajo micrografías muy similares a la imagen 30ASEA-70AOM (b) y atribuye los agregados a la nueva fase formada en sus polímeros basados en resinas vinil éster y ácidos grasos metacrilatados. Por otro lado, la superficie de fractura del homopolímero ASEA se diferencia claramente de las del resto de los materiales, ya que presenta sitios en los que se produce la deflexión de fractura, produciendo ondulaciones y crestas más pequeñas pero numerosas, lo que indica que este es el material con mayor tenacidad a la fractura de la serie, al menos a la temperatura de rotura de la muestra. Sin embargo, es importante tener en cuenta que las micrografías observadas se obtuvieron de una pequeña zona, que quizás no sea representativa de la morfología de toda la muestra. Este comportamiento diferenciado podría ser también el resultado de un enfriamiento insuficiente antes de la fractura, ya que las curvas de tracción indican que la tenacidad de este homopolímero, evaluada a temperatura ambiente, es comparable a la del resto de los copolímeros y sólo se diferencia claramente de la extremadamente baja tenacidad del homopolímero AOM.

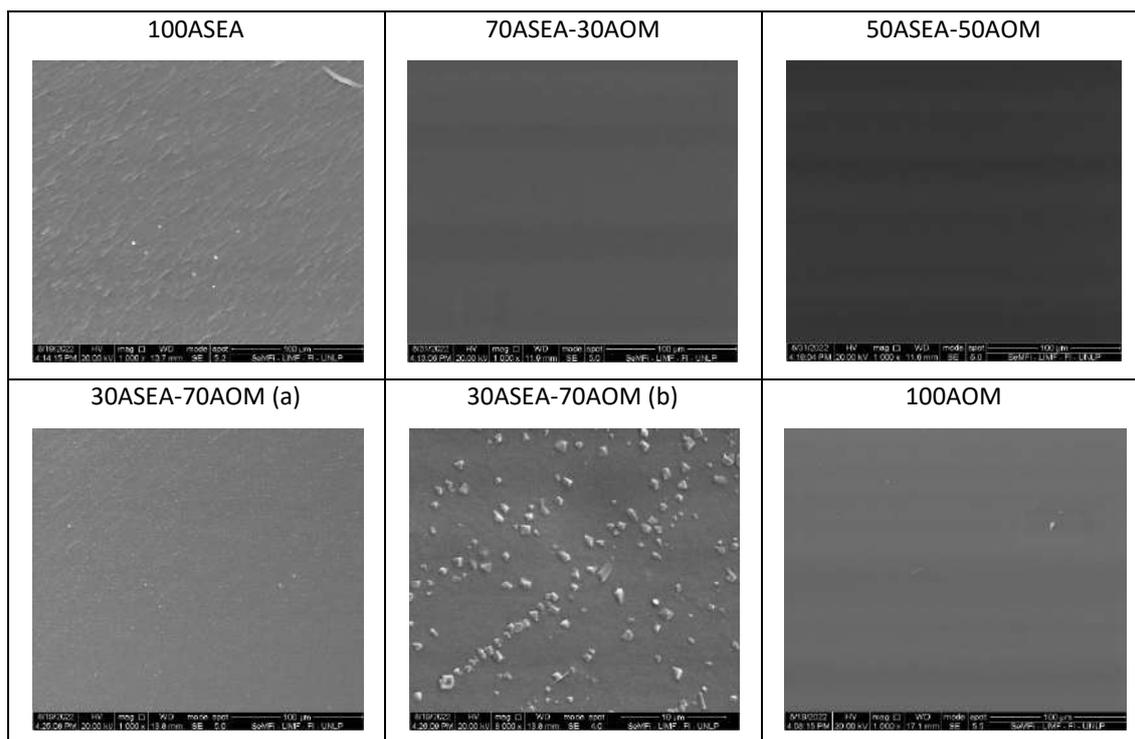


Figura 2.7. Imágenes ESEM de los polímeros basados en ASEA y AOM.

2.2. Polímeros de ASEA-ALM

Para obtener esta serie de copolímeros, se hizo reaccionar el ácido láurico metacrilatado (ALM) con ASEA en las mismas condiciones de polimerización radicalaria que se usaron en la síntesis ASEA-AOM. Además, se nombró a cada material obtenido en función del porcentaje en peso de cada precursor: 100ASEA, 70ASEA-30ALM, 50ASEA-50ALM y 30ASEA-70ALM. Cabe mencionar que en esta serie el homopolímero 100ALM no presentó propiedades de material sólido con buena estabilidad estructural, por lo que no se avanzó con su caracterización. El esquema general de la estructura de los polímeros obtenidos en las reacciones de copolimerización es similar al de la Figura 2.1, con la única diferencia en la cadena pendiente, que en este caso tiene solo los 12 carbonos provenientes de la estructura química del ácido láurico, como se observa en la Figura 2.8.

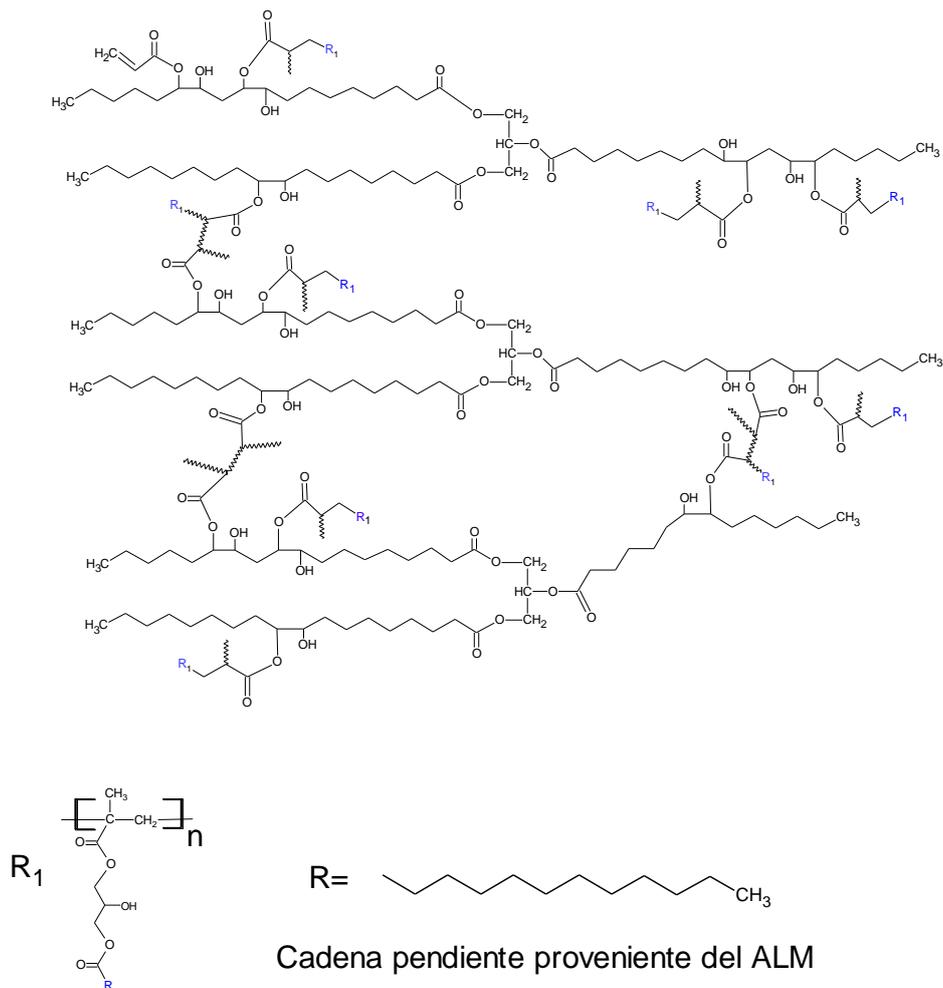


Figura 2.8. Esquema general de reacción de polimerización entre ASEA y ALM.

2.2.1. Colorimetría y aspecto macroscópico

A simple vista no se observaron diferencias de color en los copolímeros obtenidos con diferente composición, como puede observarse en las imágenes representativas (copolímero 50ASEA-50ALM y homopolímero ASEA) incluidas en la Figura 2.9.

La Tabla 2.6 presenta los valores de opacidad, parámetros de color (L^* , a^* y b^*), índice de blancura (WI) y diferencia de color total (ΔE^*) para cada material de esta serie. En todos los casos y al igual que en la serie ASEA-AOM, los valores de opacidad son menores al 9%, lo que confirma la alta transparencia de estos materiales. Con respecto a las coordenadas de color, se obtuvieron valores de L^* altos y b^* positivos, es decir materiales con alto grado de luminosidad y con tendencias al amarillo, con el homopolímero ASEA presentando el b^* más bajo de la serie, es decir, siendo el menos amarillento. Con respecto al parámetro a^* , todos los materiales

presentan valores positivos a excepción del 100ASEA indicando en este caso una tendencia hacia el color verde. Los índices de blancura y las diferencias de color total de todos los copolímeros son similares, pero presentan diferencias significativas con respecto al homopolímero ASEA, el cual tiene un WI mayor y un ΔE^* menor.



Figura 2.9. Apariencia de materiales poliméricos.

Tabla 2.6. Propiedades de opacidad y color para los materiales poliméricos basados en ASEA y ALM.

Muestra	L*	a*	b*	Opacidad (%)	ΔE^*	WI
100ASEA	83.4 ± 0.2	-5.5 ± 0.1	20.9 ± 0.2	5.3 ± 0.1	24.7	72.5
70ASEA-30ALM	71.8 ± 0.4	2.7 ± 0.3	44.2 ± 1.4	8.3 ± 0.4	49.5	47.5
50ASEA-50ALM	71.2 ± 0.4	1.9 ± 0.3	45.9 ± 0.4	8.3 ± 0.4	51.3	45.8
30ASEA-70ALM	72.3 ± 0.3	1.4 ± 0.2	38.3 ± 0.5	7.1 ± 0.8	44.0	52.7

2.2.2. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

La Figura 2.10 muestra los espectros FTIR de la serie de materiales ASEA-ALM. En todos los casos se observan las bandas de absorción características de las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$, en la región de $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, la señal correspondiente al éster carbonilo [2] que aparece a 1725 cm^{-1} , así como la de los grupos $-\text{OH}$ que aparecen como una banda ancha a 3500 cm^{-1} . Las bandas a 810 , 1619 y 1637 cm^{-1} se deben a las vibraciones de flexión y estiramiento fuera del plano del $\text{C}=\text{C}$ de los grupos de acrilato y vinilo, respectivamente, aparecen como señales casi insignificantes en todos los polímeros de la

serie, lo que confirma que ASEA y ALM copolimerizan a través de su doble enlace terminal. El espectro del polímero obtenido de la homopolimerización ASEA muestra que no todos los enlaces C=C se consumen, como se indicó en el apartado anterior, probablemente causado por impedimentos estéricos durante el curado que impide la reacción completa de este reactivo más voluminoso.

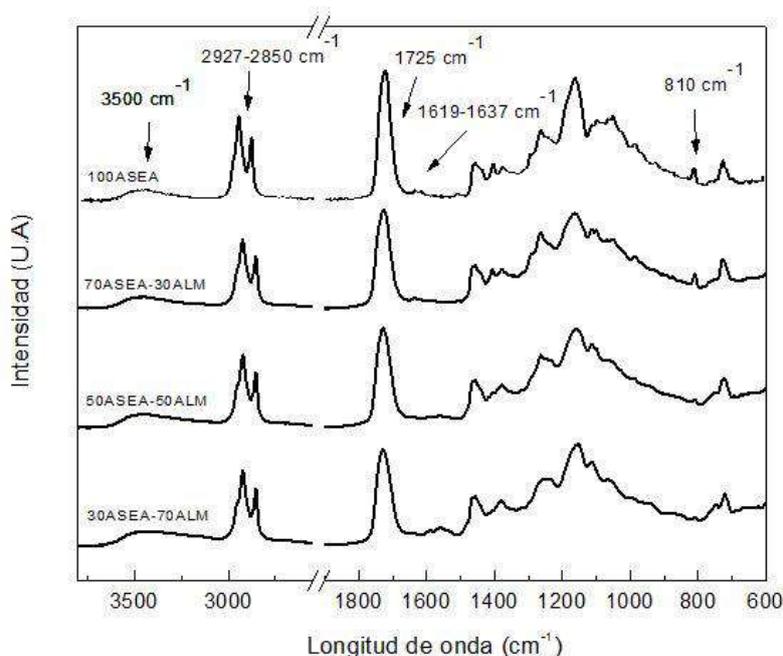


Figura 2.10. Espectros FTIR de materiales poliméricos a base de ASEA y ALM.

2.2.3. Ensayos dinámico-mecánicos (DMA)

La Figura 2.11 presenta curvas de módulo de almacenamiento en corte (G') y $\tan \delta$ vs. temperatura para los polímeros biobasados de ALM y ASEA. Al igual que lo observado en la serie anterior, los valores de G' decrecen en todos los casos con el aumento de temperatura debido a la relajación de las estructuras moleculares, cambio que se acentúa a medida que la temperatura se acerca a la T_g del material, para alcanzar luego la meseta a altas temperaturas (módulo de goma) característica de polímeros termorrígidos. Por otro lado, podemos notar un aumento en G' a medida que se incrementa la concentración de ASEA en el material, tanto en la zona vítrea como en la de goma, que se atribuye principalmente al aumento en la densidad de entrecruzamiento del material al aumentar la concentración del precursor de mayor funcionalidad ASEA. En la Tabla 2.7 se reportan los valores calculados de densidad de

entrecruzamiento para esta serie a partir de la ecuación A.8 (Anexo, Sección A.2.9). La serie preparada con ALM presenta un módulo en la zona de goma ligeramente superior al de la serie derivada del AOM (Figura 2.4), lo que se asocia a la presencia de cadenas pendientes de ácidos grasos más cortas en los copolímeros que contienen ALM y, por tanto, con menor efecto plastificante que sus pares basados en AOM. Además, se obtiene una densidad de entrecruzamiento ligeramente mayor en esta serie de copolímeros en comparación con los materiales producidos a partir de AOM, ya que, para el mismo porcentaje en peso de precursor de ácido graso, la cantidad de dobles enlaces carbono-carbono reactivos es mayor en el ALM que en el AOM. Con respecto a la T_g , los valores son cercanos a la temperatura ambiente, aunque con picos anchos que denotan un amplio rango de temperaturas de relajación que se atribuye a la amplia distribución de tamaños (pesos moleculares) y número de funcionalidades de los precursores utilizados en la síntesis. Los valores de T_g aumentan con el contenido de ALM en el material debido a la restricción en la movilidad que introducen en el sistema las cadenas de ALM, mucho más rígidas que la estructura tipo estrella del precursor basado en aceite de soja. Al igual que en la serie con AOM, el copolímero con mayor contenido de precursor derivado del ácido graso (30ASEA-70ALM) presenta una transición secundaria a muy bajas temperaturas, lo cual podría estar relacionada con cierto grado de separación de fases, como también fue observado por otros autores en sistemas donde intervienen precursores derivados de ácidos grasos metacrilatados [17].

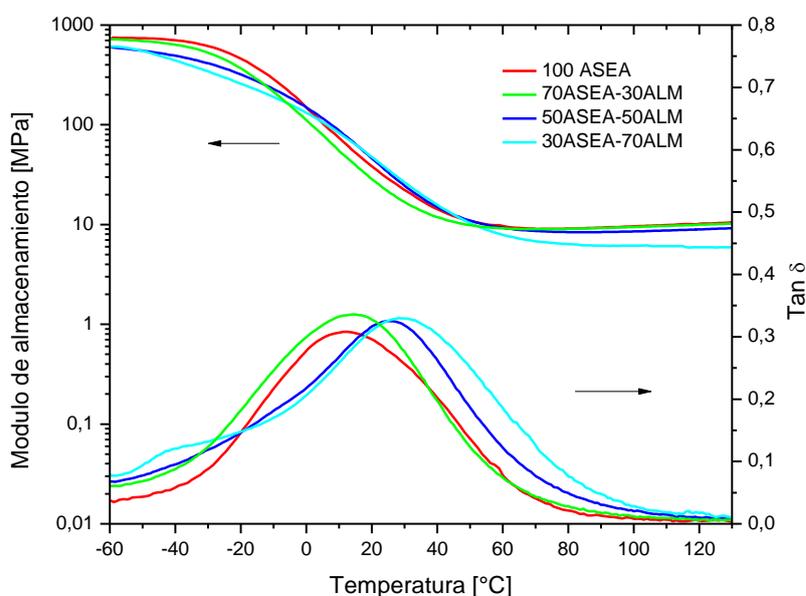


Figura 2.11. Curvas de módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ vs. temperatura para los polímeros biobasados a base de ASEA y ALM.

Tabla 2.7. Temperatura de transición vítrea (T_g), módulo de goma ($G'_{T_g+70^\circ\text{C}}$) y densidad de entrecruzamiento (ν) para la serie polimérica ASEA y ALM.

Material	Tg del pico principal (°C)	G' (MPa) a Tg+70°C	ν (mol/m ³)
100ASEA	12.7	9.6	1106
70ASEA-30ALM	14.1	9.4	1083
50ASEA-50ALM	24.9	8.5	950
30ASEA-70ALM	29.1	6.1	675

2.2.4. Propiedades mecánicas en tracción

La Figura 2.12 muestra las curvas de tracción/deformación de los copolímeros de la serie ASEA-ALM y la Tabla 2.8 presenta los valores obtenidos de módulo de Young, resistencia a la tracción y deformación a rotura de los materiales. Los módulos de Young de estos copolímeros aumentan claramente a medida que aumenta el contenido de ALM en el sistema. Esto está de acuerdo, por un lado, con la relación de la T_g con el contenido de ALM observada en el apartado anterior, que en este caso se traduce en muestras más rígidas al ser ensayadas en tracción a una temperatura menor a su T_g (ej. 50ASEA-50ALM y 30ASEA-70ALM) o más blandas en caso contrario (ej. 70ASEA-30ALM). Sin embargo, se puede observar que la serie con ALM presenta mayor rigidez, manifestada en módulos más altos, que la serie AOM, corroborando la tendencia encontrada en los resultados de DMA. La deformación a rotura en todos los casos varía entre 12 y 22% sin una tendencia clara, mientras que los copolímeros ensayados a una temperatura menor que su T_g presentan valores de resistencia comparables y mayores a la del copolímero 70ASEA-30ALM. Las curvas de tracción incluidas en la Figura 2.12, presentan características similares a las descritas para el sistema ASEA-AOM. En cuanto a la tenacidad, el copolímero 50ASEA-50ALM se destaca entre los demás, lo que confirma que se pueden obtener materiales con un rendimiento mecánico personalizado que va desde polímeros dúctiles hasta rígidos ajustando su formulación.

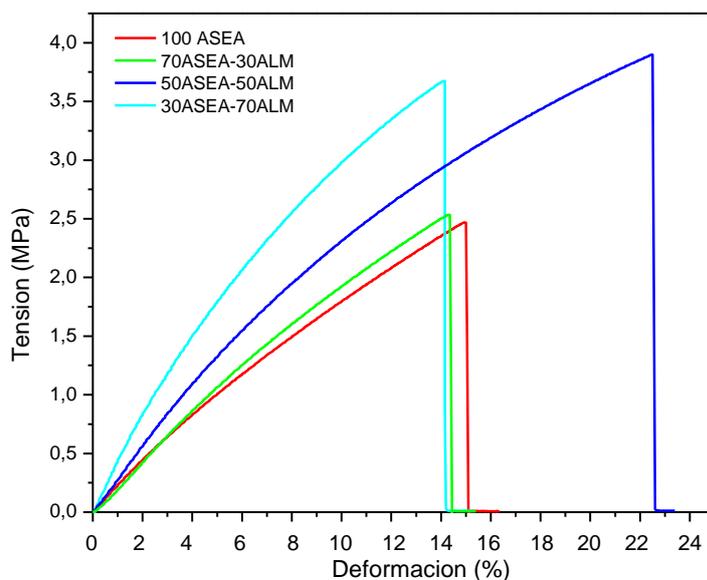


Figura 2.12. Curvas de tracción vs. deformación para copolímeros de ASEA y ALM.

Tabla 2.8. Propiedades mecánicas en ensayos de tracción para copolímeros de la serie ASEA-ALM.

Muestra	Deformación a ruptura (%)	Resistencia (MPa)	Modulo Young (MPa)	Tenacidad (MPa)
100ASEA	15 ± 1	2.4 ± 0.1	21.2 ± 0.9	0.19 ± 0.02
70ASEA-30ALM	12 ± 2	2.3 ± 0.4	23.2 ± 0.7	0.19 ± 0.04
50ASEA-50ALM	22 ± 2	3.8 ± 0.3	28.6 ± 1.8	0.56 ± 0.04
30ASEA-70ALM	14 ± 1	3.7 ± 0.1	44.4 ± 1.3	0.32 ± 0.04

2.2.5. Degradación térmica

La Figura 2.13 muestra la pérdida de peso en función de la temperatura obtenida a partir de ensayos termogravimétricos de los materiales de la serie realizados en atmósfera de aire. Al igual que en la serie con AOM, se observa que no hay pérdida de peso a temperaturas menores a 150°C, que puedan ser atribuidas a la evaporación de agua libre y/o ligada. En todos los casos se presentan dos etapas de degradación: entre 200 y 460°C donde se pierde aproximadamente el 90% del peso y luego entre 460 a 600°C donde se degrada el resto del material. En la primera etapa de degradación se observa claramente un incremento en la velocidad de degradación

cuanto mayor es el contenido de derivado de ácido graso en el biopolímero, que se atribuye a la ruptura de los enlaces éster del ASEA y ALM. En cambio, la segunda etapa está relacionada con la degradación completa de los copolímeros. Por otro lado, el homopolímero de ASEA es algo más estable térmicamente que el resto de los copolímeros, lo que resulta en el hecho de que a medida que aumenta el contenido del precursor de ácido graso en el material polimérico, la estabilidad térmica del copolímero resultante disminuya. Como se explicó para la serie ASEA-AOM, este fenómeno se debe principalmente a la mayor densidad de entrecruzamiento que le aporta el precursor de mayor funcionalidad ASEA. Además, existen pequeñas diferencias en cuanto a la resistencia a la degradación térmica de los materiales basados en ASEA, AOM y ALM: el homopolímero ASEA es más estable térmicamente que cualquiera de los copolímeros y entre los copolímeros, los obtenidos a partir de ALM son menos resistentes que los obtenidos a partir de AOM, como se indicó anteriormente. Como se mencionó en el apartado 2.1.5, la estabilidad térmica y el mecanismo de degradación térmica de los polímeros dependen principalmente de su estructura molecular. En este caso, para una masa fija de derivados de ácidos grasos, la cantidad de átomos de carbono terciarios es mayor cuando se utiliza como precursor el ALM en lugar del AOM. Además, la cantidad de ramificaciones (cadenas de ácidos grasos colgantes) para una composición de masa fija es mayor cuando se usa ALM como precursor en la formulación del copolímero. Evidentemente, en este caso particular, estos efectos influyen en la estabilidad térmica de los copolímeros en mayor medida que el grado de reticulación, que es comparativamente mayor en la serie ASEA-ALM [8] o el debilitamiento que trae aparejado la mayor concentración de dobles enlaces alifáticos contenida en el precursor de AOM.

Finalmente se observa que los copolímeros ASEA-ALM prácticamente no dejan masa residual a temperaturas mayores a 600 °C, mientras el homopolímero ASEA presenta una pequeña cantidad de cenizas y residuos carbonosos aún al finalizar el ensayo (700 °C), lo que también puede atribuirse a su mayor grado de reticulación.

La Tabla 2.9 presenta las temperaturas al 5% y 30% de la pérdida de peso (T5 y T30, respectivamente) y los índices de resistencia al calor (Ts). Al igual que en la serie con AOM, Ts disminuye a medida que aumenta la cantidad precursor de ácido graso metacrilatado en el polímero, lo que se relaciona con la disminución en la densidad de reticulación y el aumento en el número de carbonos terciarios en la red polimérica, ya que ambos efectos conducen a polímeros con menor estabilidad térmica.

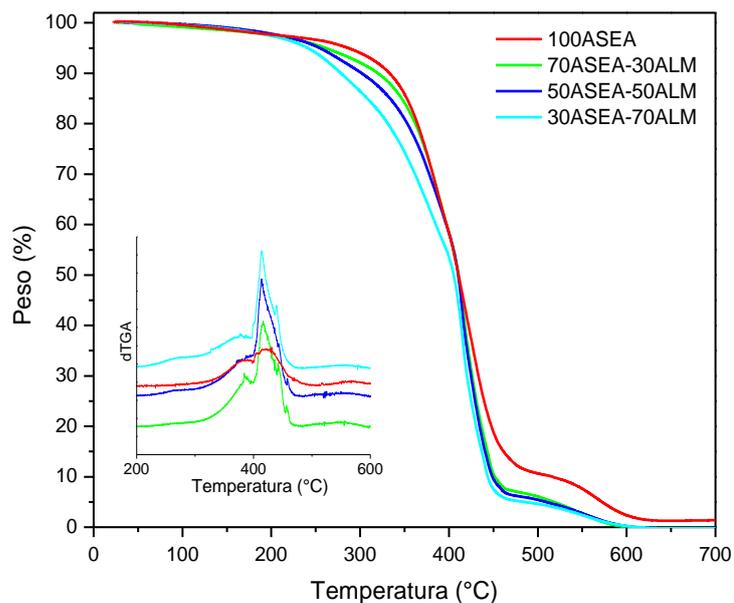


Figura 2.13. Curvas termogravimétricas de los materiales bio basados en ASEA y ALM.

Tabla 2.9. Temperatura al 5% (T5) y 30% (T30) de pérdida de peso e índice de resistencia al calor (Ts) de los materiales basados en ASEA y ALM.

Muestra	T5 (°C)	T30 (°C)	Ts (°C)
100ASEA	287	382	168
70ASEA-30ALM	261	382	163
50ASEA-50ALM	255	378	161
30ASEA-70ALM	241	362	154

2.2.6. Ángulo de contacto

Los ángulos de contacto, utilizando agua como solvente, obtenidos para los materiales de esta serie se resumen en la Tabla 2.10. Como se mencionó anteriormente, hay dos factores principales que influyen en la hidrofobicidad de estos materiales: el contenido de grupos -OH y la densidad de reticulación [14]. Como se discutió en apartados anteriores, el aumento del contenido de ASEA influye directamente en la densidad de entrecruzamiento del material, lo cual conduce a materiales más hidrofóbicos dado que quedan menos grupos polares sin reaccionar, y por lo tanto en condiciones de afectar tanto el volumen como la superficie del

material. Sin embargo, en este caso se observa que los valores de ángulo de contacto son muy similares para materiales preparados con hasta 50% de ASEA, mientras que aumenta significativamente para el copolímero con 70% de ALM, lo que podría estar relacionado con una menor influencia y/o distribución espacial diferente de los grupos polares (ej. -OH presentes en ambos precursores poliméricos), pero también a defectos superficiales de la muestra ensayada.

Tabla 2.10. Datos de ángulos de contacto usando agua como solventes para todos los materiales basados en ASEA-ALM.

Muestra	Ángulo de contacto en agua (°)	
	0 segundos	80 segundos
100ASEA	79.9 ± 2.4	76.9 ± 2.0
70ASEA-30ALM	77.9 ± 2.5	75.4 ± 1.9
50ASEA-50ALM	77.7 ± 2.2	74.0 ± 1.9
30ASEA-70ALM	81.5 ± 3.9	78.3 ± 3.4

2.2.7. Morfología

En la Figura 2.14 se muestran imágenes de microscopía ESEM de los distintos polímeros biobasados obtenidos en esta sección. Las microestructuras observadas son la combinación de varios factores que pueden influir en este tipo de copolímeros: la densidad de reticulación de la red, la longitud de las cadenas pendientes y la presencia de fases separadas. En este caso se observa que la superficie de fractura varía significativamente con el contenido de ALM, de relativamente frágil y nodular para el copolímero 70ASEA-30ALM, a superficies que presentan mayor densidad de sitios de deflexión de la zona de fractura que producen ondulaciones y crestas más pequeñas y numerosas a medida que aumenta el contenido de ALM. A mayor contenido del precursor de menor funcionalidad (ALM) disminuye la densidad de entrecruzamiento en el material presentando una mayor tendencia a la separación de fases, lo cual se ve reflejado en una superficie de fractura más rugosa, como también reportaron Wu y col. para un sistema epoxi-anhídrido [18]. Este comportamiento está directamente relacionado con otras características observadas en esta sección, tales como la mayor tenacidad relativa

exhibida por el copolímero 50ASEA-50ALM en los ensayos de tracción o los dos picos de $\tan \delta$ que presenta el copolímero 30ASEA-70ALM en los ensayos dinámico-mecánicos.

Cabe mencionar que la serie ASEA-ALM presenta, en general, para la misma composición en peso, superficies de fractura criogénica más rugosas que la serie ASEA-AOM (Figura 2.7), lo que puede atribuirse a que las mayores diferencias estructurales (ej. masas molares), entre las cadenas relativamente cortas del ALM y la configuración tipo estrella del ASEA aumenten el grado de separación de fases cuando uno de ambos precursores está en claro exceso, en mayor grado de lo observado para la serie ASEA-AOM. Como se mencionó en la sección anterior, Dey y col. [16] observaron morfologías similares en su trabajo sobre polímeros termorrígidos obtenidos por polimerización de resinas vinil éster con ácidos grasos metacrilatados de distinta longitud de cadena. En algunos de los copolímeros de esta serie (70ASEA-30ALM y 30ASEA-70ALM) se observan también pequeños agregados que parecen deberse a cristales formados durante el enfriamiento criogénico (micrografías a mayor magnificación), cuyo tamaño aumenta considerablemente al aumentar el contenido de ALM en el copolímero. Como también se indicó en la sección anterior, estos cristales podrían deberse a impurezas contenidas en la matriz, debido a la relativamente baja pureza de los precursores biobasados en comparación con la que se obtiene a partir de monómeros sintéticos. Es importante resaltar que la naturaleza orgánica de estas formaciones se confirmó mediante EDAX, por lo que se descarta la presencia de contaminación con sustancias inorgánicas.

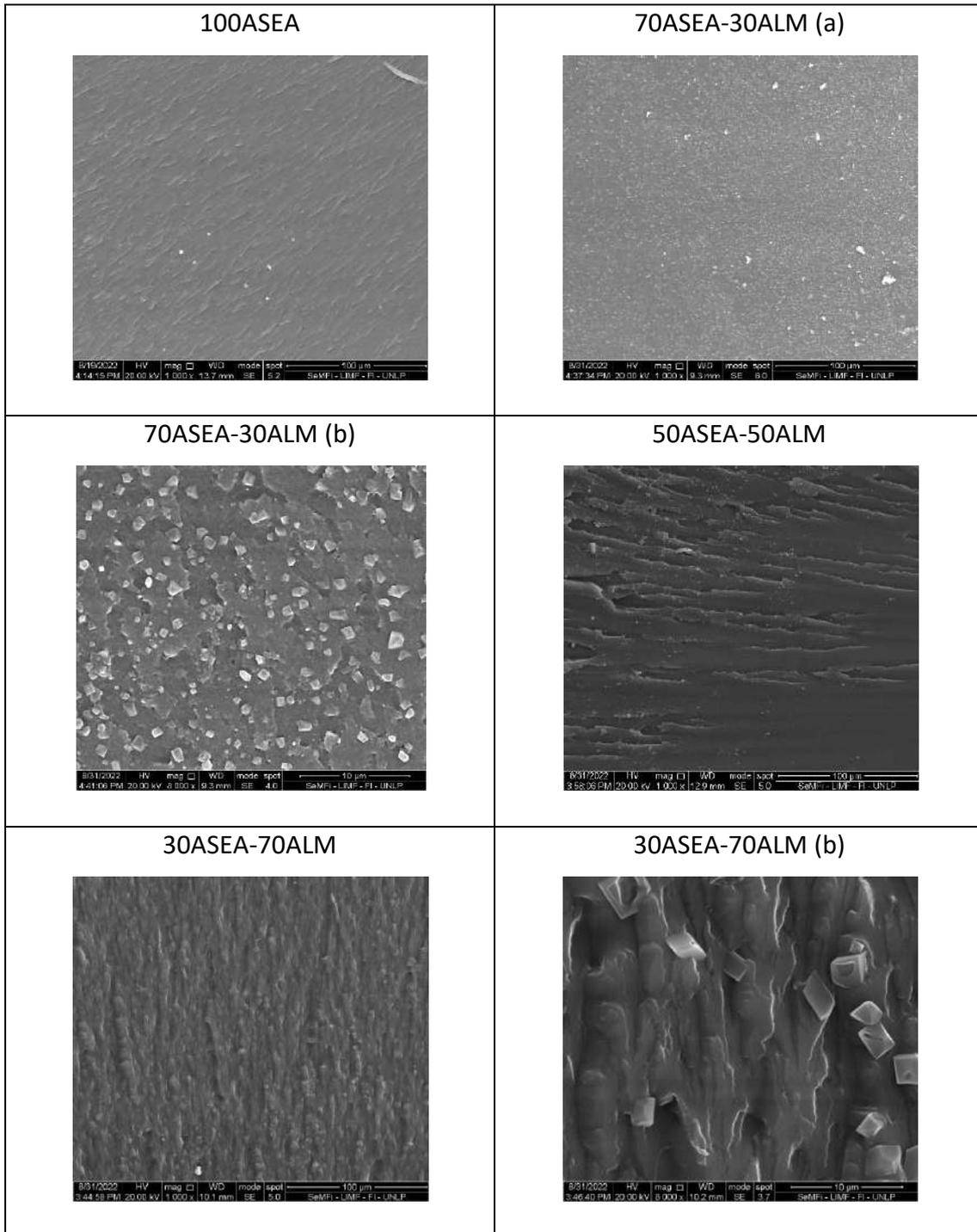


Figura 2.14. Imágenes ESEM de los polímeros basados en ASEA y ALM.

2.3.1. Colorimetría y aspecto macroscópico

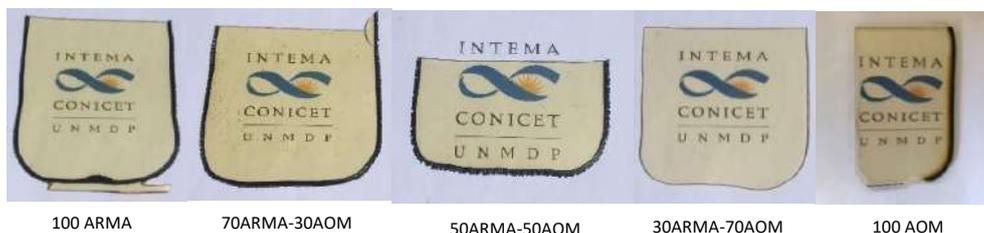


Figura 2.16. Apariencia de materiales poliméricos basados en ARMA y AOM.

La Figura 2.16 presenta fotografías de los materiales de esta serie mientras que la Tabla 2.11 muestra las propiedades de opacidad y color de los mismos. Los polímeros obtenidos presentan la alta translucencia también observada en las otras series, lo cual está en concordancia con los bajos valores de opacidad que presentan todas las composiciones como una clara indicación de que la luz puede pasar a través de ellos fácilmente. Con respecto a la tendencia, incluso cuando los valores son bastante similares, se observa un pequeño aumento en la opacidad a medida que aumenta el contenido de ARMA en el polímero. En cuanto a las propiedades de color, la luminosidad (L^*) presenta un aumento con el contenido de ARMA. Por otro lado, la coordenada amarillo-azul (b^*) y las diferencias de color total (ΔE^*) aumentan levemente con el contenido de ARMA y son claramente mayores respecto del homopolímero AOM, lo que revela que estos polímeros biobasados tienden a ser más amarillentos a medida que aumenta el contenido del precursor basado en ácido ricinoleico. Los valores de WI aumentan, en general, cuando disminuye del contenido de ARMA, lo que indica menor blancura en las muestras.

Tabla 2.11. Propiedades de opacidad y color para los materiales poliméricos.

Muestra	L^*	a^*	b^*	Opacidad (%)	ΔE^*	WI
100ARMA	87.4 ± 0.1	-3.57 ± 0.1	26.9 ± 0.3	11.2 ± 0.3	28.7	70.1
70ARMA-30AOM	86 ± 0.1	-2.82 ± 0.1	29.4 ± 0.9	11.1 ± 0.1	31.2	67.3
50ARMA-50AOM	87 ± 0.2	-2.78 ± 0.1	25 ± 0.4	11 ± 0.2	26.8	71.7
30ARMA-70AOM	87.6 ± 0.4	-2.32 ± 0.1	21.2 ± 0.3	10.6 ± 0.5	22.8	75.3
100AOM	81.8 ± 0.3	-2.64 ± 0.1	12.7 ± 0.1	8.9 ± 0.8	17.5	77.7

2.3.2. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

La Figura 2.17 muestra los espectros FTIR de los materiales curados con 0%, 30%, 50%, 70% y 100 % de ARMA en la formulación. En todos los casos, las señales correspondientes a los grupos de ARMA y AOM que no participan en la reacción de polimerización por radicales libres permanecen inalteradas después del curado. Estos son los picos a 1720 cm^{-1} correspondientes al carbonilo del grupo éster, la banda a 3010 cm^{-1} debida a las insaturaciones de la cadena alifática que están presentes en los espectros y la amplia banda de absorción a 3500 cm^{-1} asignada a la vibración de estiramiento del hidroxilo. Por otro lado, en la región $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, los picos correspondientes a los C-H de las cadenas alifáticas, aparecen claramente visibles y con mayor intensidad a medida que aumenta la concentración de AOM en el polímero. El pico a 1645 cm^{-1} , asociado a las insaturaciones terminales de ambos precursores metacrilados altamente reactivos en reacciones de radicales libres, decrece marcadamente después del curado, corroborando así el éxito de la polimerización. Sin embargo, todos los espectros presentan un pequeño hombro en esta región, lo que indica que no todos los enlaces terminales C=C se consumen, probablemente debido al impedimento estérico durante el proceso de polimerización que impide el consumo completo del ARMA.

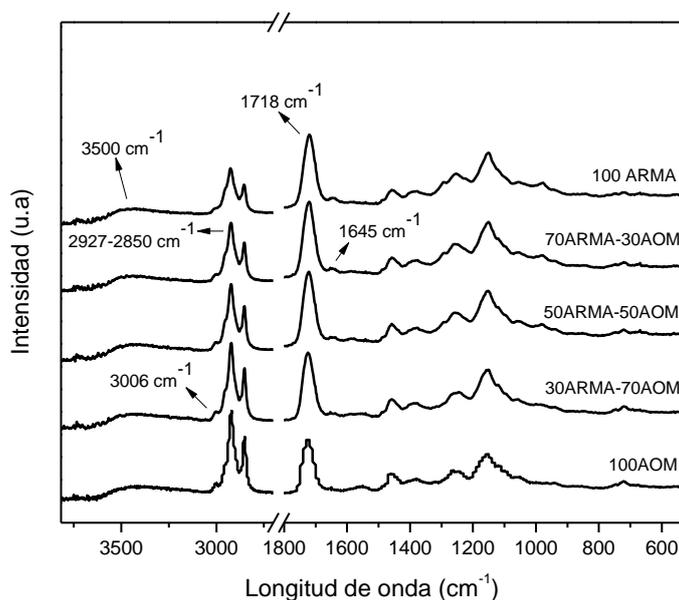


Figura 2.17. Espectros FTIR de los materiales basados en ARMA y AOM

2.3.3. Ensayos dinámico-mecánicos (DMA)

Las dependencias del módulo de almacenamiento en corte (G') y de $\tan \delta$ con la temperatura se muestran en la Figura 2.18. Las transiciones en todos los casos son anchas y comienzan a temperaturas bastante por debajo de la temperatura ambiente. Con respecto a las tendencias de G' , se observa que tanto en la zona vítrea como en la de goma, el módulo de almacenamiento es función directa de la concentración de ARMA en la formulación. Como también se detalla en la Tabla 2.12 para la zona de goma, a mayor concentración de este precursor polimérico, mayor es el módulo dinámico, lo que se atribuye principalmente a la elevada densidad de entrecruzamiento que el ARMA aporta al material por su alta funcionalidad. Este mismo comportamiento se encontró en los materiales obtenidos a partir de la reacción entre ASEA y AOM/ALM, aunque resulta conveniente destacar que el reemplazo de ASEA por ARMA resulta en materiales con densidades de entrecruzamiento 35-40% mayores cuando estos precursores son los constituyentes mayoritarios y/o igualitarios (50-50), mientras que resulta en una reducción cuando su proporción es baja (30% en peso). En cuanto a las temperaturas de transición vítrea de los materiales de esta serie, se observa que los homopolímeros presentan los mayores valores. En el caso de AOM, como se explicó con anterioridad, se debe a una disposición más ordenada, con cadenas pendientes bastante largas que pueden interactuar entre sí a través de enlaces de Van der Waals, puentes de hidrógeno, etc. En cambio, para el homopolímero ARMA su alta T_g (y su mayor módulo de goma en comparación con el homopolímero ASEA) están más relacionados con el pequeño tamaño de su molécula (bajo o nulo impedimento estérico), a lo que se suma su alta funcionalidad que permite la obtención de un material con alta densidad de reticulación. En cuanto a los copolímeros, sus temperaturas de transición son levemente más bajas que las correspondientes a los homopolímeros, pero sin presentar grandes diferencias o una tendencia clara, lo que se atribuye al cierto grado de desorden que se introduce al combinar dos precursores con diferentes estructuras químicas.

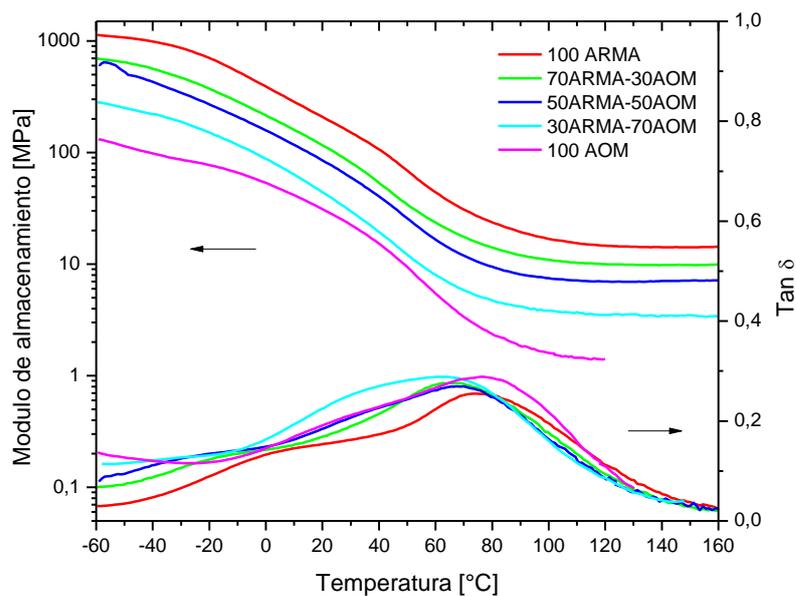


Figura 2.18. Curvas de módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ vs temperatura de los materiales poliméricos basados en ARMA y AOM.

Tabla 2.12. Temperatura de transición vítrea (T_g), módulo de goma ($G'_{T_g+70^\circ C}$) y densidad de entrecruzamiento (ν) para la serie polimérica ARMA/AOM.

Material	T_g del pico principal ($^\circ C$)	G' (MPa) a $T_g+70^\circ C$	ν (mol/m ³)
100ARMA	61.5	14.7	1498
70ARMA-30AOM	54.8	9.9	1018
50ARMA-50AOM	57.1	6.9	712
30ARMA-70AOM	51.5	3.5	358
100AOM	57.7	1.4	140

2.3.4. Propiedades mecánicas en tracción

La Tabla 2.13 muestra los resultados obtenidos de los ensayos de tracción para cada material de esta serie. Como en los casos anteriores, las curvas tensión vs. deformación representativas de cada polímero presentan una región elástica lineal seguida de una región de deformación plástica no lineal que finaliza con la rotura de la muestra, como se muestra en la Figura 2.19. Los módulos de Young y los valores de resistencia de los copolímeros aumentan a medida que aumenta el contenido de ARMA en la matriz polimérica. Con respecto a la deformación a la rotura, los copolímeros presentan valores de entre 11 y 15%, sin diferencias significativas (si se tienen en cuenta las desviaciones estándar de los resultados) que puedan atribuirse a los contenidos relativos de sus constituyentes. Por otro lado, los homopolímeros presentan el mismo valor promedio, que coincide con la menor deformación de la serie. Este comportamiento podría atribuirse, en el caso del homopolímero ARMA, a su relativamente alta densidad de entrecruzamiento, lo que lo convierte en el material más frágil de la serie. Como fue anteriormente mencionado en la discusión de resultados de DMA, a mayor contenido de ARMA en el copolímero, mayor es su grado de entrecruzamiento, lo que se refleja en un aumento en el módulo de Young y en la resistencia última. Por otro lado, en este caso se observa que la tenacidad, también aumenta a medida que aumenta la densidad de entrecruzamiento del material, un material más reticulado presenta mayor resistencia a la propagación de grietas y, en consecuencia, a la falla del material, aunque su exceso puede volverlo demasiado frágil en lo que respecta a su capacidad de deformación. Evidentemente en este caso el balance resulta favorable.

Por otro lado, la comparación de las propiedades mecánicas a temperatura ambiente de esta serie (ARMA-AOM) con la serie ASEA-AOM muestra que la primera presenta mayores módulos de Young, de resistencia y tenacidad, sin diferencias significativas en los valores de deformación a rotura. Estas diferencias se atribuyen a las diferentes estructuras que se originan de la combinación de estructuras mayormente lineales (ARMA con AOM) o tipo estrella (ASEA con AOM).

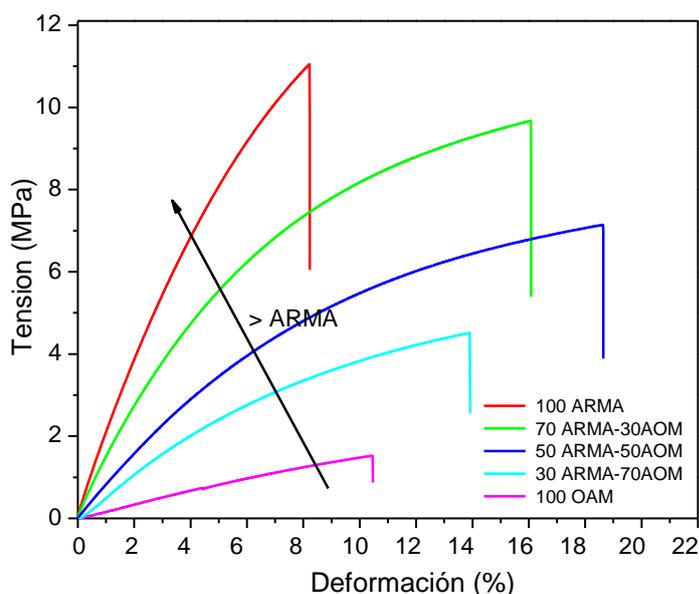


Figura 2.19. Curvas de tracción vs. deformación para copolímeros de ARMA y AOM.

Tabla 2.13. Propiedades mecánicas en ensayos de tracción.

Muestra	Deformación a rotura (%)	Resistencia (MPa)	Modulo Young (MPa)	Tenacidad (MPa)
100ARMA	9 ± 3	10.9 ± 1.7	216.5 ± 15.3	0.61 ± 0.37
70ARMA-30AOM	11 ± 4	8.0 ± 1.2	140.6 ± 14.6	0.57 ± 0.41
50ARMA-50AOM	15 ± 3	6.2 ± 0.7	71.6 ± 8.7	0.57 ± 0.26
30ARMA-70AOM	12 ± 2	4.3 ± 0.2	56.2 ± 0.3	0.32 ± 0.08
100AOM	9 ± 3	1.2 ± 0.3	19.5 ± 0.6	0.06 ± 0.04

2.3.5. Degradación térmica

Las curvas de degradación térmica de los polímeros de esta serie se muestran en la Figura 2.20. Todos los materiales, al igual que en los casos anteriores, son de naturaleza hidrofóbica, lo que se evidencia en este ensayo como la ausencia de eliminación de agua absorbida/retenida a bajas temperaturas; además experimentan dos etapas principales de degradación. En la primera de ellas se observa una pérdida de peso abrupta e importante en la

que las muestras pierden aproximadamente el 90% de su masa inicial entre 300 y 450 °C, que se atribuye a la degradación térmica y formación de resina carbonosa de la red polimérica reticulada. En la segunda etapa, entre 450 y 600 °C, este carbono se oxida a componentes volátiles, liberando dióxido de carbono y vapor de agua. Todas las muestras se queman por completo a 600 °C. En la primera etapa, podemos observar que la tasa de degradación es mayor cuanto mayor es el contenido de AOM, lo que se asocia con la mayor cantidad de cadenas pendientes (es decir, focos más lábiles térmicamente) que tienden a oxidarse más fácilmente que las estructuras lineales restringidas en lo que a su movilidad se refiere, entre puntos de entrecruzamiento. Sin embargo, al final de la primera etapa la masa remanente es mayor cuanto mayor es el contenido de ARMA en el polímero, debido al mayor grado de entrecruzamiento. También se calculó el índice de resistencia al calor, T_s , a partir de la ecuación A.11 (Anexo, Sección A.2.11), como se muestra en la Tabla 2.14, para cuantificar en cierta medida la estabilidad térmica de los copolímeros en función de su composición: los valores de T_s indican claramente que cuanto mayor es el contenido de ARMA en la formulación, mayor es su resistencia térmica.

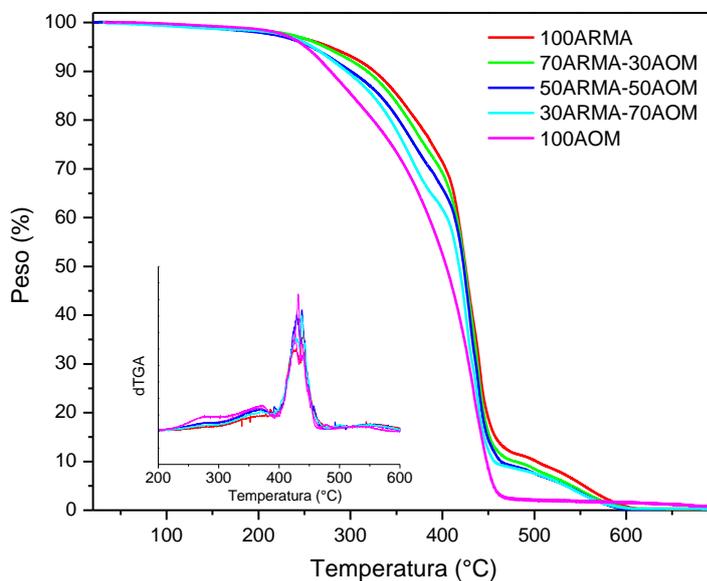


Figura 2.20. Curvas termogravimétricas de los materiales biobasados en ARMA y AOM.

Tabla 2.14. Temperatura al 5% (T5) y 30% (T30) de pérdida de peso e índice de resistencia al calor (Ts) de los materiales basados en ARMA y AOM.

Muestra	T5 (°C)	T30 (°C)	Ts (°C)
100ARMA	277	404	173
70ARMA-30AOM	272	397	170
50ARMA-50AOM	257	387	164
30ARMA-70AOM	259	372	160
100AOM	252	361	155

2.3.6. Ángulo de contacto

En la Tabla 2.15 se muestran los ángulos de contacto entre la superficie del polímero y una gota de agua. A medida que el tiempo transcurre, la forma de la gota depositada sobre el material varía levemente, por lo que se presentan datos tomados a 0 y 80 segundos. Los resultados experimentales indican que el aumento del contenido de AOM resulta en un ligero aumento de la hidrofobicidad superficial, al menos para tiempos de contacto bajos. A pesar de que el aumento de AOM en la formulación del material disminuye la densidad de entrecruzamiento, las cadenas pendientes largas pueden interactuar mediante fuerzas intermoleculares que podrían originar una estructura más ordenada imposibilitando la interacción de los grupos polares con el solvente de alta polaridad. Como se indicó en secciones anteriores, estos valores son el resultado de un complejo balance en el que intervienen, entre otros factores, el grado de reticulación, grado de exposición de sus grupos polares sobre la superficie del material y las características propias de la superficie de las muestras, que pueden ser inclusive debidas al molde empleado durante el curado del polímero.

Tabla 2.15. Ángulo de contacto de los polímeros biobasados ARMA/AOM usando agua como solvente.

Muestra	Ángulo de contacto en agua (°)	
	0 segundos	80 segundos
100ARMA	78.5 ± 2.6	76.6 ± 2.5
70ARMA-30AOM	73.9 ± 3.4	72.8 ± 3.0
50ARMA-50AOM	79.4 ± 2.9	77.3 ± 2.6
30ARMA-70AOM	89.8 ± 5.1	87.5 ± 4.2
100AOM	88.9 ± 5.2	80.4 ± 3.2

2.3.7. Morfología

La Figura 2.21 presenta imágenes de ESEM de los polímeros obtenidos en esta sección. Las morfologías obtenidas dependen fuertemente de la composición de la muestra, confirmando la heterogeneidad de la serie evidenciada también en otras propiedades y que se atribuye al relativo grado de desorden que se introduce al combinar dos precursores con diferentes estructuras químicas y funcionalidades. La heterogeneidad observada en micrografías tomadas en diferentes partes para todos los materiales de esta serie (a excepción de 100AOM), podría estar relacionada con zonas de distinto grado de reticulación en el mismo material e incluso con la presencia de separación de micro o nanofases debido a la formación de micro o nanogeles durante el proceso de curado.

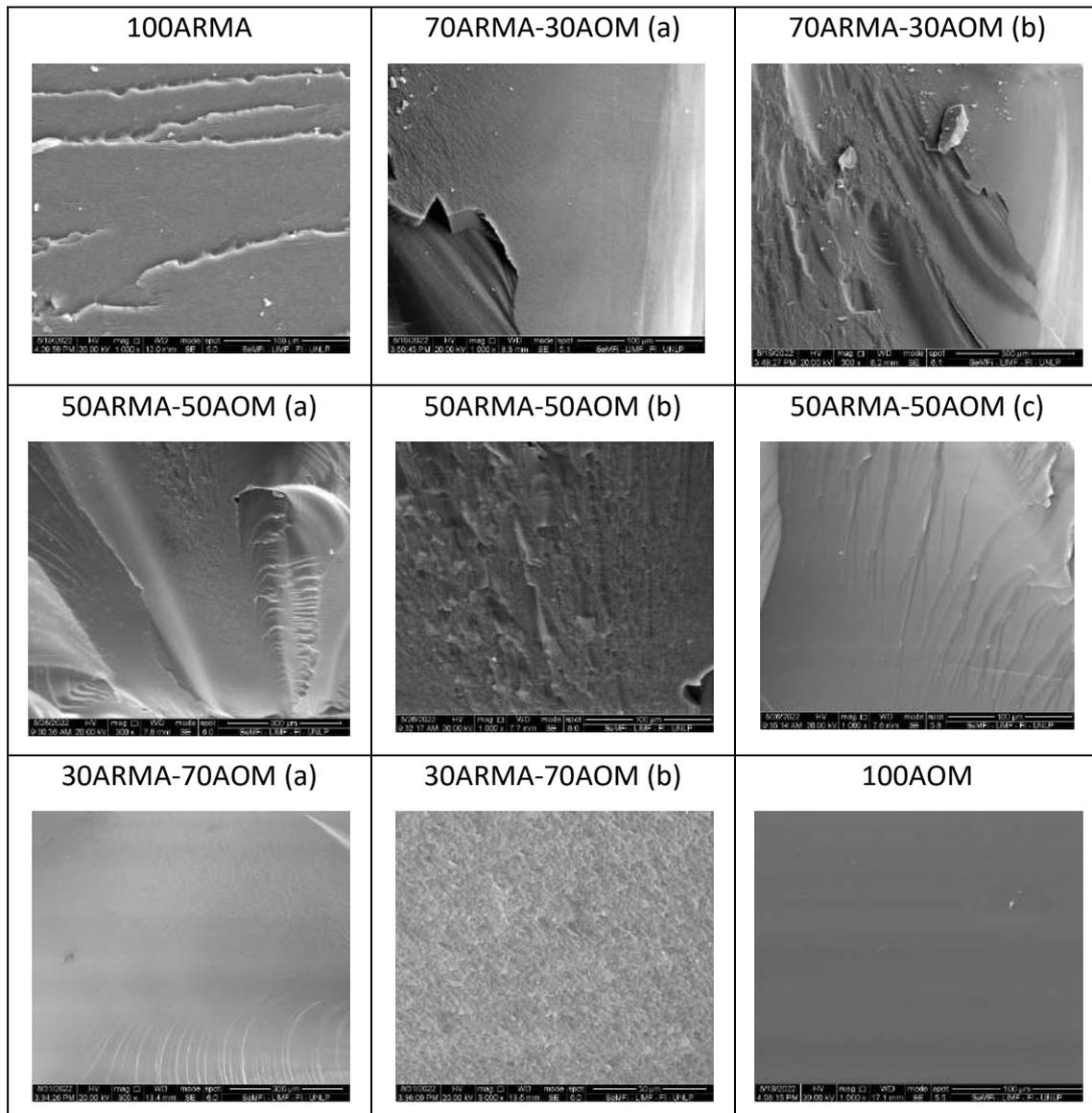


Figura 2.21. Imágenes ESEM de los polímeros basados en ARMA y AOM.

A su vez, las micrografías correspondientes al homopolímero 100ARMA se diferencian significativamente del resto de las micrografías de la serie, mostrando estriaciones paralelas a la dirección de propagación de fracturas relacionadas con zonas de arresto a la fisura, lo cual indica que se consume más energía durante el proceso de fractura. Este comportamiento se correlaciona con otros resultados observados para esta serie, tales como en la mayor tenacidad relativa exhibida en los materiales con mayor contenido de ARMA en los ensayos de tracción o en los dos picos en $\tan \delta$ que presentan tanto el homopolímero ARMA como todos los copolímeros en esta serie en los ensayos dinámico-mecánicos.

2.4. Polímeros de ARMA-STR

El precursor ARMA se hizo reaccionar con diferentes cantidades del monómero comercial estireno (STR) mediante polimerización por radicales libres, usando una vez más BPO como iniciador radicalario, lo que dio lugar a materiales poliméricos termoestables con contenido moderado de carbono verde. Cada material obtenido se nombró dependiendo del porcentaje, en peso, de sus constituyentes: 100ARMA, 70ARMA-30STR, 50ARMA-50STR y 30ARMA-70STR. La Figura 2.22 incluye un esquema general de la estructura de los polímeros obtenidos en las reacciones de copolimerización.

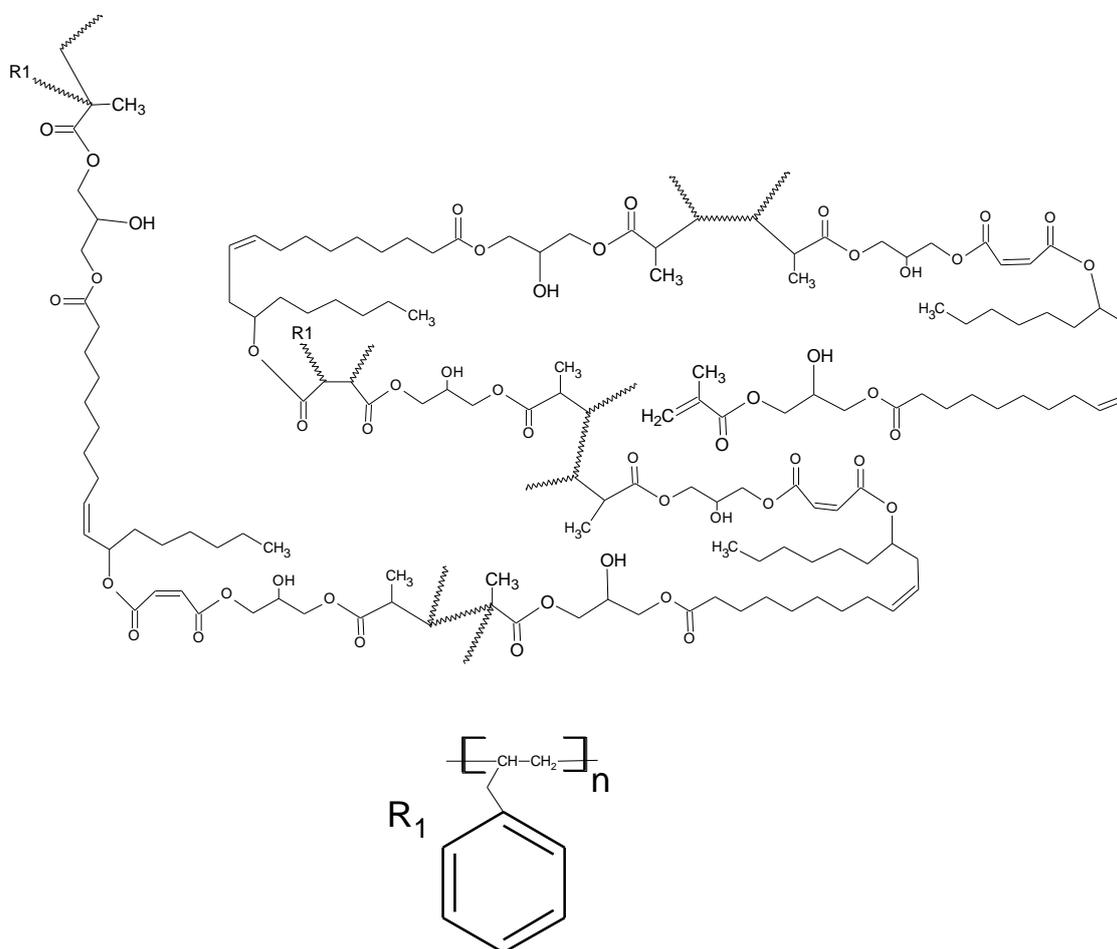


Figura 2.22. Esquema general del producto de reacción de polimerización entre ARMA y STR.

2.4.1. Colorimetría y aspecto macroscópico

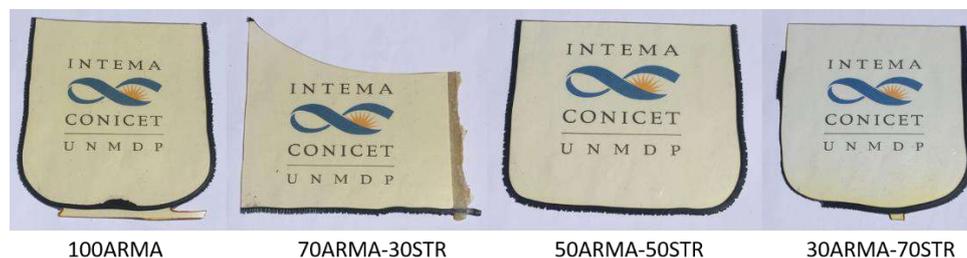


Figura 2.23. Apariencia de materiales poliméricos basados en ARMA y STR.

Los materiales poliméricos obtenidos son macroscópicamente homogéneos y altamente translúcidos, como se puede observar en la Figura 2.23. Esta característica podría ser el resultado de la buena miscibilidad en la mezcla reactiva inicial, que se mantiene durante el curado, pero también podría ser el reflejo de un material que presente separación de fases con tamaños de dominio invisibles para la luz visible, es decir, de materiales que no absorben ni difractan fuertemente la luz. En este sentido, cabe mencionar que se ha reportado separación de micro o nanofases para polímeros derivados de precursores de base oleoquímica y STR, debido a la formación de micro o nanogeles durante las primeras etapas de curado, e incluso entonces, los materiales muestran una alta transparencia que podría coincidir con índices de refracción más bajos que el de la luz visible. La Tabla 2.16 muestra las propiedades de opacidad y color. Los bajos valores presentados para todas las composiciones denotan que la luz puede pasar a través de ellos fácilmente, dando lugar a polímeros altamente transparentes. Incluso cuando los valores son bastante similares, se observa un pequeño aumento a medida que disminuye el contenido de ARMA en el polímero. La misma tendencia se observó en el trabajo de Capiel y col. [19] (series AOM/ALM y STR) debido a que el aumento de STR en el copolímero modifica (aumenta) la cantidad de micro/nano-geles formados durante las primeras etapas de curado y consecuentemente, también aumenta la cantidad de zonas de dispersión/reflectantes con valores de opacidad más altos. En cuanto a las propiedades de color, la luminosidad (L^*) presenta un pequeño aumento con el contenido de STR, mientras que la coordenada rojo-verde (a^*) no presenta una tendencia clara con la composición del polímero, exhibiendo valores similares para todos los copolímeros. Sin embargo, la coordenada amarillo-azul (b^*) y las diferencias de color total (ΔE^*) disminuyen con el aumento del contenido de STR, lo que denota una tendencia menos amarillenta. Los valores de WI aumentan con el aumento del contenido de STR, lo que indica una ganancia de blancura en las muestras.

Tabla 2.16. Propiedades de opacidad y calor para los materiales poliméricos

Muestra	L*	a*	b*	Opacidad (%)	ΔE^*	WI
100ARMA	87.4 ± 0.1	-3.57 ± 0.01	26.9 ± 0.3	11.2 ± 0.3	28.7	70.08
70ARMA-30STR	88.1 ± 0.2	-3.39 ± 0.03	23.5 ± 0.3	12.1 ± 0.1	25.23	73.44
50ARMA-50STR	89.6 ± 0.2	-3.64 ± 0.05	18.64 ± 0.32	12.3 ± 0.1	20.35	78.38
30ARMA-70STR	90.8 ± 0.1	-3.35 ± 0.03	11.89 ± 0.05	12.3 ± 0.2	13.72	84.58

2.4.2. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

La Figura 2.24 muestra los espectros FTIR de los materiales curados. Se observa en primer lugar que las señales correspondientes a los grupos del precursor ARMA que no participan en la reacción de polimerización por radicales libres permanecen inalterados después del curado, como se detalla a continuación: banda a 1720 cm^{-1} correspondiente al enlace carbonilo de los grupos éster, pico a 3010 cm^{-1} atribuida a las insaturaciones de la cadena alifática y la amplia banda de absorción a 3500 cm^{-1} asignada a la vibración de estiramiento del hidroxilo. En segundo lugar y como se indicó en secciones previas, en la región $2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ se destacan los picos correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los grupos CH contenidos en las cadenas alifáticas de los materiales obtenidos. Por otro lado, el pico a 1645 cm^{-1} , asociado a las insaturaciones terminales del precursor metacrilatado altamente reactivo en reacciones de radicales libres, decrece marcadamente después del curado, corroborando así el éxito y la ruta química de la polimerización. Sin embargo, todos los espectros presentan un pequeño hombro en esta región, lo que indica que no todos los enlaces terminales C=C se consumieron durante la síntesis. Cabe señalar que, en todos los copolímeros, se pueden observar los picos asociados con el monómero vinílico sintético STR, por ejemplo, las bandas a 757 y 699 cm^{-1} que corresponden al benceno monosustituido (absorción de la vibración de flexión aromática fuera del plano), como también los picos a 1493 y 1600 cm^{-1} asignados a la absorción de estiramiento C-C del anillo aromático y los pequeños picos a 3020 cm^{-1} y superiores, atribuidos también a la absorción de estiramiento aromático C-H [20, 21]. Claramente las intensidades de estas señales aumentan con el aumento de STR en el copolímero, como es de esperarse.

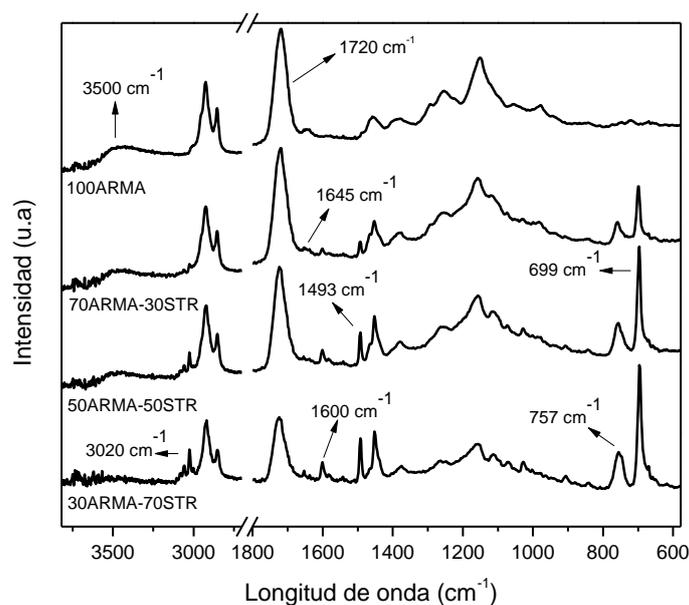


Figura 2.24. Espectros FTIR de los materiales poliméricos a base de ARMA y STR.

2.4.3. Ensayos dinámico-mecánicos (DMA)

Las propiedades dinámico-mecánicas de los materiales poliméricos (módulo de almacenamiento en corte (G') y $\tan \delta$) se presentan en la Figura 2.25 y la Tabla 2.17. De la Figura 2.25 se desprende que, a temperaturas por debajo de la transición vítrea, el valor del módulo vítreo es una función directa de la concentración de STR en la formulación: a mayor concentración de STR, mayor módulo debido a la incorporación de anillos aromáticos que aumentan la rigidez del material. Sin embargo, a temperaturas más altas, por encima de la T_g , el módulo de goma está inversamente relacionado con el porcentaje de STR en el polímero, ya que G' es una función directa de la densidad de entrecruzamiento del material, que disminuye a medida que se introduce más STR en el copolímero, como resultado de la incorporación de secuencias cada vez más largas de enlaces estireno-estireno lineales y por ende de menor rigidez, entre los cada vez más escasos puntos de entrecruzamiento. La mayor funcionalidad del ARMA (>2) en comparación con el monómero bifuncional STR, conduce a la obtención de materiales con un mayor grado de entrecruzamiento y mayor contenido de precursor verde en la formulación conforme aumenta su concentración en la mezcla. Por otro lado, el precursor a base de ácidos grasos introduce entre los puntos de entrecruzamiento cadenas pendientes relativamente largas y libres de moverse. Estos dos factores actúan como efectos contrapuestos

en algunas propiedades, como también se observó en un trabajo previo del grupo, en el cual se obtuvieron polímeros a partir de maleato de monoglicérido de aceite de linaza y STR (en diferentes proporciones de peso) [22].

La Figura 2.25 también muestra las curvas de $\tan \delta$ en función de la temperatura para copolímeros con diferentes relaciones en peso ARMA-STR. El máximo en la curva de $\tan \delta$, relacionado con la temperatura de transición vítrea de la muestra, se mueve a temperaturas más altas a medida que aumenta el contenido de STR. Este efecto se atribuye nuevamente a los efectos contrapuestos mencionados anteriormente, es decir, la naturaleza química de ARMA, que contribuye con una estructura conteniendo extremos de cadena pendientes y flexibles al tiempo que aumenta la rigidez de la red debido al alto grado de entrecruzamiento ligado a la gran cantidad de grupos funcionales por molécula que contiene el precursor verde. Por su parte, el STR, a pesar de ser un monómero bifuncional que da lugar a secuencias lineales a través de enlaces estireno-estireno, presenta anillos aromáticos que aportan restricción de movimiento al material. Obviamente, todos estos efectos contribuyen a definir las propiedades dinámico-mecánicas de los copolímeros resultantes, aunque la acción plastificante de las cadenas de ácidos grasos y la presencia de anillos aromáticos parecieran ser las dominantes ya que, a medida que aumenta el contenido de STR en la formulación, disminuye la movilidad de las cadenas poliméricas. Además, el ancho de los picos $\tan \delta$ aumenta con el contenido de precursor de base biológica porque su adición aumenta la heterogeneidad del copolímero, lo que conduce a una distribución más amplia de estructuras que relajan a distintas temperaturas a medida que disminuye el contenido de STR. Por otro lado, la altura de los picos es mucho menor a medida que aumenta el contenido de ARMA, lo que confirma el aumento de la densidad de entrecruzamiento de los copolímeros a medida que disminuye el contenido del monómero sintético bifuncional. En cuanto al homopolímero ARMA, aun cuando sigue la tendencia de la serie con respecto al valor de T_g , su curva $\tan \delta$ es bastante diferente. La transición comienza por debajo de la temperatura ambiente y, a diferencia de las otras muestras que exhiben solo un pico de amortiguamiento, presenta una relajación amplia que podría estar asociada con al menos dos picos superpuestos. Este comportamiento indica que este material presenta una amplia distribución de cadenas poliméricas, que difieren tanto en su tamaño como en su funcionalidad efectiva, e incluso micro-separación de fases. Así, el homopolímero ARMA presenta características elastoméricas a temperatura ambiente a diferencia de los copolímeros que son más rígidos debido a la inclusión de anillos aromáticos en sus estructuras, que les otorgan suficiente resistencia cohesiva, lo que resulta también en un aumento de las temperaturas de transición vítrea a medida que aumenta el contenido de estireno.

Por su parte, $\tan \delta$ es la relación entre el módulo de pérdida (una medida de la energía consumida por disipación mecánica) y el módulo de almacenamiento (proporcional a la energía almacenada por el material en un ciclo de deformación) y, por lo tanto, se correlaciona con la capacidad de amortiguamiento mecánico del material [23, 24]. Generalmente, el rango de temperatura con $\tan \delta > 0.3$ se toma como estándar para evaluar la capacidad de amortiguamiento [23]. La Tabla 2.17 muestra que el máximo en el factor de amortiguamiento aumenta con el contenido de STR. De hecho, todos los copolímeros presentan valores superiores a 0.3 y en un amplio rango de temperaturas que van desde 78 a 103 °C (intervalo de 25 °C) para el copolímero 70ARMA-30STR a 85–117/89–119°C (intervalos de 32 y 30°C, respectivamente) para los copolímeros 50ARMA-50STR y 30ARMA-70STR, respectivamente. Como se muestra en la Tabla 2.17, todos los copolímeros presentan un gran potencial como materiales amortiguadores ecológicos, incluso en comparación con los nuevos poliuretanos termoplásticos basados en PLA desarrollados recientemente por Zhao y col. [25]. A medida que aumenta el contenido de ARMA en la formulación del material, el contenido de cadenas pendientes aumenta, pero también lo hace la densidad de entrecruzamiento, lo que restringe la movilidad segmentaria del polímero y, en consecuencia, reduce su capacidad para disipar energía. Esta es la razón por la cual los picos de $\tan \delta$ son más bajos a medida que aumenta el contenido de ARMA en los copolímeros.

Tabla 2.17. Temperatura de transición vítrea (T_g), densidad de entrecruzamiento (ν) y propiedades de amortiguamiento de los polímeros ARMA-STR.

Material	T_g del pico principal (°C)	G' (MPa) a $T_g+70^\circ\text{C}$	ν (mol/m ³)	Tan δ max	ΔT^* (°C)
100ARMA	61.5	14.68	1498	0.26	-
70ARMA-30STR	90.6	13.65	1393	0.36	25 (78-103)
50ARMA-50STR	101	8.74	892	0.62	32 (85-117)
30ARMA-70STR	104	3.96	404	1.28	30 (89-119)

ΔT^* , intervalo de temperatura con $\tan \delta \geq 0.3$.

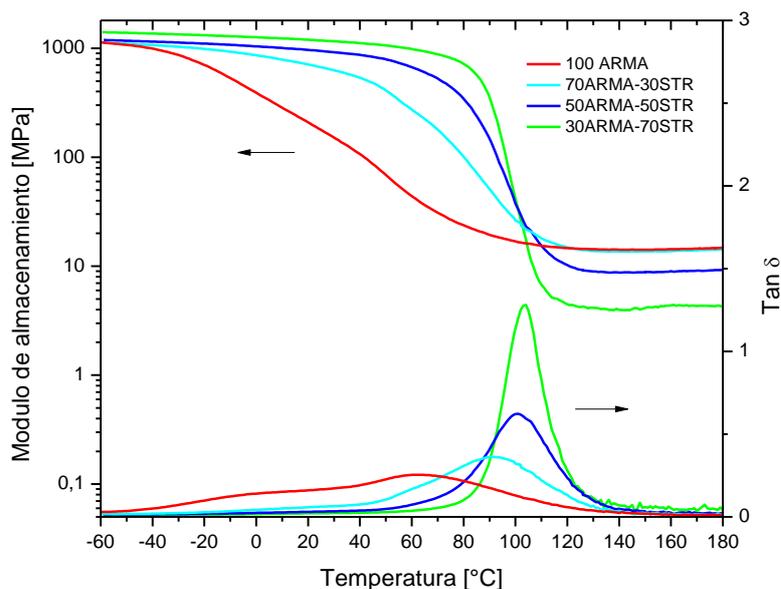


Figura 2.25. Propiedades dinámico-mecánicas de los materiales basados en ARMA-STR.

2.4.4. Propiedades mecánicas en tracción

La Figura 2.26 presenta las curvas de tensión-deformación en tracción para los materiales curados basados en ARMA y STR. Todas las curvas muestran una región elástica lineal seguida de una región de deformación plástica no lineal para finalmente romperse, sin llegar al punto de fluencia, debido al carácter rígido y reticulado de los materiales que conforman esta serie.

La Tabla 2.18 presenta los valores de módulo de Young, resistencia en tracción y deformación a rotura para cada material. El módulo de Young y la resistencia aumentan con el contenido de STR debido a los anillos aromáticos de este monómero que restringen el libre movimiento de las cadenas poliméricas a temperatura ambiente. Teniendo en cuenta las temperaturas de transición vítrea reportadas en la Tabla 2.17, el ancho de las transiciones mostradas en la Figura 2.25 y considerando que los ensayos mecánicos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, es claro que los copolímeros ARMA-STR se encuentran en estado vítreo mientras que el homopolímero ARMA presenta comportamiento mecánico que podría estar asociado a su extremadamente ancha transición vítrea. La tendencia encontrada en el módulo de tracción está de acuerdo con los resultados de DMA (módulo de almacenamiento en corte) a temperatura ambiente. En cuanto a los valores de deformación a la rotura, los polímeros ARMA-STR no presentan una tendencia clara, pero en todos los casos se deforman más que el

homopolímero, debido a que la mayor densidad de entrecruzamiento del homopolímero ARMA restringe en gran medida su capacidad de deformación, volviéndolo frágil aún en las condiciones de temperatura favorables del ensayo de tracción. La Tabla 2.18 también presenta valores de tenacidad para los polímeros, nuevamente calculados como el área bajo la curva de tensión frente a la deformación. Como era de esperar, cuanto mayor es la concentración de STR en el material, en general, mayor es su tenacidad.

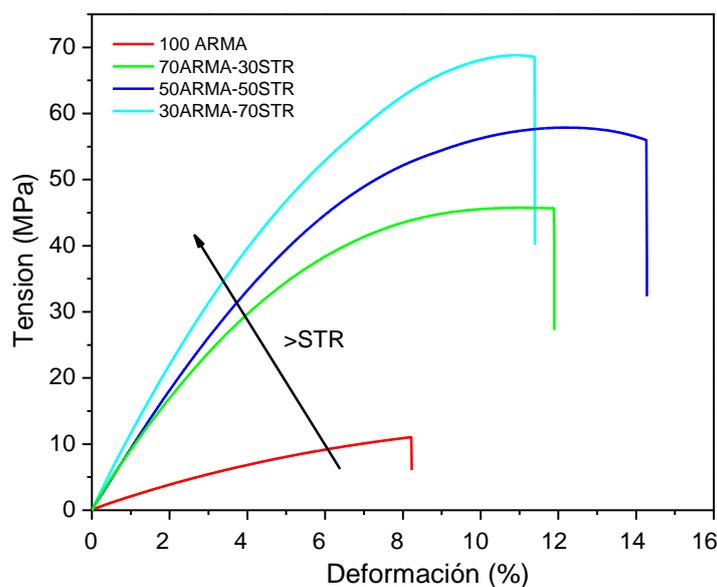


Figura 2.26. Curvas de tracción vs. deformación para polímeros de ARMA y STR.

Tabla 2.18. Propiedades mecánicas en ensayos de tracción.

Muestra	Deformación a rotura (%)	Resistencia (MPa)	Modulo Young (MPa)	Tenacidad (MPa)
100ARMA	9 ± 3	10.9 ± 1.7	216.5 ± 15.3	0.61 ± 0.37
70ARMA-30STR	12 ± 4	42.8 ± 3.0	895 ± 26	3.89 ± 2.22
50ARMA-50STR	13 ± 2	55.8 ± 0.2	969 ± 37	5.54 ± 1.54
30ARMA-70STR	11 ± 1	63.7 ± 3.7	1173 ± 68	5.22 ± 0.35

2.4.5. Degradación térmica

Las curvas de degradación térmica de los polímeros, en atmosfera de aire, se muestran en la Figura 2.27. La naturaleza hidrofóbica de los materiales se puede confirmar también en este caso, donde uno de los reactivos es sintético, pero también apolar, por la ausencia de pérdida de agua por debajo de 200 °C incluso cuando las muestras no se deshidrataron antes del ensayo. Todos los materiales experimentan dos pasos principales de degradación: una pérdida de peso importante en la que las muestras pierden entre el 87% y el 97% de su masa inicial a temperaturas superiores a 300 °C, y una menor por encima de 450 °C. También en este caso la primera etapa de pérdida de masa se atribuye a la degradación térmica y formación de carbono de la red polimérica entrecruzada y, la segunda, a la oxidación del carbono a volátiles (dióxido de carbono y vapor de agua). Todas las muestras se queman por completo a 600 °C, sin dejar residuos carbonosos o cenizas, a pesar de contener un reactivo aromático.

En la primera etapa, la tasa de degradación es más rápida cuanto mayor es el contenido de precursor de base biológica en el polímero, lo que puede estar asociado con la mayor cantidad de cadenas pendientes (es decir, puntos térmicamente débiles que tienden a oxidarse más fácilmente que las estructuras lineales) cuanto mayor es el contenido de ARMA en el polímero. Varios estudios señalaron que la estabilidad térmica de los polímeros que contienen grupos acrilato y metacrilato como sustituyentes de la cadena lateral disminuye a medida que aumenta el tamaño del sustituyente [26, 27] lo que no se atribuye a su naturaleza biológica inherente sino a su propia estructura molecular (en este caso, los grupos terminales provenientes del AR ubicados en posiciones C12 y C18). Sin embargo, al final de la primera etapa, la masa remanente es menor cuanto mayor es el contenido de ARMA en el polímero, como se refleja en los valores de T5 (Tabla 2.19) que siguen esa misma tendencia, lo que se atribuye a la mayor cantidad de cadenas pendientes que este precursor adiciona al sistema (puntos térmicamente más débiles) de menor resistencia a la degradación térmica a baja temperatura. Los valores de Ts, presentados en la Tabla 2.19, disminuyen a medida que aumenta el contenido de ARMA en la serie, resultando en que el homopolímero presenta la estabilidad térmica más baja del grupo. Con el aumento del contenido de STR, la densidad de reticulación disminuye, pero la incorporación de anillos aromáticos (STR) en la estructura del polímero introduce mayor estabilidad térmica: el balance entre estos dos factores contrapuestos decanta a favor de copolímeros con altos contenidos de reactivo aromático en lo que a estabilidad térmica global se refiere.

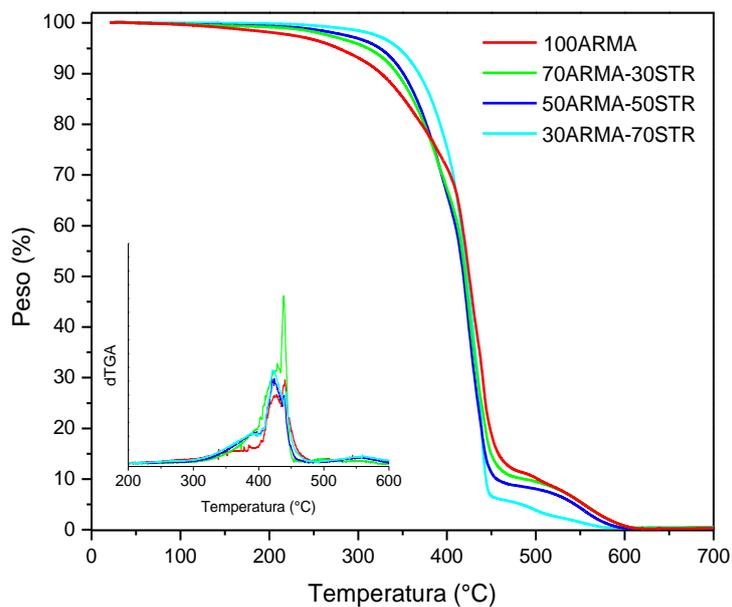


Figura 2.27. Curvas termogravimétricas de los materiales bio basados en ARMA y STR.

Tabla 2.19. Temperatura al 5% (T5) y 30% (T30) de pérdida de peso e índice de resistencia al calor (Ts) de los materiales basados en ARMA y STR.

Muestra	T5 (°C)	T30 (°C)	Ts (°C)
100ARMA	277	404	173
70ARMA-30STR	311	395	177
50ARMA-50STR	324	394	179
30ARMA-70STR	346	407	187

2.4.6. Ángulo de contacto

En la Tabla 2.20 se muestran los ángulos de contacto de una gota de agua depositada sobre la superficie de estos materiales. Los copolímeros exhiben ángulos de contacto similares, con valores entre 81-84° levemente superiores al del homopolímero ARMA. En otras palabras, los copolímeros son materiales apenas más hidrofóbicos que el 100ARMA, lo que se atribuye principalmente a la disminución de grupos –OH al incorporar STR al sistema. Por otro lado, la densidad de entrecruzamiento disminuye con el aumento de STR, lo que en teoría disminuiría la hidrofobicidad, pero resulta evidente que la disminución de la polaridad debido a la falta de grupos –OH tiene mayor peso.

Tabla 2.20. Ángulo de contacto de los polímeros biobasados ARMA y STR usando agua como solvente.

Muestra	Ángulo de contacto en agua (°)	
	0 segundos	80 segundos
100ARMA	78.5 ± 2.6	76.6 ± 2.5
70ARMA -30STR	81.9 ± 0.6	78.8 ± 1.4
50ARMA -50STR	84.5 ± 2.9	82.8 ± 2.9
30ARMA -70STR	81.4 ± 2.9	79.1 ± 2.8

2.4.7. Morfología

Las imágenes de las superficies de fractura criogénica de los materiales analizados en esta sección mediante microscopía ESEM se presentan en la Figura 2.28. También en este caso se observan características de materiales frágiles, debido a la fractura criogénica a las que se los sometió, lo cual corrobora la formación de redes termorrígidas durante el curado. Por otro lado, se observa también la aparición de diferentes mecanismos de propagación de fractura a medida que la concentración de estireno aumenta.

El homopolímero ARMA presenta rugosidad homogénea en toda la superficie relacionada con una morfología nodular y presencia de estriaciones, como fue previamente mencionado en la observación de micrografías de menor magnificación (sección 2.3.7). La

rugosidad en 100ARMA está relacionada con zonas de arresto al avance de la fisura debido a la presencia de mayor cantidad de cadenas alifáticas flexibles aportadas por el precursor derivado de ácido graso, que introducen cierto grado de ductilidad al material.

Por su parte, la incorporación de STR en el polímero introduce cambios significativos en la superficie de fractura, que se evidencian con más claridad en las micrografías de los copolímeros 50ARMA-50STR y 30ARMA-70STR, donde las superficies se observan más lisas, aunque durante la propagación de la fractura se forman claras bandas de deslizamiento que producen un patrón característico en forma de "río" [28], que consumen la mayor parte del trabajo de fractura. Tales diferencias en las morfologías, como era de esperarse, también se ven reflejadas en las respectivas propiedades mecánicas y principalmente en la alta tenacidad que presentan los copolímeros de esta serie en comparación con el resto de los materiales analizados en este capítulo.

La estructura desarrollada en estos copolímeros es comparable a la obtenida a través de la reacción radicalaria de resinas tipo poliéster insaturado y estireno [22, 29], donde los precursores poliéster altamente funcionalizados actúan como entrecruzantes de los largos segmentos lineales de STR-STR [22, 29].

Como ya fue mencionado, la formación de micro o nanogeles puede ocurrir en este tipo de sistemas tal como fue reportado por varios autores [29-32], que explican con claridad que el tamaño y la estructura de los geles formados dependen fuertemente de la concentración del monómero estireno y/o de la estructura química de la resina con grupos poliéster. En consecuencia, la morfología de los materiales finales depende también de estos factores. Yang y Lee (1988) [30] y Mosiewicki y col. (2006) [29], por ejemplo, informaron que a altas concentraciones de estireno, es decir, baja concentración de microgeles conectados por cadenas STR-STR más largas, las partículas individuales de micro/nano gel pueden insinuarse/observarse fácilmente debido al efecto de hinchamiento del estireno. Este podría ser el caso de la micrografía obtenida para el polímero 30ARMA-70STR. A baja concentración de estireno, es decir, alto contenido de micro/nanogel, los micro/nanogeles están muy juntos; tienden a enredarse y superponerse entre sí, de modo que no se pueden observar "partículas" individuales. Por lo tanto, el patrón de fractura de la muestra 70ARMA-30STR podría estar asociado a superficies de materiales con contenido de STR relativamente bajo, ya que presentan una mayor coalescencia de los nódulos altamente entrecruzados y, en consecuencia, estrías más cercanas en las imágenes.

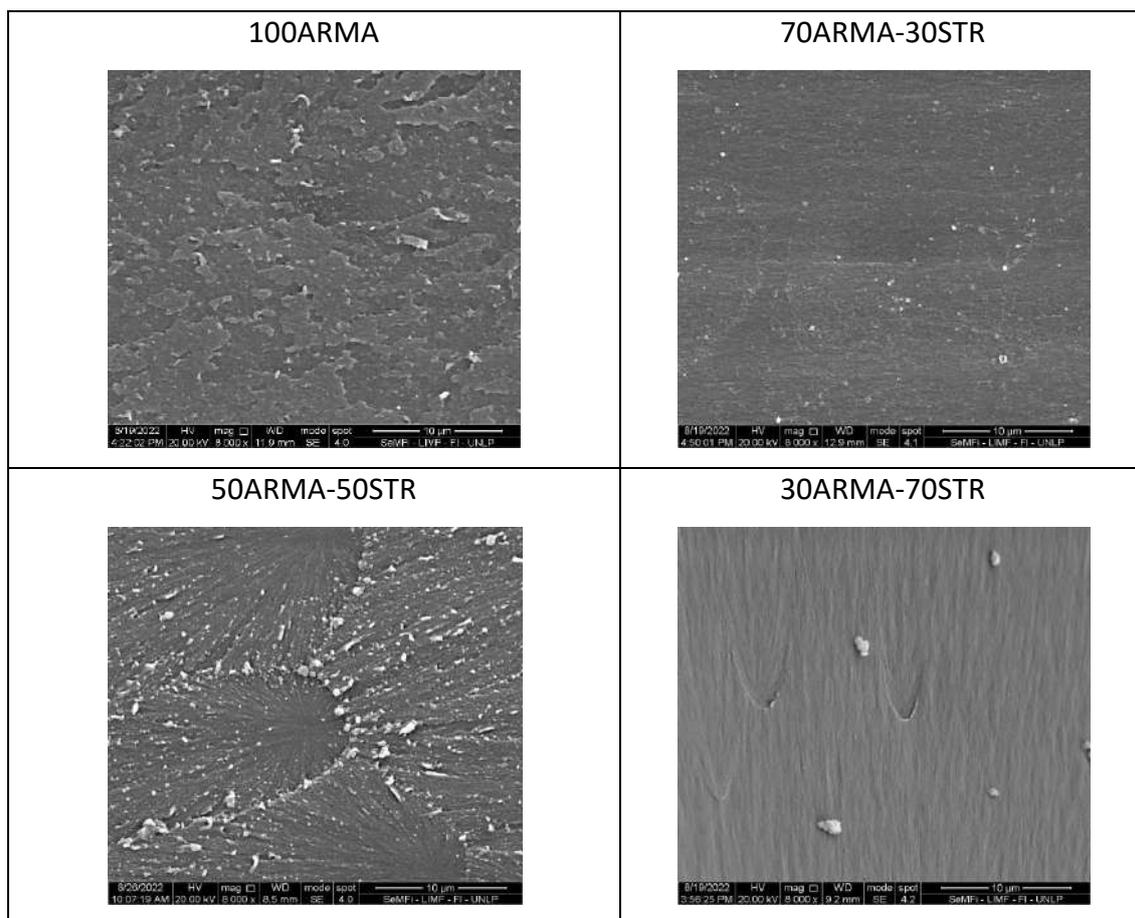


Figura 2.28. Imágenes ESEM de los polímeros basados en ARMA y STR.

2.5. Solubilidad de los polímeros obtenidos

Se realizaron ensayos de solubilidad de todos los polímeros presentados a lo largo de este capítulo, mediante la inmersión de pequeñas muestras en agua destilada, así como en varios disolventes orgánicos comunes entre los que se incluyeron: acetona, cloroformo, dimetilformamida, tetrahidrofurano, tolueno y hexano. Las muestras se pesaron antes y después de 14 días de inmersión en los solventes, previo secado de sus superficies con papel absorbente. También se determinaron sus dimensiones en las mismas condiciones. Sin embargo, se optó por no incluir los resultados numéricos de estos ensayos debido a que, en ningún caso, se observaron variaciones significativas en los pesos luego del período de inmersión. En otras palabras, todos los polímeros sintetizados resultaron insolubles tanto en agua (resultado esperable debido a la naturaleza hidrofóbica que presentaron) como en disolventes orgánicos

comunes. Tampoco se observó hinchamiento apreciable después de 14 días de inmersión a temperatura ambiente, lo que confirma que todas las cadenas que forman el polímero están conectadas entre sí, sino por puntos de entrecruzamiento, por consistir en cadenas colgantes que se vinculan mediante enlaces covalentes a la red polimérica.

2.6. Conclusiones

Se obtuvieron materiales con un altísimo contenido de carbono de base biológica, mediante la combinación de precursores poliméricos derivados de aceites vegetales y ácidos grasos. Se demostró además que la combinación de precursores biobasados con reactivos sintéticos tradicionales como el estireno da como resultado materiales con propiedades comparables a las que presentan polímeros termorrígidos totalmente derivados de la industria petroquímica. En todos los casos, los polímeros obtenidos resultaron altamente translúcidos, con buena estabilidad dimensional e insolubles en agua y solventes orgánicos comunes. Asimismo, todos los materiales desarrollados presentaron ángulos de contacto, usando agua como solvente, que variaron entre 70 y 90°, por lo que pueden considerarse hidrofóbicos.

Respecto de las propiedades dinámico-mecánicas de los polímeros sintetizados, podemos notar que tanto el uso de ASEA como ARMA en la formulación lleva a la obtención de materiales con densidades de entrecruzamiento que aumentan a medida que aumenta la concentración de alguno de estos precursores biobasados de alta funcionalidad. Los módulos de almacenamiento en la meseta de goma están directamente relacionados a esta variable y presentan valores acordes con su grado de reticulación. En la zona vítrea, por otro lado, hay numerosos factores que tienen mayor influencia y en general se observan los mayores valores de módulo para las redes poliméricas más rígidas, es decir, las que contienen menor cantidad de cadenas pendientes por unidad de masa, estructuras aromáticas en lugar de lineales, etc.). Con respecto a la Tg de los materiales, el uso de precursores basados en recursos naturales provoca un amplio rango de temperaturas de relajación relacionadas con la heterogeneidad de sus estructuras, que conllevan diferencias no solo en el número de funcionalidades sino también en sus pesos moleculares. En la mayoría de los casos se observan Tgs cercanas o ligeramente por debajo de la temperatura ambiente, con algunas pocas excepciones que escapan a esta tendencia y exhiben Tgs más altas (ej. homopolímero ASEA, serie basada en STR, etc.) lo que se atribuyó a características particulares relacionadas con sus estructuras químicas.

Otra particularidad encontrada en algunos de los copolímeros sintetizados a lo largo de esta tesis es que presentan valores de $\tan \delta$ superiores a 0.3 en ciertos rangos de temperatura, lo que permitiría expandir sus potenciales aplicaciones.

Los ensayos de degradación térmica permitieron confirmar la naturaleza hidrofóbica de todos los materiales sintetizados en esta tesis, por la ausencia de pérdida de agua adsorbida y/o ligada, por debajo de 200 °C. Las curvas de degradación térmica revelaron además que todos los materiales obtenidos degradan térmicamente en dos etapas, cuyos límites de temperatura y pérdida de masa asociadas varían levemente en función de la estructura química específica de cada polímero, dejando poco o nada residuo carbonoso a partir de los 600 °C cuando los ensayos se realizan en atmósfera oxidante.

Los ensayos de tracción muestran, en todos los casos, una región elástica lineal seguida de una región de deformación plástica no lineal que finaliza con la ruptura de la muestra. Al analizar los materiales con AOM/ALM y ASEA se puede observar que la serie con ALM presenta mayor rigidez, manifestada en módulos más altos con respecto a la serie de AOM, corroborando la tendencia encontrada en los resultados de DMA. Al reemplazar el precursor ASEA en la matriz polimérica por el ARMA, se genera un aumento en la reticulación del material que repercute en un aumento en el módulo de Young y en la resistencia última. Con respecto a la serie ARMA/STR los anillos aromáticos del STR restringen en mayor medida el movimiento de las cadenas poliméricas a temperatura ambiente a lo que se suma que los materiales de esta serie se encuentran en estado vítreo a temperatura ambiente mientras que el resto se encuentra, mayoritariamente, en la zona transición vidrio-goma. Es por esta razón que los módulos de los materiales con STR presentan valores que son un orden de magnitud mayor que los que exhibe cualquiera de los materiales obtenidos exclusivamente a partir de precursores biobasados. La deformación a rotura en todos los casos oscila entre 9 y 18%, que son valores característicos de polímeros obtenidos por polimerizaciones radicalarias.

2.7. Referencias

1. Kadzińska, J., et al., *Influence of vegetable oils addition on the selected physical properties of apple–sodium alginate edible films*. Polymer Bulletin, 2020. **77**(2): p. 883-900.
2. Çayli, G., D. Gürbüz, and A. Çınarlı, *Characterization and Polymerization of Epoxidized Methacrylated Castor Oil*. European journal of lipid science and technology, 2019. **121**(1): p. 1700189.
3. Hernández, E., M.A. Mosiewicki, and N.E. Marcovich, *Bio-Based Polymers Obtained from Modified Fatty Acids and Soybean Oil with Tailorable Physical and Mechanical Performance*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2020. **122**(10): p. 2000182.
4. Fei, M.-e., et al., *Bamboo fibers composites based on styrene-free soybean-oil thermosets using methacrylates as reactive diluents*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018. **114**: p. 40-48.
5. O'Brien, J.L. and F. Gornick, *Chain transfer in the polymerization of methyl methacrylate. I. Transfer with monomer and thiols. The mechanism of the termination reaction at 60*. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77**(18): p. 4757-4763.
6. Flory, P.J., *The mechanism of vinyl polymerizations*¹. Journal of the American Chemical Society, 1937. **59**(2): p. 241-253.
7. Madorsky, S.L. and S. Straus, *Thermal degradation of polymers at high temperatures*. Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry, 1959. **63**(3): p. 261.
8. Kutz, M., *Handbook of environmental degradation of materials*. 2018: William Andrew.
9. Milescu, R.A., et al., *Research Article Fabrication of PES/PVP Water Filtration Membranes Using CyreneD, a Safer Bio-Based Polar Aprotic Solvent*. 2019.
10. Hambleton, A., et al., *Interface and aroma barrier properties of iota-carrageenan emulsion–based films used for encapsulation of active food compounds*. Journal of food engineering, 2009. **93**(1): p. 80-88.
11. Vogler, E.A., *Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces*. Advances in colloid and interface science, 1998. **74**(1-3): p. 69-117.
12. Liang, H., et al., *Tailoring the performance of vegetable oil-based waterborne polyurethanes through incorporation of rigid cyclic rings into soft polymer networks*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. **8**(2): p. 914-925.

13. Yang, X., et al., *Syntheses of high molecular weight hydroxy functional copolymers by green and selective polycondensation methods*. RSC Advances, 2020. **10**(11): p. 6414-6422.
14. Liang, H., et al., *Bio-based cationic waterborne polyurethanes dispersions prepared from different vegetable oils*. Industrial Crops and Products, 2018. **122**: p. 448-455.
15. Popescu, M.-C., B.-I. Dogaru, and C.-M. Popescu, *The influence of cellulose nanocrystals content on the water sorption properties of bio-based composite films*. Materials & Design, 2017. **132**: p. 170-177.
16. Dey, T., *Properties of vinyl ester resins containing methacrylated fatty acid comonomer: the effect of fatty acid chain length*. Polymer international, 2007. **56**(7): p. 853-859.
17. Jin, F.L. and S.J. Park, *Thermomechanical behavior of epoxy resins modified with epoxidized vegetable oils*. Polymer International, 2008. **57**(4): p. 577-583.
18. Wu, X.L., et al., *Effect of the crosslinking density and programming temperature on the shape fixity and shape recovery in epoxy–anhydride shape-memory polymers*. Journal of Applied Polymer Science, 2014. **131**(15).
19. Capiel, G., N.E. Marcovich, and M.A. Mosiewicki, *From the synthesis and characterization of methacrylated fatty acid based precursors to shape memory polymers*. Polymer International, 2019. **68**(3): p. 546-554.
20. Zhang, P., J. He, and X. Zhou, *An FTIR standard addition method for quantification of bound styrene in its copolymers*. Polymer testing, 2008. **27**(2): p. 153-157.
21. Canto, L. and L. Pessan, *Determination of the composition of styrene–glycidyl methacrylate copolymers by FTIR and titration*. Polymer testing, 2002. **21**(1): p. 35-38.
22. Mosiewicki, M., M.I. Aranguren, and J. Borrajo, *Mechanical properties of linseed oil monoglyceride maleate/styrene copolymers*. Journal of applied polymer science, 2005. **97**(3): p. 825-836.
23. Li, F., J. Hasjim, and R.C. Larock, *Synthesis, structure, and thermophysical and mechanical properties of new polymers prepared by the cationic copolymerization of corn oil, styrene, and divinylbenzene*. Journal of applied polymer science, 2003. **90**(7): p. 1830-1838.
24. Jayanarayanan, K., N. Rasana, and R.K. Mishra, *Dynamic mechanical thermal analysis of polymer nanocomposites*, in *Thermal and rheological measurement techniques for nanomaterials characterization*. 2017, Elsevier. p. 123-157.
25. Zhao, X., et al., *Bio-based thermoplastic polyurethane derived from polylactic acid with high-damping performance*. Industrial crops and products, 2020. **154**: p. 112619.

26. Ko, K.-Y. and S.-H. Hwang, *Monomer composition effects on thermal properties of transparent poly (methyl methacrylate-co-isobornyl methacrylate-co-cyclohexyl maleimide) terpolymers*. Journal of industrial and engineering chemistry, 2018. **59**: p. 50-55.
27. Fang, C., et al., *Toward replacement of methyl methacrylate by sustainable bio-based isobornyl methacrylate in latex pressure sensitive adhesive*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2020. **100**: p. 102623.
28. Capiel, G., N.E. Marcovich, and M.A. Mosiewicki, *Shape memory polymer networks based on methacrylated fatty acids*. European Polymer Journal, 2019. **116**: p. 321-329.
29. Mosiewicki, M., et al., *AFM fracture surface study of vinyl ester and unsaturated polyester based thermosets*. Journal of materials science, 2006. **41**(18): p. 6154-6158.
30. Yang, Y. and L.J. Lee, *Microstructure formation in the cure of unsaturated polyester resins*. Polymer, 1988. **29**(10): p. 1793-1800.
31. Ziaee, S. and G.R. Palmese, *Effects of temperature on cure kinetics and mechanical properties of vinyl-ester resins*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1999. **37**(7): p. 725-744.
32. Guo, Z., H. Sautereau, and D. Kranbuehl, *Structural evolution and heterogeneities studied by frequency-dependent dielectric sensing in a styrene/dimethacrylate network*. Macromolecules, 2005. **38**(19): p. 7992-7999.

CAPÍTULO 3

Envejecimiento de polímeros basados en ASEA y AOM/ALM

Capítulo 3: Envejecimiento de polímeros basados en ASEA y AOM/ALM

El almacenamiento de polímeros en condiciones ambientales puede provocar cambios físicos y químicos en los polímeros curados, principalmente cuando la mayoría de los copolímeros ensayados inmediatamente después de ser preparados, muestran transiciones vidrio-goma cercanas a la temperatura ambiente. Los precursores a partir de los que se obtuvieron (ácidos grasos y/o triglicéridos modificados químicamente) son propensos a la oxidación por radicales libres, que procede como autooxidación bajo la influencia del aire (oxígeno) y/o luz, resultando en la descomposición de las cadenas. Si bien estos procesos se ralentizan para redes reticuladas, el uso de triglicéridos/ácidos grasos insaturados en la síntesis de estructuras termoestables podría causar que algunas insaturaciones permanezcan sin reaccionar después de la polimerización, dando lugar a un material capaz de evolucionar en el tiempo debido al proceso de autooxidación. El proceso de envejecimiento producido por la acción del oxígeno del aire circundante, da lugar a la formación de peróxidos, ácidos y radicales, entre otros. Pero el cambio de las propiedades del material es el resultado de diferentes mecanismos que compiten, principalmente entrecruzamiento, escisión y formación de pequeñas moléculas volátiles, como lo reportan varios autores [1, 2]. Estos cambios afectan profundamente la temperatura de transición vítrea de los materiales, así como su comportamiento dinámico-mecánico dando lugar a un polímero termoestable que se ablanda o endurece, dependiendo de si se produce escisión o entrecruzamiento en las cadenas poliméricas [3].

En este capítulo se evalúan y discuten los cambios debido al envejecimiento natural que experimentaron los polímeros biobasados obtenidos por polimerización radicalaria entre AOM/ALM y aceite de soja epoxidado acrilatado comercial (ASEA) en diferentes proporciones en peso, mediante la comparación de espectros infrarrojos, de parámetros de color, de ángulos de contacto, de temperaturas de degradación térmica, de propiedades dinámico-mecánicas y de espectros de aniquilación de positrones, evaluados en los materiales inmediatamente después de ser preparados (a los cuales nombraremos “recién preparados” o “frescos”), y almacenados durante dos años a temperatura ambiente (a los cuales nombraremos “envejecidos”) en recipientes con sílica gel para asegurar baja humedad relativa.

3.1. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La Figura 3.1 presenta los espectros FTIR de los polímeros recién preparados y envejecidos. Como se explicó en detalle en el Capítulo 2, todos los espectros presentan una banda ancha atribuida a los grupos hidroxilo en 3500 cm^{-1} , así como bandas de absorción correspondientes a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas de grupos metilo ($-\text{CH}_3$) y metileno ($-\text{CH}_2$), en la región de $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Las señales correspondientes a los ésteres carbonilos a 1725 cm^{-1} también aparecen en todos los espectros. Además, el espectro del homopolímero ASEA, muestra claramente que no todos los dobles enlaces carbono-carbono se consumen en la reacción de polimerización por radicales libres, lo que se denota en la existencia de bandas a 810 , 1619 y 1637 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de flexión fuera del plano y estiramiento de los $\text{C}=\text{C}$ de los grupos acrilato y vinilo, respectivamente. El pico en 720 cm^{-1} está relacionado con las conformaciones $-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{C}-$ presentes en los ácidos grasos. Por otro lado, el pico a 3002 cm^{-1} correspondiente a la insaturación proveniente de la cadena alifática del ácido oleico sigue presente en los espectros de los biopolímeros preparados con ASEA/AOM, presentando mayor intensidad cuanto mayor es el contenido de este precursor en el material, ya que permanece inalterado tanto después de la metacrilación como de la copolimerización, como se discutió en el capítulo anterior.

En cuanto a los efectos del envejecimiento, se sabe que el almacenamiento en condiciones ambientales puede causar cambios físicos y químicos en polímeros termorrígidos, principalmente cuando la mayoría de los copolímeros “frescos” presentan transiciones vidrio-goma cercanas a la temperatura ambiente. Sin embargo, también se espera que la luz y el aire (oxígeno) afecten mucho menos, a lo largo del tiempo, a estas estructuras entrecruzadas en comparación con los efectos oxidativos que inducen en los precursores líquidos (aceites vegetales y/o ácidos grasos) [4, 5]. Por otro lado, varios autores informaron que los dos principales mecanismos competitivos responsables del envejecimiento del polímero son el entrecruzamiento y la escisión de la cadena [1, 6]. En este caso, no se observan cambios en las posiciones de las dos bandas principales en la región alquílica en ninguno de los espectros. Sin embargo, se nota una ligera disminución en la intensidad del hombro a 2960 cm^{-1} en todas las muestras envejecidas, con la única excepción observada en el homopolímero 100ASEA. El espectro de 100ASEA también presenta otras características distintivas, por ejemplo, un ligero aumento en la absorción alrededor de 3460 cm^{-1} , que podría atribuirse a la formación de hidroperóxidos terciarios relativamente estables [7] o a la formación de otros productos de oxidación generados durante el almacenamiento [8]. Además, el pico a 1725 cm^{-1} disminuye y

se estrecha, probablemente debido a la desaparición de los hombros en 1738 y 1718 cm^{-1} que inicialmente estaban presentes en la muestra fresca. La disminución en el contenido de dobles enlaces se evidencia además en la disminución de la absorción a 1635 cm^{-1} , correspondiente a los grupos $\text{C}=\text{C}$. En cuanto a los espectros correspondientes a los copolímeros basados en ASEA y al homopolímero 100AOM, los cambios más notorios debido al envejecimiento son la importante reducción de la intensidad de todos los picos ubicados en longitudes de onda inferiores a 1700 cm^{-1} , incluido el atribuido a los grupos éster (1728 cm^{-1}), que en este caso conserva su forma. El proceso de escisión de cadenas puede ser responsable de la reducción de la intensidad de la banda a $\sim 1725\text{ cm}^{-1}$ en todos los espectros de polímeros envejecidos, debido a la pérdida de ácidos carboxílicos volátiles, aldehídos, etc. [9]. La disminución en la intensidad de las bandas asignadas a la vibración de estiramiento C-O-C asimétrica del éster alifático también podría sugerir que la cadena del polímero se fragmentó en esta posición [10, 11]. De hecho, la disminución proporcional en la intensidad de todas las bandas de absorción en la región de la llamada “huella dactilar” (600 cm^{-1} a 1500 cm^{-1}) debido al envejecimiento se informa en la bibliografía consultada [11-13] y se atribuye a la pérdida de componentes volátiles generados por escisión de las estructuras químicas. Además, la importante disminución de la banda a $\sim 720\text{ cm}^{-1}$, atribuida a la vibración de balanceo (en inglés “rocking”) del grupo CH_2 , con respecto a la ubicada en $\sim 1370\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la deformación por flexión (en inglés “bending”) del grupo CH_3 , en todas las muestras envejecidas, puede explicarse por la disminución de la longitud de la cadena de ácidos grasos y el aumento de productos de cadena corta en estos polímeros biobasados [14].

Finalmente, es interesante notar que en la serie AOM la banda a 3002 cm^{-1} no cambia con el envejecimiento, posiblemente debido a la baja reactividad de los dobles enlaces internos en la cadena alifática provenientes del ácido oleico, lo se explica por la presencia de hidrógenos alílicos que son buenas trampas de radicales, sumado al impedimento estérico que ocasionan las cadenas alifáticas [15].

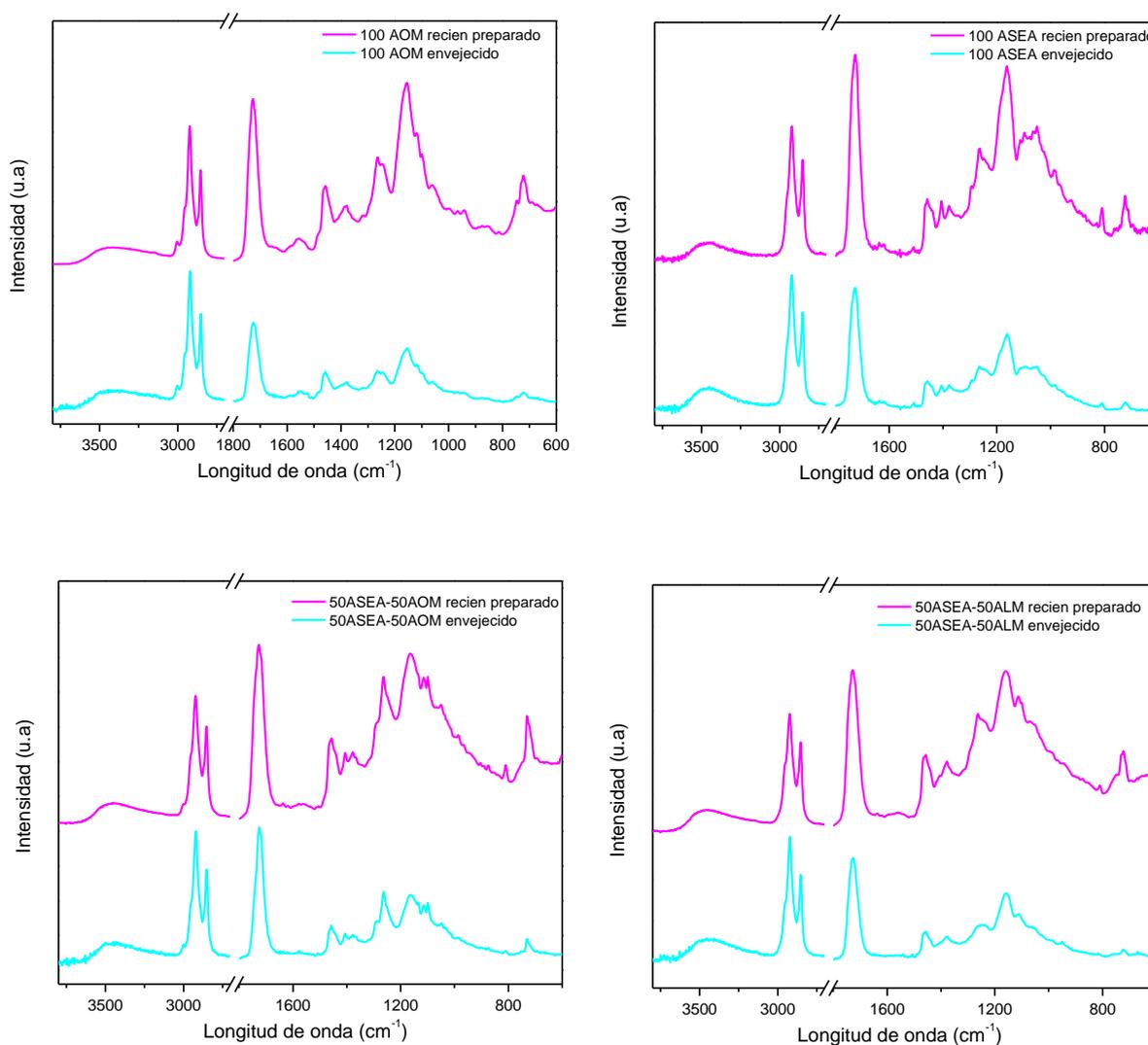


Figura 3.1. Espectros FTIR de polímeros biobasados recién preparados y envejecidos

3.2. Colorimetría

La Tabla 3.1 presenta la luminosidad (L^*) y la opacidad (%) en función de la composición en peso de los polímeros obtenidos a partir de la copolimerización de ASEA y AOM/ALM. Todas las muestras “frescas” presentan valores relativamente altos de L^* , aunque los más altos corresponden a los homopolímeros (100ASEA y 100AOM). Con respecto a la opacidad, se observan valores bajos que están directamente relacionados con la alta transparencia observada para muestras recién preparadas al momento del ensayo, como se informó anteriormente en el Capítulo 2, secciones 2.1.1 y 2.2.1. Por otro lado, el almacenamiento de las muestras en condiciones ambientales provoca una pequeña disminución en los valores de L^* ,

pero un aumento significativo en la opacidad en ambas series de copolímeros. Los cambios en la luminosidad y opacidad con el tiempo de almacenamiento en estos sistemas separados en microfases [16], se atribuyen a aumentos en el tamaño de los dominios debido al reordenamiento de las cadenas poliméricas. Estos cambios también pueden estar relacionados con la generación de nuevas especies por escisión durante el envejecimiento, que dificulten el paso de la luz, consecuentemente aumentando la opacidad del sistema.

Tabla 3.1. Luminosidad y opacidad para muestras frescas y envejecidas para los polímeros ASEA y AOM/ALM.

Muestra	L*		Opacidad (%)	
	Fresca	Envejecida	Fresca	Envejecida
100ASEA	83.4 ± 0.2	80.9 ± 0.3	5.4 ± 0.1	11.2 ± 0.2
70ASEA-30AOM	71.3 ± 0.5	66.5 ± 6.8	8.4 ± 1.2	15.9 ± 0.3
50ASEA-50AOM	70.4 ± 0.2	68.9 ± 0.8	6.9 ± 1.1	17.8 ± 0.4
30ASEA-70AOM	72.2 ± 0.5	71.4 ± 0.1	9.0 ± 0.5	14.2 ± 0.1
100AOM	81.8 ± 0.3	82.7 ± 0.6	8.9 ± 0.7	11.7 ± 2.0
70ASEA-30ALM	71.8 ± 0.4	71.4 ± 0.8	8.3 ± 0.4	11.8 ± 0.3
50ASEA-50ALM	71.2 ± 0.4	70.2 ± 1.2	8.3 ± 0.4	12.6 ± 1.8
30ASEA-70ALM	72.3 ± 0.3	71.6 ± 0.2	7.1 ± 0.8	10.4 ± 0.3

3.3. Ángulo de contacto

La Tabla 3.2 presenta los valores de los ángulos de contacto registrados a los 80 segundos después de depositar una gota de agua sobre la superficie del material, tanto en muestras frescas como envejecidas. Como se indicó en el capítulo anterior, los cambios en estos valores se relacionan a los cambios en la humectabilidad y el carácter hidrofílico/hidrofóbico de las superficies poliméricas durante el almacenamiento. Se recuerda, además, que existen varios factores que influyen en la hidrofobicidad/hidrofilicidad de las superficies poliméricas de los materiales de base biológica analizados en este trabajo: a mayor cantidad de grupos hidrofílicos en los polímeros (por ejemplo, grupos -OH polares contenidos en las cadenas colgantes de los derivados de ácidos grasos) mayor es la hidrofilicidad [16-18] mientras que una mayor densidad

de reticulación [17, 19] conduce a una mejora en la hidrofobicidad del material. En nuestro caso, los ángulos de contacto con agua aumentan con el envejecimiento, lo que indica que las superficies de las muestras se vuelven más hidrofóbicas después de 24 meses. Este comportamiento se puede atribuir a que si se generaron grupos polares adicionales (por ejemplo grupos hidroxilos y/o carbonilos, de acuerdo con los resultados de FTIR) debido a la escisión de cadenas, se eliminaron de los materiales a lo largo de los dos años de almacenamiento/envejecimiento o que, al menos, estos grupos no pudieron ubicarse en la superficie de los especímenes, como se puede inferir del comportamiento del homopolímero ASEA, la única muestra que muestra un ligero aumento en la banda relacionada con grupos -OH en el espectro infrarrojo (Figura 3.1), pero que además presenta el mayor aumento en el ángulo de contacto ($\sim 15^\circ$). De acuerdo a los resultados de esta sección se podría concluir que la compactación del material debido a la pérdida de volátiles es el factor principal del aumento en la hidrofobicidad en los materiales.

Tabla 3.2. Ángulo de contacto ($^\circ$) de polímeros biobasados usando agua como solvente.

Muestra	Ángulo de contacto ($^\circ$)	
	Recién preparada	Envejecida
100ASEA	76.9 \pm 2.0	92.0 \pm 3.7
70ASEA-30AOM	71.0 \pm 1.4	82.6 \pm 2.8
50ASEA-50AOM	76.9 \pm 0.2	77.2 \pm 0.2
30ASEA-70AOM	67.0 \pm 1.9	78.0 \pm 1.1
100AOM	80.4 \pm 3.2	85.9 \pm 2.2
70ASEA-30ALM	75.4 \pm 1.9	78.5 \pm 0.9
50ASEA-50ALM	74.0 \pm 1.9	83.0 \pm 2.8
30ASEA-70ALM	81.3 \pm 4.1	81.7 \pm 0.9

3.4. Degradación térmica (TGA)

Para todas las composiciones y estado de las muestras (envejecidas o frescas), la velocidad máxima de descomposición se alcanza entre 300 y 450 °C y el residuo carbonoso resulta insignificante a temperaturas superiores a 600 °C. En la Tabla 3.3 se muestran el índice de resistencia al calor (T_s) y la temperatura a la cual los materiales “frescos” y “envejecidos” pierden el 5 y el 30% de su masa inicial (T_5 y T_{30} , respectivamente). En todos los casos las muestras envejecidas son térmicamente menos estables que las frescas (es decir, presentan menores valores en T_5 , T_{30} y T_s), incrementándose las diferencias entre frescas y envejecidas en los valores de T_s a medida que aumenta el contenido de precursores basados en ácidos grasos en los copolímeros. La pérdida de masa a baja temperatura, asociada a T_5 , podría atribuirse a la evaporación de materiales solubles que no reaccionaron y a la posterior descomposición de las cadenas libres de los ácidos grasos, ya que estos materiales son los más fáciles de evaporar/degradar porque no están unidos químicamente a la red reticulada. Sin embargo, la disminución de T_5 y T_{30} después del envejecimiento implica que se produjo cierto grado de escisión de cadenas durante el almacenamiento de los polímeros biobasados, lo que daría lugar a moléculas pequeñas o menos resistentes térmicamente que se degradan incluso a temperaturas más bajas. Por otro lado, aun cuando los sistemas con ALM presentan, al menos en las muestras frescas, cadenas colgantes de ácidos grasos más cortas en comparación con AOM, estas cadenas no tienen enlaces C=C que podrían formar enlaces covalentes adicionales durante el período de envejecimiento. Por otro lado, si los dobles enlaces del ácido oleico intervienen en alguna reacción química durante el almacenamiento, por ejemplo, entrecruzamiento o escisión de cadenas, las cadenas pendientes que actúan como plastificantes en los materiales frescos podrían acortarse en comparación con las cadenas colgantes del ALM y la pérdida de material a baja temperatura podría llegar a ser más importante en esta serie. Sin embargo, es evidente que se mantienen las diferencias de estabilidad térmica típicas de ambas series, es decir, las temperaturas características de la serie ASEA-ALM para contenidos altos de ALM, disminuyen más con el envejecimiento que las correspondientes a los copolímeros con AOM, probablemente porque la escisión de las cadenas se inicia en los carbonos terciarios y las cadenas colgantes de los ácidos grasos.

Tabla 3.3. Índice de resistencia al calor (Ts) y temperatura al 5 y 30% de pérdida de peso (T5 y T30, respectivamente) para materiales frescos y envejecidos.

Muestra	T5 (°C)		T30 (°C)		Ts (°C)	
	Fresca	Envejecida	Fresca	Envejecida	Fresca	Envejecida
100ASEA	287	269	382	367	168	160
70ASEA-30AOM	273	248	385	375	166	159
50ASEA-50AOM	264	240	381	373	163	157
30ASEA-70AOM	258	225	374	357	160	149
100AOM	252	182	361	331	155	133
70ASEA-30ALM	261	249	382	374	163	159
50ASEA-50ALM	255	229	378	362	161	151
30ASEA-70ALM	241	189	362	341	153	137

3.5. Análisis dinámico-mecánico (DMA)

La Figura 3.2 muestra el módulo de almacenamiento en corte (G') en función de la temperatura para los copolímeros ASEA-AOM (a) y ASEA-ALM (b) en condiciones “frescas” y “envejecidas”. Como se mencionó en los capítulos anteriores, a medida que aumenta el contenido de ASEA el copolímero resultante presenta una mayor densidad de entrecruzamiento debido a la mayor funcionalidad de este precursor, por lo que se observa un mayor módulo de goma en el polímero curado. Por otro lado, al comparar los copolímeros con AOM y ALM, está claro que estos últimos exhiben mayor G' en todo el rango de temperaturas analizado, lo que se atribuye a las cadenas colgantes más cortas y a la mayor cantidad de C=C por unidad de masa de los copolímeros ALM respecto a los basados en AOM, para el mismo contenido en peso. En cuanto al efecto del envejecimiento, se observa un marcado efecto en las dos series de copolímeros: a bajas temperaturas, el G' de las muestras “envejecidas” es superior al de las “frescas”. Sin embargo, a temperaturas más altas, particularmente en la zona de goma, el efecto es inverso: el envejecimiento disminuye ligeramente el módulo de goma, aunque con una

tendencia errática que no puede relacionarse directamente con la composición del polímero correspondiente. Este comportamiento indica claramente que el entrecruzamiento no es el mecanismo predominante en el proceso de envejecimiento de estos materiales, al menos en el período de tiempo analizado.

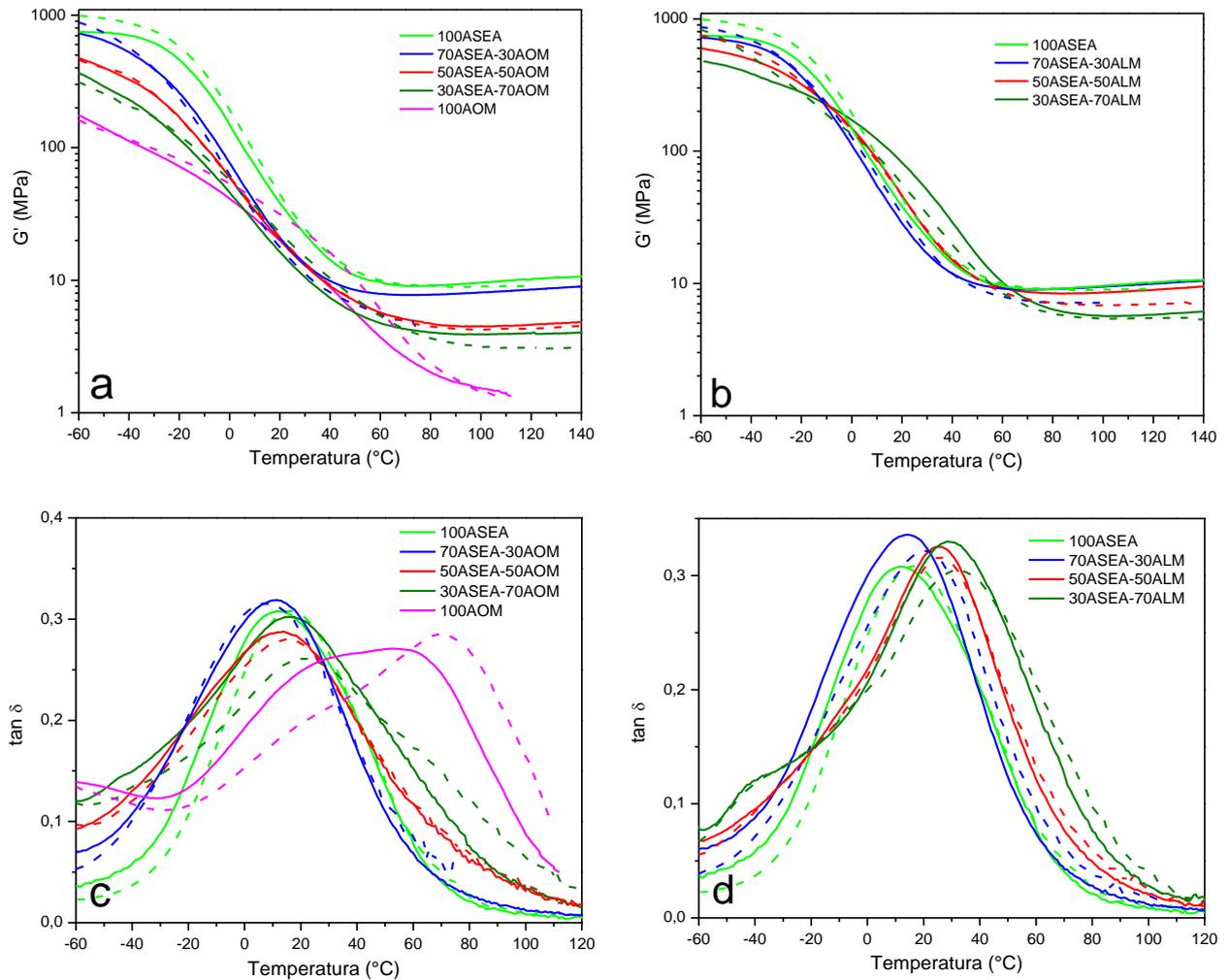


Figura 3.2. Módulo de almacenamiento (G') vs. temperatura para los copolímeros ASEA-AOM (a) y ASEA-ALM (b). Curvas de $\tan \delta$ vs. temperatura para los copolímeros ASEA-AOM (c) y ASEA-ALM (d). Línea continua: materiales recién preparados, línea punteada: materiales envejecidos.

Las Tgs de todos los materiales biobasados aumentan con el envejecimiento como se muestra en la Figura 3.3, lo que sugiere que se ha producido un cierto grado de reordenamiento de las cadenas en las estructuras del polímero. En este caso, independientemente del precursor

utilizado en la síntesis y de la composición de la red, el aumento es del mismo orden excepto para el homopolímero 100AOM, que muestra un aumento en su Tg de unos 12°C. Cabe recordar que el homopolímero AOM tiene una estructura química principalmente lineal, siendo solo los diversos, aunque minoritarios productos secundarios generados durante la síntesis del precursor, los responsables de su estructura de red entrecruzada [20]. Probablemente tanto la estructura mayormente lineal del homopolímero AOM que permite un reordenamiento relativamente rápido de las cadenas poliméricas como la importante escisión de cadenas que sufre esta muestra durante el almacenamiento (nótese que la muestra envejecida presenta dos picos notables en la Figura 3.2 c, a ~ 25 °C y 71 °C, respectivamente, que podrían atribuirse a la relajación de cadenas de tamaños bastante diferentes) que permite un empaquetamiento más compacto de las cadenas, sean los responsables de este importante incremento en la Tg. En contraposición, la alta funcionalidad sumada a la estructura tipo “estrella” del precursor basado en triglicéridos (ASEA), dificulta la reorganización de sus cadenas en una estructura más compacta mientras que las cadenas colgantes conservan su alta movilidad, lo que lleva a un cambio menor en la Tg del homopolímero con el tiempo de envejecimiento, manteniendo aproximadamente su valor.

A temperaturas por debajo de sus temperaturas de transición vítrea los polímeros se encuentran en un estado termodinámico inestable y, por lo tanto, intentan alcanzar el equilibrio [21, 22]. Como consecuencia, se produce el reordenamiento de las cadenas e incluso la migración del volumen libre intrínseco del polímero. El aumento de la Tg de todos los copolímeros con el envejecimiento sugiere, también en este caso, que se ha producido un cierto grado de reordenamiento de cadenas en sus estructuras poliméricas. Estos cambios podrían atribuirse a la pérdida de cadenas que, al resultar escindidas durante el envejecimiento, se transformaron en moléculas plastificantes que posteriormente migran fuera del material. Aunque los precursores AOM y ALM quedan incluidos como cadenas colgantes en la red polimérica, tienen grupos químicos que pueden interactuar entre sí o con grupos provenientes de ASEA a través de fuerzas intermoleculares como Van der Waals o enlaces de hidrógeno, restringiendo así un poco más la movilidad de las cadenas poliméricas cuando tienen suficiente tiempo para reorganizarse. En estos casos, independientemente del precursor de ácido graso utilizado en la síntesis y de la composición de la red, el aumento de las temperaturas de transición vítrea es similar o ligeramente superior al experimentado por el homopolímero 100ASEA.

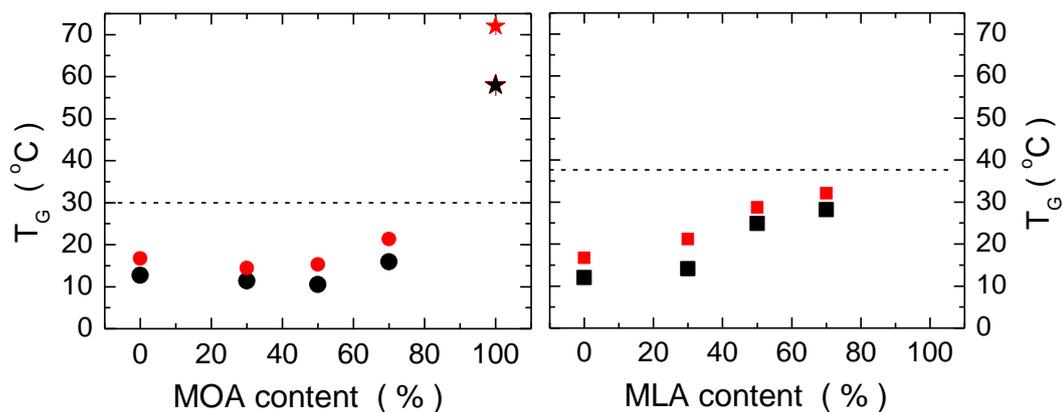


Figura 3.3. Temperaturas de transición vítrea (T_g) para muestras recién preparadas (símbolos negros) y envejecidas (símbolos rojos).

3.6. Espectroscopia de aniquilación de positrones (PALS)

La espectroscopia de aniquilación de positrones (PALS, por sus siglas en inglés), es una técnica muy sensible para la medición de la cantidad de pequeños agujeros (radio de 1 a 10 Å) que conforman el volumen libre (v_h , volumen no ocupado por moléculas) de polímeros [23]. El volumen libre del polímero influye de manera notable sus propiedades físicas y mecánicas macroscópicas (densidad, resistencia al impacto, módulos elásticos, transiciones vítreas, etc.), a tal punto que la explicación de las propiedades viscoelásticas de los materiales poliméricos se ha basado en la teoría del volumen libre [24] que describe el comportamiento cinético y dinámico de las moléculas poliméricas y los huecos de volumen libre en la matriz. Esta teoría también permite describir cualitativa y cuantitativamente el comportamiento polimérico bajo diferentes procesos como el envejecimiento (físico y/o químico) de materiales poliméricos, la sorción y el transporte de moléculas en su volumen, así como la plastificación y miscibilidad de mezclas poliméricas [25, 26].

La espectroscopia PALS es una herramienta sensible para el estudio de la microestructura y movimiento molecular de materiales poliméricos y su uso en la caracterización del volumen libre la convierte en una técnica única, ya que no es estimulante, ni destructiva, y es sensible al volumen libre a nivel molecular. Cuando se la combina con otras técnicas se obtiene nueva información respecto a la relación estructura-propiedades de polímeros. Es por ello que para completar el análisis de los cambios ocurridos en algunos de los polímeros sintetizados a lo largo de esta tesis, se realizaron mediciones PALS en muestras

"frescas" sintetizadas durante el primer año, conservando remanentes para analizarlas posteriormente como "envejecidas". En esta sección, por lo tanto, se presentan los resultados obtenidos correspondientes a las series basadas en ASEA y AOM/ALM.

Los cambios causados por los efectos del envejecimiento pueden deberse a varios factores, como se señaló brevemente en las secciones anteriores. El envejecimiento puede deberse a la densificación física del material o a cambios químicos producidos durante el almacenamiento. Para diferenciar entre estos dos mecanismos de envejecimiento completamente diferentes, algunas muestras envejecidas se calentaron por encima de su T_g (70 °C) durante 30 minutos y luego se enfriaron a temperatura ambiente. Este procedimiento se conoce como "rejuvenecimiento" y generalmente se usa para revertir los efectos del envejecimiento físico de polímeros amorfos vítreos [27, 28]. Las muestras renovadas se caracterizaron por PALS antes y después del rejuvenecimiento, pero no se observaron cambios significativos en sus volúmenes libres, lo que respalda los resultados discutidos en secciones anteriores que denotaron la naturaleza mayormente química del proceso de envejecimiento en los materiales analizados en este capítulo.

La Tabla 3.4 presenta los valores de la vida media de o-Ps (τ_{o-Ps}), la dispersión en la distribución de vida de o-Ps (σ_{o-Ps}) y la intensidad de aniquilación de o-Ps (I_{o-Ps}) asociada a τ_{o-Ps} , obtenidos a partir de los espectros de PALS para las muestras en condiciones "frescas" y "envejecidas" (no rejuvenecidas).

Los resultados plasmados en la Tabla 3.4 indican que para las muestras "frescas", los cambios más significativos se observan en el tiempo de vida media de o-Ps, que presentan valores más altos a medida que el contenido de ácido graso metacrilatado en los copolímeros aumenta. Como se menciona en la sección A.2.15 del Anexo, los τ_{o-P} más largos están directamente relacionados con el tamaño de los nanoagujeros [29], por lo que esta tendencia indica que su tamaño aumenta a medida que aumenta el contenido de AOM o ALM en los polímeros biobasados. En cuanto a la dispersión en la distribución del tiempo de vida de o-Ps, es interesante notar que las muestras con igual contenido másico de precursores ASEA y AOM/ALM exhiben los valores más altos con la presencia de AOM. Por otro lado, la intensidad de aniquilación I_{o-Ps} que representa el número de poros de volumen libre por unidad de volumen [29], disminuye ligeramente a medida que disminuye el contenido de ASEA en los polímeros frescos.

Además, en general se observa que el tiempo de vida media de o-Ps es mayor para las muestras envejecidas que para las frescas, lo que indica que el tamaño de poro aumenta con el envejecimiento, mientras que ocurre justamente lo contrario con la intensidad I_{o-Ps} y la

dispersión en la distribución de tiempos de vida de o-Ps, revelando que la cantidad de nanoagujeros y la dispersión en sus tamaños también se reducen tras 24 meses de envejecimiento. También es posible notar que el homopolímero 100ASEA muestra menores cambios en estos parámetros a lo largo del tiempo en comparación con los copolímeros. Estos resultados sugieren la formación de una estructura bastante más empaquetada, compatible con una muestra más entrecruzada donde el oxígeno tiene muy restringida su difusión y consecuentemente causa menos efecto de envejecimiento en el material.

Tabla 3.4. Vida media de o-Ps (τ_{o-Ps}), dispersión en la distribución de tiempos de vida de o-Ps (σ_{o-Ps}) e intensidad relativa (I_{o-Ps}) asociada a τ_{o-Ps} para materiales frescos y envejecidos.

Material	Condición	τ_{o-Ps} (ns)	σ_{o-Ps} (ns)	I_{o-Ps} (%)
100ASEA	"fresco"	2.42 ± 0.02	0.39 ± 0.03	23.6 ± 0.6
	"envejecido"	2.45 ± 0.04	0.37 ± 0.02	23.5 ± 0.5
70ASEA-30AOM	"fresco"	2.60 ± 0.01	0.38 ± 0.01	22.7 ± 0.3
	"envejecido"	2.71 ± 0.04	0.29 ± 0.03	19.4 ± 0.3
50ASEA-50AOM	"fresco"	2.66 ± 0.02	0.44 ± 0.03	22.7 ± 0.3
	"envejecido"	2.81 ± 0.02	0.23 ± 0.03	20.5 ± 0.5
30ASEA-70AOM	"fresco"	2.73 ± 0.02	0.38 ± 0.03	22.4 ± 0.3
	"envejecido"	2.82 ± 0.02	0.33 ± 0.02	19.1 ± 0.4
70ASEA-30ALM	"fresco"	2.52 ± 0.03	0.38 ± 0.03	22.8 ± 0.6
	"envejecido"	2.69 ± 0.02	0.27 ± 0.03	20.0 ± 0.5
50ASEA-50ALM	"fresco"	2.61 ± 0.02	0.40 ± 0.03	22.4 ± 0.5
	"envejecido"	2.73 ± 0.02	0.34 ± 0.02	19.8 ± 0.4
30ASEA-70ALM	"fresco"	2.75 ± 0.02	0.31 ± 0.03	21.6 ± 0.5
	"envejecido"	2.88 ± 0.04	0.25 ± 0.03	18.9 ± 0.5

Por otro lado, usando las ecuaciones A.12 a A.15 (Anexo, Sección A.2.15) y los valores experimentales de la Tabla 3.4, se calcularon las distribuciones de fracción de volumen de nanoagujeros ponderadas en número ($g_n(V_n)$) para todas las muestras estudiadas. La Figura 3.4 presenta solo algunas de esas distribuciones para polímeros frescos seleccionados, ya que

representan sobradamente el comportamiento de todos los polímeros biobasados analizados en este capítulo.

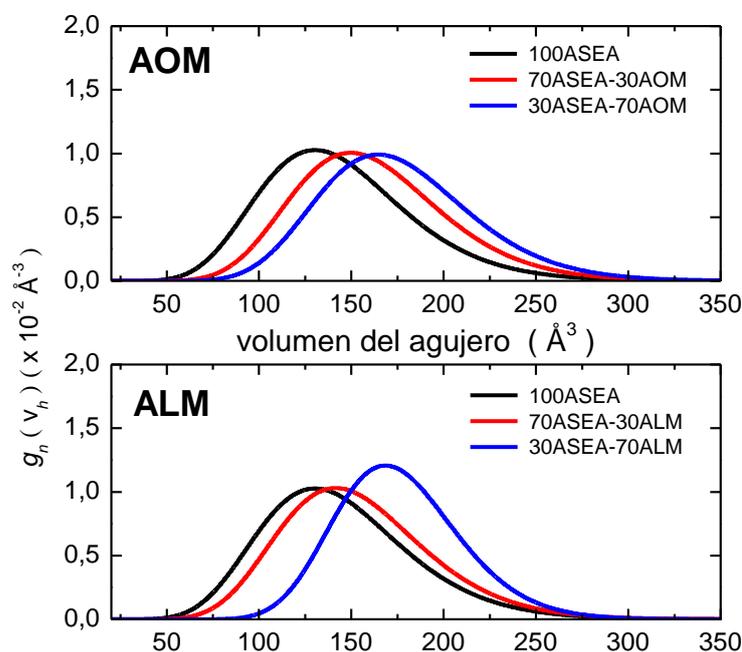


Figura 3.4. Distribuciones de volumen de nanoagujeros (fracciones ponderadas en número, $g_n(v_h)$) como función del volumen de agujeros para copolímeros seleccionados con diferentes contenidos de precursores de ácidos grasos, para la condición “fresca”: AOM (panel superior) y ALM (panel inferior).

En la Figura 3.4 se puede observar que en el caso de la muestra 100ASEA, el tamaño de los nanoagujeros que forman el volumen libre varía entre $\sim 50 \text{ \AA}^3$ y $\sim 275 \text{ \AA}^3$, con un máximo en la distribución de nanoagujeros en alrededor 130 \AA^3 . Para el caso de los copolímeros obtenidos entre ASEA y AOM o ALM, por otro lado, se observa que las distribuciones de volumen $g_n(v_h)$ en función del tamaño de los nanoagujeros se mantienen aproximadamente con una misma amplitud de rangos aunque las curvas se corren hacia mayores valores de volúmenes. Como ejemplo, para las muestras 30ASEA-70AOM y 30ASEA-70ALM, el tamaño de los nanoagujeros oscila entre $\sim 75 \text{ \AA}^3$ y $\sim 300 \text{ \AA}^3$ y el máximo de la distribución se ubica en $\sim 170 \text{ \AA}^3$.

La Figura 3.5 muestra la evolución de la fracción de volumen libre (FFV) en ambas series calculados usando la ecuación A.18 (Anexo, Sección A.2.15) en función del porcentaje de cada precursor de ácido graso para muestras “frescas” y “envejecidas”. Teniendo en cuenta que el parámetro FFV depende del volumen medio de los nanoagujeros (v_h) y de los valores de intensidad del proceso de aniquilación de orto-positrones (I_{o-p_s}), en los recuadros incluidos en la

Figura 3.5 también se presenta la evolución de ambos parámetros en función de la composición de las muestras. Los valores de v_h varían entre $\sim 144 \text{ \AA}^3$ y $\sim 182 \text{ \AA}^3$ para muestras frescas que contienen entre 0 y 70% en peso de AOM o ALM, valores que están de acuerdo con los incrementos en τ_{o-ps} observados en la Tabla 3.4, con el homopolímero ASEA presentando el valor más bajo de la serie. Por otro lado, los valores de v_h obtenidos para las muestras basadas en AOM y ALM son similares, dentro del error experimental, para las mismas composiciones en peso. El v_h aumenta para contenidos crecientes de precursores de ácidos grasos metacrilatados, lo que, en principio, pareciera indicar que los materiales son menos compactos a medida que disminuye la participación de ASEA en las formulaciones, lo que se puede atribuir a su menor densidad de entrecruzamiento [16], pero también al incremento en la cantidad de cadenas colgantes que aumenta el contenido de extremos de cadena [27] en los copolímeros de base biológica. Dado que los valores de I_{o-ps} tampoco muestran una variación significativa con el tipo de precursor de ácido graso, y ambas series muestran un ligero descenso en este parámetro a medida que aumenta la cantidad de AOM o ALM en los copolímeros, los valores de FFV presentan la misma tendencia que v_h , al menos para muestras en estado “fresco”. En otras palabras, para los polímeros biobasados recién preparados, independientemente del precursor, el FFV aumenta sistemáticamente con el incremento del contenido de precursor de ácido graso desde $\sim 6\%$ para la muestra 100ASEA hasta $\sim 7\%$ para muestras que contienen 70% de precursor basado en ácido graso. Por otro lado, para las muestras envejecidas, la relación lineal entre el FFV y el contenido de AOM/ALM no resulta tan directa, como puede observarse en la Figura 3.5.

Las propiedades dinámicas de los polímeros y, en consecuencia, varias propiedades físicas están determinadas no solo por el volumen promedio de los nanoagujeros $\langle v_h \rangle$ y su concentración (I_{o-ps}), sino también por la distribución de tamaños de los nanoagujeros que constituyen el volumen libre. Por lo tanto, se calculó la distribución de probabilidad del radio de los nanoagujeros $n(r_h)$ mediante la ecuación A.14 (Anexo, Sección A.2.15) y los resultados se muestran en la Figura 3.6. Para tener en cuenta el efecto del envejecimiento en las muestras, las mismas figuras presentan la comparación de las propiedades de PALS medidas en los polímeros biobasados recién preparados y envejecidos.

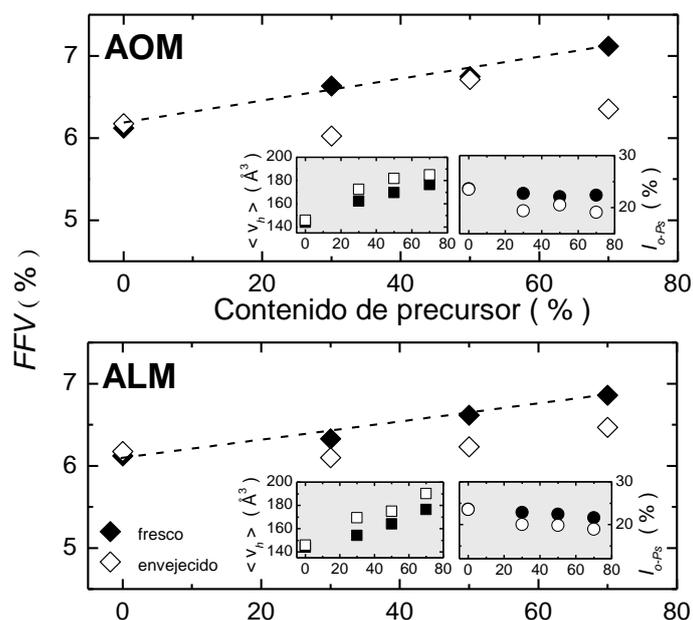


Figura 3.5. Evolución de FFV en función de la composición de los copolímeros ASEA-AOM (panel superior) y ASEA-ALM (panel inferior) en condiciones "frescas" y "envejecidas". En los recuadros de ambos paneles, se presentan los valores del volumen promedio de nanoagujeros y la intensidad de o-Ps en función del contenido de precursor.

Como se discutió previamente, ambas series (ASEA-AOM y ASEA-ALM) envejecidas presentan un aumento sistemático de los valores de v_h y una ligera disminución de los valores de I_{o-Ps} con respecto a los valores presentados por las muestras ensayadas inmediatamente después de su preparación. A priori, esto podría parecer un resultado inesperado para el envejecimiento de un polímero, ya que generalmente se produce una densificación del material, lo que se corresponde con un tamaño de volumen libre promedio más bajo. Sin embargo, el análisis de la distribución de probabilidad del volumen de huecos, $n(v_h)$ que se muestra en la Figura 3.6, indica que este aumento del volumen de huecos libres en las muestras envejecidas podría atribuirse a la desaparición de los huecos más pequeños o a un colapso de los mismos en huecos más grandes, conduciendo, en consecuencia, a una menor concentración de huecos (es decir, menor número de orificios / volumen de muestra), pero manteniendo el volumen libre total aproximadamente constante. Esto se ve claramente en las curvas de probabilidad de los copolímeros basados en AOM y ALM, donde la intensidad del pico máximo aumenta en gran medida mientras que la curva completa se estrecha (con cambios principalmente observados en el lado izquierdo de las distribuciones, es decir, correspondientes a los poros más pequeños).

Por otro lado, este efecto es menos marcado para los homopolímeros 100AOM y 100ASEA, aunque las propiedades sí cambian con el tiempo en todas las muestras ensayadas, como se comentó anteriormente.

Estos resultados están de acuerdo con los resultados discutidos anteriormente y en particular con el aumento de las temperaturas de transición vítrea que confirma que las reacciones que ocurren durante el envejecimiento conducen a la compactación de los materiales.

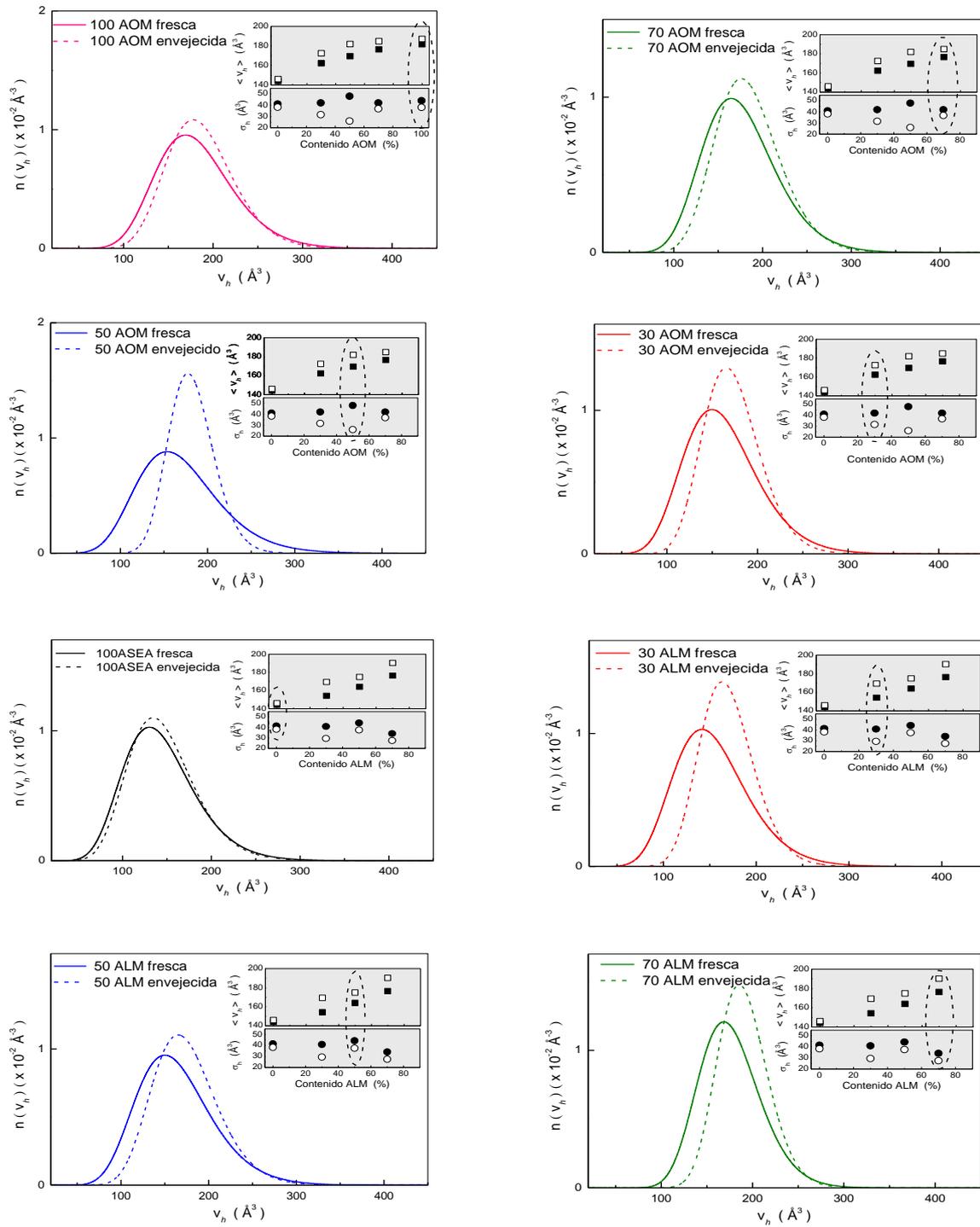


Figura 3.6. Distribucion de probabilidad de volumen de hueco, $n(v_h)$ para los polímeros bio-basados antes y despues del envejecimiento.

3.7. Conclusiones

Los cambios generales observados en los materiales de base biológica estudiados en este capítulo son el resultado de mecanismos de escisión y entrecruzamiento competitivos. Estos cambios se evidencian por un aumento en los valores de opacidad y una ligera disminución en la luminosidad, así como en aumentos en la hidrofobicidad superficial, que se relacionaron con la escisión de cadenas y la pérdida de grupos polares. Las temperaturas de transición vítrea de todos los materiales analizados en este capítulo aumentaron con el envejecimiento, aunque en diferente medida, indicando que a medida que pasa el tiempo se obtienen estructuras más compactas. Sin embargo, la disminución del módulo de almacenamiento en la zona de goma, así como la disminución de su estabilidad térmica, indican que el entrecruzamiento no es el mecanismo predominante en estos procesos de envejecimiento. Por otro lado, el aumento inesperado en los valores promedio de volumen libre de nanoagujeros y la ligera disminución de su concentración con el tiempo, se explican analizando la distribución de probabilidad del volumen de los agujeros que apunta al colapso de los agujeros pequeños en otros más grandes que conducen, en consecuencia, a una menor concentración de espacios vacíos (compactación del material) pero manteniendo el volumen libre total aproximadamente constante.

3.8. Referencias

1. Van Gorkum, R. and E. Bouwman, *The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes*. Coordination chemistry reviews, 2005. **249**(17-18): p. 1709-1728.
2. Ahmed, M., et al., *Oxidation of Lipids in Foods*. Sarhad Journal of Agriculture, 2016. **32**(3).
3. Lubi C, M. and E.T. Thachil, *Effect of phenol-CNSL formaldehyde on the thermal aging of elastomers-I*. International Journal of Polymeric Materials, 2008. **57**(1): p. 17-32.
4. Köckritz, A. and A. Martin, *Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils*. European journal of lipid science and technology, 2008. **110**(9): p. 812-824.
5. Choe, E. and D.B. Min, *Mechanisms and factors for edible oil oxidation*. Comprehensive reviews in food science and food safety, 2006. **5**(4): p. 169-186.
6. Ahmed, M., et al., *Oxidation of lipids in foods*. Sarhad Journal of Agriculture, 2016. **32**(3): p. 230-238.
7. Dupuis, A., et al., *Photo-oxidative degradation behavior of linseed oil based epoxy resin*. Polymer Degradation and Stability, 2017. **135**: p. 73-84.
8. Meiorin, C., M.A. Mosiewicki, and M.I. Aranguren, *Ageing of thermosets based on tung oil/styrene/divinylbenzene*. Polymer Testing, 2013. **32**(2): p. 249-255.
9. Anbinder, S., et al., *Structural properties of vegetable oil thermosets: Effect of crosslinkers, modifiers and oxidative aging*. European Polymer Journal, 2020. **124**: p. 109470.
10. Jia, Z., X. Li, and Q. Zhao, *Effect of artificial weathering on surface properties of unsaturated polyester (UP) resin*. Materials Chemistry and Physics, 2010. **121**(1-2): p. 193-197.
11. Das, S., et al., *Study of UV aging on the performance characteristics of vegetable oil and palm oil derived isocyanate based polyurethane*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2017. **34**(2): p. 523-538.
12. Melo, M., et al., *Photodegradation of acrylic resins used in the conservation of stone*. Polymer degradation and stability, 1999. **66**(1): p. 23-30.
13. Das, S., et al., *Investigation into the influence of UV aging on green polyurethane/nanosilica composite coatings based on transesterified castor oil and palm oil isocyanate*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2017. **27**(3): p. 641-657.

14. Pintus, V., S. Wei, and M. Schreiner, *Accelerated UV ageing studies of acrylic, alkyd, and polyvinyl acetate paints: Influence of inorganic pigments*. *Microchemical Journal*, 2016. **124**: p. 949-961.
15. Lomège, J., et al., *Fatty acid-based radically polymerizable monomers: From novel poly(meth)acrylates to cutting-edge properties*. *Biomacromolecules*, 2018. **20**(1): p. 4-26.
16. Hernández, E., M.A. Mosiewicki, and N.E. Marcovich, *Bio-Based Polymers Obtained from Modified Fatty Acids and Soybean Oil with Tailorable Physical and Mechanical Performance*. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2020. **122**(10): p. 2000182.
17. Liang, H., et al., *Tailoring the performance of vegetable oil-based waterborne polyurethanes through incorporation of rigid cyclic rings into soft polymer networks*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019. **8**(2): p. 914-925.
18. Yang, X., et al., *Syntheses of high molecular weight hydroxy functional copolymers by green and selective polycondensation methods*. *RSC Advances*, 2020. **10**(11): p. 6414-6422.
19. Liang, H., et al., *Bio-based cationic waterborne polyurethanes dispersions prepared from different vegetable oils*. *Industrial Crops and Products*, 2018. **122**: p. 448-455.
20. Capiel, G., N.E. Marcovich, and M.A. Mosiewicki, *From the synthesis and characterization of methacrylated fatty acid based precursors to shape memory polymers*. *Polymer International*, 2019. **68**(3): p. 546-554.
21. Fink, D., et al., *Ion track etching revisited: I. Correlations between track parameters in aged polymers*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2018. **420**: p. 57-68.
22. Mikdam, A., et al., *A kinetic model for predicting the oxidative degradation of additive free polyethylene in bleach disinfected water*. *Polymer Degradation and Stability*, 2017. **146**: p. 78-94.
23. Tao, S., *Positronium annihilation in molecular substances*. *The Journal of Chemical Physics*, 1972. **56**(11): p. 5499-5510.
24. Kindl, P. and Q. Reiter, *Investigations on the Low-Temperature Transitions and Time Effects of Branched Polyethylene by the Positron Lifetime Technique*. *physica status solidi (a)*, 1987. **104**(2): p. 707-713.
25. Doolittle, A.K., *Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space*. *Journal of Applied Physics*, 1951. **22**(12): p. 1471-1475.
26. Ferry, J.D., *Viscoelastic properties of polymers*. 1980: John Wiley & Sons.

27. Mahajan, D.K., R. Estevez, and S. Basu, *Ageing and rejuvenation in glassy amorphous polymers*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2010. **58**(10): p. 1474-1488.
28. Odegard, G. and A. Bandyopadhyay, *Physical aging of epoxy polymers and their composites*. Journal of polymer science Part B: Polymer physics, 2011. **49**(24): p. 1695-1716.
29. Zhao, X., et al., *Microstructure and barrier properties of reactive compatibilized PLA/PA11 blends investigated by positron annihilation lifetime spectroscopy*. Polymer Testing, 2022. **115**: p. 107763.

CAPÍTULO 4

Relajación de tensiones y soldado térmico

Capítulo 4: Relajación de tensiones y soldado térmico

En los últimos años, varios investigadores han centrado su atención en una clase especial de polímeros termorrígidos, que poseen propiedades distintivas, por lo que los denominaron vitrímeros [1-7]. Los vitrímeros son polímeros reticulados capaces de cambiar su topología mediante reacciones dinámicas de intercambio de enlaces cuando se someten a un estímulo térmico externo. Los primeros trabajos sobre vitrímeros se realizaron en sistemas que requerían un catalizador extrínseco (adicional al usado en la síntesis primigenia del polímero) para que estas reacciones de intercambio ocurran a velocidad razonable [1-3, 7]. Sin embargo, en los últimos años se han reportado síntesis que no requieren de este agregado [6, 8].

Los cambios dinámicos de la topología se estudian, en general, mediante experimentos de relajación de tensiones a distintas temperaturas, observando los distintos niveles de relajación que se obtienen, como medio de anticipar comportamientos/funcionalidades especiales que resultarían atípicas en polímeros termorrígidos tradicionales. Los vitrímeros ideales son capaces de fluir y comportarse como líquidos viscoelásticos a altas temperaturas, mientras que a bajas temperaturas las reacciones de intercambio son muy lentas, por lo que se comportan como polímeros termoestables clásicos. Estas transformaciones dan lugar a características particulares: los vitrímeros pueden ser reprocesados (como los termoplásticos), pueden soldarse térmicamente, presentan memoria de forma y propiedades de autoreparación, entre otras. [3, 6, 8].

Todos los polímeros biobasados obtenidos a lo largo de esta tesis presentan grupos β -hidroxi éster que pueden dar lugar a reacciones de transesterificación (intercambio asociativo) cuando se someten a tratamientos térmicos. En consecuencia, en este capítulo se presentan y discuten los resultados de ensayos de relajación de tensiones de los distintos polímeros sintetizados. En los casos en que se observaron niveles de relajación considerables en tiempos relativamente cortos, se realizaron además pruebas de soldado térmico, estudiando también el comportamiento mecánico en tracción de los especímenes que lograron ser soldados.

4.1. Relajación de tensiones

Una característica clave de los vitrimeros es que pueden experimentar un intercambio dinámico de enlaces covalentes en su estructura bajo un estímulo externo [9, 10]. Esta característica dará como resultado que los vitrimeros experimenten relajación de tensiones cuando se someten a estímulos externos específicos, generalmente de naturaleza térmica, que no sólo son fáciles de aplicar a materiales sólidos, sino que la mayoría de las reacciones químicas de intercambio empleadas actualmente se basan en este tipo de estímulos.

Las reacciones de transesterificación son bien conocidas en la química orgánica, pero su ocurrencia en la química de los materiales poliméricos derivados de reacciones epoxi-ácido se ha enfatizado recientemente [11]. Los cambios en la estructura de la red epoxi del vitrímero pueden tener lugar después de su síntesis, durante su uso a altas temperaturas. Los primeros vitrimeros prácticos, informados por Leibler y col. en 2011 [4], fueron redes de epoxi-ácido carboxílico, donde el intercambio de enlaces fue habilitado por la transesterificación catalizada por $Zn(acac)_2$ entre los enlaces éster y los grupos hidroxilo libres (Figura 4.1), una técnica que a partir de ese momento ha sido ampliamente utilizada para la modificación y procesamiento de materiales poliméricos como poliéster y policarbonato.

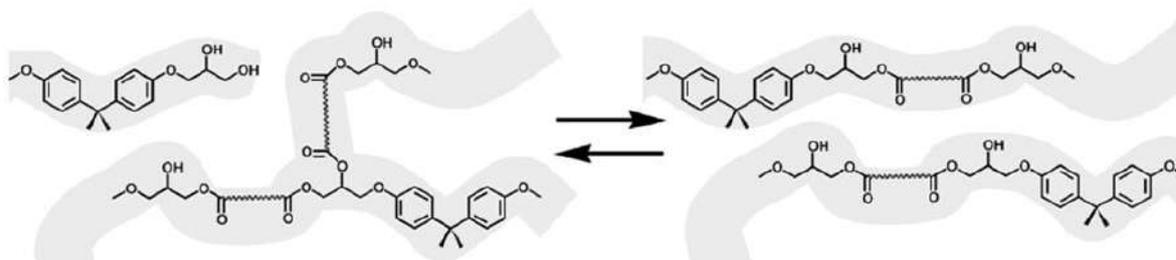


Figura 4.1. Proceso de intercambio por transesterificación en redes de hidroxi éster.

A partir de ese trabajo, se demostró también que las reacciones de transesterificación pueden ocurrir, a velocidades razonables, aún sin la inclusión de catalizadores extrínsecos (es decir, adicionales al usado en la síntesis primigenia del polímero).

La ocurrencia de reacciones de transesterificación no es fácil de corroborar mediante las técnicas de caracterización de estructuras poliméricas clásicas (FTIR, 1H RMN), ya que en ambos estados existen los mismos tipos y cantidades de grupos (ésteres y OH libres). Sin embargo, al ser sometidos a altas temperaturas los enlaces éster primigenios de la red polimérica se rompen y se reorganizan, y esto se traduce en relajación de tensiones. Por lo tanto, las pruebas de relajación de tensiones a diferentes temperaturas pueden proporcionar evidencia indirecta de

reacciones de transesterificación activadas térmicamente que darían como resultado la reorganización de la red. Se vuelve a subrayar que la característica clave de los vitrímeros es justamente, que poseen enlaces covalentes "dinámicos" en su estructura, que pueden experimentar un intercambio de enlaces bajo un estímulo externo, como se esquematizó en la Figura 4.1, que dará como resultado que los vitrímeros sufran relajación de tensiones.

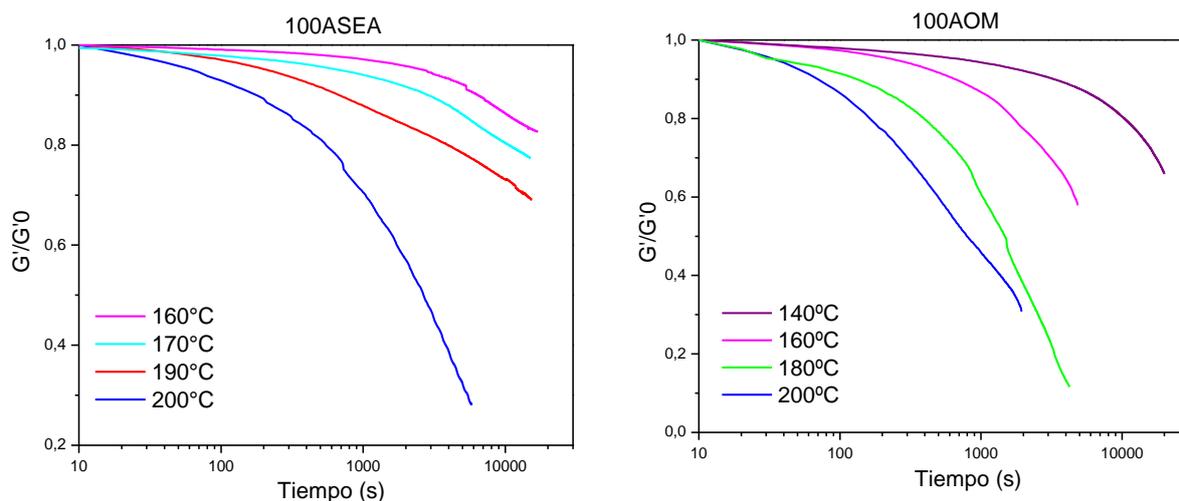
Las estructuras químicas de los precursores poliméricos utilizados en este trabajo, con la única excepción del STR, presentan grupos β -hidroxi éster. Tanto en AOM, ALM como en el ARMA, estos grupos son el resultado de la reacción de meta-acrilatación entre en los ácidos grasos y el glicidil metacrilato. En cuanto a ASEA, se obtienen luego de la reacción entre el grupo epoxi (presente en el aceite de soja epoxidado) con el ácido acrílico, en la cual la apertura del anillo epoxi podría generar un grupo acrilato y un grupo hidroxilo, entre varias posibilidades [12]. Estos grupos hidroxilo ubicados en posición β respecto de un grupo éster pueden intercambiarse entre sí mediante una reacción de transesterificación, como se indica en artículos relacionados [1]. Como todos los polímeros sintetizados en este trabajo contienen al menos un precursor polimérico derivado de ácidos grasos o aceites vegetales, que presentan grupos β -hidroxi éster, la transesterificación de enlaces éster con grupos hidroxilo libres es la única reacción de intercambio dinámico de enlaces que puede ocurrir.

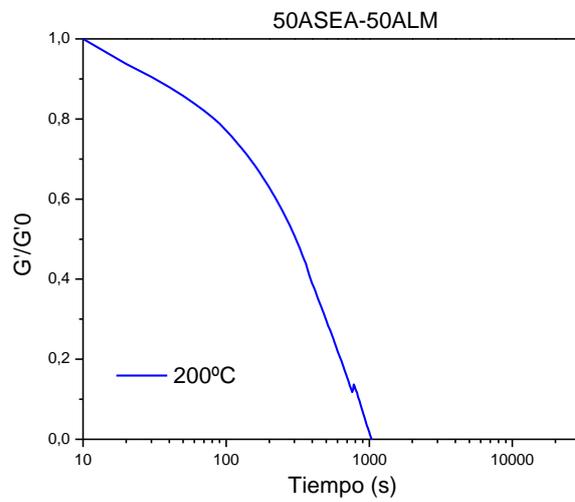
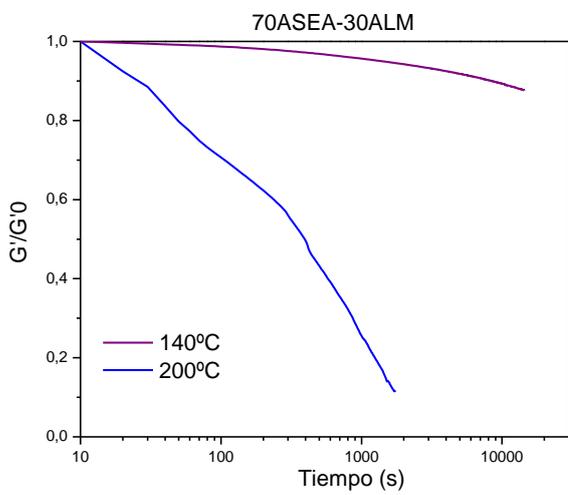
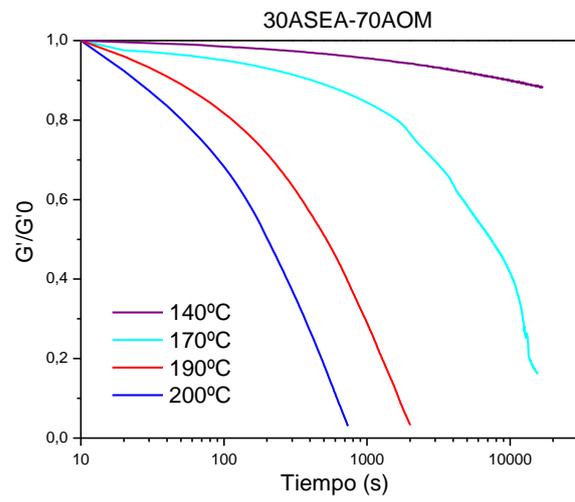
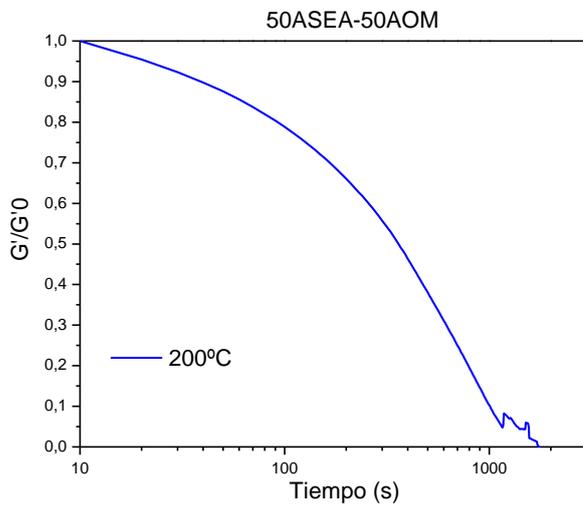
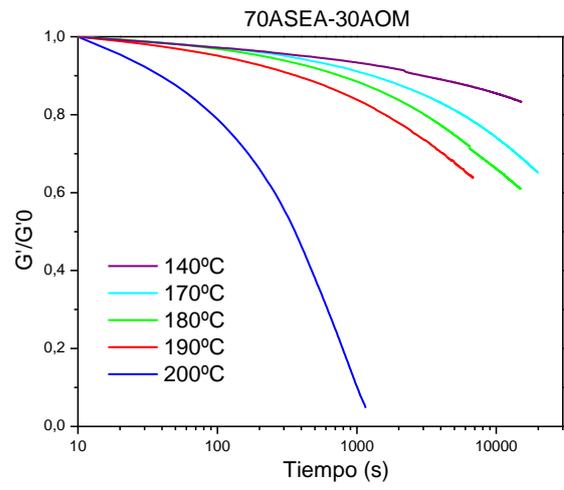
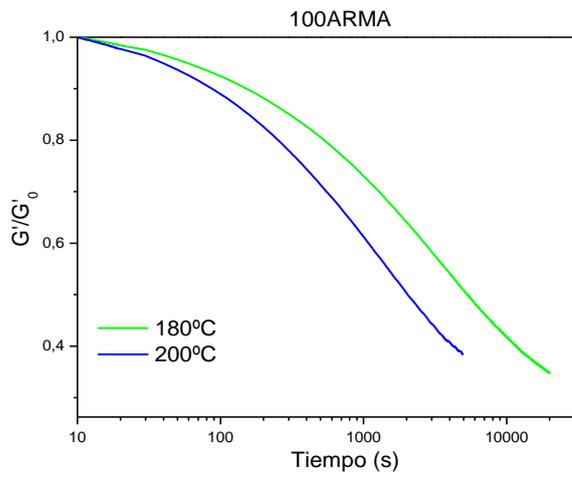
La Figura 4.2 muestra las curvas de relajación de tensiones (G'/G'_0 , en corte) a diferentes temperaturas para materiales seleccionados: homopolímeros ASEA, AOM y ARMA y copolímeros derivados de estos mismos precursores: 70ASEA-30AOM, 50ASEA-50AOM, 30ASEA-70AOM, 70ASEA-30ALM, 50ARMA-50AOM, 30ASEA-70ALM, 70ARMA-30AOM, 50ARMA-50AOM, 30ARMA-70AOM, 70ARMA-30STR, 50ARMA-50STR y 30ARMA-70STR.

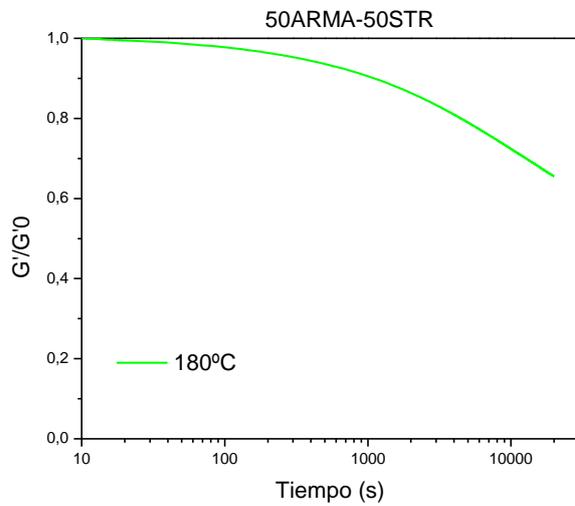
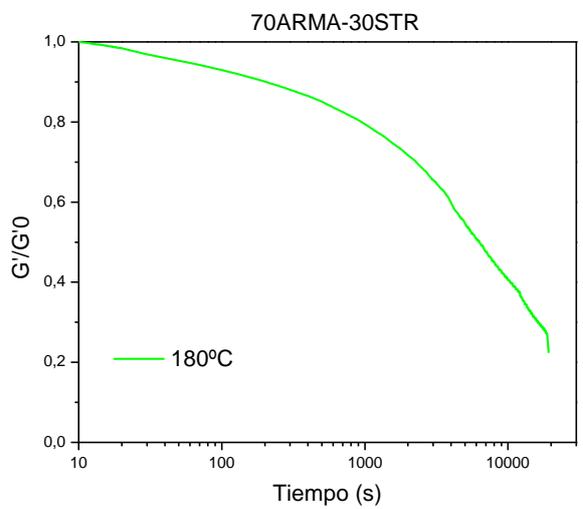
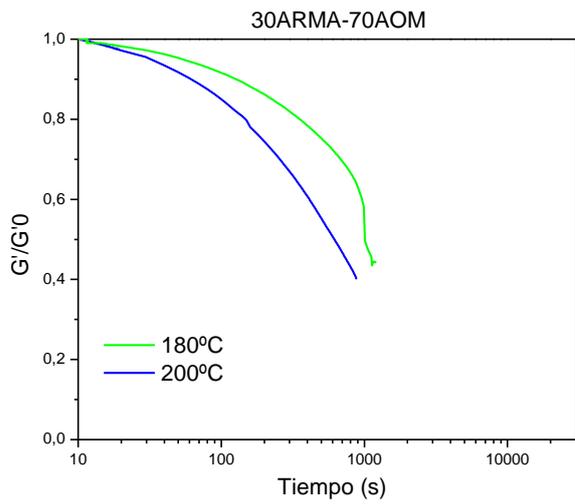
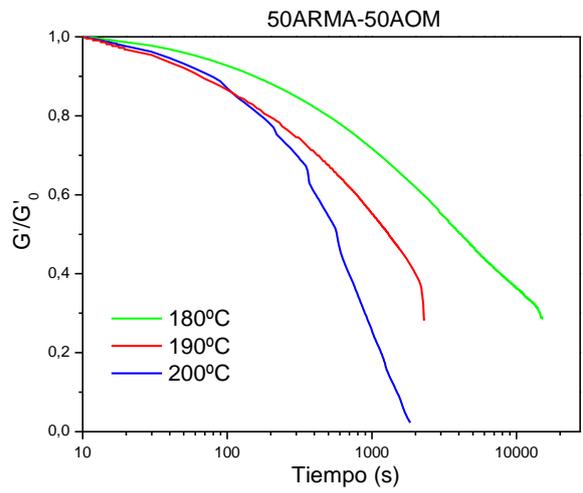
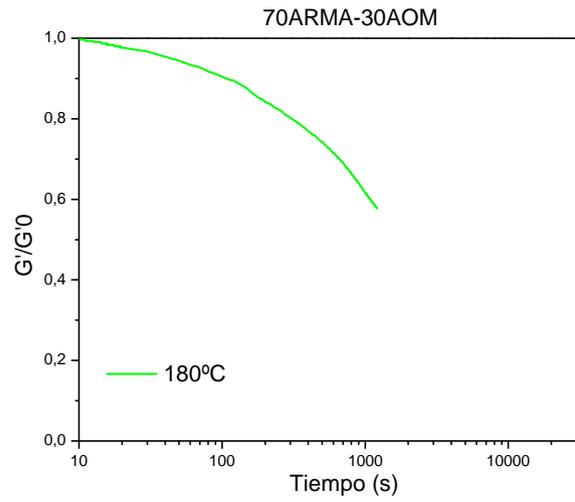
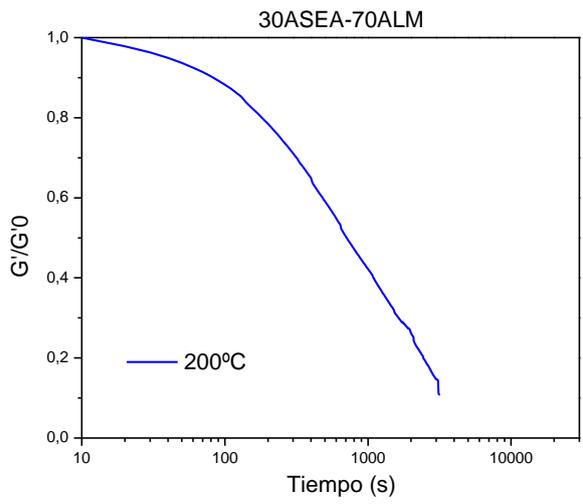
En estos sistemas con características de vitrímeros, se espera que al menos se superpongan dos etapas de relajación de tensiones, que darán lugar al proceso completo [13]. La relajación a tiempos cortos se asocia principalmente a la relajación normal del polímero como respuesta a la sollicitación mecánica durante el ensayo: tanto las secuencias pequeñas como las más largas entre puntos de entrecruzamiento, así como las cadenas colgantes reaccionan a la tensión externa aplicada al comienzo del ensayo. La relajación a tiempos más largos se relaciona mayormente a la reacción de transesterificación, cuando comienza la rotura y la reorganización de los enlaces activos.

En cualquiera de los sistemas presentados en la Figura 4.2 puede observarse que, a mayor temperatura, más rápida es la relajación de tensiones. Se ha encontrado experimentalmente que la relajación de tensiones en sistemas donde ocurren reacciones de transesterificación depende tanto del tiempo como de la temperatura, ya que incluso cuando la

densidad de entrecruzamiento total permanece constante [3], la velocidad de intercambio de los enlaces aumenta con la temperatura. Sin embargo, en algunos casos presentados en la Figura 4.2, se observa claramente que el material no fue capaz de relajarse completamente, incluso cuando los ensayos se realizaron a 200 °C, lo que podría estar relacionado con diferentes razones: enlaces covalentes irreversibles (debido a reacciones secundarias, como se explicó en el capítulo 1) que también se formaron durante el curado, la relativamente alta densidad de entrecruzamiento de algunos de los polímeros sintetizados, como los homopolímeros ASEA y/o ARMA, que resulta en estructuras complejas con gran impedimento estérico, lo que reduce, comparativamente, sus tasas de relajación, etc. El agregado de un monómero que aporte cadenas pendientes largas (AOM o ALM) que plastifican el material, ayuda a que se alcance la relajación casi completa del material a relativamente bajas temperaturas y en tiempos relativamente cortos, como puede observarse en las Figuras 4.2 y 4.3, o deducirse de los valores de tiempos de relajación presentados en la Tabla 4.1. Por otro lado, los materiales a base de STR sumado a un precursor de alta funcionalidad (ARMA) conducen a un material más rígido y entrecruzado, dos cualidades que disminuyen la velocidad de relajación del material, por este motivo no se observan niveles de relajación tan importantes ($G'/G'_0 \rightarrow 0$) en algunos de los polímeros obtenidos a partir de la combinación de estos reactivos, sobre todo en los que tienen mayor contenido de estireno (nótese que los ensayos finalizan luego de un tiempo preestablecido y no debido a la rotura/falla de la muestra).







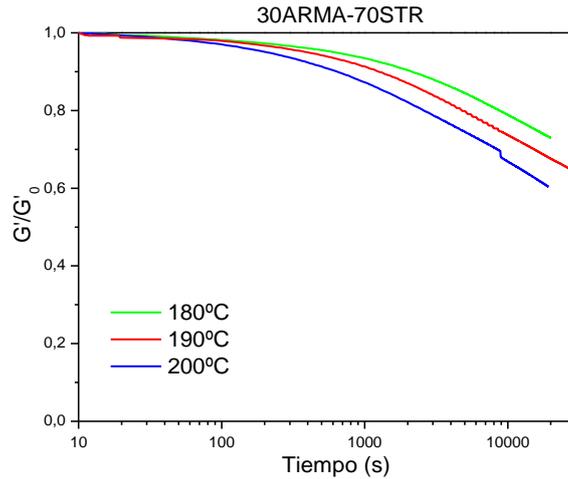


Figura 4.2. Módulo de corte normalizado (G'/G'_0) en función del tiempo a diferentes temperaturas.

La velocidad de transesterificación de estos materiales se relacionó con el tiempo de relajación (τ), adoptando la convención observada más frecuentemente en la bibliografía relacionada que lo define como el tiempo para que el módulo de almacenamiento relaje a un factor de 0.63 del módulo inicial ($G/G_0 = 0.63$) [3, 4], para facilitar las comparaciones entre los distintos sistemas. En la Figura 4.3 se presenta un ejemplo del cálculo del tiempo de relajación para polímeros basados en ASEA y sometidos al ensayo de relajación a 200 °C.

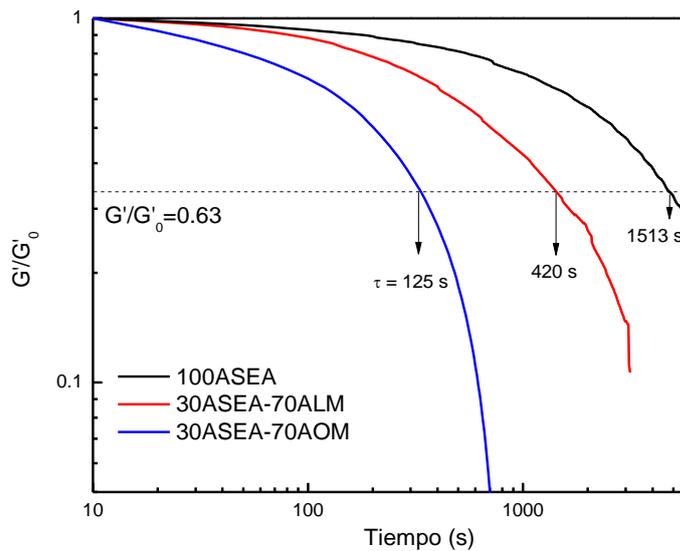


Figura 4.3. Módulo de corte normalizado (G'/G'_0) vs. tiempo para materiales seleccionados a 200°C.

Los tiempos de relajación para alcanzar $G'/G'_0=0.63$, evaluados para todos los polímeros biobasados obtenidos en esta tesis y en algunos casos a distintas temperaturas, se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Tiempos de relajación ($G'/G'_0=0.63$) determinados a partir de ensayos realizados a diferentes temperaturas.

Material	τ (s)				
	200 °C	190 °C	180 °C	170 °C	160 °C
100ASEA	1513	-	-	-	-
100AOM	420	-	936	-	4243
100ARMA	890	-	2149	-	-
70ASEA-30AOM	231	7324	12783	-	-
50ASEA-50AOM	220	-	-	-	-
30ASEA-70AOM	125	303	-	4128	-
70ASEA-30ALM	190	-	-	-	-
50ASEA-50ALM	195	-	-	-	-
30ASEA-70ALM	420	-	-	-	-
70ARMA-30AOM	-	-	940	-	-
50ARMA-50AOM	371	650	1861	-	-
30ARMA-70AOM	364	-	-	-	-
70ARMA-30STR	-	-	3489	-	-
50ARMA-50STR	-	-	>20000	-	-
30ARMA-70STR	14950	33136	-	-	-

Los tiempos de relajación evaluados a 200 °C de las series que contienen AOM o ALM en su estructura son relativamente bajos, sobre todo cuando se los compara con los obtenidos para los homopolímeros de ASEA y/o ARMA. Para altos contenidos de precursor basado en ácidos grasos metacrilatados (30ASEA-70AOM y 30ASEA-70ALM) se observa incluso que el copolímero

basado en AOM relaja más rápidamente que el basado en ALM. Para explicar este comportamiento, se deben considerar dos efectos contrapuestos: el contenido de grupos que pueden sufrir transesterificación y la presencia de grupos que pueden relajarse físicamente al aumentar la temperatura. En este sentido, ALM presenta mayor contenido de hidroxilo por gramo de muestra (165 mg KOH/g) que AOM (135 mg KOH/g) debido a la menor longitud de su molécula (menor peso molecular), como se informó en el Capítulo 1. En consecuencia, incluso cuando el contenido en peso del precursor de ácido graso copolimerizado con ASEA es el mismo, la cantidad de β -hidroxi ésteres es mayor en el sistema con ALM y, por ende, mayor es la posibilidad de reorganizar su estructura mediante reacciones de transesterificación y mayor su velocidad de transesterificación. Por otro lado, incluso cuando ambos precursores de ácidos grasos presentan cadenas colgantes (cadena de ácido graso alifático con relativa libertad de movimiento), cuanto más corto es el ácido graso en el precursor, menor es su efecto plastificante y, por lo tanto, más lenta es la relajación física de estos segmentos. Este último efecto parece ser el dominante en los copolímeros que contienen cantidades importantes de precursores basados en ácido oleico y láurico y, por lo tanto, el sistema AOM presenta una mayor velocidad de relajación en comparación con la serie ALM. Por otro lado y como era de esperar, la estructura rígida y altamente entrecruzada del homopolímero ASEA conduce a un gran impedimento estérico, lo que reduce su tasa de relajación incluso a temperaturas elevadas. Como se mencionó en capítulos anteriores, tanto el precursor ARMA como el ASEA conducen a la obtención de polímeros más reticulados, ya que contienen alrededor de 1.6 y 2.8 dobles enlaces terminales por molécula, respectivamente. Sin embargo, el homopolímero ARMA relaja más rápidamente que el ASEA, lo que se puede explicar teniendo en cuenta las importantes diferencias en sus estructuras. Por un lado, el ASEA, posee una estructura compleja no solo por la composición heterogénea del precursor sino también por la configuración espacial del triglicérido que tiene un arreglo en forma de “estrella” con tres cadenas colgantes. El ARMA, por otro lado, tiene secuencias más lineales y cadenas más largas que dan lugar a una red polimérica algo más flexible, facilitando, en cierta medida, su relajación a alta temperatura. Por otra parte, al reemplazar el AOM por estireno en la formulación observamos un incremento drástico en los tiempos de relajación. Por ejemplo, los materiales obtenidos a partir del 30% en peso de ARMA y copolimerizados con 70% de AOM presentan un tiempo de relajación $\tau (G'/G'_0=0.63) = 364$ s a 200 °C, mientras que si se usa el mismo porcentaje másico de estireno el tiempo para el mismo nivel de relajación ($G'/G'_0=0.63$) aumenta a $\tau = 14950$ s, debido principalmente a que el anillo aromático del reactivo sintético, mucho más rígido que otras cadenas alifáticas equivalentes, dificulta el movimiento y la reorganización de las cadenas poliméricas.

Como se mencionó durante todo el capítulo, los vitrímeros son materiales poliméricos entrecruzados con enlaces covalentes intercambiables que pueden lograr un equilibrio dinámico para el intercambio de enlaces [2]. Sin embargo, en estas redes entrecruzadas, que se conocen con el nombre de "redes asociativas", el intercambio de enlaces es un proceso degenerativo: las entidades químicas en ambos lados del equilibrio son idénticas y, por lo tanto, ninguno de los lados de la reacción se ve favorecido por la temperatura [2]. En otras palabras, la constante de equilibrio de la reacción de intercambio (transesterificación) permanece constante con el aumento de la temperatura, y solo se acelera la tasa de intercambio. Además, debido a que la densidad de entrecruzamiento constante limita la difusión de las cadenas de la red, a menudo se acepta que el flujo viscoso define la tasa de intercambio de entrecruzamiento. Uno de los resultados de este análisis es que la disminución gradual de la viscosidad debido al aumento de la temperatura de los vitrímeros se pueda modelar con una relación de Arrhenius. Dado que la viscosidad y el tiempo de relajación característico τ están vinculados a través de la relación de Maxwell, se pueden utilizar experimentos de relajación de tensiones para examinar la dependencia de la viscosidad con la temperatura, ajustando τ en la ecuación general de Arrhenius [1, 2]. Como se indicó previamente, un tiempo de relajación característico (τ) se puede definir como el tiempo necesario para alcanzar un determinado G'/G'_0 a una temperatura determinada [1, 3]. Entonces, para el análisis subsiguiente, se utilizaron los tiempos de relajación presentados en la Tabla 4.1 y se calcularon las energías de activación (E_a) de la reacción de transesterificación y los pre-factores (A), a partir de la ecuación de Arrhenius (ecuación A.19, Anexo, Sección A.2.16), cuando fue posible. El pre-factor de la ecuación de Arrhenius es la extrapolación de la gráfica de τ vs. $1/T$ a temperatura infinita y puede interpretarse como el tiempo de relajación característico que se obtendría si el reordenamiento de la red no tuviera restricciones (mínimo τ posible de obtener). Según Scheutz y col. [2], para una descripción concisa de las propiedades de flujo de los vitrímeros, se deben tener en cuenta tanto la E_a como A , y se debe tener cuidado al comparar vitrímeros con diferentes químicas de intercambio y topologías de red.

La dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura se describió con éxito mediante la ecuación de Arrhenius, como se ejemplifica en la Figura 4.4 para los sistemas en los que se cuenta con al menos tres tiempos de relajación a distintas temperaturas. Las energías de activación promedio de las reacciones de transesterificación de los distintos sistemas, así como los factores pre-exponenciales para cada composición se presentan en la misma figura.

Para la serie ASEA-AOM se observa que la energía de activación promedio aumenta con el contenido de AOM en el copolimero, aunque el ajuste de los tiempos de relajación vs. $1/T$ del

copolímero 70ASEA-30AOM no es bueno, lo que resulta en que la desviación estándar de la correspondiente energía de activación sea tan alta que los valores para ambas muestras (70ASEA-30AOM y 30ASEA-70AOM) no difieran significativamente. Con el mismo análisis se concluye que el copolímero 50ARMA-50AOM presenta estadísticamente la misma E_a que los polímeros basados en ASEA-AOM, mientras que el homopolímero 100AOM exhibe la menor E_a promedio. Por otro lado se destaca que estos valores se comparan muy bien con los 102 ± 8 kJ/mol informados por Lessard y col.[6] para vitrímeros vinílicos obtenidos sin el agregado de catalizador extrínseco, mientras que superan ampliamente los valores de energía de activación (59–60 kJ/mol) reportados por Denissen y col. para la reacción de intercambio en vitrímeros de uretano vinílico, preparados también sin el agregado de aditivos y/o catalizadores extrínsecos [14]. Por otro lado, se observa que también resultan superiores a los valores reportados en otros trabajos para reacciones de transesterificación catalizadas, como era de esperarse [2]. Por ejemplo, Montarnal y col.[4], reportaron $E_a = 80\text{--}88$ kJ/mol para vitrímeros catalizados basados en redes epoxi. Estas diferencias pueden explicarse usando el razonamiento de Lessard y col. [6], quienes demostraron que los mayores valores de E_a corresponden a polímeros cuya topología y estequiometría limita en mayor medida la difusión de las especies reactivas, indicando también que la difusión de las cadenas que no poseen enlaces intercambiables es un factor adicional de ralentización del proceso de relajación.

Con respecto al pre-factor de Arrhenius, una red con un valor A más bajo relaja más rápido que una red con la misma E_a para flujo viscoso, pero con un mayor valor de A [2]. En este caso esta afirmación se puede corroborar en unos pocos casos, si tenemos en cuenta la desviación estándar de los valores calculados al considerar “igual” E_a : los valores de A de los copolímeros basados en ASEA-AOM disminuye con el contenido de AOM, es decir que, en condiciones apropiadas ($T \rightarrow \infty$, sin restricciones), la velocidad de relajación de estos materiales sería mucho mayor para 30ASEA-70AOM ($A \sim 10^{-24}$ s) que para 70ASEA-30AOM ($A \sim 10^{-14}$ s). El valor de A para el copolímero 50ARMA-50AOM se ubica entre los valores anteriores, por lo que presenta una velocidad de relajación intermedia tal como se observó en las curvas de la Figura 4.2. Por otro lado, el homopolímero AOM exhibe la menor E_a de los materiales modelados, pero posee el factor pre-exponencial más alto ($\sim 10^{-11}$ s), por consiguiente su velocidad de relajación no es tan alta como podría esperarse.

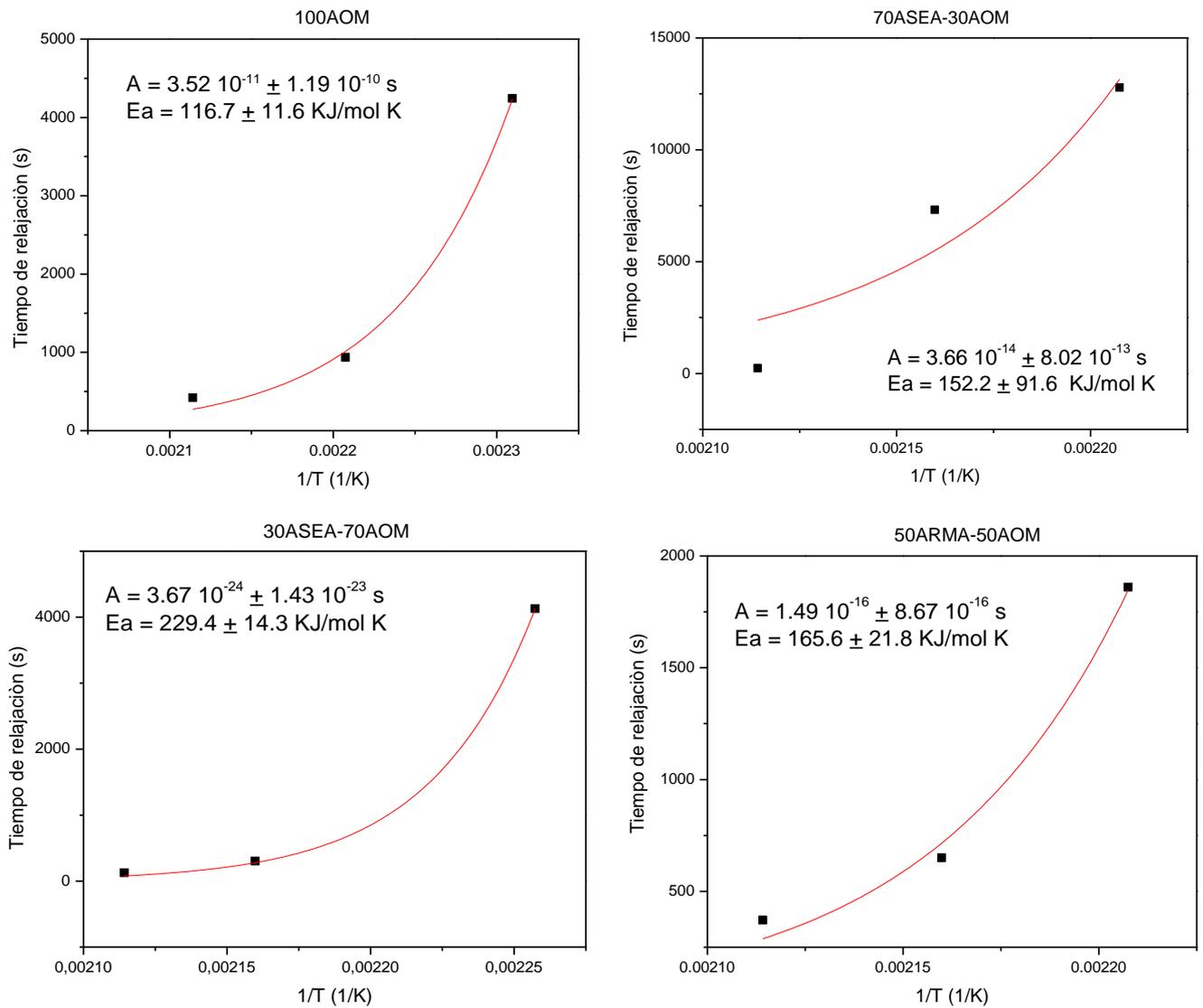


Figura 4.4. Gráficos seleccionados que muestran el ajuste de los valores experimentales de los tiempos de relajación a la ecuación de Arrhenius para polímeros basados en AOM, ASEA y ARMA.

4.2. Soldadura térmica

Para determinar si la capacidad de relajación de los vitrímeros obtenidos puede traducirse en aplicaciones prácticas, se seleccionó la “soldadura térmica” como propiedad específica a evaluar. Para ello, dos probetas del mismo material se soldaron juntas siguiendo el procedimiento descrito en la sección experimental (Anexo, Sección A.2.17), lo que resultó en una fuerte adhesión entre las dos muestras como consecuencia del intercambio dinámico de enlaces que ocurre en la interfaz de los dos especímenes. La configuración de la probeta "soldada" se muestra en la Figura 4.5.

Además, se realizaron ensayos mecánicos en materiales seleccionados para determinar su comportamiento tras la soldadura térmica. En este caso se prepararon tres muestras, dos homopolímeros biobasados (100ASEA y 100AOM) y un copolímero (50ASEA-50AOM) para comparar el comportamiento de la serie. Se evaluó la eficiencia de la soldadura térmica realizando ensayos de tracción a temperatura ambiente sobre el conjunto y comparando la fuerza de rotura con la necesaria para fracturar una probeta simple. Según Capelot y col. [15], esta prueba es intrínsecamente difícil de superar para arreglos soldados como los utilizados en este trabajo, debido a que la fractura, por lo general, se inicia fácilmente en la interfaz. En consecuencia, se esperan propiedades más bajas (tanto fuerza como desplazamiento/deformación) para los ensambles en comparación con los materiales originales (probeta simple).

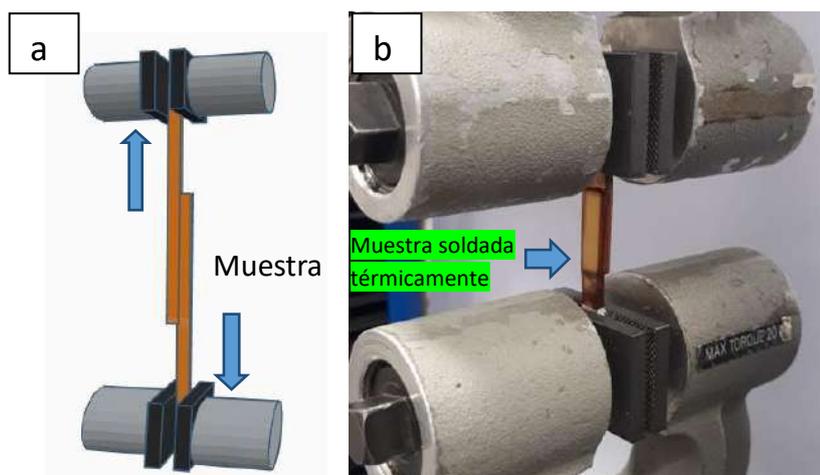


Figura 4.5. Esquema e imagen (a y b, respectivamente) de la configuración de muestra obtenida por soldadura térmica y disposición de prueba de tracción.

La Figura 4.6 muestra las curvas de fuerza vs. desplazamiento de los conjuntos seleccionados, que fueron soldados durante 5 h a 180 °C. El ensamble preparado a partir del homopolímero 100AOM fue el que se rompió a más baja deformación, alcanzando una fuerza de rotura de 4.05 ± 0.34 N y un desplazamiento de 0.53 ± 0.075 mm, mientras que el copolímero 50ASEA-50AOM presentó la mayor fuerza de rotura (9.73 ± 0.07 N) y un desplazamiento 2.33 veces superior al del 100AOM (1.24 ± 0.07 mm). Por otro lado, para el homopolímero ASEA se esperaba una soldadura más fuerte, pero con una deformación intermedia en comparación con los casos previos, debido a su alta densidad de entrecruzamiento y de acuerdo a lo discutido en los ensayos de tracción del Capítulo 2. Sin embargo, y como se desprende de la Figura 4.6, el ensamble de probetas de 100ASEA presenta una fuerza de rotura levemente inferior a la del copolímero (8.67 ± 0.63 N) pero a la vez, el mayor desplazamiento de la serie (1.38 ± 0.12 mm). En la Figura 4.6 también se incluyen, a modo de comparación, los ensayos de tracción realizados en barras rectangulares simples (no soldadas) con la misma longitud total (35 mm, línea llena). Si bien está claro que las muestras simples resisten hasta tres veces más fuerza aplicada que sus correspondientes ensambles, cabe mencionar que Capelot y col. [15] obtuvieron resultados similares con respecto al menor rendimiento de las muestras soldadas en comparación con las muestras simples. Sin embargo, en nuestro caso es importante mencionar que la rotura de todos los ensambles fue cohesiva y ocurrió en zonas de la probeta alejadas de la interface soldada, lo que indica claramente que la soldadura no fue el punto más débil de la misma. En cambio, la falla prematura de los ensambles se atribuye a la contribución del pandeo de los especímenes durante el ensayo porque, debido a su forma, los ensambles no pueden alinearse perfectamente en la dirección de estiramiento, en contraposición a lo que ocurre en los ensayos típicos de tracción de las probetas simples. También debe mencionarse que las muestras sometidas a este tratamiento térmico prolongado cambian de color, volviéndose algo más oscuras. Si bien se considera que este oscurecimiento no altera significativamente la química de las redes poliméricas (es decir, que se atribuye a la oxidación de las cadenas más volátiles y menos representativas de la estructura global del material), es claro que es un punto que debe estudiarse más en profundidad, aunque excede el alcance de esta tesis.

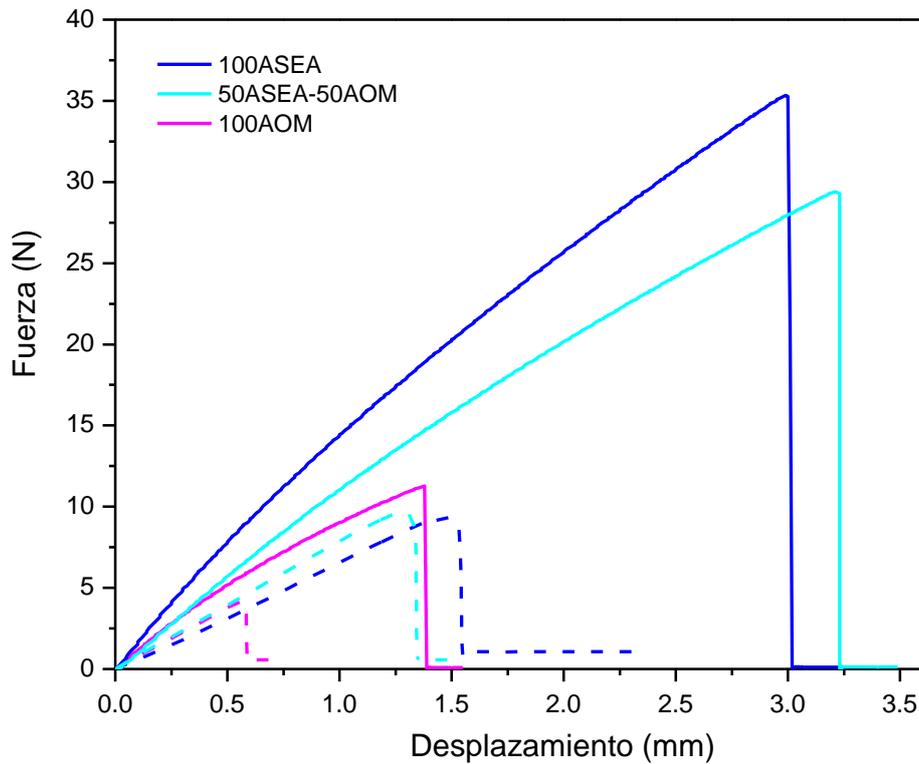


Figura 4.6. Curvas de fuerza vs. desplazamiento de conjuntos soldados seleccionados y muestras simples (líneas puntos y llena, respectivamente).

4.3. Propiedades de autoreparación

Se realizaron pruebas preliminares para evaluar la capacidad de autoreparación de todos los materiales sintetizados a lo largo de esta tesis. El ensayo consistió en hacer un pequeño corte con un bisturí sobre la superficie del material, para luego someterlo al mismo programa de calentamiento utilizado en la soldadura térmica (5 h a 180°C). Desafortunadamente, no se observaron cambios en la fisura inducida a los distintos materiales luego de este procedimiento, por lo que se decidió discontinuar este estudio.

4.4. Conclusiones

Los materiales poliméricos biobasados mostraron relajación de tensiones a altas temperaturas (en un rango de 160 a 200 °C), lo que se atribuyó a las reacciones de transesterificación de los grupos β -hidroxilo éster presentes en las redes poliméricas. En particular, los polímeros totalmente biobasados, presentaron los mayores porcentajes de relajación del módulo de almacenamiento inicial debido principalmente a las cadenas pendientes de los ácidos grasos que actúan como plastificantes. Además, todas las probetas ensayadas se pudieron soldar con éxito y la adhesión entre las muestras resultó lo suficientemente fuerte como para pasar las pruebas de tracción sin despegarse. Hasta donde sabemos, esta es la primera vez que polímeros entrecruzados de base biológica sintetizados por la ruta tradicional de polimerización por radicales libres se presentan como vitrímeros prometedores que, además, pueden soldarse térmicamente.

4.5. Referencias

1. Yang, X., et al., *A fully bio-based epoxy vitrimer: Self-healing, triple-shape memory and reprocessing triggered by dynamic covalent bond exchange*. *Materials & Design*, 2020. **186**: p. 108248.
2. Scheutz, G.M., et al., *Adaptable crosslinks in polymeric materials: resolving the intersection of thermoplastics and thermosets*. *Journal of the American Chemical Society*, 2019. **141**(41): p. 16181-16196.
3. Capelot, M., et al., *Catalytic control of the vitrimer glass transition*. *ACS Macro Letters*, 2012. **1**(7): p. 789-792.
4. Montarnal, D., et al., *Silica-like malleable materials from permanent organic networks*. *Science*, 2011. **334**(6058): p. 965-968.
5. Fortman, D.J., et al., *Mechanically activated, catalyst-free polyhydroxyurethane vitrimers*. *Journal of the American Chemical Society*, 2015. **137**(44): p. 14019-14022.
6. Lessard, J.J., et al., *Catalyst-free vitrimers from vinyl polymers*. *Macromolecules*, 2019. **52**(5): p. 2105-2111.
7. Denissen, W., J.M. Winne, and F.E. Du Prez, *Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity*. *Chemical science*, 2016. **7**(1): p. 30-38.
8. Capiel, G., et al., *Stress relaxation behavior of weldable crosslinked polymers based on methacrylated oleic and lauric acids*. *European Polymer Journal*, 2020: p. 109740.
9. Chen, Q., et al., *Multi-stimuli responsive and multi-functional oligoaniline-modified vitrimers*. *Chemical science*, 2017. **8**(1): p. 724-733.
10. Zhou, Y., et al., *Tuning PBT vitrimer properties by controlling the dynamics of the adaptable network*. *Polymer Chemistry*, 2019. **10**(1): p. 136-144.
11. Altuna, F.I., C.E. Hoppe, and R.J.J. Williams, *Epoxy vitrimers: the effect of transesterification reactions on the network structure*. *Polymers*, 2018. **10**(1): p. 43.
12. Mauck, S.C., et al., *Biorenewable tough blends of polylactide and acrylated epoxidized soybean oil compatibilized by a polylactide star polymer*. *Macromolecules*, 2016. **49**(5): p. 1605-1615.
13. Yang, Y., et al., *A repairable anhydride-epoxy system with high mechanical properties inspired by vitrimers*. *Polymer*, 2018. **159**: p. 162-168.
14. Denissen, W., et al., *Vinylogous urethane vitrimers*. *Advanced Functional Materials*, 2015. **25**(16): p. 2451-2457.

15. Capelot, M., et al., *Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets*. Journal of the american chemical society, 2012. **134**(18): p. 7664-7667.

CAPÍTULO 5

Nanocompuestos magnéticos

Capítulo 5: Nanocompuestos magnéticos

En este capítulo se describe la preparación de nanocompuestos a partir de formulaciones seleccionadas de polímeros biobasados y nanopartículas de magnetita obtenidas por coprecipitación alcalina. Las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro (NPM) se recubrieron con ácido oleico (AO) con el fin mejorar su compatibilización y por consiguiente su dispersión en las matrices poliméricas de baja polaridad. Como matrices representativas del trabajo desarrollado a lo largo de esta tesis, se seleccionaron formulaciones con 50% en peso de cada precursor, preparadas mediante copolimerización radicalaria, como se describió en el Capítulo 2. Entonces, en este capítulo se discutirán las propiedades de los nanocompuestos obtenidos a partir de dos precursores de base biológica diferentes, como el ARMA (ácido ricinoleico maleatado metacrilatado) y el ASEA (aceite de soja epoxidado acrilatado) reaccionados con AOM (ácido oleico metacrilatado), y mediante la polimerización de ARMA con STR (estireno, monómero de origen petroquímico).

A continuación, se presentan los resultados de diversas técnicas de caracterización aplicadas solo a las nanopartículas (microscopía TEM), solo a los materiales compuestos (propiedades dinámico-mecánicas, ensayos de tracción y comportamiento magnético, microscopía ESEM) o a ambos (difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico).

Se aclara también, que para separar los efectos que ejercen las partículas magnéticas en las distintas matrices poliméricas de los efectos de envejecimiento (discutidos en el Capítulo 3 de esta tesis), se obtuvieron en simultáneo nuevas placas con y sin NPM, a partir de precursores ya sintetizados.

5.1. Síntesis y caracterización de las nanopartículas de óxido de hierro magnético

En esta sección se detalla la síntesis y caracterización de las nanopartículas de óxido de hierro, que se incorporaron posteriormente en las matrices biobasadas.

5.1.1. Difractometría de rayos X (DRX)

La Figura 5.1 muestra el patrón de difracción de rayos X de las nanopartículas magnéticas sin y con recubrimiento de AO. Se observan seis picos característicos en 2θ : $30,1^\circ$, $35,5^\circ$, $43,2^\circ$, $53,5^\circ$, 57° y $62,8^\circ$, correspondientes a la reflexión de los planos cristalinos de óxido de hierro (220), (311), (400), (422), (511) y (440). Las posiciones y las intensidades relativas de los picos se corresponden perfectamente con los del cristal estándar de Fe_3O_4 (sistema cristalino isométrico hexaocáedrico) y/o maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) sintética, lo que confirma que, el núcleo del material de las NPM recubiertas está formado por óxido de hierro magnético [1]. Las principales diferencias con respecto a las NPM puras (sin recubrimiento) que se pueden encontrar en el patrón de difracción son la nitidez y la intensidad de los picos (notar cambio de escala en la Figura 5.1 al momento de la comparación), que aparecen mejor definidos y con una mayor intensidad en los de las partículas sin recubrimiento [1, 2], lo que se atribuye a la distorsión causada por el recubrimiento AO. Por otro lado, la estrechez de los picos indica que tanto las nanopartículas recubiertas como los óxidos de hierro puros, presentan una cristalinidad relativamente alta y no contienen impurezas tales como goethita $\alpha\text{-FeO(OH)}$ y/o hematita (Fe_2O_3), cuyas señales, correspondientes a los planos de difracción (110) y (104), aparecerían en las posiciones 2θ : $21,2^\circ$ y $33,1^\circ$, respectivamente [2, 3].

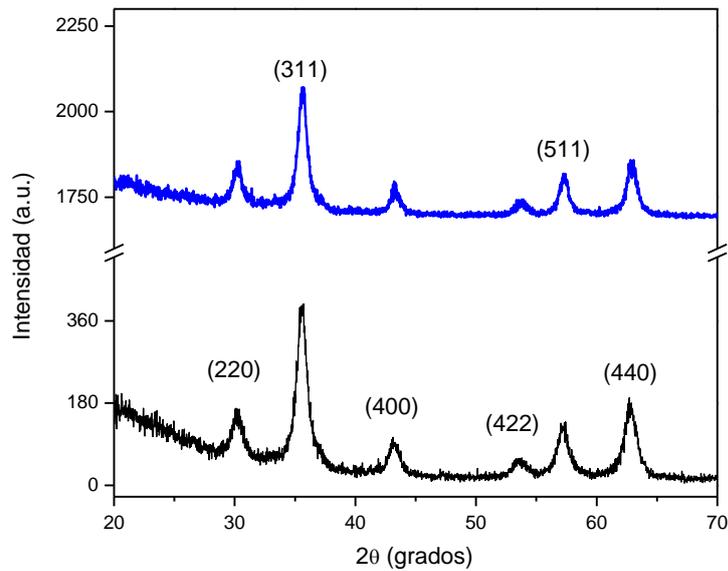


Figura 5.1. Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de óxido de hierro magnético sin modificar (curva azul) y recubiertas con AO (curva negra).

La amplitud de los picos de difracción se relacionó con el tamaño medio de partícula del óxido de hierro mediante la ecuación de Scherrer (ecuación A.20, Anexo, Sección A.2.18) [4], a partir de la cual se obtuvo un diámetro medio de cristalito (D) de 10.1 nm para las partículas recubiertas con AO y de 9.5 nm para los óxidos de hierro sin modificar [5].

5.1.2. Análisis morfológico (TEM)

Se utilizó microscopía electrónica de transmisión para analizar la distribución, forma y el tamaño de las nanopartículas sintetizadas. La Figura 5.2 muestra una micrografía TEM de partículas recubiertas con AO (magnificación = 45.000x) y la distribución estadística del tamaño de las NPM obtenida a partir del análisis de la imagen. Se observa que las partículas recubiertas son en su mayoría de forma esférica/poligonal y de tamaño no homogéneo, con diámetros que varían de 2 a 18 nm. Por otro lado, las partículas aparecen razonablemente bien dispersadas (no demasiado aglomeradas) en la rejilla donde fueron depositadas en la forma de suspensión muy diluida, durante la preparación de la muestra para la observación microscópica, lo que puede atribuirse a la presencia de la capa superficial no magnética de ácido oleico que disminuye la interacción entre partículas (es decir, interacción dipolo-dipolo) y, por lo tanto, mejora la dispersabilidad, como se informa en artículos relacionados [6-8].

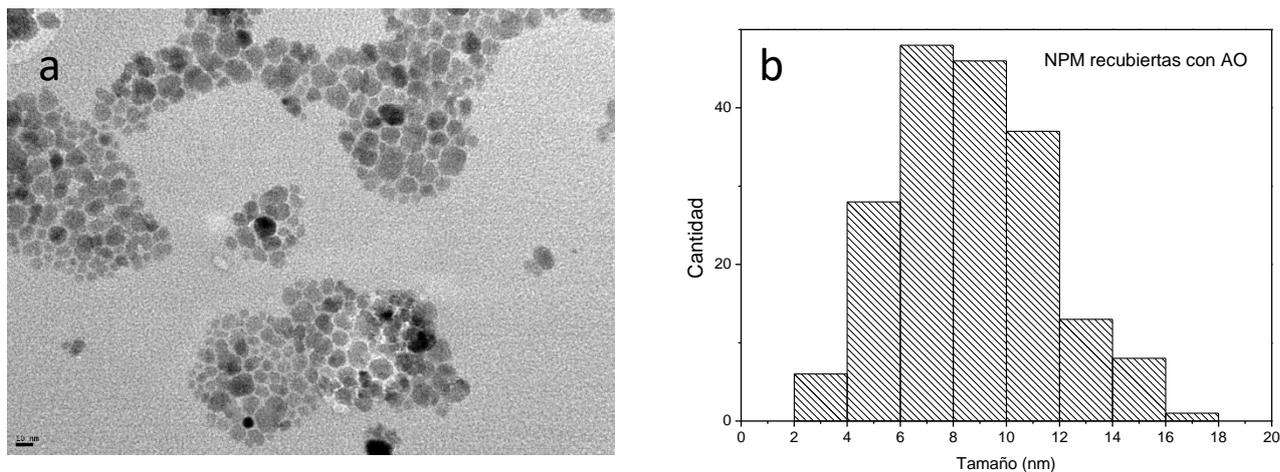


Figura 5.2. (a) Micrografía TEM de nano-partículas de óxidos de hierro magnético recubiertas con AO; (b) Distribución estadística de tamaños.

5.1.3. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La Figura 5.3 muestra el espectro FTIR del ácido oleico puro junto al de las NPM recubiertas. En el espectro del AO se pueden observar varios picos característicos: el pico a 1706 cm^{-1} atribuido al estiramiento del enlace C=O del ácido carboxílico, las dos bandas a 2920 y 2850 cm^{-1} que se atribuyen a los estiramientos asimétricos y simétricos, respectivamente, de los enlaces C-H en los grupos metilenos y el pico a 3008 cm^{-1} atribuido al doble enlace interno de la cadena alifática. Las bandas correspondientes a las vibraciones en y fuera del plano del grupo O-H aparecen a 1460 - 1412 y 932 cm^{-1} , respectivamente. Estas mismas señales pueden observarse en la curva correspondiente a las NPM recubiertas con AO, aunque con menor intensidad. Por otro lado, en el espectro de las NPM recubiertas se observa que la posición de las bandas correspondientes a los estiramientos simétrico y asimétrico de los grupos CH_2 se mueven a una región de frecuencia ligeramente más baja, lo que indica que las cadenas de hidrocarburos en la monocapa que rodea a las nanopartículas se encuentran en un estado cristalino compacto [2, 9]. Cabe destacar además, que la señal de la banda ancha en 3500 cm^{-1} es apenas visible debido al desplazamiento del agua por el ácido oleico hidrofóbico [2], mientras que el pico atribuido al estiramiento C=O del grupo carboxilo, presente a 1706 cm^{-1} en el espectro del ácido oleico puro, aparece con intensidad reducida y desplazado a 1712 cm^{-1} en el espectro de las nanopartículas recubiertas. Por otro lado, se observa una banda débil a 1070 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento del enlace simple C-O que se origina luego de la adsorción del ácido oleico sobre la superficie de las partículas, y dos pequeños picos a 1530 cm^{-1} y 1595 cm^{-1} ,

característicos de los estiramientos simétrico y asimétrico de iones carboxilato, que podrían deberse a enlaces covalentes formados con la magnetita [10, 11]. Según Masuku y col. [2], estas bandas son una clara indicación de la ocurrencia de la reacción de esterificación entre los grupos hidroxilo de la superficie de las NPM y los grupos carboxilo (COO-) de la molécula de ácido graso, mientras que Zhang y col. [9] atribuyen este resultado al patrón de unión de los ácidos carboxílicos a la superficie de las nanopartículas, que es una combinación de moléculas unidas simétricamente y moléculas unidas en ángulo a la superficie.

Finalmente, la banda a 1440 cm^{-1} se atribuye a la deformación en el plano de grupos hidroxilos coordinados del COOH del ácido oleico fisisorbido sobre la superficie de las partículas [12]. Estos resultados sugieren que el ácido oleico es tanto fisi como quimisorbido sobre la superficie de las partículas como carboxilato [9, 13].

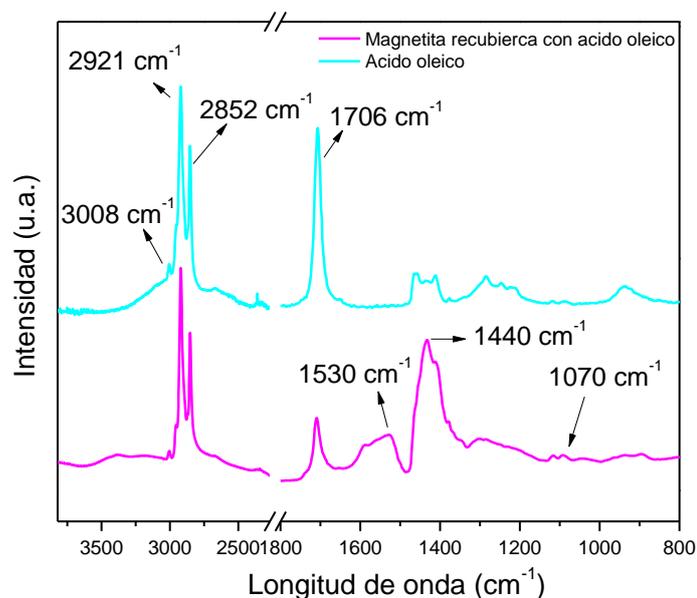


Figura 5.3. Espectros FTIR del ácido oleico puro y NPM recubiertas de ácido oleico.

5.1.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

La Figura 5.4 muestra las curvas termogravimétricas de las NPM puras y recubiertas con ácido oleico, ambas secadas previamente, en atmósfera de aire. A pesar de ello, la curva correspondiente a las NPM sin recubrir muestra una pequeña pérdida de masa inicial alrededor de 100 °C , atribuida a evaporación de agua adsorbida debido a la alta hidrofiliidad de estas partículas. El segundo cambio en la masa se observa a altas temperaturas y se ha atribuido a la oxidación de la magnetita (Fe_3O_4) a óxido de hierro (III) (Fe_2O_3). Por otro lado, las NPM

recubiertas muestran un perfil de degradación similar, con una etapa de degradación adicional, más importante, debido a la presencia del ácido oleico. Así, la principal etapa de descomposición de las NPM recubiertas ocurre en el rango de temperatura de 240 a 400 °C, con un porcentaje de pérdida de masa del 10.2 % (determinada a partir de la diferencia entre las masas residuales a 450°C de las partículas recubiertas y sin recubrir), que se atribuye a la cantidad relativa de ácido oleico que recubre las partículas de magnetita. Por último, la ganancia de peso por conversión de Fe_3O_4 a Fe_2O_3 también se puede observar en la última etapa de esta curva.

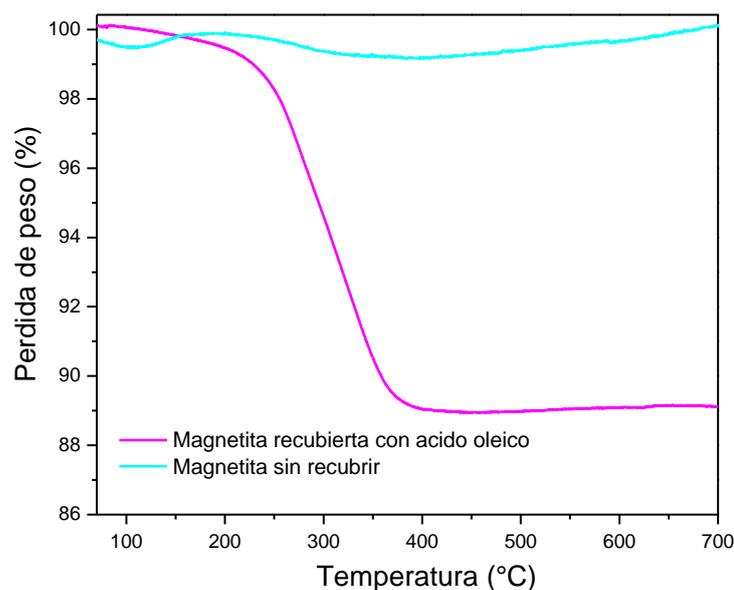


Figura 5.4. Curvas termogravimétricas de magnetita con y sin recubrimiento de ácido oleico.

5.2. Caracterización de los nanocompuestos

Se prepararon materiales poliméricos con 1 y 3% en peso de nanopartículas magnéticas. Para ello, se usaron tres matrices diferentes: ASEA-AOM, ARMA-AOM y ARMA-STR al 50% en peso de cada precursor. A la mezcla de los precursores seleccionados se le agregó 1.5% de BPO como iniciador radicalario y a continuación las NPM en suspensión (ver Anexo, Sección A.1.4). La nomenclatura utilizada indica con el número 0, 1 o 3 el porcentaje en peso de NPM incorporadas en la matriz polimérica.

En la Figura 5.5 se incluyeron únicamente fotografías de los nanocompuestos preparados con 3% en peso de nanopartículas, debido a que su apariencia visual, en lo que respecta a la coloración oscura y uniforme, no difiere significativamente de la de los compuestos obtenidos con sólo 1% de carga.

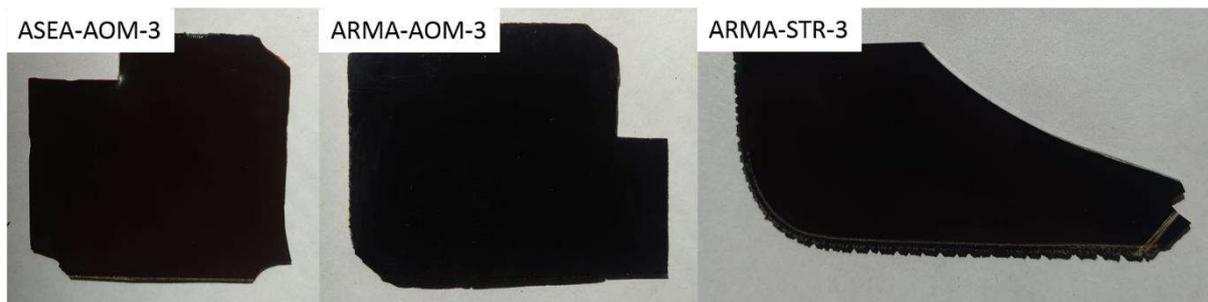


Figura 5.5. Apariencia macroscópica de materiales poliméricos biobasados con 3% de nanopartículas de magnetita recubiertas con AO.

Como se puede observar en la Figura A.1 (Anexo, Sección A.1.3), los óxidos de hierros magnéticos, aún recubiertos con ácidos grasos, son de intenso color negro, y su buena dispersión en las tres matrices poliméricas da como resultado muestras casi completamente opacas.

5.2.1. Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Los espectros FTIR de las matrices poliméricas biobasadas y los nanocompuestos con 1 y 3% en peso de NPM se muestran en la Figura 5.6. Para la serie ASEA-AOM (Figura 5.6a), se observa que todas las señales correspondientes a los grupos de los precursores que no participan en la polimerización permanecen inalterados después del curado, esto es: las bandas de absorción características para vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ en la región de $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, la señal correspondiente al éster carbonilo que aparece a 1727 cm^{-1} y la de los grupos $-\text{OH}$ que aparece como una banda ancha a los 3500 cm^{-1} . Además, se pueden observar el pico en 3002 cm^{-1} correspondiente a las insaturaciones de la cadena alifática y los picos a $1619\text{-}1637\text{ cm}^{-1}$ que se deben a los dobles enlaces terminales que no fueron consumidos en la etapa de curado. Con respecto a la Figura 5.6b, podemos notar que los picos asociados a los enlaces $\text{C}=\text{C}$ de los grupos acrilato y metacrilato disminuyen a señales casi insignificantes en todas las muestras, lo que confirma que ARMA y AOM también copolimerizan a través de sus $\text{C}=\text{C}$ terminales. Además, el pico a 3002 cm^{-1} todavía es observable en los copolímeros ARMA-AOM, lo que indica que las insaturaciones provenientes de la cadena alifática del ácido oleico y ricinoleico permanecen inalteradas después de la copolimerización [14]. Por otro lado, el pico asociado a los grupos metacrilato es apenas visible en la Figura 5.6c, probablemente debido al menor impedimento estérico causado por el co-monómero de estireno, en comparación con el AOM. También se pueden observar los picos directamente

asociados con el monómero vinílico sintético STR a 757 y 699 cm^{-1} , que corresponden al benceno monosustituido (absorción de la vibración de flexión aromática fuera del plano), además de los picos a 1490 y 1600 cm^{-1} asignados a la absorción C–C aromática y los pequeños picos en 3025 cm^{-1} , atribuidos a la absorción C–H aromática. Cabe destacar que la amplia banda de absorción en los $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ debida al esqueleto de óxido de hierro atribuible a los óxidos de hierro magnéticos [15] no puede identificarse en la mayoría de los espectros de los nanocompuestos, con la única excepción observada en el espectro ARMA-STR-3, probablemente debido a la baja concentración de NPM incluida en las muestras, además del recubrimiento AO que podría enmascarar sus señales espectroscópicas.

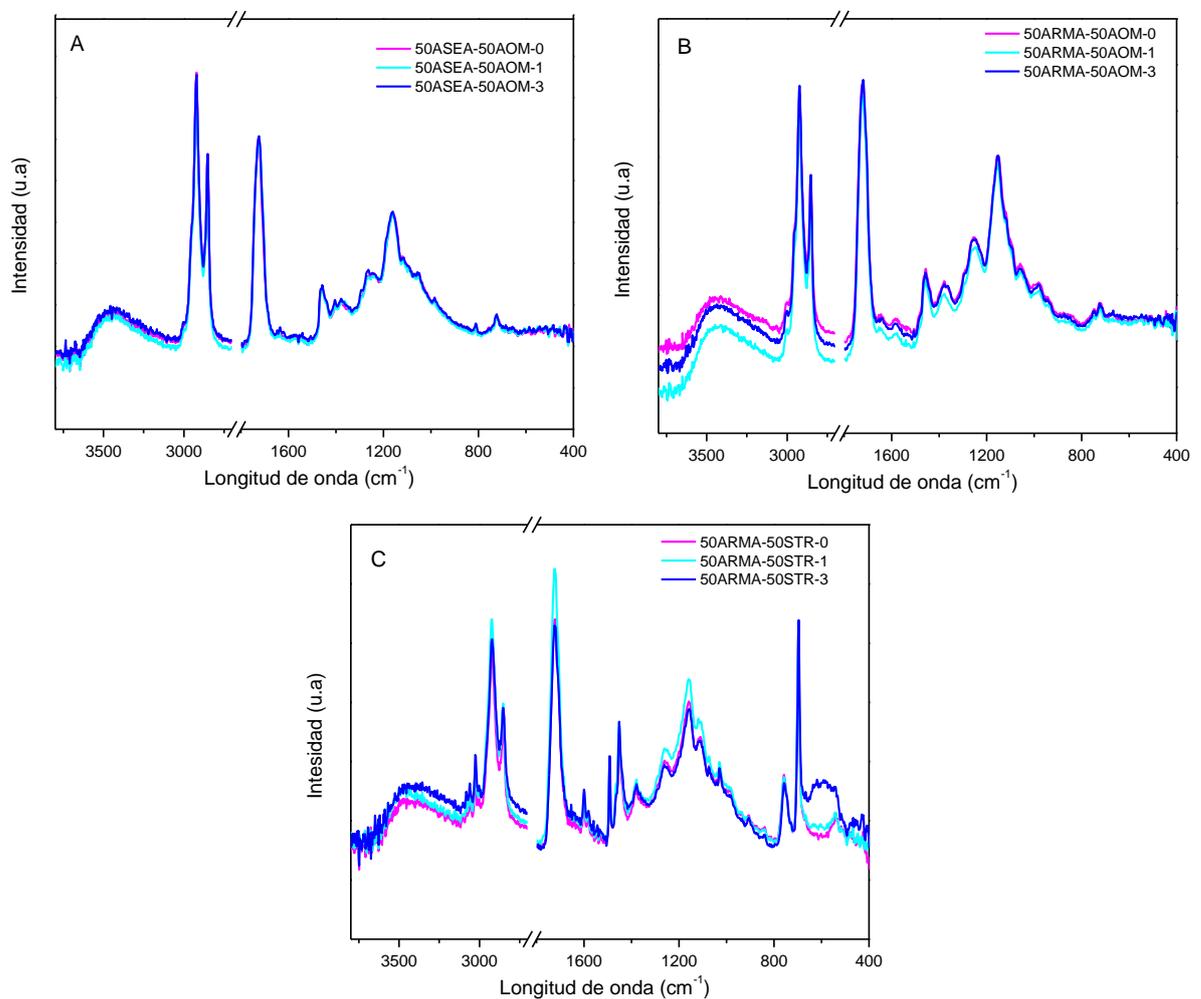


Figura 5.6. Espectros FTIR de matrices de base biológica y nanocompuestos con 1 y 3% en peso de NPM.

5.2.2. Degradación térmica (TGA)

La Figura 5.7 presenta las curvas termogravimétricas de las matrices biobasadas y sus correspondientes nanocompuestos. En este caso se ensayaron dos muestras diferentes de cada nanocompuesto, una de ellas tomada de la parte inferior y la otra de la parte superior de cada placa curada, con el fin de evaluar además la homogeneidad en cuanto a la distribución de nanopartículas magnéticas en cada matriz polimérica. De las curvas queda claro que no hay pérdida de peso debido a la evaporación del agua adsorbida, lo que confirma la naturaleza hidrofóbica de todas las matrices (como se mencionó previamente para los polímeros en el Capítulo 2) y compuestos biobasados. También queda claro que los copolímeros basados en aceites naturales o ácidos grasos son menos estables térmicamente que los copolímeros que contienen estireno. Por otro lado, el residuo carbonoso a 700 °C es muy bajo en todos los casos, con diferencias notables (es decir, valores más altos) solo para los materiales tomados del fondo de placas compuestas que contienen 3% de partículas magnéticas, lo que podría indicar que una porción de las partículas agregadas a la mezcla reactiva precipita, en cierto grado, durante el proceso de curado, incluso cuando se utilizan como carga partículas recubiertas con alta afinidad por las matrices.

En cuanto al aspecto general de las curvas, todas ellas presentan dos etapas principales de degradación: la primera entre 150 a 375 °C, que se debe a la escisión aleatoria de los polímeros de base biológica que incluye la rotura de los enlaces éster y una segunda, en el que la masa se pierde a un ritmo mucho más alto y que se relaciona con la degradación casi completa de las cadenas poliméricas [14, 16, 17] y que incluye la formación de residuo carbonoso. Las matrices puras también exhiben una pérdida de peso menor por encima de los 450 °C, que se atribuye a la oxidación del residuo carbonoso a volátiles (dióxido de carbono y vapor de agua). Por otro lado, este último paso de degradación está prácticamente ausente en las curvas de los materiales compuestos derivados de ASEA-AOM y ARMA-AOM o aparece en un rango inferior de temperaturas en el caso de los nanocompuestos basados en ARMA-STR. Estos efectos podrían estar asociados con el aumento de la conductividad térmica del material debido a la adición de NPM, lo que resulta en una mejor difusión del calor en los sistemas compuestos que resulta en temperaturas más bajas a las que se inicia la degradación térmica a medida que aumenta la concentración de partículas, como se informa en la bibliografía relacionada con este trabajo [18]. Además, el comportamiento diferenciado del sistema ARMA-STR con respecto a las muestras basadas en matrices que contienen una mayor cantidad de componentes de base biológica, indica que, en el primer sistema, las interacciones entre NPM y matriz polimérica son más fuertes.

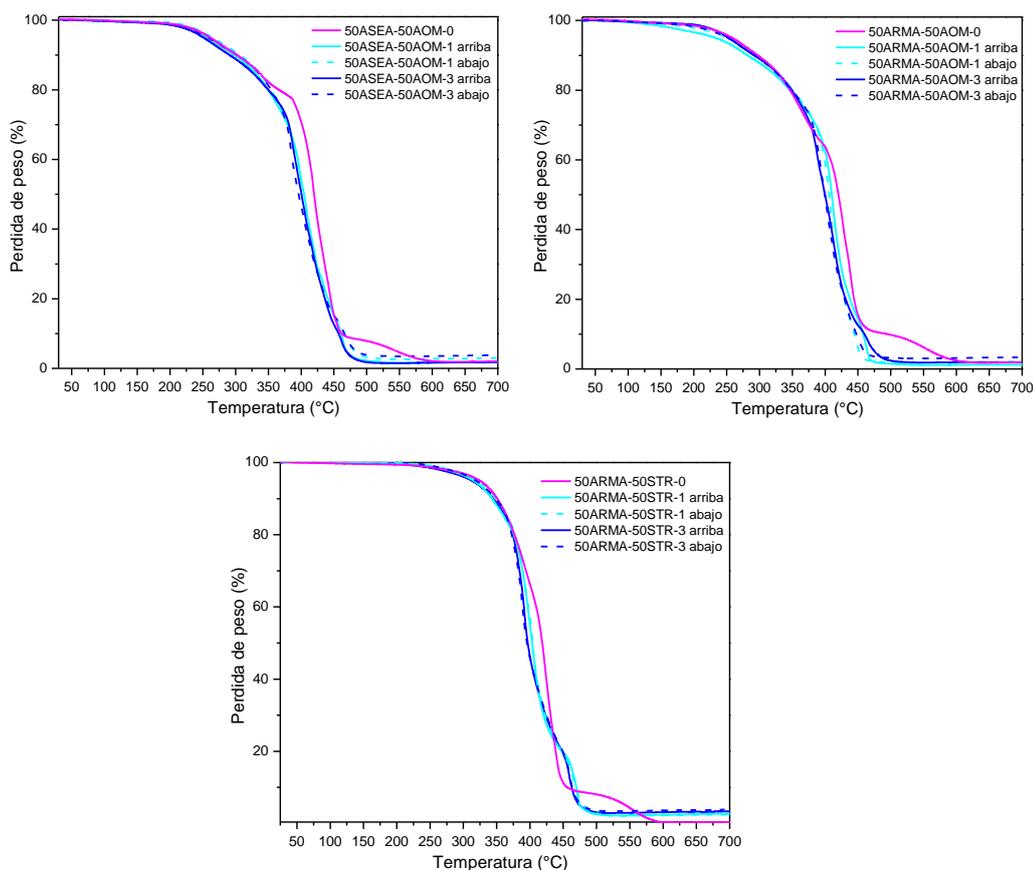


Figura 5.7. Curvas termogravimétricas de matrices de base biológica y nanocompuestos al 1 y 3% en peso de NPM.

5.2.3. Ensayos dinámico-mecánicos (DMA)

Las propiedades dinámico-mecánicas de las matrices poliméricas y sus nanocompuestos se muestran en la Figura 5.8, como curvas de módulo de almacenamiento en corte (G') y curvas de $\tan \delta$ vs. temperatura. El efecto de las nanopartículas magnéticas sobre la respuesta dinámico-mecánica de los materiales compuestos es bastante diferente, según la naturaleza de la matriz: para los sistemas con mayor contenido de carbono verde (ASEA-AOM y ARMA-AOM) se observa que las NPM no se comportan como refuerzo, ya que ni el módulo vítreo ni el de goma aumentan con su incorporación. Además, la temperatura de transición vítrea incluso disminuye ligeramente con el contenido de partículas, lo que indica que la movilidad de las cadenas poliméricas aumenta, en cierta medida, probablemente debido a que las moléculas de AO que recubren las nanopartículas se comportan como estructuras relativamente flexibles de cadenas colgantes que plastifican ligeramente la red polimérica de los nanocompuestos. Por el contrario, el módulo de almacenamiento en la zona de goma y la T_g de los compuestos que

contienen estireno, aumentan claramente con el contenido de NPM. Específicamente, la T_g aumenta de 84.4 °C para la matriz pura a 101.4 y 103.3 °C para los compuestos que contienen 1 y 3% en peso de NPM, respectivamente. Este cambio significativo solo puede esperarse si existe una interacción muy fuerte entre el relleno/refuerzo y la matriz. Lee y col. [19] demostraron que las cadenas de ácido oleico adheridas a la superficie de las nanopartículas de magnetita actúan como un adhesivo interfacial entre la magnetita y el estireno debido a que, por un lado, se adsorben químicamente en la superficie de las partículas de magnetita y por otro, se adsorben físicamente al estireno. Además, Kim y col.[20] indicaron que las interacciones polímero-partícula pueden crear capas de polímero rigidizadas localmente debido a la adsorción del polímero en la superficie de las nanopartículas, lo que, sumado al efecto de nanoconfinamiento estérico que restringe la movilidad segmentaria del polímero, conduce al aumento efectivo de la T_g del polímero. Dado que se espera un cierto grado de aglomeración de partículas a medida que aumenta la concentración de NPM, el efecto de nanoconfinamiento también se reducirá proporcionalmente, de modo que el mayor aumento en T_g se obtiene agregando 1% en peso de nanopartículas a la matriz, para aumentar solo marginalmente cuando el contenido de NPM se triplica.

Por otro lado, es interesante notar que el factor $\tan \delta$ es mayor a 0.3 en un amplio rango de temperatura en todos los casos (matrices puras y nanocompuestos). Además, el rango de temperatura es diferente según la composición de las muestras: oscila entre 20-76 °C (máximo $\Delta T = 55$ °C) para el sistema ARMA-AOM (con o sin partículas), entre 61-107 °C ($\Delta T = \sim 46$ °C) para la matriz ARMA-STR, pero solo entre 78-125 °C (máximo $\Delta T = 47$ °C) para nanocompuestos de ARMA-STR, mientras que oscila entre -8 y 35 °C ($\Delta T = \sim 43$ °C) para la matriz ASEA-AOM, y va desde ~ -31 a 84 °C ($\Delta T = \sim 115$ °C) para la muestra que contiene 3% en peso de partículas, como se muestra en la Tabla 5.1. Como se mencionó en el Capítulo 2, en general, se toma como estándar el rango de temperatura con $\tan \delta > 0.3$ para evaluar la capacidad de amortiguamiento de un material. En este aspecto, la inclusión de NPM en las diferentes matrices también resulta en una forma de adaptar su capacidad de amortiguación en función de requerimientos específicos.

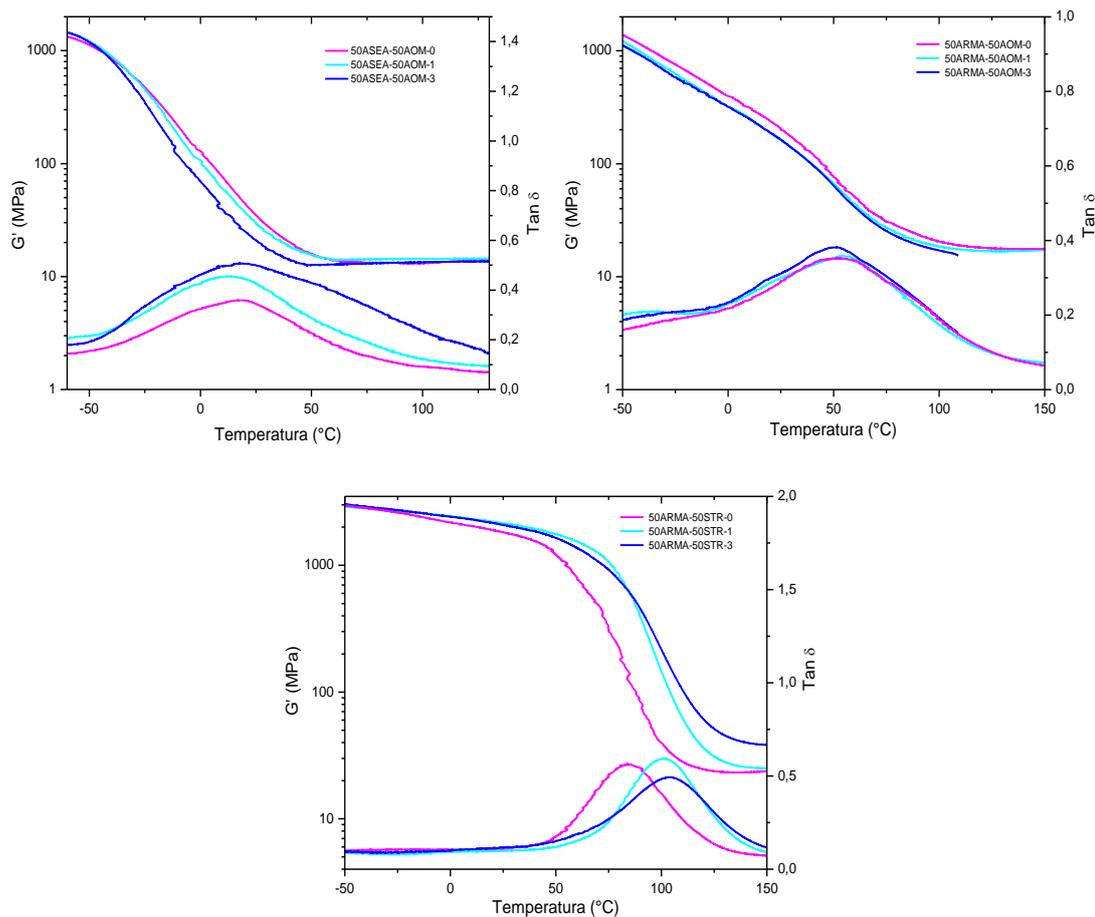


Figura 5.8. Módulo de almacenamiento en corte y $\tan \delta$ vs. temperatura para matrices poliméricas puras y cargadas con 1 y 3% en peso de magnetita.

Tabla 5.1. Temperaturas inicial y final para $\tan \delta > 0.3$ exhibidas por las matrices poliméricas puras y cargadas con 1 y 3% en peso de NPM.

	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	ΔT (°C)
ASEA-AOM-0	-7.8	35.0	42.8
ASEA-AOM-1	-26.7	48.1	74.5
ASEA-AOM-3	-30.4	83.8	114.2
ARMA-AOM-0	27.7	73	45.3
ARMA-AOM-1	25.1	72.6	47.5
ARMA-AOM-3	20.3	76	55.7
ARMA-STR-0	61.2	107.6	46.4
ARMA-STR-1	78.0	123.8	45.8
ARMA-STR-3	78.8	125.4	46.6

5.2.4. Propiedades mecánicas en tracción

Para estudiar más a fondo el comportamiento mecánico de los nanocompuestos, también se llevaron a cabo pruebas de tracción. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5.2. Las curvas de tensión-deformación en tracción de los materiales compuestos siguen la misma tendencia que las matrices puras, como se muestra en la Figura 5.9. Las curvas comienzan con una región elástica lineal, a la que sigue una zona de deformación plástica no lineal que finaliza con la rotura del material sin alcanzar el punto de fluencia, lo cual se atribuye al carácter rígido y entrecruzado tanto de las matrices como de los nanocompuestos. El efecto plastificante de las NPM sobre las matrices ASEA-AOM y ARMA-AOM se puede corroborar claramente a través del importante incremento en la deformación de los compuestos, con respecto a sus correspondientes matrices, como se observa en la misma figura. En cambio, se observa que la deformación a rotura de los nanocompuestos basados en el sistema ARMA-STR disminuye ligeramente a medida que aumenta la concentración de NPM, lo que confirma las interacciones distintivas partícula-matriz desarrolladas en estas muestras. En cuanto a la resistencia a la tracción, todas las muestras presentan aproximadamente los mismos valores que sus respectivas matrices, como era de esperar ya que la cantidad de NPM incorporada en las matrices poliméricas es bastante baja. Con respecto al módulo de Young, es interesante notar que decrece con respecto al de las matrices correspondientes para los sistemas con mayor contenido de carbono verde y permanece prácticamente constante en el caso del sistema ARMA-STR, corroborando también el efecto plastificante de las nanopartículas recubiertas cuando no están química y/o físicamente unidas y/o desarrollan fuertes interacciones con la red polimérica.

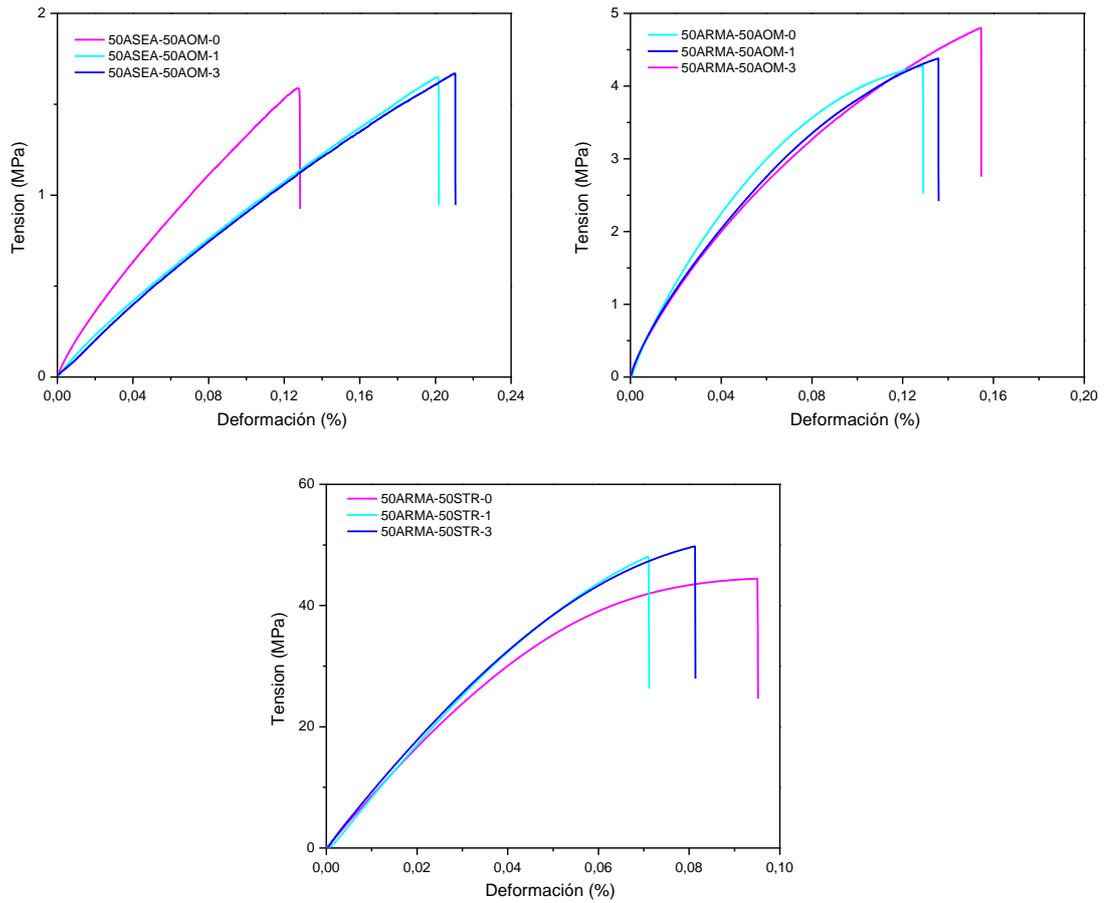


Figura 5.9. Curvas de tensión vs. deformación para materiales biobasados y sus derivados magnéticos.

Tabla 5.2. Propiedades mecánicas en tracción de los nanocompuestos magnéticos.

Muestra	Deformación a ruptura (%)	Resistencia a ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)
50ASEA-50AOM-0	12.1 ± 0.8	1.5 ± 0.2	14.4 ± 0.4
50ASEA-50AOM-1	21.8 ± 1.3	1.5 ± 0.3	9.7 ± 1.2
50ASEA-50AOM-3	16.9 ± 0.4	1.3 ± 0.1	11.0 ± 0.6
50ARMA-50AOM-0	8.7 ± 3.7	4.5 ± 0.7	93.8 ± 27.1
50ARMA-50AOM-1	15.3 ± 1.6	4.6 ± 0.3	59.9 ± 4.2
50ARMA-50AOM-3	15.4 ± 5.5	4.6 ± 0.9	65.2 ± 7.8
50ARMA-50STR-0	8.6 ± 1.3	43.2 ± 2.1	894.4 ± 52.4
50ARMA-50STR-1	7.4 ± 2.2	46.6 ± 8.1	920.9 ± 29.7
50ARMA-50STR-3	7.9 ± 1.9	46.8 ± 5.3	893.5 ± 33.6

5.2.5. Caracterización magnética

Se estudió el comportamiento magnético de los nanocompuestos mediante medidas VSM. Los resultados obtenidos se presentan en la forma de curvas de magnetización vs. campo magnético en la Figura 5.10. Todas las muestras que contienen nanopartículas presentan una contribución súper-paramagnética, proporcional a su contenido de NPM. Las diferencias menores entre muestras que contienen la misma concentración nominal de nanopartículas se atribuyen a variaciones locales en la concentración de nanopartículas. Las matrices puras, que no contienen carga magnética, presentan una señal diamagnética aproximadamente de 10^{-6} emu/g Oe. Por otro lado, los nanocompuestos magnéticos prácticamente no presentan coercitividad (valores < 1.5 Oe). Las curvas de magnetización vs. campo magnético se ajustaron muy bien a una función ponderada de Langevin con una distribución log-normal de los momentos magnéticos, cuando se permite una pequeña contribución del campo coercitivo H_c [21], como lo demuestra la línea llena de las curvas presentadas en la Figura 5.10. Además, las curvas de todos los compuestos, normalizadas por magnetización de saturación, coinciden casi perfectamente, como se muestra en el recuadro de Figura 5.10, lo que indica que no existe influencia paramagnética de la matriz en la respuesta magnética de las nanopartículas. Los valores de magnetización de saturación por unidad de masa (M_s), momentos magnéticos medios (μ), campo coercitivo (H_c) y susceptibilidad magnética (χ , leída a partir de las curvas en $H=0$), se muestran en la Tabla 5.3. Como se indicó anteriormente, las ligeras diferencias en M_s , μ y χ entre los nanocompuestos que contienen el mismo contenido nominal de NPM se atribuyen a variaciones locales en la concentración de partículas magnéticas, pero aumentan claramente con la concentración de NPM. En otras palabras, los nanocompuestos que contienen 3% en peso de NPM presentan mayores valores de magnetización de saturación y tendencia a alinearse con un campo magnético (mayor μ), así como un mayor grado de magnetización en respuesta a un campo magnético (mayor χ), que las muestras que contienen 1% en peso.

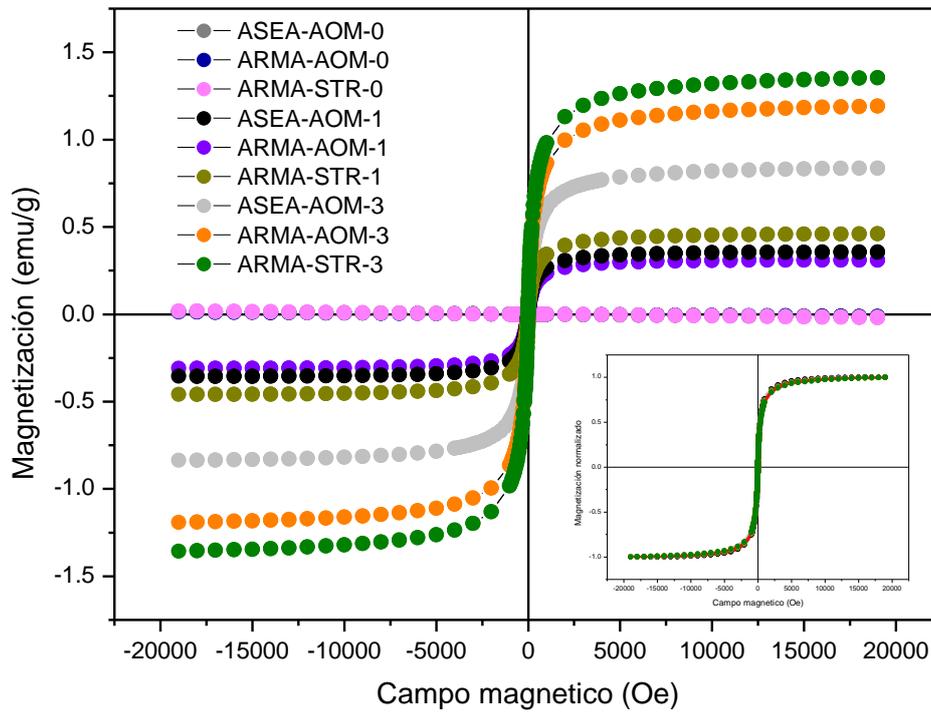


Figura 5.10. Magnetización vs. campo magnético de los nanocompuestos magnéticos.

Recuadro: magnetización normalizada frente a curvas de campo magnético.

Tabla 5.3. Valores de magnetización de saturación (M_s), momento magnético medio ($\langle \mu \rangle$), campo coercitivo (H_c) y susceptibilidad magnética (χ) determinados a partir de curvas M vs H .

Muestra	M_s (emu/g)	$\langle \mu \rangle$ (μB)	H_c (A/m)	χ (emu/g/Oe)
ASEA-AOM-1	0.370(6)	12787(192)	1.23(1)	$1.196(3) \cdot 10^{-03}$
ARMA-AOM-1	0.319(5)	12602(188)	1.24(1)	$1.049(3) \cdot 10^{-03}$
ARMA-STR-1	0.470(9)	11771(197)	1.13(1)	$1.620(3) \cdot 10^{-03}$
ASEA-AOM-3	0.83(15)	12483(181)	1.19(1)	$2.627(3) \cdot 10^{-03}$
ARMA-AOM-3	1.18(21)	12378(179)	1.18(1)	$3.763(21) \cdot 10^{-03}$
ARMA-STR-3	1.35(2)	11211(182)	1.05(1)	$4.689(25) \cdot 10^{-03}$
ASEA-AOM-0				$-8.7(2) \cdot 10^{-07}$
ARMA-AOM-0				$-6.73(3) \cdot 10^{-07}$
ARMA-STR-0				$-1.11(3) \cdot 10^{-07}$

La Figura 5.11 presenta las curvas de fuerza magnética por unidad másica (F_z/mg) vs. distancia para los compuestos basados en ARMA-STR (que son representativas del comportamiento de los restantes nanocompuestos magnéticos), junto con el campo magnético y el gradiente del imán utilizado en la medición. Las matrices puras (0% NPM) presentan una fuerza magnética nula incluso cuando se colocan directamente sobre el imán. Las muestras con un 1% de NPM presentan una interacción con el imán medible, pero en todos los casos la relación máxima F_z/mg es inferior a 0.5. Las muestras con 3% de NPM presentan la interacción más fuerte con el imán, pero solo para el nanocompuesto ARMA-STR-3 se midió una relación F_z/mg superior a 1, como se indica en la Tabla 5.4. En todos los casos, se detectó la fuerza máxima para una distancia de la muestra al imán en el rango 5 a 9 mm, coincidiendo con la región de gradiente máximo del imán. Las diferencias entre las muestras que contienen 3% de NPM se correlacionan bien con las diferencias en la magnetización de saturación, lo que confirma que la dispersión de nanopartículas en las distintas matrices no es perfecta, como anticiparon los resultados de TGA.

Tabla 5.4. Fuerza magnética máxima por unidad de masa y distancia correspondiente de muestra-imán para muestras de 3% NPM.

Muestra	F_z/mg Máxima	distancia (mm)
ASEA-AOM-3	0.58(7)	5.0(5)
ARMA-AOM-3	0.98(1)	7.8(5)
ARMA-STR-3	1.34(3)	8.6(6)

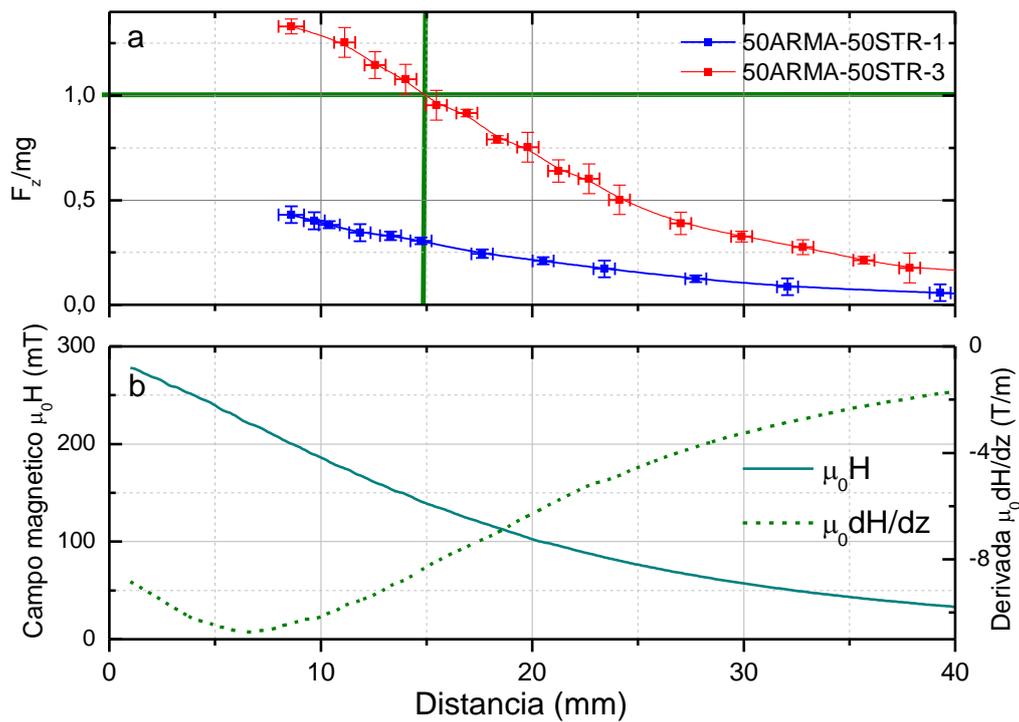
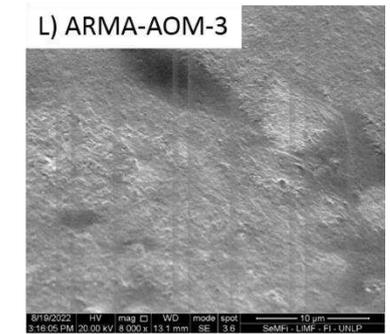
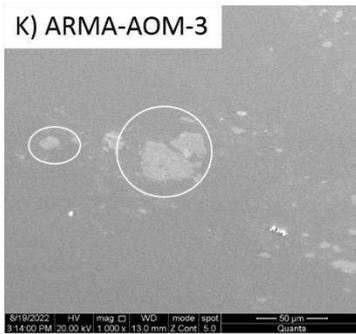
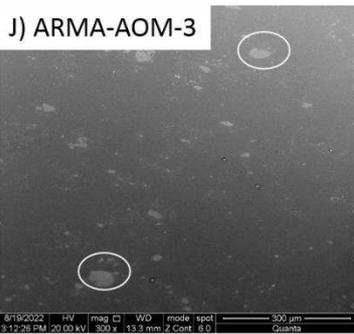
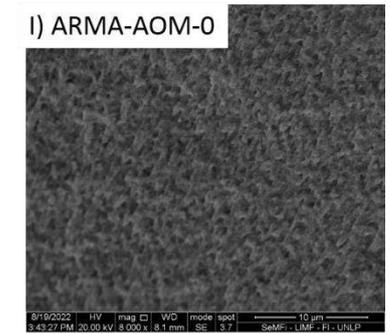
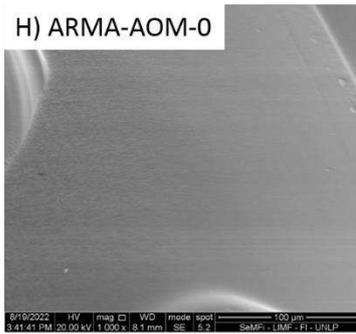
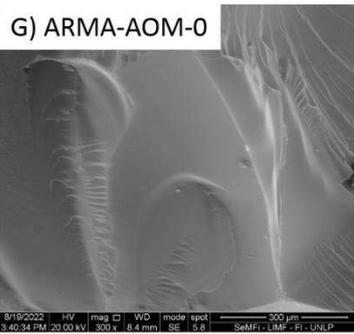
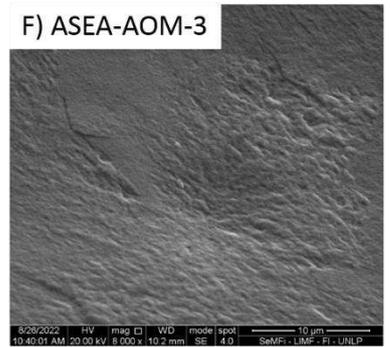
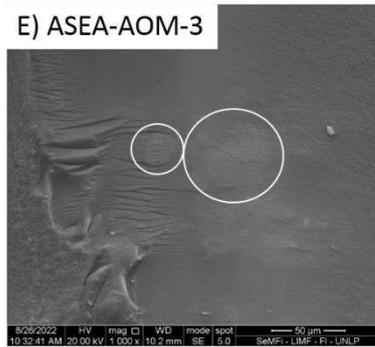
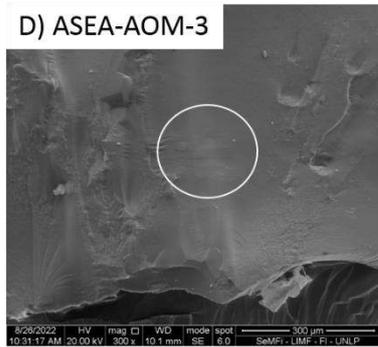
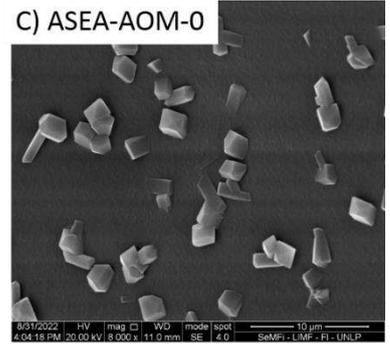
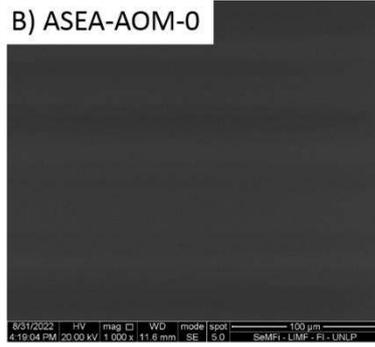
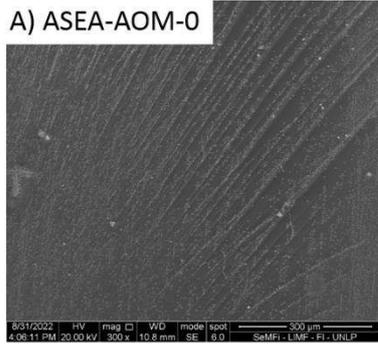


Figura 5.11. (a) curvas de fuerza magnética vs distancia para nanocompuestos magnéticos basados en el sistema ARMA-STR; (b) campo magnético y gradiente del imán utilizado.

5.2.6. Análisis morfológico

La microestructura de los nanocompuestos se analizó mediante microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM). Los materiales se fracturaron en nitrógeno líquido con el fin de asegurar su fractura frágil, para simplificar el análisis posterior de las imágenes obtenidas. En la Figura 5.12 se muestran las superficies de fractura obtenidas para los distintos materiales poliméricos. Las matrices puras presentan la típica superficie de fractura lisa y sin signos de deformación plástica observada frecuentemente en resinas termorrígidas no modificadas, así como, en algunos casos, la presencia de "cristales", impurezas o fases separadas (Figura 5.12c) comentada previamente en el capítulo 2. Por otro lado, la incorporación de nanopartículas en los copolímeros genera la aparición de diferentes mecanismos de propagación de la fractura y, en consecuencia, diferencias en las micrografías obtenidas por ESEM. En primer lugar, cabe señalar que, debido al pequeño tamaño de las NPM incluidas en las matrices, las nanopartículas individuales no se pueden visualizar en estas imágenes. Sin embargo, y a pesar de la baja cantidad de partículas incorporadas en los biopolímeros, se pueden observar diferentes morfologías en los distintos nanocompuestos en función de los distintos niveles de

compatibilidad, interacción y dispersión de las NPM en las respectivas matrices. Por ejemplo, se observa que, la microestructura de algunas regiones de las muestras ASEA-AOM y ARMA-AOM no resultó afectada por la incorporación de NPM, lo que se atribuye a la muy baja concentración local, mientras que hay regiones que presentan agregados de NPM relativamente grandes cuya naturaleza fue además, corroborada por espectroscopia de energía dispersiva, EDS. Algunas de estas aglomeraciones se resaltaron con un círculo en las imágenes de la Figura 5.12 (imágenes d-e y j-k), para facilitar su reconocimiento. En otras palabras, se detectaron heterogeneidades en los sistemas ASEA-AOM y ARMA-AOM, que hacen que estos materiales presenten una fractura menos o más frágil que las matrices respectivas, dependiendo del área de observación elegida. Por otro lado, los compuestos ARMA-STR exhiben una mejor dispersión de NPM además de una fractura más frágil que la matriz pura (Figura 12 p-r). La superficie de fractura del copolímero ARMA-STR carece, en su mayoría, de rasgos distintivos, excepto por unos pocos característicos de fractura frágil (Figura m-o). En contraste, los materiales compuestos basados en ARMA-STR que contienen 3% en peso de NPM exhiben una superficie de fractura muy diferente: la rugosidad de la superficie de fractura aumenta notablemente, debido al aumento en la disipación de energía durante la fractura que ocasiona la presencia de nanopartículas rígidas en el material que causan cambios en la trayectoria de la fisura y/o arrestan el avance de la zona de fractura. Asimismo se destaca que no se observaron agregados de partículas en este sistema, lo que se atribuye a las fuertes interacciones NPM-matriz debido a la unión adhesiva interfacial entre la magnetita y el estireno, como se señaló anteriormente.



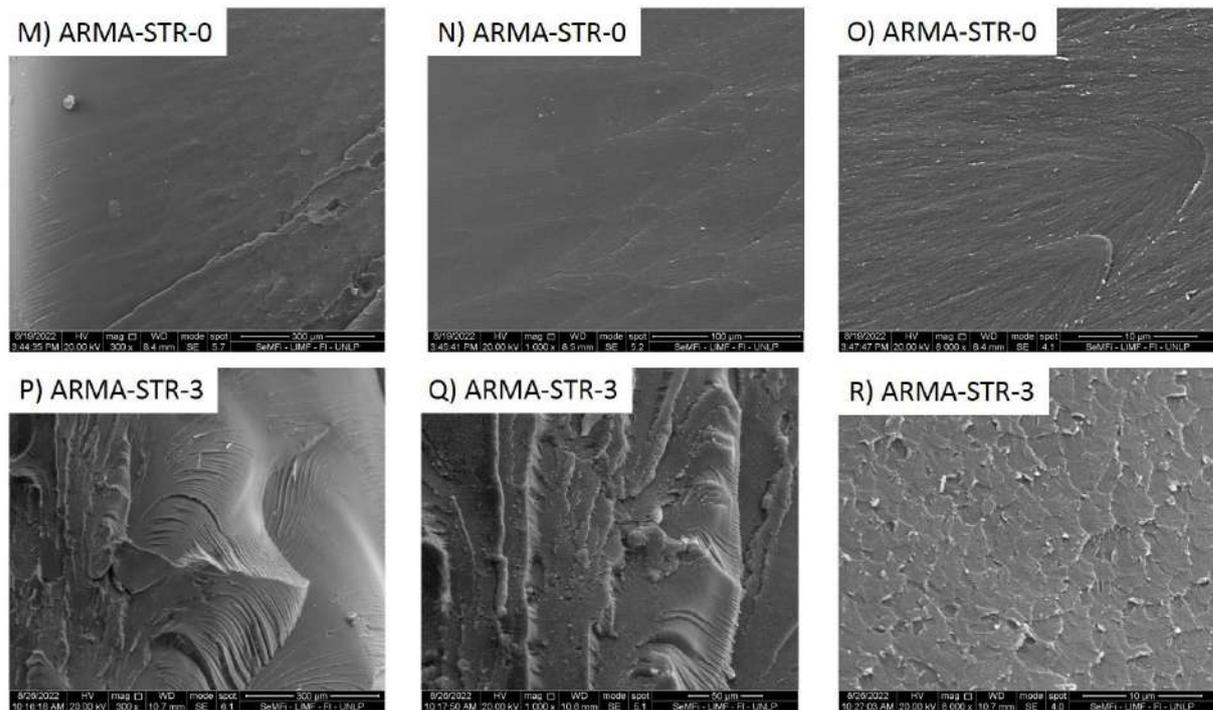


Figura 5.12. Morfología ESEM de los copolímeros ASEA-AOM (a-f), ARMA-AOM (g-l) y ARMA-STR (m-r) y nanocompuestos derivados conteniendo 3% en peso de NPM.

5.3. Conclusiones

En este capítulo se demostró la viabilidad de obtener nanocompuestos magnéticos de matrices biobasadas que podrían adaptarse para cumplir con distintas exigencias a partir de la adecuada selección del copolímero utilizado como matriz y de la concentración de NPM. Recubrir las nanopartículas con AO ayudó a mantener la estabilidad coloidal de las NPM en medios no acuosos, mejorando también su compatibilidad con los diferentes precursores biobasados, así como su dispersión en las diferentes matrices. Aun así, este punto necesita más estudios ya que se observaron variaciones locales de concentración en casi todos los nanocompuestos obtenidos.

Por otro lado, se encontró que el tipo y el nivel de interacciones nanopartículas-matriz determinan en gran medida el comportamiento de los compuestos, lo que conlleva, por ejemplo, a la obtención de muestras con Tgs y módulos de tracción/almacenamiento menores que los de las correspondientes matrices, como los de los sistemas ASEA-AOM y ARMA-AOM o con Tgs claramente superiores y módulos de tracción/almacenamiento similares o ligeramente más altos, como es el caso de los compuestos basados en ARMA-STR. Las mediciones magnéticas indican que no hay influencia paramagnética significativa de la matriz en la respuesta magnética

de las nanopartículas y que la tendencia a alinearse con un campo magnético, así como la fuerza magnética, aumentan a medida que aumenta el contenido de NPM en los nanocompuestos.

5.4. Referencias

1. Kloster, G.A., et al., *Alginate based nanocomposites with magnetic properties*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020. **135**: p. 105936.
2. Masuku, M., L. Ouma, and A. Pholosi, *Microwave assisted synthesis of oleic acid modified magnetite nanoparticles for benzene adsorption*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 2021. **15**: p. 100429.
3. Pham, X.N., et al., *Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles and their application in curcumin drug delivery*. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2016. **7**(4): p. 045010.
4. Patterson, A., *The Scherrer formula for X-ray particle size determination*. Physical review, 1939. **56**(10): p. 978.
5. Kloster, G.A., et al., *Alginate based nanocomposites with magnetic properties*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020: p. 105936.
6. Soares, P.I., et al., *Iron oxide nanoparticles stabilized with a bilayer of oleic acid for magnetic hyperthermia and MRI applications*. Applied Surface Science, 2016. **383**: p. 240-247.
7. Patil, R., et al., *Non-aqueous to aqueous phase transfer of oleic acid coated iron oxide nanoparticles for hyperthermia application*. RSC advances, 2014. **4**(9): p. 4515-4522.
8. Gupta, R., et al., *Effect of oleic acid coating of iron oxide nanoparticles on properties of magnetic polyamide-6 nanocomposite*. Jom, 2019. **71**(9): p. 3119-3128.
9. Zhang, L., R. He, and H.-C. Gu, *Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles*. Applied Surface Science, 2006. **253**(5): p. 2611-2617.
10. Wang, C.Y., et al., *Facile method to synthesize oleic acid-capped magnetite nanoparticles*. Chinese Chemical Letters, 2010. **21**(2): p. 179-182.
11. Maity, D., et al., *Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009. **321**(9): p. 1256-1259.
12. Gonzalez, M., et al., *Magnetic nanocomposites based on hydrogenated epoxy resin*. Materials Chemistry and Physics, 2012. **132**(2-3): p. 618-624.
13. Machunsky, S., et al., *Liquid-liquid phase transfer of magnetite nanoparticles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. **348**(1-3): p. 186-190.

14. Hernández, E., N.E. Marcovich, and M.A. Mosiewicki, *Integrating ricinoleic acid derivates to thermoset polymers with tunable properties*. Polymer International, 2021. **70**(9): p. 1298-1308.
15. Kloster, G.A., N.E. Marcovich, and M.A. Mosiewicki, *Composite films based on chitosan and nanomagnetite*. European Polymer Journal, 2015. **66**: p. 386-396.
16. Hernández, E., M.A. Mosiewicki, and N.E. Marcovich, *Bio-Based Polymers Obtained from Modified Fatty Acids and Soybean Oil with Tailorable Physical and Mechanical Performance*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2020. **122**(10): p. 2000182.
17. Fei, M.-e., et al., *Bamboo fibers composites based on styrene-free soybean-oil thermosets using methacrylates as reactive diluents*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2018. **114**: p. 40-48.
18. Soto, G.D., et al., *Nanocomposites with shape memory behavior based on a segmented polyurethane and magnetic nanostructures*. Polymer Testing, 2018. **65**: p. 360-368.
19. Lee, Y., J. Rho, and B. Jung, *Preparation of magnetic ion-exchange resins by the suspension polymerization of styrene with magnetite*. Journal of applied polymer science, 2003. **89**(8): p. 2058-2067.
20. Kim, S.-K., et al., *Manipulating the glass transition behavior of sulfonated polystyrene by functionalized nanoparticle inclusion*. Nanoscale, 2015. **7**(19): p. 8864-8872.
21. Mendoza Zélis, P., et al., *Magnetic properties study of iron-oxide nanoparticles/PVA ferrogels with potential biomedical applications*. Journal of nanoparticle research, 2013. **15**(5): p. 1-12.

CAPÍTULO 6

Conclusiones finales

Capítulo 6: Conclusiones finales

Se obtuvieron materiales poliméricos entrecruzados con alto contenido de carbono verde utilizando como materias primas aceites vegetales y/o ácidos grasos modificados químicamente. Como se esperaba, se corroboró que las propiedades de los polímeros termoestables obtenidos varían dependiendo del/de los precursores seleccionados para la síntesis y de sus concentraciones relativas. En algunos materiales obtenidos, además, se observaron cambios en sus propiedades con el tiempo de almacenamiento y en otros, propiedades funcionales diferenciadas.

Por otro lado, varios de estos polímeros biobasados sintetizados pudieron usarse satisfactoriamente como matrices para la obtención de nanocompuestos magnéticos, mediante la incorporación de nanopartículas de óxidos de hierro magnético modificadas superficialmente.

6.1. Precursores poliméricos

- Se obtuvieron con éxito tres precursores poliméricos a partir de diferentes ácidos grasos (oleico, láurico y ricinoleico) con dobles enlaces terminales reactivos aptos para ser polimerizados por radicales libres. Estos precursores fueron, además, sistemáticamente caracterizados por diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas.
- El AOM y ALM tienen cadenas relativamente largas y flexibles en sus estructuras y una funcionalidad relativamente baja (apenas superior a 2), por lo que aportaron flexibilidad a los polímeros termoestables derivados de su utilización.
- El ARMA y el precursor comercial ASEA, presentan funcionalidades mayores (es decir, más de un C=C reactivo en polimerizaciones radicalarias por molécula) por lo que dieron lugar a polímeros termorrígidos con mayor densidad de entrecruzamiento, lo que aportó rigidez y mayores temperaturas de transición vítrea, a los sistemas generados a partir de su polimerización.

6.2. Materiales poliméricos biobasados

- Se obtuvieron materiales con un altísimo contenido de carbono de base biológica, mediante la combinación de precursores poliméricos derivados de aceites vegetales y ácidos grasos.

- Uno de los precursores biobasados obtenidos (ARMA) se copolimerizó con estireno, lo que resultó en materiales con propiedades comparables a las que presentan polímeros termorrígidos totalmente derivados de la industria petroquímica.
- Todos los polímeros obtenidos resultaron altamente translúcidos, con buena estabilidad dimensional e insolubles en agua y solventes orgánicos comunes.
- Todos los materiales desarrollados pueden ser considerarse hidrofóbicos por tener ángulos de contacto con agua mayor a 70°.
- Las propiedades térmicas, mecánicas y dinámico-mecánicas de los polímeros sintetizados, se correlacionaron con cambios en la densidad de entrecruzamiento y con la concentración de las cadenas pendientes.
- Las temperaturas de transición vítrea de todos los materiales analizados en esta tesis aumentaron con el envejecimiento, aunque en diferente medida, indicando que a medida que pasa el tiempo se obtienen estructuras más compactas. El análisis realizado por espectroscopia de aniquilación de positrones demostró que esto ocurre debido a una reacomodación de los nanohuecos: disminuye la cantidad de los más pequeños aumentando el tamaño promedio total, pero con una menor concentración de huecos, a medida que el polímero envejece.
- Algunos de los materiales poliméricos biobasados mostraron relajación de tensiones a altas temperaturas, lo que se atribuyó a las reacciones de transesterificación de los grupos β -hidroxilo éster presentes en todas las redes poliméricas obtenidas.
- Todas las probetas seleccionadas de muestras que presentaron buenas propiedades de relajación de tensiones se pudieron soldar térmicamente con éxito y la adhesión entre las muestras resultó lo suficientemente fuerte como para pasar las pruebas de tracción/cizallamiento, sin despegarse.

6.3. Nanocompuestos biobasados con nanopartículas magnéticas

- Se obtuvieron con éxito nanopartículas magnéticas, las cuales fueron recubiertas con ácido oleico para mejorar su compatibilidad y dispersión en las distintas matrices biobasadas.
- Los nanocompuestos magnéticos de matrices biobasadas se sintetizaron satisfactoriamente, mediante la inclusión de una etapa previa de dispersión en el procedimiento optimizado para el curado de las respectivas matrices.

- Se encontró que el tipo y el nivel de interacciones nanopartículas-matriz determinan en gran medida el comportamiento de los compuestos, lo que conlleva, por ejemplo, a la obtención de muestras con temperaturas de transición vítrea y módulos de tracción/almacenamiento menores que los de las correspondientes matrices, en algunos casos, y a observar exactamente el comportamiento opuesto, en otros.
- Las mediciones magnéticas indicaron que no hay influencia paramagnética significativa de la matriz en la respuesta magnética de las nanopartículas y que la tendencia a alinearse con un campo magnético, así como la fuerza magnética, aumentan a medida que aumenta el contenido de NPM en los nanocompuestos.

6.4. Observaciones finales

En el Capítulo 5 (Nanocompuestos magnéticos) de esta tesis se aclaró que para separar los efectos que ejercen las partículas magnéticas en las distintas matrices poliméricas de los efectos de envejecimiento, se obtuvieron en simultáneo nuevas placas con y sin NPM, a partir de precursores ya sintetizados. Esta decisión también tuvo un segundo objetivo: además de facilitar el análisis de la influencia de las nanopartículas en cada una de las matrices, se deseaba comparar las propiedades de las nuevas matrices (sintetizadas entre uno y dos años después que las informadas en el Capítulo 2) con las obtenidas anteriormente. Y, como se esperaba, se encontraron diferencias, sobre todo en sus comportamientos dinámico-mecánicos y mecánico, que deben ser explicadas.

En el Capítulo 3 se intentó dejar claro que el envejecimiento químico procedía en forma más lenta en las matrices termoestables que en los ácidos grasos y/o aceites vegetales usados como materias primas en este trabajo, y que se encuentran en estado líquido en condiciones ambientales. Los precursores obtenidos a partir de estos reactivos naturales también se almacenaron en estado líquido, por lo que no puede descartarse que hayan sufrido efectos que pueden asociarse directamente a su envejecimiento. Por supuesto, no puede descartarse tampoco la ocurrencia de pequeños errores experimentales durante la síntesis, pero en nuestra opinión, el envejecimiento de los precursores almacenados es la hipótesis más probable.

Por otro lado, es importante mencionar que esta variabilidad es prácticamente imposible de evitar cuando se trabaja con materiales derivados de recursos naturales, ya que las propiedades de los propios reactivos iniciales variarán en cuanto a pureza y composición, dependiendo de factores tales como los niveles de humedad y calor que experimentó la planta

durante su crecimiento, el momento en su ciclo vital en que fue cosechada, el tamaño del grano del cual se extrajo el aceite, los procedimientos de recolección y extracción empleados, etc.

ANEXO

Métodos y técnicas

ANEXO: Métodos y técnicas

A.1. MÉTODOS

A.1.1. Preparación de precursores poliméricos

Los ácidos grasos oleico (AO) y láurico (AL) se combinaron con glicidil metacrilatado (GMA) para obtener comonomeros verdes con dobles enlaces terminales reactivos en reacciones de polimerización radicalaria [1, 2]. Para ello, se mezclaron los reactivos en relación molar 1:1.1 (AO/AL: GMA), se calentó la mezcla a 70°C y se la mantuvo con agitación constante. Una vez que se alcanzó la temperatura deseada, se agregó un 1% en masa (respecto de la masa reactiva total) de 2-metil-imidazol (catalizador). La máxima conversión (más del 90% de los grupos metacrilato del GMA consumidos) se alcanzó después de 5.5 h de reacción. Los monómeros obtenidos se almacenaron con 500 ppm de hidroquinona en heladera, para su posterior caracterización y utilización.

Por otro lado, el ácido ricinoleico (AR) se modificó químicamente en dos etapas de reacción. En primer lugar se hizo reaccionar el AR con anhídrido maleico (10% molar en exceso respecto al AR) a través de los grupos hidroxilos de la cadena del ácido graso por 2 h a 120°C, en atmósfera inerte (N₂) y sin presencia de catalizador, para obtener un producto intermedio maleatado (ARM), el cual fue metacrilatado en una segunda etapa de reacción con GMA (mismas condiciones que las utilizadas en las reacciones del AO y AL) a través de los ácidos carboxílicos originales presentes en el ácido graso y los generados por la reacción de maleinización, formando dobles enlaces terminales más reactivos.

A.1.2. Preparación de materiales poliméricos

Los precursores sintetizados a partir de AO, AL y AR junto al aceite de soja epoxidado acrilatado, ASEA (precursor comercial de base biológica) y el estireno (STR, monómero industrial) se utilizaron para preparar diferentes materiales poliméricos mediante polimerización radicalaria, utilizando 1.5% en masa de peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador. Las mezclas reactivas se homogeneizaron manualmente y luego se vertieron en un molde de vidrio formado por placas de 13 mm × 18 mm separadas por un cordón de goma de 2 mm de espesor, que se mantuvo cerrado con abrazaderas metálicas y se colocó en un horno de

convección. El ciclo de curado consistió en 2 h a 50 °C (etapa de desgasificación), 1.5 h a 90 °C (etapa de curado) y 3 h a 150-160 °C (etapa de post-curado). Después del curado, los polímeros obtenidos se colocaron en un desecador con sílica gel a temperatura ambiente (23 ± 2 °C), donde se mantuvieron hasta el momento de sus respectivas caracterizaciones. Los materiales se nombraron de acuerdo al contenido en peso de cada componente en la formulación según se indica en el capítulo de caracterización de materiales (Capítulo 2).

A.1.3. Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro magnético

Las nanopartículas de óxido de hierro (NPM) se prepararon mediante el método de co-precipitación alcalina [3-5], utilizando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como fuente de Fe^{2+} , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuente de iones Fe^{3+} y una solución de NaOH en exceso para lograr la precipitación de magnetita. Posteriormente, para lograr el recubrimiento superficial de las partículas, se agregó ácido oleico (50% en masa con respecto a la magnetita) y la suspensión se calentó 70 °C durante 30 min [6]. Las NPM se lavaron a continuación con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro, luego con alcohol etílico absoluto y finalmente se suspendieron en N-heptano para formar un ferrofluido magnético estable, que se almacenó en un frasco de vidrio oscuro (protegido de la luz) hasta su uso posterior. La Figura A.1b muestra el carácter magnético de las partículas sintetizadas que se evidencia al acercarse un imán.

Antes de proceder a la incorporación de las NPM a las mezclas reactivas para obtener materiales nanocompuestos, se realizó un intercambio de solventes entre N-heptano y alcohol etílico, que causó la precipitación de las nanopartículas. Parte del alcohol se retiró cuidadosamente usando una pipeta Pasteur, para finalmente separar las NPM húmedas (en alcohol) mediante un imán.



Figura A.1. Suspensión de nanopartículas de óxido de hierro magnético recubiertas con ácido oleico en N-heptano (a) y comportamiento de la misma al acercar un imán (b).

A.1.4. Preparación de los nanocompuestos

Se prepararon materiales poliméricos con 1 y 3% en peso de nanopartículas magnéticas. Para ello, se usaron tres matrices diferentes: ASEA-AOM, ARMA-AOM y ARMA-STR al 50% en masa de cada precursor. A la mezcla de los precursores seleccionados se le agregó 1.5% de peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador radicalario y a continuación la masa equivalente al 1 o 3% en peso seco de NPM humedecidas con alcohol etílico (ver sección **A.1.3**). La nomenclatura utilizada indica con el número 0, 1 o 3 el porcentaje en peso de NPM incorporadas en la matriz polimérica. Esta preparación se agitó manualmente hasta obtener una mezcla homogénea y se finalizó la homogenización con 10 min de sonicación en baño de ultrasonido. A continuación, se vertió la mezcla en un molde formado por dos placas de vidrio separadas por un cordón de goma, que se llevó a estufa para su curado en las mismas condiciones que las matrices puras: en horno convectivo con un ciclo de curado de tres pasos que consta de: 2 h a 50°C como paso de desgasificación, seguido de 1.5 h a 90°C como etapa principal de curado y un post-curado de 3 h a 150-160°C.

A.2. TÉCNICAS

A.2.1. Determinación del valor ácido

Los grupos ácidos se determinaron por titulación de una solución de la muestra en etanol neutralizado, con una solución 0.1 N de hidróxido de sodio o potasio, usando fenolftaleína como indicador, a temperatura ambiente. En un procedimiento típico se disuelve la muestra (2-5 gramos, dependiendo del número ácido esperado) en 100 mL de etanol y se valora con solución de KOH alcohólico estandarizado (0.1 N) anotándose el volumen utilizado para alcanzar la neutralización.

El número ácido (en mg de KOH por gramo) se calcula como:

$$N^{\circ} \text{ ácido} = \frac{56.1 \cdot V \cdot N}{m} \quad \text{Ec. A.1}$$

donde:

V = volumen (mL) de la solución de hidróxido consumido en la titulación;

N = normalidad del hidróxido de potasio;

m = masa de la muestra (g).

A.2.2. Determinación del valor de saponificación

El índice de saponificación también incluye el número ácido, ya que la determinación no distingue los grupos ácidos libres de los que se producen de la ruptura de los grupos ésteres presentes en la muestra. En un procedimiento típico se pesan 2-3 gramos de la muestra en un erlenmeyer con tapón esmerilado, se agregan 25 mL de etanol y 50 mL de benceno y se agita hasta disolución. Luego se agregan 25 mL de hidróxido de potasio alcohólico 2 N y todo el sistema se lleva a ebullición por 2 h (reflujo). Luego se deja enfriar, se enjuaga el condensador con etanol y el exceso de hidróxido de potasio se titula con ácido clorhídrico 1 N, utilizando fenolftaleína como indicador.

El índice de saponificación (mg de KOH por gramo) se calcula como:

$$S = \frac{56.1 (N_1 \cdot V_1 - N_2 \cdot V_2)}{m} \quad \text{Ec. A.2}$$

donde:

N_1 y V_1 = Normalidad y volumen (mL) del hidróxido de potasio agregado;

N_2 y V_2 = Normalidad y volumen (mL) gastados de ácido clorhídrico;

m = masa de la muestra (g).

La cantidad de grupos ésteres por gramo de muestra puede entonces calcularse a partir de la diferencia de los valores anteriores, según:

$$\text{Moles grupos ésteres} = (\text{valor saponificación} - \text{valor ácido}) / 56100 \text{ mg KOH/mol} \quad \text{Ec. A.3}$$

A.2.3. Determinación del valor iodo

Los índices de iodo son sustancialmente afectados por la reactividad de los dobles enlaces, y a su vez dependen del sistema que contiene los dobles enlaces y el tipo de grupos vecinos. Además, el índice de iodo depende de la presencia de otros grupos que también reaccionan con el iodo, de la temperatura, el tiempo de reacción, el tipo de solvente utilizado y la intensidad de la luz durante el proceso de iodación. El índice o número de iodo se determina comúnmente por el método Wijs, en el cual la muestra es tratada con tricloruro de iodo en un solvente no acuoso y a temperatura ambiente. El monoclóruo de iodo reacciona con los dobles enlaces olefínicos de los ésteres vinílicos y arílicos, éteres alílicos, dobles enlaces estirénicos, y también con los dobles enlaces aislados y conjugados de ácidos grasos insaturados. Los dobles enlaces de los ácidos fumárico y maleico y sus ésteres, así también como los acrilatos y metacrilatos, resultan inertes en este procedimiento.

En un procedimiento típico, se prepara la solución de Wijs de la siguiente forma: se disuelven 9 g de iodo y 8 g de tricloruro de iodo en 1 litro de ácido acético glacial, ayudando a la disolución mediante agitación ultrasónica en baño. La solución resultante se almacena al resguardo de la luz hasta su uso. Por otro lado, se pesan entre 0.2-1.0 g de muestra en un erlenmeyer y se disuelven en cloroformo. Se adicionan 20 mL de la solución de Wijs 0.2 N, se tapa el recipiente y se deja en oscuridad por 30 minutos. Luego de este tiempo se agregan 100 mL de solución acuosa de ioduro de potasio al 10 % m/v. La mezcla resultante, de dos fases, se titula con una solución 0.1 N de tiosulfato de sodio hasta decoloración de la fase acuosa. Luego se agregan 5 mL de una solución 0.5 % m/v acuosa de almidón, se agita bien, y se continúa la titulación hasta que se elimina completamente el iodo de la fase orgánica. Se debe realizar un blanco separadamente, tomando los mismos volúmenes de cloroformo y de la solución de Wijs. El índice de iodo, I (g I/100g solución), se determina de la siguiente manera:

$$I = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 12.69 \cdot N}{m} \quad \text{Ec. A.4}$$

donde:

V_1 = volumen de tiosulfato de sodio (mL) gastado en el blanco;

V_2 = volumen de tiosulfato de sodio (mL) gastado en la muestra;

N = normalidad del tiosulfato de sodio;

m = masa de la muestra (g).

A.2.4. Determinación del número de hidroxilos

En un procedimiento típico se incorpora la muestra (1-2 gramos) en 10 mL de agua destilada y 15 mL de solución catalizadora (ver debajo) y se mezcla por 1 min. Se agregan 5 mL de solución acetilante y se mezcla por 15 minutos, luego se adicionan 50 mL de alcohol etílico y 5 gotas de indicador para finalmente titular con hidróxido de potasio (en metanol) 0.5 N. Se debe realizar un blanco separadamente, tomando los mismos volúmenes de solución catalizadora y solución acetilante, con los mismos tiempos de agitación.

El valor de OH (en mg de KOH por gramo) se calcula como:

$$OH = \frac{56.1 \cdot (V_1 - V_2) \cdot N}{m} + Valor\ ácido \quad Ec. A.5$$

donde:

V_1 = volumen de hidróxido de potasio (mL) gastado en el blanco;

V_2 = volumen de hidróxido de potasio (mL) gastado en la muestra;

N = normalidad del hidróxido de potasio;

m = masa de la muestra (g).

Solución Acetilante: Solución al 10% m/v de anhídrido acético en dimetilformamida.

Solución Catalizadora: Solución al 1% m/v de 4-dimetilaminopiridina en dimetilformamida.

Solución Indicadora: Solución al 8% m/v de timolftaleína en dimetilformamida.

A.2.5. Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC)

Se utilizó cromatografía de exclusión de tamaños (SEC) para obtener la distribución de pesos moleculares de las materias primas (ácidos grasos y aceites vegetales) y de los precursores poliméricos obtenidos. Los ensayos se realizaron utilizando un cromatógrafo Shimadzu Prominence GPC equipado con columnas Shim-pack GPC-803 y Shim-pack GPC-804. Las columnas fueron equilibradas y las corridas se realizaron a 25 °C usando tetrahidrofurano (THF)

como solvente portador a una velocidad de flujo de 1 mL min⁻¹. El efluente de la columna fue monitoreado con un detector de índice de refracción Prominence Shimadzu RID-20A. Las muestras se prepararon en una relación de dilución de 5 mg en 1 mL de THF.

A.2.6. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La adquisición de los espectros infrarrojos de los diferentes reactivos y productos se realizó mediante el método de reflexión total atenuada (ATR), usando un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR. Los espectros se obtuvieron en el rango de 500–4000 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ y los resultados informados son el promedio de 32 escaneos.

A.2.7. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (¹H RMN)

Los espectros ¹H RMN fueron registrados en un espectrómetro Bruker Avance Neo 500 (500 MHz) (UMYMFOR, Unidad de Microanálisis y Métodos Físicos Aplicados a la Química Orgánica – CONICET - Universidad de Buenos Aires) a 25°C, utilizando como solvente CDCl₃.

A.2.8. Colorimetría

La opacidad y el color de los materiales obtenidos se midieron mediante un colorímetro LOViBond RT500 (área de medición de 8 mm de diámetro), utilizando una placa de color estándar blanca como fondo para las mediciones de color y el espacio de color CIELab. Se registraron los parámetros de color que oscilaron entre $L^* = 0$ (negro) y $L^* = 100$ (blanco), $-a^*$ (verdoso) $+a^*$ (rojizo) y $-b^*$ (azulado) $+b^*$ (amarillento). El índice de blancura (WI) y la diferencia de color total (ΔE^*) en comparación con la placa estándar blanca, se calcularon a partir de las ecuaciones A.6 y A.7, respectivamente.

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}} \quad \text{Ec. A.6}$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \quad \text{Ec. A.7}$$

donde ΔL^* , Δa^* y Δb^* corresponden a las diferencias entre el parámetro de color de las probetas con respecto a los de la placa de color estándar blanca ($L^* = 92.3$, $a^* = 1.4$, $b^* = -0.9$).

Durante el mismo ensayo se registró la opacidad de las muestras, que es determinada automáticamente por el equipo, como la relación entre la opacidad de la muestra en un estándar

negro (Y_b) y la opacidad de la misma muestra en un estándar blanco (Y_w). Las mediciones de opacidad y color se obtuvieron por triplicado para cada muestra, y los resultados se informaron como valor promedio \pm desviación estándar.

A.2.9. Análisis dinámico-mecánico (DMA)

Las propiedades dinámico-mecánicas de los materiales se midieron con un reómetro Anton Paar Physica MCR. Se utilizó geometría de torsión con probetas rectangulares de 10 mm \times 40 mm y 2.5 mm de espesor. Las mediciones se realizaron como barridos de temperatura en el rango de -20 a 150 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La frecuencia aplicada fue de 1 Hz, y la deformación se mantuvo en 0.1% para asegurar el trabajo en el rango viscoelástico lineal. Los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g) se tomaron arbitrariamente como la temperatura a la que se observa un máximo en la curva $\tan \delta$.

La densidad de entrecruzamiento (ν , mol/m³) de las muestras se calculó de acuerdo con la teoría cinética de elasticidad de gomas [1, 7, 8], a partir de los valores experimentales de los módulos de goma con la siguiente ecuación:

$$G' = 3. \nu. R. T \quad \text{Ec. A.8}$$

donde G' (Pa) representa el módulo de almacenamiento del polímero entrecruzado en la región de la meseta de goma, es decir, a temperaturas mayores que la temperatura de transición vítrea (T_g), R (J/mol K) es la constante universal de los gases y T (K) es la temperatura absoluta a la que se leyeron los valores de G' .

A.2.10. Ensayos de tracción

Las propiedades mecánicas de los materiales se evaluaron realizando ensayos de tracción en una Máquina Universal de Ensayos (INSTRON 8501) a 20 °C y 5 mm/min de velocidad del cabezal. Las dimensiones de las probetas fueron de aproximadamente 5 mm \times 35 mm \times 2.5 mm y la distancia inicial entre mordazas de 20 mm (L_0). Se ensayaron al menos cuatro especímenes de cada muestra. La adquisición de datos se realizó con el software propio del equipo y a partir de los registros de carga (P) en función del desplazamiento (ΔL) se calcularon la tensión nominal (σ) y la deformación (ϵ), como:

$$\sigma = P/A; \text{ con } A = \frac{A_0 L_0}{L} \text{ (considerando volumen constante) y } L = L_0 + \Delta L \quad \text{Ec. A.9}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L-L_0}{L_0} \quad \text{Ec. A.10}$$

donde A es el área transversal de la probeta (calculada como el ancho por el espesor) y L_0 es la distancia inicial entre mordazas.

Posteriormente se construyeron curvas tensión en función de la deformación, a partir de las cuales se calcularon el módulo elástico (E), evaluado como la pendiente de la curva en la región lineal (módulo de Young), la tensión máxima, la deformación a rotura y la tenacidad (calculada como el área bajo la curva de σ versus ε).

A.2.11. Análisis termogravimétrico (TGA)

La descomposición térmica se estudió mediante un Analizador Termogravimétrico Shimadzu TGA-50 a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera de aire (35 mL/min), en el rango de temperaturas de 25 °C a 900°C.

A partir de las curvas de masa remanente vs. temperatura obtenidas, se calcularon los índices de resistencia al calor (T_s) a partir de la siguiente ecuación:

$$T_s = 0.49 [T_5 + 0.6(T_{30} - T_5)] \quad \text{Ec. A.11}$$

donde T_5 y T_{30} son las temperaturas al 5% y 30% de pérdida de peso, respectivamente.

A.2.12. Ángulo de contacto

La hidrofiliidad/hidrofobicidad de la superficie de las muestras poliméricas se midió mediante la técnica de gota sésil. El método consiste en colocar una gota pequeña de líquido en una superficie sólida y observar cómo se comporta el líquido al mojar el sustrato. El ángulo de contacto es indicativo de la capacidad de mojado del líquido sobre la superficie. En el caso de un líquido que forma una película uniforme ($\theta = 0^\circ$), se dice que el sólido ha sido mojado completamente por el líquido. Si se forma un ángulo de contacto positivo ($\theta > 0$), se describe al sistema como parcialmente mojado. Se utilizó un goniómetro de ángulo de contacto Rame-Hart Inst. 250 (Nueva Jersey, EE. UU.), que incluye una fuente de luz y una cámara fotográfica equipada con lentes de aumento, conectada a una computadora; las imágenes se capturan mediante un software *ad doc*.

Los ensayos se realizaron a 20 ± 2 °C, depositando una gota de agua destilada (~5 μ L) sobre la superficie de la muestra usando una micropipeta. Cuando el sistema alcanzó el equilibrio, se tomó una fotografía de la gota depositada sobre la muestra y, usando el analizador

de imágenes, se midió el ángulo entre la base de la película que contenía la gota, y la tangente a la gota de líquido, con una precisión de $\pm 2^\circ$. Se ensayaron tres muestras de cada polímero de manera de asegurar reproducibilidad en los resultados. Se tomaron valores a tiempo 0 s (tiempo inicial) y a 80 s.

A.2.13. Microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM)

Se utilizó microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) para obtener fotografías de las superficies de fractura de los materiales. Las secciones transversales de las muestras se obtuvieron por crio-fractura después de sumergir las muestras en nitrógeno líquido. La adquisición de las imágenes se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido ambiental (FEI, modelo Quanta 200). Para ello, se montaron piezas de cada material sobre una placa de bronce usando cinta adhesiva de doble cara y luego, se recubrieron con oro (sputtering) como preparación previa a la observación en el microscopio.

Además, se usó espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) como técnica analítica que permite la caracterización química/análisis elemental de materiales. Los fundamentos de esta técnica indican que una muestra excitada por una fuente de energía (por ejemplo, el haz de electrones del microscopio electrónico), disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón de núcleo. Un electrón de capa exterior de mayor energía continúa ocupando su posición, liberando la diferencia de energía como un rayo X que tiene un espectro característico basado en su átomo de origen, lo que posibilita el análisis de composición de un volumen de muestra específico excitado por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento.

A.2.14. Solubilidad

La solubilidad de los polímeros de base biológica se exploró sumergiendo pequeñas piezas de cada material, previamente deshidratadas a 60°C en vacío hasta peso constante, en diferentes solventes como hexano, tolueno, tetrahidrofurano, cloroformo, dimetilformamida, acetona y agua, con agitación ocasional, a temperatura ambiente durante dos semanas. Tanto los pesos iniciales de las muestras secas como sus dimensiones (largo, ancho y espesor), se determinaron utilizando una balanza analítica y un calibre, respectivamente. Al finalizar el ensayo de solubilidad, las muestras se retiraron de los respectivos solventes y se secaron superficialmente con un paño absorbente, antes de volver a determinar sus pesos y

dimensiones. La comparación de masas y dimensiones antes y después del ensayo permitió determinar la solubilidad como % en masa solubilizada y el hinchamiento como % en volumen.

A.2.15. Espectroscopia de aniquilación de positrones (PALS)

La espectroscopia de aniquilación de positrones se utilizó para evaluar el volumen libre de algunos de los polímeros sintetizados en esta tesis, en condiciones "frescas" (muestras recién preparadas) y "envejecidas" naturalmente (muestras almacenadas en condiciones ambientales por 24 meses).

La determinación del volumen libre de materiales poliméricos mediante PALS se fundamenta en la capacidad del orto-positronio (o-Ps), el sistema ligado positrón-electrón en estado de espín triplete, para localizarse en los volúmenes de nanoagujeros libres. De hecho, el o-Ps es repelido de los núcleos iónicos de átomos y moléculas debido a interacciones de intercambio y tiende a ser empujado a sitios de baja densidad electrónica de la matriz huésped, tales como cavidades que conforman el volumen libre [9]. Los modelos mecánicos cuánticos simples, describen la correlación entre el tiempo de vida del orto-positronio (τ_{o-Ps}) con el radio promedio de los volúmenes de agujeros libres (r_h) (considerando que los volúmenes de agujeros libres son esféricos), como se expresa a continuación [9-11].

$$\lambda_{o-Ps} = \frac{1}{\tau_{o-Ps}(r_h)} = 0.5 \left[\frac{\delta r_h}{r_h + \delta r} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi r_h}{r_h + \delta r} \right) \right] \quad \text{Ec. A.12}$$

donde λ_{o-Ps} es la velocidad de decaimiento del o-Ps y $\delta r = 0.166$ nm, es un parámetro empírico que describe la penetración de la función de onda del Ps en la capa de electrones moleculares que rodea el volumen del hueco libre donde se localiza el o-Ps [12, 13]. El volumen libre promedio, v_h , se puede calcular de la siguiente manera:

$$v_h = \frac{4}{3} \pi r_h^3 \quad \text{Ec. A.13}$$

De acuerdo con la interpretación aceptada de los resultados de PALS en polímeros [14], el componente de tiempo de vida más largo τ_3 (1 -5 ns), se atribuye a la descomposición de orto-Ps en los nanoagujeros que forman el volumen libre. El componente intermedio, τ_2 (~400 ps), se atribuye a los positrones aniquilados en las regiones de baja densidad electrónica de la

estructura. El componente de tiempo de vida más corto, τ_1 (~ 100 ps), se debe a la aniquilación de positrones en masa y a la aniquilación de para-Ps [15]. Específicamente, el o-Ps se aniquila en los nanoagujeros que forman los volúmenes libres con un tiempo de vida característico $\tau_3 \equiv \tau_{o-Ps}$.

Para analizar el componente de tiempo de vida más largo se utilizó el modelo propuesto por Dlubek y col. [16]. en el que se considera que la forma de la tasa de aniquilación del o-Ps (λ_{o-Ps}) adopta una distribución log-normal, $\alpha_3(\lambda_{o-Ps})$. La posición del máximo de la distribución y su desviación estándar se derivan de la deconvolución de los espectros. Usando la Ec. A.12 y conociendo la distribución $\alpha_3(\lambda_{o-Ps})$, la distribución de probabilidad del radio de los nanoagujeros $n(r_h)$ se puede calcular de la siguiente manera:

$$n(r_h) = -\alpha_3(\lambda_{o-Ps}) \frac{d\lambda_{o-Ps}}{dr_h} = -3.32 \left\{ \cos\left(\frac{2\pi r_h}{r_h + \delta R}\right) - 1 \right\} \frac{\alpha_3(\lambda_{o-Ps})}{(r_h + \delta R)^2} \quad \text{Ec. A.14}$$

A partir de las $n(r_h)$ obtenidas, se pueden derivar las distribuciones de fracción de tamaño de nanoagujero ponderada por volumen $g(v_h)$ y de fracción de volumen de nanoagujero ponderada por número $g_n(v_h)$ utilizando las siguientes ecuaciones:

$$g(v_h) = \frac{n(r_h)}{4\pi r_h^2} \quad \text{Ec. A.15}$$

$$g_n(v_h) = \frac{g(v_h)}{v_h} \quad \text{Ec. A.16}$$

El volumen promedio de nanoagujeros $\langle v_h \rangle$ se puede calcular a partir de esta última ecuación, como:

$$\langle v_h \rangle = \int v_h g_n(v_h) dv_h \quad \text{Ec. A.17}$$

donde la distribución $g_n(v_h)$ se normaliza al área unitaria debajo de la curva. Cabe señalar que los valores obtenidos son discretos.

Por otro lado, puede utilizarse un enfoque más simple para obtener los valores de la fracción de volumen libre (*FFV*, siglas en inglés), a partir de datos discretos de o-Ps. Como es habitual en los estudios PALS de polímeros, el número de nanoagujeros que forman el volumen libre está representado por la intensidad de aniquilación de o-Ps, $I_3 \equiv I_{o-Ps}$, asociada a τ_{o-Ps} [13, 17]. En este caso, se considera que la *FFV* es proporcional al número de nanoagujeros y sus volúmenes promedio, por lo que se utiliza la siguiente ecuación semiempírica para calcularlo:

$$FFV = A \langle v_h \rangle I_{0-PS} \quad \text{Ec. A.18}$$

donde I_{0-PS} debe ir en porcentaje y $A = 0.0018$ es una constante de escalado empírica [14]. Como puede deducirse de la Ec. A.18, FFV es un parámetro adimensional empírico directamente proporcional al volumen libre contenido en polímeros.

A.2.16. Ensayos de relajación de tensiones

Los ensayos de relajación de tensiones en muestras seleccionadas se realizaron en un reómetro Anton Paar Physica MCR, aplicando un 5% de deformación. La linealidad del régimen de trabajo en esta condición se comprobó previamente mediante medidas de G' (módulo de corte) en función de la deformación a temperatura constante. Se utilizaron probetas rectangulares de 10 mm x 40 mm y 2 mm de espesor. Las temperaturas elegidas para esta prueba estuvieron en el rango de 140 a 200 °C, apreciablemente más altas que las temperaturas de transición vítrea de los polímeros biobasados ensayados. Se obtuvieron curvas de G' vs. tiempo para cada temperatura de ensayo elegida.

La disminución gradual de la viscosidad con el aumento de la temperatura para polímeros que presentan un grado de relajación de tensiones apreciable (vitrimeros) se puede modelar mediante la ecuación de Arrhenius, debido a que la viscosidad y el tiempo de relajación característico τ^* están conectados a través de la relación de Maxwell [1,17]. Por otro lado, un tiempo de relajación característico (τ) se puede definir como el tiempo necesario para alcanzar un determinado G'/G'_0 a una temperatura dada [1,13]. Por ello, en este trabajo se definió un tiempo de relajación característico para alcanzar valores de $G'/G'_0 = 0.63$ y se calcularon las energías de activación (E_a) y los prefactores (A) utilizando la ecuación de Arrhenius, que se presenta debajo:

$$\ln(\tau^*) = \frac{E_a}{R.T} + \ln(A) \quad \text{Ec. A.19}$$

donde:

E_a : energía de activación de la reacción de transesterificación (J/mol);

A : Pre-factor de Arrhenius (s);

τ^* : Tiempo de relajación a un determinado G'/G'_0 ;

R : Constante de los gases ideales (8.314 J/K mol);

T : Temperatura (K).

A.2.17. Preparación de soldadura térmica y evaluación

Se prepararon muestras soldadas térmicamente superponiendo dos especímenes rectangulares (25 mm × 5 mm × 2 mm) de materiales seleccionados en una longitud de 15 mm, que se mantuvieron unidos mediante pinzas metálicas durante 5 h a 180 °C para asegurar su cohesión. Posteriormente, las muestras soldadas se sometieron a ensayos de cizallamiento que se llevaron a cabo mediante una máquina universal de ensayos Instron 8501, a temperatura ambiente y utilizando una velocidad de cabezal de 5 mm/min.

A.2.18. Difractometría de rayos X (DRX)

Las estructuras cristalinas de las partículas de magnetita se obtuvieron por difracción de rayos X utilizando radiación CuK α ($\lambda=1,5418$ Å) en un difractómetro PANalytical X'Pert Pro operado a 40 kv, 30 mA y 0,6 °/min. La amplitud de los picos de difracción se relacionó con el tamaño medio del cristalito de óxido de hierro (D) mediante la ecuación de Scherrer (Ec. A.20) [18].

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos(\theta) \quad \text{Ec. A.20}$$

donde:

K = Constante de Scherrer (0.9);

λ = Longitud de onda de la radiación (Cu K α =0.1546nm);

β = Ancho del pico seleccionado a altura media expresada en radianes (en este caso el plano (311));

θ = Ángulo de difracción del pico seleccionado.

A.2.19. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se utilizó ésta técnica para determinar la morfología, el tamaño y la estructura de las partículas magnéticas, usando un microscopio JEOL 100 CX II operando a 100 kV (Laboratorio de Microscopía electrónica (UAT-CCTBB), Bahía Blanca). Se depositó una gota de una suspensión muy diluida de magnetita de N heptano sobre una rejilla para TEM, se dejó secar y se observó en el microscopio.

A.2.20. Ensayos de caracterización magnética

Las propiedades magnéticas de los materiales compuestos fueron obtenidas mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM, *Vibrating Sample Magnetometry*). Las curvas de magnetización de las muestras en función del campo magnético aplicado (H) se obtuvieron a partir de mediciones de momentos magnéticos a temperatura ambiente, utilizando un magnetómetro de muestra vibrante LakeShore 7404, operado con un campo aplicado máximo $\mu_0 H_{\max} = 1.9 \text{ T}$.

Las pruebas de atracción magnética se llevaron a cabo suspendiendo las muestras sobre el centro de un imán permanente cilíndrico de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ de 5 de diámetro y 1.2 cm de altura, apoyado en una báscula RADWAG PS 1000/C/2. La fuerza de atracción que ejerce la muestra sobre el imán modifica su peso aparente. Las mediciones de las componentes verticales de la fuerza magnética (F_z) por unidad de peso (mg) como función de la distancia (z) se realizaron en el rango [2(1); 60(1)] mm. La distancia mínima z entre la muestra y el imán para la que se puede levantar una pieza del material con este imán en particular es la que cumple con la relación $F_z/mg = 1$.

La distancia imán-muestra determina el campo \vec{H} aplicado a la muestra, que a su vez magnetiza el nanocompuesto. La componente vertical resultante de la fuerza magnética por unidad de peso es el producto de la magnetización de masa (M_z) y el gradiente del campo magnético $\frac{\partial H_z}{\partial z}$ dividido por la aceleración gravitacional. Tanto el campo como su gradiente son funciones de la distancia imán-muestra z , como se indica a continuación:

$$\frac{F_z}{mg} = \frac{\mu_0 M_z}{g} \frac{\partial H_z}{\partial z} \quad \text{Ec. A.21}$$

donde μ_0 es la permeabilidad al vacío y g es la aceleración de la gravedad.

A.3. Referencias

1. Capiel, G., N.E. Marcovich, and M.A. Mosiewicki, *From the synthesis and characterization of methacrylated fatty acid based precursors to shape memory polymers*. Polymer International, 2019. **68**(3): p. 546-554.
2. Hernández, E., M.A. Mosiewicki, and N.E. Marcovich, *Bio-Based Polymers Obtained from Modified Fatty Acids and Soybean Oil with Tailorable Physical and Mechanical Performance*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2020. **122**(10): p. 2000182.
3. Kloster, G.A., et al., *Structural analysis of magnetic nanocomposites based on chitosan*. Polymer Testing, 2018. **72**: p. 202-213.
4. Kloster, G.A., et al., *Alginate based nanocomposites with magnetic properties*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020. **135**: p. 105936.
5. Kloster, G.A., et al., *Design of super-paramagnetic bilayer films based on chitosan and sodium alginate*. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2021. **2**: p. 100083.
6. Meiorin, C., et al., *Nanocomposites with superparamagnetic behavior based on a vegetable oil and magnetite nanoparticles*. European Polymer Journal, 2014. **53**: p. 90-99.
7. Yeganeh, H. and M.R. Mehdizadeh, *Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol*. European Polymer Journal, 2004. **40**(6): p. 1233-1238.
8. Landel, R.F. and L.E. Nielsen, *Mechanical properties of polymers and composites*. 1993: CRC press.
9. Tao, S., *Positronium annihilation in molecular substances*. The Journal of Chemical Physics, 1972. **56**(11): p. 5499-5510.
10. Eldrup, M., D. Lightbody, and J.N. Sherwood, *The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid*. Chemical Physics, 1981. **63**(1-2): p. 51-58.
11. Jasińska, B., A. Kozioł, and T. Goworek, *Ortho-positronium lifetimes in nonspherical voids*. Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 1996. **210**(2): p. 617-623.
12. Nakanishi, H. *Microscopic surface tension studied by positron annihilation*. in *Int. Symp. on Positron Annihilation Studies of Fluids*. 1988. World Scientific.

13. Wang, Y., et al., *Positron annihilation in amine-cured epoxy polymers—pressure dependence*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1990. **28**(9): p. 1431-1441.
14. Jean, a.Y.C., *Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: a novel probe for microstructural analysis of polymers*. Microchemical Journal, 1990. **42**(1): p. 72-102.
15. Macchi, C., et al., *Effect of the composition and chemical aging in tung oil-styrene networks: Free volume and dynamic-mechanical properties*. European Polymer Journal, 2017. **87**: p. 231-240.
16. Dlubek, G., et al., *Temperature dependence of the free volume in fluoroelastomers from positron lifetime and PVT experiments*. Macromolecules, 2004. **37**(17): p. 6606-6618.
17. Kobayashi, Y., et al., *Free volume and physical aging of poly (vinyl acetate) studied by positron annihilation*. Macromolecules, 1989. **22**(5): p. 2302-2306.
18. Patterson, A., *The Scherrer formula for X-ray particle size determination*. Physical review, 1939. **56**(10): p. 978.

Listado de publicaciones derivadas de este trabajo de tesis

- Hernández, E., M.A. Mosiewicki, and N.E. Marcovich, *Bio-Based Polymers Obtained from Modified Fatty Acids and Soybean Oil with Tailorable Physical and Mechanical Performance*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2020. **122**(10): p. 2000182.
- Capiel, G., et al., *Stress relaxation behavior of weldable crosslinked polymers based on methacrylated oleic and lauric acids*. European Polymer Journal, 2020. **132**: p. 109740.
- Hernández, E., N.E. Marcovich, and M.A. Mosiewicki, *Integrating ricinoleic acid derivatives to thermoset polymers with tunable properties*. Polymer International, 2021. **70**(9): p. 1298-1308.
- Hernández, E., et al., *Magnetic Nanocomposites Based on Thermoset Polymers with Outstanding Amount of Green Carbon*. Journal of Polymers and the Environment, 2023. **31**(1): p. 149-161.

Además se cuenta con 17 presentaciones en congresos nacionales e internacionales.