

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**ESTUDIO CINÉTICO DE REACCIONES POLIMERIZACIÓN METACRILATO DE METILO
EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE SILSESQUIOXANO POLIÉDRICO OLIGOMÉRICO
(POSS)**

Que para obtener el grado de

Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Ing. Xóchitl Guadalupe Román López

G16070398

No. CVU SECIHTI 1348207

Director de Tesis

Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda

No. CVU SECIHTI 121441

Co-director de tesis

Dr. David Victoria Valenzuela

No. CVU SECIHTI 321839



Educación
Secretaría de Educación Pública



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

Subdirección Académica

División de Estudios de Posgrado e Investigación

Ciudad Madero, Tamaulipas, **22/Abril/2026**

Oficio No. U1.050/2026

ASUNTO: Autorización de Impresión

C. XÓCHITL GUADALUPE ROMÁN LÓPEZ
No. DE CONTROL G16070398
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SECRETARIO:	DR. DAVID VICTORIA VALENZUELA
VOCAL :	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SUPLENTE:	DRA. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"ESTUDIO CINÉTICO DE REACCIONES POLIMERIZACIÓN METACRILATO
DE METILO EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE SILSESQUIOXANO
POLIÉDRICO OLIGOMÉRICO (POSS)"**

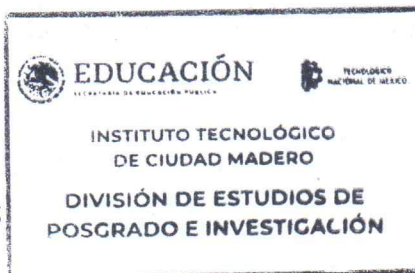
Es muy satisfactorio para esta División compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®

"Por Mi Patria y Por Mi Bien" ®

JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
JAMB/DVV/aapl



2026
año de
Margarita
Maza



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N, Col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tamaulipas.

Tel. (833) 3574820, ext. 3110 depi_cdmadero@tecnm.mx www.tecnm.mx **www.cdmadero.tecnm.mx**

Agradecimientos

Quiero agradecer

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación por el apoyo económico a través de la beca No. 4021929.

Al Instituto Tecnológico Nacional de México, campus Ciudad Madero, por las instalaciones prestadas para la elaboración del proyecto, así como el material proporcionado en el laboratorio utilizado en el campus 3.

A la doctora Ana Beatriz Morales Cepeda, mi asesora, por el apoyo brindado en la realización del proyecto, así como del material requerido para lograr la realización del mismo. Al doctor David Victoria Valenzuela, mi co-asesor, por su paciencia y tiempo para explicarme como obtener los cálculos respectivos del proyecto. Sin su orientación y apoyo, este proyecto no se habría podido terminar.

Al doctor José Luis Rivera Armenta, por las observaciones mostradas del proyecto y su disponibilidad para la caracterización de termogravimetría. A la doctora Beatriz Adriana Salazar Cruz, mi tutora, por su apoyo en los primeros semestres de la maestría y por los conocimientos aportados al inicio de la misma. A la doctora Nancy Patricia Díaz Zavala, por su apoyo durante toda la maestría, y por su clase impartida en el primer semestre de la misma. A la doctora Rebeca Silva Rodrigo, por sus clases impartidas y por la oportunidad de asistir a su congreso. Al doctor Carlos Fernando Guerrero Castro, por su clase impartida y conocimientos compartidos.

A Ana Iris Pérez Maldonado y al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones para la obtención de las micrografías del microscopio electrónico de barrido.

A Styropek, por el peróxido de benzoílo, utilizado como iniciador en las reacciones efectuadas durante la elaboración del proyecto.

A Kevin Alberto Vazquez Vega, por estar ahí durante cada paso la elaboración de mi proyecto y hacerme ver que las cosas no eran tan complicadas como lo pensaba. A mi familia, por su apoyo incondicional, aunque no entienda de que este hablando ni haciendo.

Índice

Introducción	1
Capítulo I. Marco teórico.....	2
1.1 Antecedentes	2
1.2 Polímero	11
1.3 Tipos de polymerizaciones.....	11
1.3.1 Polimerización en cadena y por adición	11
1.3.2 Polimerización por etapas o pasos y por condensación	12
1.3.3 Diferencias entre la polimerización por pasos y en cadena.....	14
1.4 Autoaceleración.....	16
1.5 Monómero	17
1.6 Metacrilato de metilo (MMA).....	17
1.6.1 Estructura química y propiedades.....	17
1.6.2 Método de síntesis	18
1.6.3 Aplicaciones	18
1.6.4 Toxicología.....	19
1.7 Poli(metacrilato de metilo) (PMMA).....	19
1.8 Cinética.....	20
1.8.1 Cinética de la polimerización	20
1.9 Silsesquioxano poliédrico oligómerico (POSS).....	21
1.9.1 Estructura química.....	21
1.9.2 Propiedades físicas y químicas	23
1.9.3 Método de síntesis	23
1.9.4 Aplicaciones	24
1.9.5 Interacción con otros materiales	25
1.9.6 Consideraciones ambientales.....	27
1.10 Calorimetría.....	28
1.11 Reactor calorimétrico	28
1.11.1 Tipos de reactores calorimétricos	29
Capítulo II. Metodología.....	30
2.1 Esquema de la metodología.....	30

2.2 Materiales y reactivos.....	31
2.2.1 Materiales	31
2.2.2 Reactivos	32
2.3 Remoción del inhibidor MEHQ	32
2.4 Polimerización del MMA en presencia y ausencia de TSI-POSS	34
2.5 Lavado y secado del producto.....	39
2.6 Elaboración de películas.....	39
2.7 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	41
2.8 Análisis termogravimétrico (TGA)	42
2.9 Microscopía óptica de campo claro (BF)	43
2.10 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	44
2.11 Análisis cinético de la polimerización	45
Capítulo III. Discusión de resultados.....	48
3.1 Resultados del FTIR.....	48
3.2 Resultados del TGA	55
3.3 Resultados de la microscopia óptica BF	62
3.4 Resultados del SEM	65
3.5 Evolución de la temperatura durante la polimerización.....	69
3.6 Curvas de calor de reacción	75
3.7 Curvas de la velocidad de la reacción	78
3.8 Curvas de evolución de la conversión.....	81
3.9 Curvas del coeficiente de propagación y terminación de las reacciones	83
Capítulo IV. Conclusiones y recomendaciones	92
4.2 Conclusiones	92
4.3 Recomendaciones.....	94
Referencias bibliográficas.....	97

Índice de figuras

Figura 1.1 Espectro FTIR de la muestra de POSS y L-POSS-D [15].....	9
Figura 1.2 Termograma TGA de la muestra de POSS y L-POSS-D [15].	9
Figura 1.3 Espectro FTIR de a TSI-POSS puro, b 1TSI-POSS-PU, c 2TSI-POSS-PU, d 3TSI-POSS-PU [16].	10
Figura 1.4 Proceso de polimerización en cadena [18].	15
Figura 1.5. Autoaceleración en la polimerización de metacrilato de metilo en benceno iniciada con peróxido de benzonilo a 50 °C. Los diferentes gráficos representan diversas concentraciones de monómero en disolvente. Según Schulz y Haborth [1948] (con autorización de Huthig y Wepf Verlag, Basilea) [18].	17
Figura 1.6 Modelo tridimensional del MMA [26].	18
Figura 1.7 Obtención de PMMA a partir del MMA [18].	20
Figura 1.8 Estructura química del POSS [32].	22
Figura 1.9 Estructuras de polímeros y oligómeros de siloxanos [33].	23
Figura 1.10 Influencia de la concentración de feniltrimetoxisilano en la estructura del silsesquioxano [35].	24
Figura 1.11 Perfil de temperatura contra tiempo en los distintos modos de operación. El sitio donde la temperatura se mide en el sistema, el reactor y la chaqueta se representa por los subíndices r y j, respectivamente [45].	29
Figura 2.1 Esquema de la metodología de la polimerización de MMA en presencia y ausencia de TSI-POSS.	31
Fig. 2.2 Vaso de precipitado con una solución de NaOH y MMA.	33
Fig. 2.3 Embudo de decantación con la solución NaOH y MMA.	33
Figura 2.4 Columna de Al ₂ O ₃ llena con MMA.	34
Figura 2.5 Registrador de datos portátil OM-HL-EH-TC marca OMEGA®.	36
Figura 2.5 Esquema representativo del sistema de la reacción de polimerización.	37
Figura 2.7 a) inyección del iniciador a la mezcla dentro del matraz, b) inyección de nitrógeno al matraz.	38
Figura 2.8 Sistema de reacción cerrado con aluminio.	38
Figura 2.9 CARVER Auto series de 25 toneladas, dos platos y 280 watts.	40

Figura 2.10 Películas de PMMA con y sin TSI-POSS sintetizadas en presencia y ausencia de TSI-POSS: a) 0%TSI-POSS70°C, b) 1%TSI-POSS70°C, c) 3%TSI-POSS80°C, d) 0%TSI-POSS80°C, e) 1%TSI-POSS80°C y f) 3%TSI-POSS80°C.....	40
Figura 2.11 Espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR.....	41
Figura 2.12 Accesorio L120-2024 para el espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR.	42
Figura 2.13 Equipo TA Instruments Q600.	43
Figura 2.14 Microscopio óptico ZEISS AxioLab A1.	44
Figura 2.15 Microscopio electrónico de barrido Quanta FEG [53].	45
Figura 3.1 Espectro IR de las películas obtenidas de las reacciones de polimerización a 70 °C.	49
Figura 3.2 Espectro IR de las películas obtenidas de las reacciones de polimerización a 80 °C.	51
Figura 3.3 Espectro IR de las películas y los pellets de las reacciones de polimerización efectuadas a 80 °C.	54
Figura 3.4 Termogramas TGA de las reacciones a 70 °C.....	56
Figura 3.5 Termogramas TGA de las reacciones efectuadas a 80 °C.....	57
Figura 3.6 Termograma DTG de las muestras obtenidas de las reacciones de polimerización a 70 °C.	60
Figura 3.7 Termograma DTG de las muestras obtenidas de las reacciones de polimerización a 80 °C.	61
Figura 3.8 Micrografía óptica BF del TSI-POSS.....	63
Figura 3.9 Micrografía óptica BF de la película elaborada del producto sintetizado en presencia de 3%TSI-POSS80°C	64
Figura 3.10 Micrografía óptica BF de la película elaborada del producto sintetizado en presencia de 1%TSI-POSS70°C.	64
Figura 3.11 Micrografías ópticas BF de los productos obtenidos a) 0%TSI-POSS70C, b) 1%TSI-POSS70C, c) 3%TSI-POSS70C, d) 0%TSI-POSS80C, e)1%TSI-POSS80C y f) 3%TSI-POSS80C.	65
Figura 3.12 Micrografía SEM de la muestra de 3%TSI-POSS70C con x2500.....	66
Figura 3.13 Micrografía SEM de una posible aglomeración en la muestra de 3%TSI-POSS70C con x2500.....	67
Figura 3.14 Zona medianamente rugosa de la película de 3%TSI-POSS70C con x50.	68

Figura 3.15 Curvas T (K) vs t (s) de la mezcla en las reacciones de 70 °C.....	70
Figura 3.16 Curvas T (K) vs t (s) del etilenglicol en las reacciones de 70 °C.....	71
Figura 3.17 Curvas T(K) vs t (s) de la mezcla de las reacciones a 80 °C.....	73
Figura 3.18 Curvas T (K) vs t (s) del etilenglicol en las reacciones de 80 °C.....	74
Figura 3.19 Gráfica Q (J/s) vs t (s), del calor de reacción de los experimentos a 70 °C.	76
Figura 3.20 Gráfica del calor de reacción Q (J/s) vs t (s) de los experimentos a 80 °C.	78
Figura 3.21 Curvas de la velocidad de reacción Rp (1/s) vs t (s) de los experimentos a 70 °C. ..	79
Figura 3.22 Curvas de la velocidad de reacción Rp (1/s) vs t (s) de los experimentos a 80 °C. ..	80
Figura 3.23 Curvas de la conversión vs t (s) en las reacciones de 70 °C.....	82
Figura 3.24 Curvas de la conversión vs t (s) de las reacciones a 80 °C.....	83
Figura 3.25 Gráfica del coeficiente de propagación vs tiempo, en las reacciones efectuadas a 70 °C.	84
Figura 3.26 Gráfica del coeficiente de propagación vs tiempo, de las reacciones a 80 °C.	84
Figura 3.27 Gráfica del coeficiente de terminación vs tiempo, de las reacciones efectuadas a 70 °C.	86
Figura 3.28 Gráfica de la evolución del coeficiente de terminación vs tiempo, de las reacciones efectuadas a 80 °C.....	87
Figura 3.29 Comparación de las curvas del coeficiente de propagación y terminación a 70 °C..	89
Figura 3.30 Comparación de las curvas del coeficiente de propagación y terminación a 80 °C..	91

Índice de tablas

Tabla 2.1 Matriz de experimentos	34
Tabla 3.1 Asignación del número de onda de los espectros IR de las muestras de 70 °C.....	48
Tabla 3.2 Asignación del número de onda de los espectros IR de las muestras de 80 °C.....	50
Tabla 3.3 Asignación del número de onda de los espectros IR de los pellets de las muestras de 80 °C.	53
Tabla 3.4 Temperatura promedio de las etapas de degradación de las muestras obtenidas en las reacciones de polimerización.....	62
Tabla 3.5 EDS de la zona lisa de la muestra 3%TSI-POSS70°C.	66

Tabla 3.6 EDS de la zona con posible aglomeración de la muestra 3%TSI-POSS70°C.....	67
Tabla 3.7 EDS de la zona rugosa de la muestra 3%TSI-POSS70°C.	69

Índice de ecuaciones

Ecuación 1.1 Etapa de iniciación.....	12
Ecuación 1.2 Etapa de propagación.....	12
Ecuación 1.3 Reacción típica de polimerización por etapas o pasos.....	13
Ecuación 1.4 Ejemplo de un compuesto del tipo A-X.....	13
Ecuación 1.5 Ejemplo de un compuesto del tipo Y-B.....	13
Ecuación 1.6 Primer caso de la polimerización por etapas.....	14
Ecuación 1.7 Segundo caso de la polimerización por etapas.....	17
Ecuación 2.1 Ecuación para el cálculo del voltaje a partir del coeficiente de Seebeck.....	37
Ecuación 2.2 Flujo de calor de la mezcla.....	47
Ecuación 2.3 Flujo de calor del etilenglicol.....	47
Ecuación 2.4 Flujo de calor total.....	47
Ecuación 2.5 Concentración inicial del MMA.....	48
Ecuación 2.6 Velocidad de la reacción ($\text{mols}^{-1}\text{cm}^{-3}$).....	48
Ecuación 2.7 Velocidad de la reacción (1/s).....	48
Ecuación 2.8 Conversión de MMA en PMMA.....	48
Ecuación 2.9 Evolución de la concentración del monómero.....	48
Ecuación 2.10 Evolución de la concentración del iniciador.....	48
Ecuación 2.11 Coeficiente de iniciación.....	49
Ecuación 2.12 Coeficiente de propagación.....	49
Ecuación 2.13 Velocidad de la reacción.....	49
Ecuación 2.14 Relación del coeficiente de terminación y propagación.....	49
Ecuación 2.15 Coeficiente de terminación.....	49
Ecuación 2.16 Estimación de la disminución del coeficiente de propagación.....	49
Ecuación 3.1 Ecuación de Arrhenius.....	74

Resumen

En este trabajo, se presenta la síntesis en suspensión, y por radicales libres, del metacrilato de metilo a temperaturas de 70 °C y 80 °C, en presencia y en ausencia de trisilanol isobutil silsesquioxano oligomérico poliédrico (TSI-POSS), en cantidades de 1 y 3% en masa respecto a la cantidad de monómero utilizado. Se registró la evolución de la temperatura, con un registrador de datos portátil, en cada reacción efectuada, para calcular los datos relacionados con la cinética, tanto como el calor de las reacciones, curvas de velocidad de polimerización (R_p), y de conversión vs tiempo. Esto con la finalidad de entender cómo afecta el TSI-POSS durante el transcurso de la polimerización. Y así mismo, se realizaron las caracterizaciones de termogravimetría, espectroscopía infrarroja, microscopía óptica de campo claro y microscopía electrónica de barrido junto con la espectroscopía de energía dispersa para observar las características correspondientes del material resultante.

En el capítulo uno, se presenta información previa y relevante para el entendimiento de la importancia del proyecto. Así como, los estudios previamente realizados que aportan datos e información de ayuda para la realización del mismo.

En el capítulo dos, se enlista los reactivos y materiales utilizados, así como la metodología utilizada para la realización del proyecto. Y las condiciones de las caracterizaciones a las que se realizaron, para la obtención de los resultados.

En el capítulo tres, se presentan los resultados obtenidos y calculados del calor de la reacción, la velocidad de la reacción y, el coeficiente de propagación y terminación. Así como los espectros infrarrojos por transformada de Fourier, los termogramas, las micrografías ópticas y las micrografías del microscopio electrónico de barrido.

En el capítulo final, se discuten las conclusiones a las que se llegaron, con base a los resultados y a estudios previos que presentan resultados similares, y son de gran importancia para la comprensión de los resultados obtenidos. También se realizan posibles recomendaciones, para un seguimiento posterior del proyecto.

Abstract

In this work, the suspension synthesis by free-radical polymerization of methyl methacrylate was carried out at temperatures of 70 °C and 80 °C, both in the presence and absence of trisilanol isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (TSI-POSS), in amounts of 1 and 3 wt% relative to the monomer used. The temperature evolution during each reaction was recorded with a portable data logger in order to calculate kinetic-related parameters, including the heat of reaction, polymerization rate curves (R_p), and conversion versus time. This was done with the aim of understanding how TSI-POSS influences the course of polymerization.

Furthermore, characterizations were performed using thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, bright-field optical microscopy, and scanning electron microscopy combined with energy-dispersive spectroscopy, to examine the corresponding features of the resulting material.

Chapter one presents preliminary and relevant information necessary to understand the importance of the project, as well as previously conducted studies that provide supporting data and insights for its development. Chapter two lists the reagents and materials employed, along with the methodology applied to carry out the project, and the conditions under which the characterizations were performed to obtain the results.

Chapter three presents the results obtained and calculated for the heat of reaction, reaction rate, and the propagation and termination coefficients, as well as Fourier-transform infrared spectra, thermograms, optical micrographs, and scanning electron micrographs.

Finally, the concluding chapter discusses the conclusions drawn based on the results and previous studies reporting similar findings, which are of great importance for the understanding of the outcomes obtained. Possible recommendations are also provided for the future continuation of the project.

Introducción

Los polímeros son macromoléculas formadas por unidades estructurales repetitivas de una o más tipos de moléculas que les confieren sus características atractivas para su uso. Estos tienen múltiples aplicaciones en diversas industrias, pero la principal es como materia prima para la obtención de plásticos, muchos de los cuales tienen como finalidad ser recipientes para el almacenamiento de comida, medicina, tópicos u otros objetos de uso cotidiano, así como para la fabricación de piezas para automóviles o la fabricación de equipos telefónicos o médicos. Debido a que los polímeros son de uso diario y conforman gran parte de los objetos que nos rodean en la vida cotidiana, en la actualidad la comunidad científica busca hacerlos degradables y amigables con el ambiente, sobre todo aquellos plásticos que normalmente terminan como desechos después de su vida útil, por ejemplo, los envases de refrescos o los recipientes de comida rápida, entre otros [1].

El polimetilmetacrilato (PMMA), un polímero formado mediante la reacción de polimerización del monómero de metacrilato de metilo (MMA), presenta alta resistencia al impacto, es muy ligero y es un buen aislante térmico y acústico, propiedades adecuadas para su uso en la fabricación de muebles, lentes de contacto, entre otros. El TSI-POSS, por otro lado, presenta alta estabilidad térmica, rigidez e hidrofobicidad. Por lo tanto, se podría pensar que al incorporar TSI-POSS al PMMA podría incrementar la temperatura de transición vítrea, la temperatura de descomposición y la resistencia mecánica en comparación con la resina sola [2, 3, 4].

En este trabajo, se realizó un estudio de la cinética química de las reacciones de polimerización de MMA en presencia y ausencia de TSI-POSS, y mediante un seguimiento de la evolución de la temperatura de reacción y cálculos relacionados con el estudio calorimétrico, tras lo cual se realizaron estimaciones de la evolución de la velocidad de polimerización y conversión, con lo cual se pretende contribuir con la comprensión de la cinética de este tipo de procesos.

Capítulo I. Marco teórico

1.1 Antecedentes

En esta sección se mencionan investigaciones previas dentro del área de interés de este proyecto.

Ahmad y colaboradores sintetizaron PMMA mediante un método convencional. En un matraz de fondo redondo de tres bocas de 250 ml, mezclaron 20 ml de MMA, 0.15 g (0.75 %) de peróxido de benzoilo (BPO), 100 ml de agua, 0.5 g de alcohol polivinílico (PVA) y 5 g de fosfato de hidrógeno disódico. La mezcla se agitó a 80 °C durante una hora para completar la polimerización del monómero, mientras se mantuvo un flujo de nitrógeno en el matraz durante todo el proceso. Al finalizar, la solución se filtró, se lavó y se secó a 100 °C durante 24 horas, obteniéndose un material sólido de PMMA. Al material obtenido se le realizó la caracterización por FT-IR, en donde se obtuvieron las bandas características del PMMA aparecieron en 1727 cm^{-1} (C=O) y 1450 cm^{-1} (C-O), también se obtuvieron bandas de estiramiento C-H del grupo metilo en 3000 y 2900 cm^{-1} , bandas de estiramiento simétrico y asimétrico de C-H en 1300 y 1450 cm^{-1} respectivamente, una banda correspondiente a la vibración del grupo éster C-O en 1150 cm^{-1} y las bandas de estiramiento C-C en 1000 y 800 cm^{-1} . Los investigadores obtuvieron la estabilidad térmica del PMMA mediante termogravimetría en una atmosfera inerte (con nitrógeno), en donde obtuvieron que se empieza a tener una pérdida de peso a partir de 200 °C de manera continua hasta 500 °C, la cual ocurre en dos etapas, en la primera etapa se le atribuye a la degradación de los grupos insaturados del polímero y la segunda etapa se le atribuyó a la descompresión producida por la volatilización del monómero restante. Concluyeron que a temperaturas superiores a 425 °C el PMMA se destruye por completo [5].

Biasutti y colaboradores polimerizaron el MMA mediante una reacción de radicales libres en suspensión en un matraz de boca ancha de 500 ml, modificado con cuatro deflectores radiales de 20 mm y equipado con una turbina de cuatro aspas impulsada por un agitador. El sistema empleado estaba compuesto por una manta calefactora con control de retroalimentación, una entrada de nitrógeno y un condensador. Los investigadores prepararon dos soluciones madre: la primera, con 190 g de agua destilada y desionizada, 10 g de una solución al 1 % de poli(metacrilato de sodio) y 2 g de ortofosfato de dihidrógeno de sodio; la segunda, con 50 g de MMA, 5×10^{-3} M de 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) y 0.55×10^{-3} M de CPDB. La fase

acuosa (primera solución) se añadió al reactor y se purgó con nitrógeno durante 1 hora a temperatura ambiente. La fase orgánica (segunda solución) se purgó con nitrógeno durante una hora en un recipiente separado antes de añadirla al reactor. La reacción comenzó cuando el reactor alcanzó los 70 °C, marcando el tiempo cero. Se utilizó una velocidad de agitación de 800 rpm, y se tomaron muestras a intervalos regulares utilizando técnicas de jeringa estándar para monitorear la conversión del monómero por gravimetría y la evolución del peso molecular mediante cromatografía de exclusión por tamaño. Concluyeron que las evoluciones de peso molecular siguen la teoría establecida, y observaron un aumento repentino del peso molecular y estabilización del mismo alrededor y por encima de conversiones del 40% (cantidad de monómero convertido a polímero). Especularon que, a altas conversiones, es menos probable que las cadenas terminen, y si terminan, terminarían con pequeños radicales recién formados en lugar de cadenas latentes reactivas [6].

Verros y colaboradores polimerizaron el MMA mediante una reacción de suspensión en agua, utilizando dos conjuntos de concentraciones del iniciador AIBN a diferentes temperaturas de polimerización. El monómero MMA se dispersó en agua (20 %v/v) con la ayuda de PVA (1 %p/v) e hidroxietilcelulosa (0.5 %p/v) como estabilizadores. La conversión del monómero a lo largo del tiempo se evaluó mediante tres métodos: gravimetría, cromatografía de gases y densitometría. Desarrollaron un modelo matemático tomando en cuenta la difusión de la partícula atrapada en el agua y las características moleculares y estructurales del producto, utilizaron el modelo unidimensional por el método de elementos finitos de Galerkin para resolver ecuaciones de simulaciones realistas para la difusión de agua en las partículas atrapadas. Compararon lo obtenido con los datos experimentales de conversión y pesos moleculares promedios reportados en la literatura para estimar los parámetros desconocidos del modelo. Concluyeron que los parámetros estimados concuerdan con los reportados en investigaciones previas [7].

Lin y colaboradores emplearon un reactor dividido de 2 litros equipado con un sistema de agitación y deflector para llevar a cabo la polimerización del MMA. El reactor fue calentado utilizando una manta eléctrica, controlada por un transformador variable para asegurar que la temperatura se mantuviera constante dentro de un rango de ± 0.5 °C a las temperaturas de 75, 80 y 85 °C, respectivamente. La carga inicial del reactor consistió en 375 ml de agua destilada que

contenía 0.3% en peso de PVA parcialmente hidrolizado, 40 g de MMA, 0.5 % en peso de BPO respecto al monómero de MMA, 0.08 ml de 2-metil-propanotio como agente de transferencia de cadena y 10 ml de ácido fosfórico, el cual fue empleado como tampón para mantener el pH en 6.86. Obtuvieron resultados de autoaceleración a las diferentes temperaturas a períodos de reacción muy tempranos, estimaron que a conversiones de alrededor de 15% se iniciaba la autoaceleración. Concluyeron que, a medida que aumenta la conversión, las cadenas poliméricas se alargan, ya que la conversión afecta a la viscosidad del medio polimerizado y asimismo a la terminación controlada por difusión; por lo tanto, la autoaceleración en la polimerización por suspensión, es causada por la terminación controlada por difusión. A medida que aumenta la conversión, las cadenas se alargan y la polidispersidad se hace mayor, además, a medida que aumenta la temperatura, la polidispersidad se hace mayor en un alto rango de conversión [8].

Morales Cepeda y colaboradores modificaron fibra de vidrio, agregándole trisilanol-isobutil poliédrico oligomérico silsesquioxano (TSI-POSS) disuelto completamente en 400 ml de hexano; cada muestra la dejaron reposar por 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, agitaron cada muestra a 230-250 rpm a temperatura ambiente por dos horas y media; después de dicho tiempo se retiró el agitador y se dejó reposar la mezcla en un cristalizador a temperatura ambiente por 24 horas. Se quitó el exceso de hexano colocando la fibra modificada en un evaporador rotativo a 100 rpm y 200 °C. Observaron que la incorporación de TSI-POSS en compuestos de polipropileno y en fibras de vidrio, incluso en pequeñas concentraciones, mejoró las propiedades termo-mecánicas de dichos materiales en comparación con el polipropileno reforzado solo con fibra de vidrio. Concluyeron que el TSI-POSS mejora las propiedades mecánicas de la fibra de vidrio, ya que la resistencia a la tracción aumentó un 3.81 % con una concentración de 0.5 % de TSI-POSS, en comparación con la fibra de vidrio sin modificar, y un 9.98% en comparación con el polipropileno puro [9].

Liu y colaboradores utilizaron un silsesquioxano oligomérico poliédrico a base de epoxi (EP-POSS) para desarrollar un aerogel novedoso a base de quitosano (CS), que combina materiales orgánicos, inorgánicos y de biomasa, logrando un material con excelentes propiedades mecánicas y alta capacidad de absorción de agua. El EP-POSS fue sintetizado en un solo paso mediante la hidrólisis del silano; los materiales híbridos orgánico-inorgánicos fueron incorporados con éxito en las cadenas macromoleculares de la biomasa mediante la reticulación

del grupo epoxi del EP-POSS con el grupo amino del CS en condiciones ácidas. El aerogel resultante (PCS) fue preparado por liofilización, formando un gel PCS con una estructura de poros de red tridimensional. Esta estructura se logró a través de la sublimación directa de cristales de hielo congelado durante la liofilización, dando como resultado el aerogel con una densidad de 11.33 mg/cm^3 . El aerogel demostró una tasa de absorción de agua de hasta 2.67 mm/s y una capacidad de absorción de hasta 22.09 g/g al 30 % en peso de EP-POSS. Debido a los enlaces de hidrógeno formados entre el EP-POSS y el CS, el aerogel tiene la capacidad de auto-recuperarse con el agua. Además, al integrar una capa fototérmica de HA-Zn²⁺ en la superficie del aerogel con 30 % de EP-POSS, se aprovechó el aerogel como un eficiente evaporador de agua solar. La resistencia a la compresión del aerogel aumentó con el incremento del contenido de EP-POSS, debido a la mayor reticulación que refuerza la estructura mediante enlaces de hidrógeno entre Si-OH y CS. Esta mejora en las propiedades mecánicas también se atribuye al tamaño nanométrico del EP-POSS, que proporciona estabilidad y refuerza la estructura del aerogel [10].

Li y colaboradores incorporaron el silsesquioxano oligomérico poliédrico octamercaptopropil (POSS-SH) en policarbonatos (PAGC) para mejorar sus propiedades. Sintetizaron el policarbonato a partir de CO₂ a partir de 17.43 g de óxido de propileno (PO), 8.66 g de éter glicídico de alilo (AGE) y dióxido de carbono a una presión de 3.5 MPa. Llevaron a cabo la polimerización en una autoclave pre-secada de 50 ml, en presencia de 0.5 g de glutarato de zinc como catalizador. Realizaron el proceso durante 40 a 60 horas a 200 rpm y a 60 °C. Disolvieron el policarbonato resultante en 30 ml de diclorometano (DCM). Precipitaron lo obtenido al agregar una mezcla compuesta por 300 ml de etanol y 15 ml de ácido clorhídrico, usaron una relación volumétrica de 20:1. Secaron al vacío el policarbonato, a 45 °C durante 12 horas. Sintetizaron PAGC-POSS x% disolviendo en tetrahidrofurano (THF) 1.6 g de PAGC, diferentes cantidades de POSS-SH (0.5, 1, 1.5 y 2% en relación con la cantidad de PAGC) y 0.045 g del fotoiniciador éter dimetílico de benzoína (DMPA). Colocaron la solución en un molde de tetrafluoro utilizando un método de fundición en solución para formar una película, y curaron la película con radiación UV con una intensidad de luz de 9 mW/cm^2 a temperatura ambiente durante 6 horas. La introducción de POSS-SH incrementó la densidad de reticulación del material, elevando así el módulo de almacenamiento y la viscosidad. En particular, con un 1.5 % de POSS-SH, el PAGC-POSS mostró un módulo de almacenamiento superior al de la variante

con 1 %, debido a la densa red de reticulación formada mediante reacciones tiol-eno. La mayor densidad de reticulación también mejoró la capacidad de recuperación elástica del material. Los policarbonatos PAGC-POSS sintetizados mediante iniciación UV presentaron alta claridad óptica, resistencia mecánica y propiedades térmicas avanzadas, además de una mayor resistencia a solventes orgánicos, superando así las propiedades de los policarbonatos convencionales [11].

Liu W. y colaboradores sintetizaron octa(mercaptopropil) silsesquioxano oligomérico poliédrico (OMPPS) mediante la reacción de 20 g trimetoxisilano (3-mercaptopropil) en presencia de 25 ml de ácido clorhídrico en 500 ml de metanol a agitando durante 24 horas a 65 °C en una atmósfera de nitrógeno, en un matraz de tres cuellos. Lavaron tres veces el precipitado del fondo del matraz con metanol y lo disolvieron en diclorometano. Posteriormente, lavaron la solución obtenida tres veces con agua desionizada. Secaron la solución en un horno al vacío a 40 °C durante 8 horas, obteniendo un rendimiento del 75 %. Posteriormente, utilizaron OMPPS para sintetizar otros compuestos: octa(carboxilo decil tiopropilo) silsesquioxano (OCOPS) y octa(glicidil fenil etil tiopropilo) silsesquioxano (OGCPS). Sintetizaron OCOPS añadiendo 18.4 g de ácido undecilénico y 1 g de 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN) a un matraz de tres cuellos con 70 ml de tetrahidrofurano seco. Agitaron la mezcla hasta que los sólidos se disolvieron por completo y la calentaron a 60 °C en una atmósfera de nitrógeno. Agregaron gota por gota una solución 50 ml de tetrahidrofurano que contenía 10.2 g de OMPPS, por un periodo de 10-15 minutos en agitación, después se dejó por 6 horas a 60 °C. Posteriormente, vertieron la solución en 300 ml de metanol para que se sedimentara, obteniéndose un precipitado blanco. Colocaron lo obtenido en una estufa al vacío por 8 horas a 60 °C, y obtuvieron OCOPS con un rendimiento del 57 %. Sintetizaron OGCPS añadiendo 17.6 g de 4-vinil fenil glicidil éter (DGHDS) y 1 g de AIBN, usando el mismo proceso con el que obtuvieron OCOPS. El OGCPS fue obtenido con un rendimiento del 52 %. En sus experimentos con resinas epoxi, observaron que la adición de OMPPS y OGCPS no alteró significativamente el comportamiento de curado de la resina, mientras que el OCOPS redujo ligeramente la temperatura de curado, debido a la alta reactividad de sus grupos carboxilo. Adicionalmente, se comprobó que, en la misma cantidad molar, el OCOPS facilitaba la reticulación térmica en la resina epoxi. Mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), Liu y su equipo investigaron los cambios estructurales de las resinas híbridas durante el proceso de curado. Los espectros FTIR mostraron que los grupos amino y epoxi reaccionaron completamente, y se confirmó la

incorporación de los modificadores en la estructura de la resina epoxi. En el caso de OMPPS y OCOPS, los grupos $-SH$ desaparecieron tras el curado, lo que indica su participación en la reacción. El análisis termogravimétrico (TGA) reveló que el OMPPS y el OGCPs mejoraron la estabilidad térmica de las resinas curadas. Esta mejora se atribuyó a los enlaces de alta energía Si-O y Si-C en OMPPS y a la estructura de anillo bencénico en OGCPs. En contraste, OCOPS mostró una menor estabilidad térmica, lo cual se asoció a las cadenas largas y flexibles de OCOPS, que aumentan la flexibilidad, pero reducen la estabilidad térmica de la resina. Finalmente, la incorporación de OMPPS, OCOPS y OGCPs en las resinas epoxi mejoró notablemente la tenacidad sin comprometer sus propiedades térmicas y mecánicas. El OCOPS, en particular, incrementó el factor de intensidad de tensión crítica (KIC) del material y su resistencia al impacto, debido a sus largas cadenas flexibles, lo que resulta en un efecto de endurecimiento superior. Este estudio mostró una estrategia prometedora para el diseño de agentes de endurecimiento basados en silsesquioxano oligomérico poliédrico, abriendo nuevas posibilidades en la mejora de resinas epoxi para aplicaciones avanzadas en compuestos poliméricos [12].

Victoria-Valenzuela y colaboradores crearon un modelo matemático, para la evolución de reacciones de polimerización de radicales libres de MMA. Dicho modelo consiste en considerar un esquema cinético para la polimerización de MMA y aplicarlo para calcular los pesos moleculares promedios. El modelo también incluye aspectos distintivos, los cuales permiten describir el paso difusivo de los coeficientes de velocidad cinética basada en consideraciones geométricas. Asumieron que dicha geometría cúbica representa el volumen asociado con un radical rodeado por 26 radicales largos inmóviles, sin incluir el movimiento del centro de masas del radical largo, sino solo el movimiento de los segmentos [13].

Fiorio y colaboradores sintetizaron dos modelos de poliuretano, el cual obtuvieron a partir del 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) con 1,4-butanodiol (BDO) y polisiloxano poliédrico isoootilo con trisilanol (POSS). Además, estudiaron la cinética de polimerización de las muestras obtenidas. Los compuestos fueron sintetizados en solución con exceso de grupos hidroxilo, precalentaron el MDI a 50 °C y agregaron 3g de MDI a un matraz, el cual contenía 100 ml de DMF, posteriormente agregaron el BDO o el POSS, según aplicara. Mantuvieron el sistema a bajo vacío con agitación mecánica, al finalizar cada sistema se almacenó en un matraz

hermético a temperatura ambiente por 24 horas. Posteriormente, extrajeron el disolvente mediante secado a 70 °C en un horno convencional y después lo colocaron en un horno a alto vacío a la misma temperatura por 72 horas. Obtuvieron datos similares a los teóricos, observaron que las reacciones que contenían POSS mostraron una segunda fase después de algunos minutos de reacción, indicando una reacción química entre el POSS y el MDI. Concluyeron que los compuestos que presentaban POSS tenían una estabilidad térmica mayor, y que incrementó la energía de activación en la polimerización [14].

Bai y colaboradores sintetizaron un derivado (L-POSS-D) del trisilanol isobutil poliédrico oligomérico silsesquioxano líquido con γ -(2,3-epoxypropoxy)propitrimetoxysilano (KH560). Diluyeron el KH560 con una solución de 3% peso de metanol, agregándole una solución de polieteramida diluida con metanol. Incubaron la mezcla a 60 °C por 6 horas con vigorosa agitación en un matraz. También diluyeron el trisilanol isobutil-POSS con metanol hasta que formaron una suspensión al 2 % en peso, la sonificaron durante 10 minutos. Añadieron la suspensión por goteo al matraz y la incubaron a 60 °C por 10 horas con agitación vigorosa. Removieron los materiales residuales mediante diálisis en un tubo de diálisis por 48 horas, cambiaron el agua cada 4 horas durante las primeras 24 horas y después cada 8 horas. Finalmente obtuvieron el L-POSS-D mediante un secado al vacío a 60 °C por 3 días. Obtuvieron un producto transparente y capaz de fluir como un líquido por encima de 308 °C. El espectro del POSS puro y el L-POSS-D es mostrado en la Figura 1.1, el pico de absorción entre 3300-3500 cm^{-1} es asociado con el silicio-hidrogeno (en la curva del POSS). En la Figura 1.2 concluyeron que el L-POSS-D no tiene pérdida de peso hasta temperaturas superiores a 250 °C, la pérdida de peso arriba de 300 °C es debido a la descomposición de las cadenas de la superficie de L-POSS-D, la estabilidad térmica de L-POSS-D es mucho mejor que la del POSS puro, lo cual puede deberse a la estructura “cage” incompleta del trisilanol isobutyl-POSS [15].

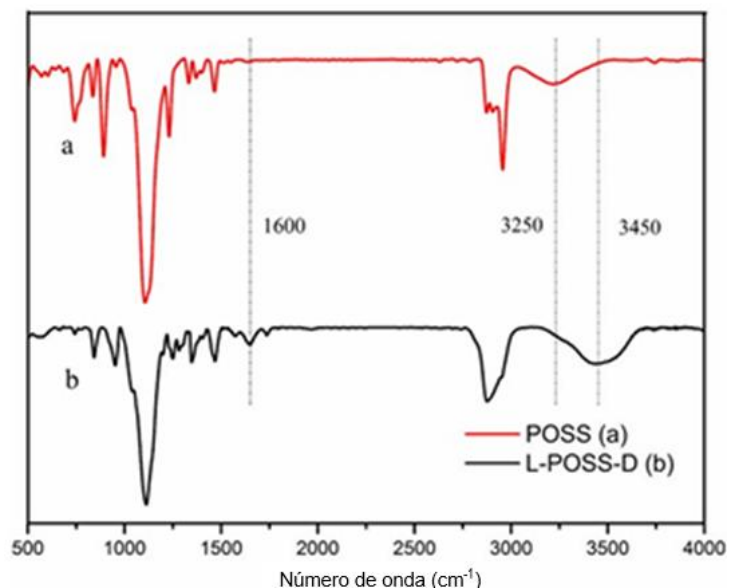


Figura 1.1 Espectro FTIR de la muestra de POSS y L-POSS-D [15].

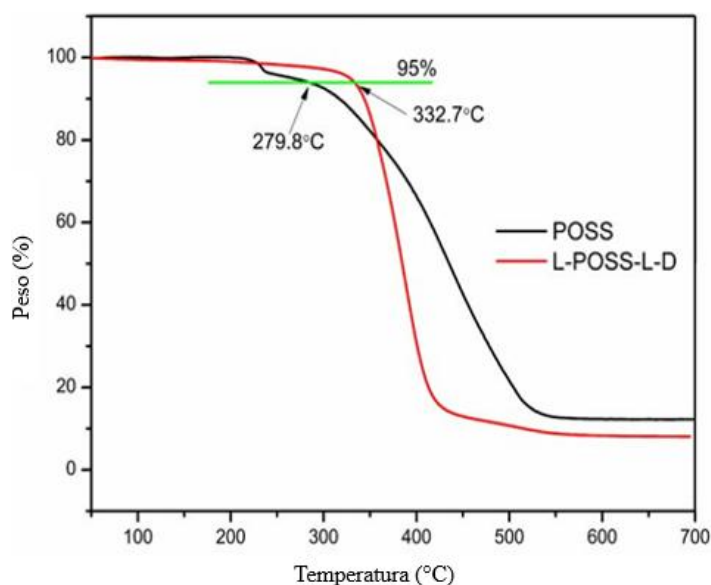


Figura 1.2 Termograma TGA de la muestra de POSS y L-POSS-D [15].

Pan y colaboradores incorporaron trisilanolisobutil poliédrico oligomérico silsesquioxano (TSI-POSS) en 4,4'-metilenbis(fenil isocianato) (MDI) y glicerol propoxilado para preparar compositos TSI-POSS-PU. Prepararon TSI-POSS al vacío a 100 °C por 24 horas, para remover posibles moléculas de agua. Agregaron el TSI-POSS a 3.7 g de MDI en agitación a 40 °C hasta que se disolvieron completamente. Añadieron Voranol 3010 a la mezcla y agitaron a 40 °C

durante 2 horas. Finalmente prepararon películas híbridas de TSI-POSS-PU utilizando un método de fundición y las secaron al vacío con 25 mmHg a 60 °C durante toda una noche. Caracterizaron las películas y obtuvieron el espectro del TSI-POSS puro y de las películas, los cuales se muestran en la Figura 1.3, el TSI-POSS mostró sus bandas características: un pico fuerte y amplio de 3600 a 3202 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones de estiramiento del hidroxilo; picos en 1086 y 831 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de estiramiento de Si-O-Si; picos de 2950, 2900 y 2868 cm^{-1} , correspondientes a los grupos CH_3 , CH_2 y CH de los grupos isobutilos; picos en 1463, 1400, 1366 y 1328 cm^{-1} , para las vibraciones de flexión y deformación de los CH_2 y CH_3 . Concluyeron que el TSI-POSS fue incorporado satisfactoriamente en el MDI para obtener los compositos, en las películas de TSI-POSS-PU se mantuvieron los picos de 1086 y 831 cm^{-1} , los cuales corresponden a los estiramientos de vibración del Si-O-Si [16].

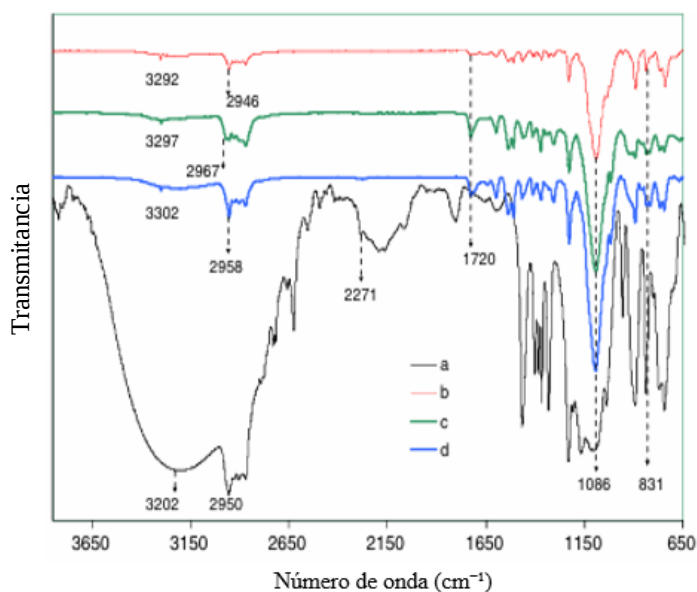


Figura 1.3 Espectro FTIR de **a** TSI-POSS puro, **b** 1TSI-POSS-PU, **c** 2TSI-POSS-PU, **d** 3TSI-POSS-PU [16].

1.2 Polímero

Los polímeros son materiales ampliamente utilizados en la industria del plástico, ya que son muy duraderos. Esto se debe a que están conformados por pequeñas unidades llamadas monómeros, que se repiten formando cadenas. Dentro de su composición, el carbono es el átomo más importante, ya que proporciona a los polímeros la resina plástica, considerada la columna vertebral de dichos polímeros [17].

1.3 Tipos de polimerizaciones

Se han establecido dos criterios principales de clasificación de los polímeros. El primero se fundamenta en la estructura química del polímero, distinguiendo entre polímeros de condensación y polímeros de adición. El segundo se basa en el mecanismo de polimerización, diferenciando entre polimerización por etapas y polimerización en cadena.

Los términos condensación y etapa suelen emplearse como equivalentes, al igual que adición y cadena. Esto se debe a que, en la mayoría de los casos, los polímeros de condensación se obtienen mediante polimerización por etapas, mientras que los polímeros de adición se producen a través de polimerización en cadena. Sin embargo, esta correspondencia no es absoluta y existen excepciones relevantes.

El PMMA se obtiene comúnmente mediante polimerización por radicales libres, la cual es un método de síntesis de la polimerización por adición, que ocurre a través de un mecanismo de crecimiento en cadena [18].

1.3.1 Polimerización en cadena y por adición

La polimerización por adición, también conocida como polimerización por crecimiento en cadena, es un proceso en el cual los monómeros reaccionan para formar macromoléculas sin la generación de subproductos. Este tipo de polimerización se aplica principalmente a monómeros vinílicos, es decir, aquellos que contienen dobles enlaces carbono-carbono, así como a ciertos monómeros cíclicos en los que el doble enlace se encuentra dentro de una estructura en forma de anillo. En general, las reacciones de polimerización por adición son exotérmicas, ya que durante el proceso de formación del polímero se libera calor.

En particular, la polimerización por radicales libres constituye uno de los mecanismos más comunes dentro de las polimerizaciones por crecimiento en cadena. Al igual que otras reacciones de cadena, este tipo de polimerización ocurre de manera rápida y comprende varias etapas características. El proceso se inicia mediante la generación de especies reactivas denominadas radicales libres, los cuales se producen a partir de compuestos llamados iniciadores. La formación de estos radicales ocurre generalmente por ruptura homolítica de enlaces covalentes, la cual puede ser promovida por la acción de fuentes de alta energía o por la presencia de enlaces covalentes relativamente débiles en la molécula del iniciador.

Durante la etapa de iniciación, el iniciador (I) se descompone para formar radicales libres activos (R^*), esta etapa se puede ver representada en la ecuación 1.1.



Posteriormente, en la etapa de propagación, el radical libre generado reacciona con una molécula de monómero, formando un nuevo radical que permite la adición sucesiva de más unidades monoméricas y el crecimiento de la cadena polimérica, esto se aprecia en la ecuación 1.2:



Finalmente, el crecimiento de la cadena polimérica se detiene mediante una reacción de terminación, en la cual el centro activo es destruido a través de mecanismos que dependen del tipo de radical presente y de las condiciones específicas de la reacción. De esta manera, el proceso de polimerización concluye con la formación de la macromolécula estable [18, 19, 20, 21].

1.3.2 Polimerización por etapas o pasos y por condensación

La polimerización por etapas es un tipo de polimerización que ocurre de forma gradual, mediante reacciones sucesivas e independientes. Al inicio, los monómeros que poseen dos o más grupos funcionales reaccionan entre sí para formar dímeros; posteriormente se generan trímeros, oligómeros y, con el avance del proceso, cadenas poliméricas de mayor tamaño. Este comportamiento contrasta con la polimerización en cadena, en la cual el crecimiento del polímero ocurre de manera rápida por la incorporación continua de monómeros en un sitio reactivo activo.

Dentro de la polimerización por etapa o por pasos, los polímeros de condensación presentan una estructura en la que la unidad repetitiva del polímero contiene menos átomos que los reactivos iniciales, debido a la generación de subproductos durante el proceso de polimerización. En este proceso, el esqueleto del polímero suele incluir átomos de diferentes tipos de elementos.

La reacción típica puede expresarse como se muestra en la ecuación 1.3:



Donde A-X podrían ser, el ejemplo que se presenta en la ecuación 1.4:



Mientras que Y-B podrían ser, el ejemplo que se presenta en la ecuación 1.5:



Para que ocurra el crecimiento de cadena en las reacciones de polimerización por condensación, es necesario un paso de iniciación. La mayoría de los polímeros de este tipo se forman mediante mecanismos cinéticos de crecimiento escalonado. Por esta razón, la polimerización por condensación también se conoce como polimerización por crecimiento en etapas.

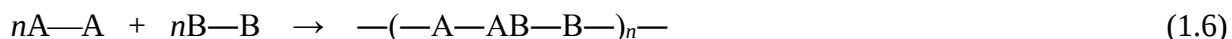
Durante este proceso, dos compuestos orgánicos con estructuras distintas se combinan para formar cadenas poliméricas. Estas reacciones implican un enlace de los monómeros mediante reacciones de condensación, en las cuales se elimina una molécula pequeña, como agua, un alcohol, o cloruro de hidrógeno, entre otras [19, 22].

Las polimerizaciones por etapas se clasifican en dos categorías principales, de acuerdo con las características de los monómeros involucrados. En el primer caso, se emplean dos monómeros diferentes que son bifuncionales o polifuncionales, cada uno de los cuales posee únicamente un tipo específico de grupo funcional. En este contexto, un monómero bifuncional es aquel que contiene dos grupos funcionales por molécula, mientras que un monómero polifuncional contiene más de dos.

En el segundo caso, la polimerización por etapas involucra un solo monómero que posee ambos tipos de grupos funcionales requeridos para la reacción. Esta disposición permite que el

monómero reaccione consigo mismo en una serie de etapas de condensación, generando enlaces repetitivos y formando la estructura polimérica característica de estos sistemas.

Los dos grupos de reacciones se pueden representar de manera general mediante las ecuaciones 1.6 y 1.7:



En estos procesos de polimerización por etapas, los grupos funcionales *A* y *B* son de diferentes tipos, pero ambos son necesarios para que los monómeros reaccionen entre sí. A pesar de que las características de los dos tipos de polimerización por etapas son similares, la síntesis exitosa de polímeros de alto peso molecular (es decir, polímeros con peso molecular suficiente para aplicaciones prácticas) es más compleja en comparación con la síntesis de moléculas pequeñas. Esto se debe a que la obtención de polímeros de alto peso molecular sólo es posible cuando la conversión alcanza niveles extremadamente altos, generalmente superiores al 98-99 %.

En síntesis, en moléculas pequeñas, una conversión del 90 % suele ser suficiente y se considera óptima (como en el caso del acetato de etilo o la metilbenzamida). Sin embargo, en la síntesis de polímeros como poliésteres o poliamidas, una conversión de ese nivel resultaría inadecuada. Para asegurar una conversión lo suficientemente alta y evitar la formación de estructuras no deseadas, como ciclos o productos secundarios, las reacciones de polimerización por etapas deben cumplir varios requisitos. Esto incluye un equilibrio químico favorable y la minimización de reacciones secundarias, de modo que la estructura polimérica lineal pueda crecer sin interrupciones [18].

1.3.3 Diferencias entre la polimerización por pasos y en cadena

Las polimerizaciones en cadena y en pasos difieren en varias características, pero la distinción más importante radica en las identidades de las especies que pueden reaccionar entre sí. Otra diferencia se encuentra en cómo la variación del tamaño molecular del polímero depende del grado de conversión.

Las polimerizaciones por pasos implican reacciones secuenciales entre los grupos funcionales de los reactivos, similares a las reacciones químicas. El tamaño de las moléculas de polímero aumenta gradualmente, a un ritmo relativamente lento, en tales polimerizaciones. Se comienza con la formación del monómero, luego del dímero, del trímero, del tetrámero, del pentámero, y así sucesivamente. Hasta que finalmente se hayan formado moléculas de polímero de gran tamaño.

Lo que distingue a la polimerización por etapas de la polimerización en cadena, es que la reacción ocurre entre cualquiera de las especies de diferentes tamaños presentes en la reacción.

La polimerización en cadena difiere a la polimerización por pasos, en que la polimerización en cadena utiliza un iniciador para producir una especie de precursor R^* con un centro reactivo. El centro reactivo puede ser un radical libre, un catión o un anión. Durante la polimerización en cadena la propagación se produce en el centro reactivo, mediante las sucesivas adiciones de un gran número de moléculas de monómero en una reacción en cadena. Lo distintivo de la polimerización en cadena es que el crecimiento del polímero se produce cuando el monómero reacciona únicamente con el centro reactivo, sin que haya reacción entre las moléculas de monómero o entre especies de diferentes tamaños como dímeros, trímeros, tetrámeros, etc. La polimerización en cadena, más comúnmente ilustrada por la polimerización de monómeros vinílicos, puede ser visualizada en la Figura 1.4.

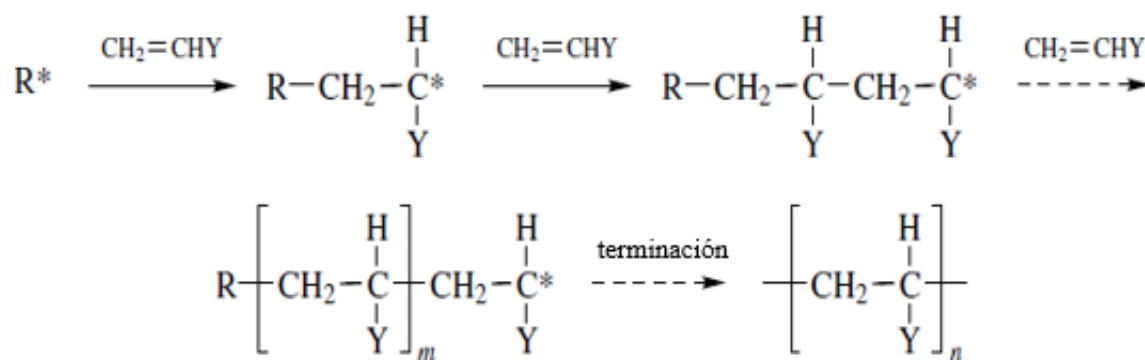


Figura 1.4 Proceso de polimerización en cadena [18].

Cada molécula que se añade a un centro reactivo restaura dicho centro. El crecimiento del polímero se produce mediante adiciones sucesivas de cientos, miles o más de moléculas de

monómero. El crecimiento de la cadena polimérica se detiene cuando el centro reactivo es destruido por reacciones de terminación.

Las polimerizaciones típicas en etapas y en cadena se distinguen notablemente en la relación entre el peso molecular del polímero y el porcentaje de conversión del monómero. Por lo tanto, al comparar estas dos formas de polimerización, es posible observar una diversidad de situaciones en cuanto a sus velocidades relativas de polimerización. Sin embargo, los pesos moleculares de los polímeros resultantes en cualquier punto después del inicio de las reacciones serán distintivamente diferentes para las dos polimerizaciones [18].

1.4 Autoaceleración

Las polimerizaciones de cadenas vía radicales se caracterizan por que durante su proceso puede llegar a presentar una autoaceleración en la velocidad de polimerización a medida que avanza la reacción, un fenómeno también conocido como efecto gel. Normalmente se espera que la velocidad de reacción disminuya con el tiempo, ya que el monómero y las concentraciones iniciales también disminuyen con el tiempo. Sin embargo, se observa exactamente el comportamiento opuesto en muchas polimerizaciones, una velocidad de reacción que aumenta con la conversión. Un ejemplo típico es mostrado en la Figura 1.5, para la polimerización de metacrilato de metilo en solución de benceno.

La gráfica para la solución de metacrilato de metilo al 10 % muestra el comportamiento que generalmente se esperaría, mientras que la gráfica para el monómero limpio (puro) muestra una dramática autoaceleración en la velocidad de polimerización. Este comportamiento se conoce como el efecto gel [18].

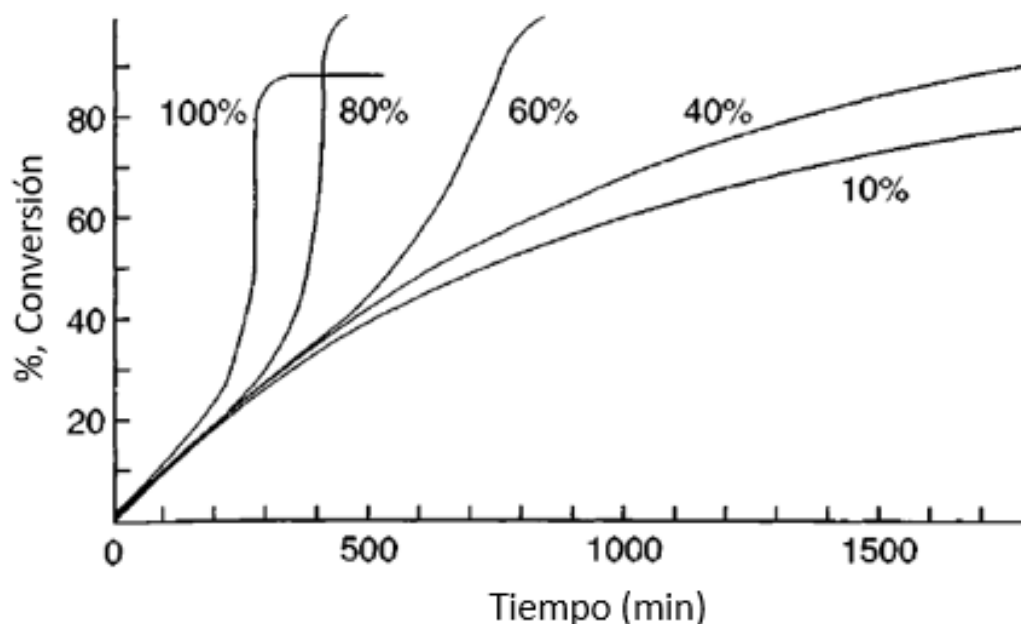


Figura 1.5. Autoaceleración en la polimerización de metacrilato de metilo en benceno iniciada con peróxido de benzonilo a 50 °C. Los diferentes gráficos representan diversas concentraciones de monómero en disolvente. Según Schulz y Haborth [1948] (con autorización de Huthig y Wepf Verlag, Basilea) [18].

1.5 Monómero

Un monómero es una molécula de baja masa molecular que, cuando reacciona con otros monómeros (a veces en cantidades de cientos o miles, por medio de enlaces químicos), generalmente covalentes, da lugar a la formación de macromoléculas llamadas polímeros [23].

1.6 Metacrilato de metilo (MMA)

1.6.1 Estructura química y propiedades

El MMA, es uno de los monómeros más usados en la industria de plásticos [24]. La representación de la molécula de MMA se muestra en la Figura 1.6. Otros nombres con los que se le conoce al MMA son: éster metil-2-metílico del ácido 2-propenoico, éster metílico del ácido metacrílico, metil 2-metilprop-2-enoato [25].

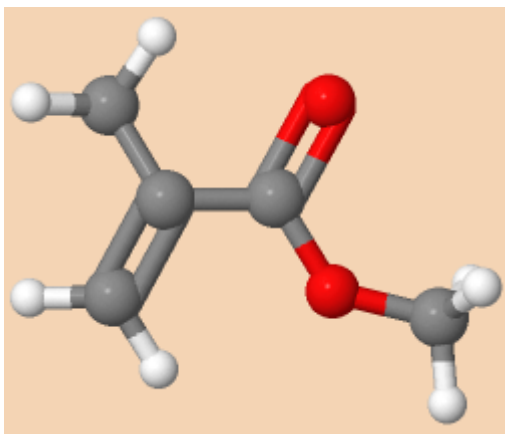


Figura 1.6 Modelo tridimensional del MMA [26].

El MMA es un éster metílico derivado del ácido metacrílico. Es una sustancia química sintética y volátil que, a temperatura ambiente, se presenta como un líquido incoloro con un olor característico. Este monómero es transparente, incoloro y ligeramente soluble en agua, además de flotar en ella. Sus vapores son más densos que el aire. Para prevenir su polimerización, comúnmente se añaden inhibidores como hidroquinona, hidroquinona metil éster y dimetil t-butifenol [27].

1.6.2 Método de síntesis

La síntesis del MMA se realiza predominantemente a partir de ácido cianhídrico y acetona, utilizando la cianhidrina de acetona (ACH) como principal intermediario. Sin embargo, este método presenta la desventaja de generar grandes cantidades de sulfato de amonio, cuyo tratamiento conlleva costos elevados. Alternativamente, se emplean materias primas basadas en compuestos de cuatro átomos de carbono (C-4), como el isobutileno o el terc-butanol, que sirven como agentes de partida. Estos compuestos se transforman a través de diversas etapas de procesamiento para obtener los derivados deseados del ácido metacrílico. En una primera etapa, el isobutileno o el terc-butanol se oxidan generalmente para producir metacroleína, la cual se convierte químicamente en ácido metacrílico mediante oxidación con oxígeno. Posteriormente, el ácido metacrílico obtenido reacciona con metanol para formar metacrilato de metilo [28].

1.6.3 Aplicaciones

El MMA tiene como principal aplicación la fabricación de plásticos acrílicos PMMA, que representa alrededor del 80 % de su producción. También se utiliza en la producción de

copolímeros de metil metacrilato-butadieno-estireno (MBS), que sirven como modificadores del PVC. Además, los polímeros y copolímeros de metacrilato de metilo se emplean en una variedad de productos, tales como revestimientos exteriores, adhesivos, aprestos textiles, prótesis dentales y cementos quirúrgicos, entre otros [24, 27].

1.6.4 Toxicología

El MMA se absorbe casi por completo (97 %) cuando se ingiere. Tras la inhalación, una gran parte del MMA pasa a través de la mucosa epitelial en el tracto respiratorio y también puede ser absorbido por la piel. Debido a su rápido metabolismo y excreción, es poco probable que el MMA se acumule en los tejidos. El proceso metabólico principal del MMA consiste en su hidrólisis para formar ácido metacrílico y metanol, catalizado por la carboxilesterasa. Ambos metabolitos intermedios se convierten en dióxido de carbono y agua: el ácido metacrílico se convierte en metil malonil-CoA y succinil-CoA, que ingresan al ciclo de Krebs para su oxidación, mientras que el metanol se transforma en ácido fórmico y finalmente en dióxido de carbono [27].

1.7 Poli(metacrilato de metilo) (PMMA)

El PMMA se obtiene mediante procesos de polimerización en solución, masa, suspensión y emulsión. Aunque es un polímero completamente amorfo, presenta alta resistencia mecánica y excelente estabilidad dimensional, características atribuidas a sus cadenas rígidas, con una temperatura de transición vítrea (T_g) de 105 °C. El PMMA se destaca por su claridad óptica superior, su buena resistencia a la intemperie y al impacto, y es apto para procesos de mecanizado. Además, muestra resistencia a diversos productos químicos, aunque puede ser afectado por solventes orgánicos.

Los productos rígidos de PMMA, como láminas, varillas y tubos, se fabrican principalmente mediante polimerización en masa, utilizando un proceso de fundición. Este método de polimerización se realiza en etapas para facilitar la disipación del calor y controlar mejor las dimensiones del producto final, dado que la polimerización conlleva una significativa contracción de volumen, aproximadamente del 21 %. En la Figura 1.7, se puede apreciar de manera sencilla el mecanismo de obtención del PMMA, partiendo del monómero MMA [18].



Figura 1.7 Obtención de PMMA a partir del MMA [18].

1.8 Cinética

Se puede definir como cinética, según el estudio de Smith en 1975 [29], como el análisis de la velocidad a la que se lleva a cabo una reacción química y los aspectos que la afectan como: la concentración, la temperatura, la presión, entre otras. Este campo de estudio ayuda a proponer y comprender los mecanismos de reacción que determinan cómo se lleva a cabo un proceso químico a lo largo del tiempo, es decir, nos indica la rapidez o la lentitud de una reacción y qué factores influyen. La cinética complementa la termodinámica, ya que esta última nos permite entender los estados inicial y final de un proceso químico (el estado de equilibrio) sin necesidad de conocer el mecanismo específico por el cual ocurre [30].

1.8.1 Cinética de la polimerización

La polimerización mediante la apertura de un doble enlace vinílico o diénico sigue un proceso de reacción en cadena que puede distinguirse de tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Durante la etapa de iniciación se generan las especies activas de los reactivos. En la etapa de propagación, estas especies activas reaccionan con otros reactivos que se van añadiendo a la cadena, hasta que el proceso se detiene en la etapa de terminación cuando las especies activas eliminan sus centros activos.

En la etapa de iniciación la formación de las especies activas puede ser ocasionada por la acción de un iniciador. Dependiendo del mecanismo de iniciación, se pueden identificar tres tipos de polimerización por adición: iónica, radical y coordinada.

En la fase de iniciación iónica, se produce la ruptura heterolítica del doble enlace, lo que resulta en la formación de un carbanión (en caso aniónico) o de un carbocatión (si es un catiónico), dependiendo de la naturaleza del iniciador (si es un nucleófilo o un electrófilo).

Durante la fase de iniciación radical, se produce la ruptura homolítica del doble enlace, generando un radical libre que se convierte en la especie activa. Este radical libre puede originarse mediante la descomposición del iniciador, por exposición a radiación electromagnética o por colisión térmica.

La polimerización por coordinación se inicia mediante el uso de catalizadores organometálicos de metales de transición. En este proceso, se forma un complejo de coordinación que involucra al catalizador, al monómero y a la cadena polimerizada en crecimiento [31].

1.9 Silsesquioxano poliédrico oligomérico (POSS)

1.9.1 Estructura química

El silsesquioxano poliédrico oligomérico (POSS) es un material híbrido compuesto por unidades tanto orgánicas como inorgánicas que asemejando a una jaula (*cage*), y cuya fórmula general es $(\text{RSiO}_{1.5})_n$. La nomenclatura de silsesquioxano proviene de los términos “sil” (silicio) “sesqui” (uno y medio) “oxi” (oxígeno) “ano” (unido a un grupo hidrocarbonado) [4]. Este grupo hidrocarbonado puede ser hidrógeno, alquilo, alqueno y/o arilo, y su naturaleza puede variar. Cuando todos los grupos orgánicos son hidrógeno, se le llama HSQ. En términos estructurales, el POSS exhibe una arquitectura rígida a escala nanométrica, con un tamaño que generalmente oscila entre 1 y 3 nm, y un núcleo formado por enlaces Si-O-Si (como se observa en la Figura 1.8), lo que lo distingue de los fotorresistentes poliméricos convencionales, cuyos tamaños son típicamente de 3 a 5 nm. [32]. El núcleo principal de Si-O se le conoce como “cage” (jaula) y se representa mediante el símbolo de T_n , donde n hace referencia al número de núcleos, que varía entre 6 a 8, 10, 12, 14 y 16. La letra T indica que cada átomo de silicio (Si) está enlazado a tres átomos de oxígeno (O), con grupo orgánico como cuarto sustituyente.

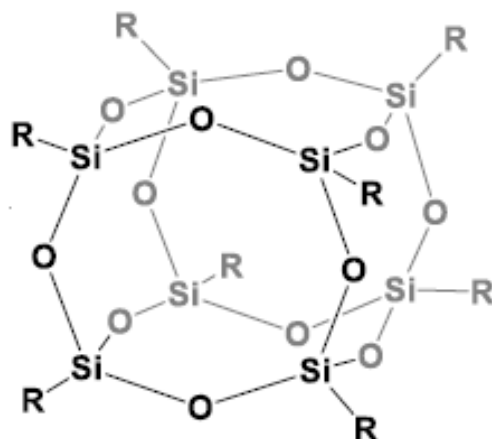


Figura 1.8 Estructura química del POSS [32].

La formación de diferentes estructuras puede ser favorecida dependiendo de las condiciones de reacción, tales como el tipo de catálisis, la temperatura, el pH, las concentraciones de los reactivos, entre otros factores. La diversidad de estructuras que se pueden formar se ilustran en la Figura 1.9, las cuales incluyen: (a) redes de cadenas poliméricas aleatorias de orden alto, (b) polímeros escalonados no poliédricos, (c) especie poliédrica con incompleta condensación y (d) especies poliédricas completamente condensadas (cage) [33].

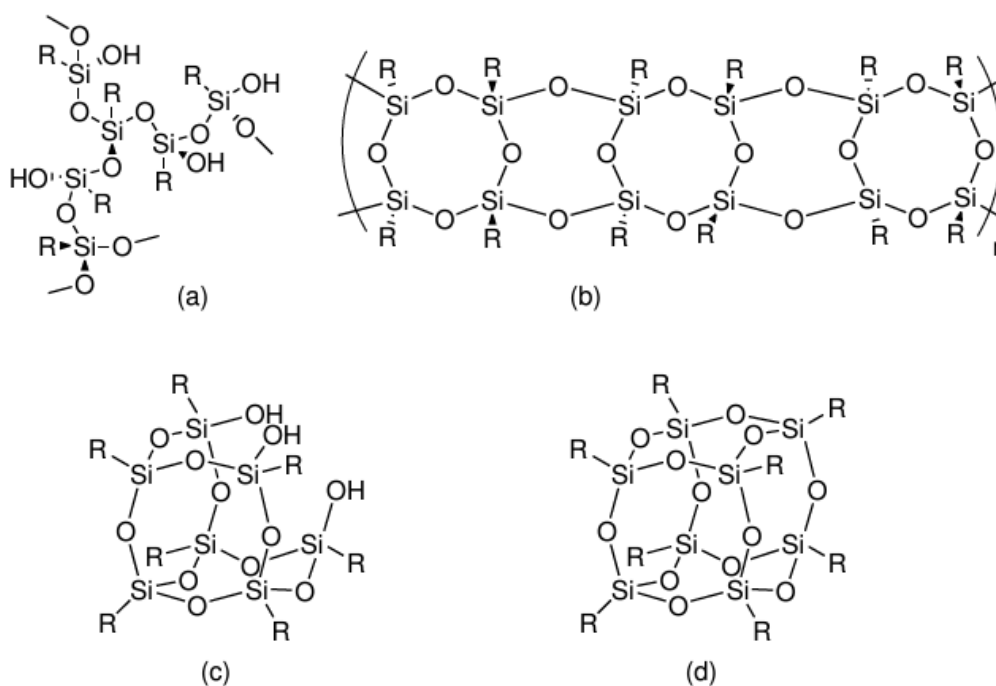


Figura 1.9 Estructuras de polímeros y oligómeros de siloxanos [33].

1.9.2 Propiedades físicas y químicas

Debido a su naturaleza híbrida orgánico-inorgánico, estos compuestos exhiben un conjunto único de propiedades físicas y químicas que no pueden deducirse únicamente de las características de los materiales cerámicos o de los polímeros orgánicos solamente. En este sentido, los silsesquioxanos proporcionan un enlace en la brecha existente entre las propiedades de estos dos tipos de materiales. El núcleo POSS posee una alta estabilidad térmica, rigidez e hidrofobicidad [4].

1.9.3 Método de síntesis

En los primeros estudios sobre la química de los silsesquioxanos, Gilkey y col. en 1955, desarrollaron un método para sintetizar silsesquioxanos condensados con diversos grupos sustituyentes, como n-propil, n-butilo, etilo, metil, ciclohexil, 2-metilpentilo y fenilo. Este enfoque dio lugar a mezclas que contenían estructuras tipo jaulas (*cages*) con diferentes números de átomos de silicio (T_3 , T_6 , T_8 y T_{12}), así como polímeros. La síntesis de estructuras octaméricas POSS puede llevarse a cabo mediante varias rutas, siendo las más comunes la condensación hidrolítica de organotrihalosilanos o de trialcóxidos silanos [34]. Esta ruta se ha reportado catalizada mediante bases inorgánicas. Choi y col. en el 2010, propusieron usar K_2CO_3 en solución THF/ H_2O para la preparación de polisilsesquioxanos, en la Figura 1.10, se muestra la síntesis del T_{12} -fenil POSS partiendo del feniltrimetoxisilano (PTMS) [35].

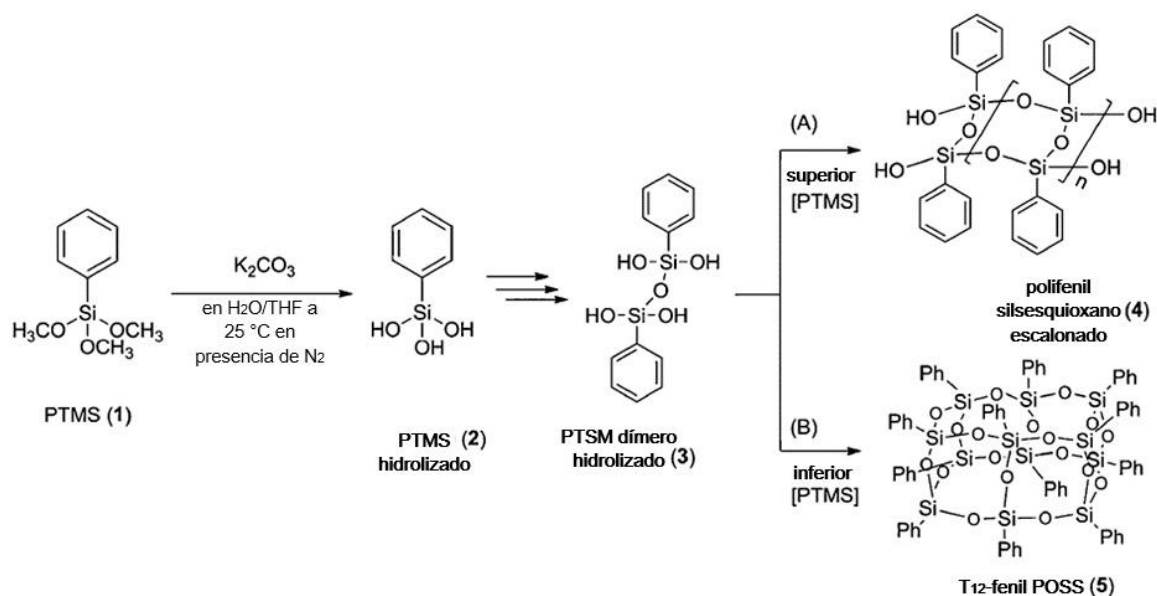


Figura 1.10 Influencia de la concentración de feniltrimetoxisilano en la estructura del silsesquioxano [35].

1.9.4 Aplicaciones

Los materiales basados en POSS pueden ser empleados como: cristales líquidos, materiales porosos, líquidos iónicos, materiales de recubrimiento funcionales, materiales dieléctricos, materiales de diodos emisores de luz y nanocompuestos. En estos casos, las características inherentes del núcleo POSS desempeñan un papel fundamental en la preparación de materiales híbridos de alto rendimiento. Además, los avances recientes en la química del POSS han hecho que los monómeros resulten más prácticos y eficaces para la creación de materiales poliméricos sofisticados basados en esta tecnología.

Superficies funcionales

Los POSS modificados con segmentos fluorados en su estructura periférica constituyen una clase importante de materiales con baja energía superficial y una serie de propiedades destacadas, especialmente para aplicaciones en superficies funcionales. Estas superficies han captado gran interés debido a sus diversas aplicaciones, como por ejemplo en recubrimientos

autolimpiantes, recubrimientos antiincrustantes, textiles resistentes a manchas, ropa repelente a derrames, protección química, superficies resistentes a las huellas dactilares, entre otras.

Además de las superficies superhidrofóbicas, el fluoroPOSS también se ha utilizado para la fabricación de otras superficies funcionales, como superficies superoleofóbicas, superomnifóbicas y superficies con características tanto superhidrofílicas como superoleofóbicas.

Materiales porosos

Los materiales porosos funcionales han sido investigados debido a su potencial en diversas aplicaciones, como el almacenamiento de gases, la separación de gases y la catálisis heterogénea.

Cristales líquidos

Se ha explorado la aplicación del POSS en el ámbito de los cristales líquidos, con el objetivo de desarrollar nuevos materiales de cristal líquido que utilicen el POSS como núcleo rígido, así como ensamblajes funcionales de cristal líquido con aditivos basados en POSS [4].

1.9.5 Interacción con otros materiales

En los últimos años, el POSS ha sido objeto de numerosos estudios como modificadores de superficie para distintos tipos de materiales, debido a su capacidad para incorporarse de manera eficiente en matrices poliméricas, ya sea mediante copolimerización por injerto o a través de métodos de mezclado durante el procesamiento. Las adiciones de estos compuestos contribuyen por sí mismo a mejorar las diversas propiedades físicas y mecánicas del material.

Así mismo, en sistemas compuestos, el POSS puede desempeñar un papel interfacial, ya que se ha reportado la formación de enlaces de hidrógenos con la matriz; en particular, la presencia de grupos funcionales hidroxilo (-OH) en la superficie de numerosos materiales, junto con los grupos alquilo presentes en la estructura de los silsesquioxanos, favorece la compatibilidad con la resina polimérica [9].

El éxito de los polímeros se debe en gran medida al uso de una amplia gama de aditivos, como estabilizadores, plastificantes, agentes desmoldantes, antiestáticos, antibloqueos, auxiliares de

flujo, dispersantes y eliminadores de ácidos, entre otros. Estos aditivos, generalmente de bajo peso molecular, tienen la ventaja de poder solubilizarse fácilmente en el polímero, mejorando así sus propiedades y rendimiento [36].

La incorporación del núcleo POSS en materiales poliméricos han permitido mejorar varias propiedades clave, como el aumento de la temperatura de transición vítrea, la temperatura de descomposición y la resistencia mecánica. Gracias a la versatilidad de las moléculas de POSS, estas pueden diseñarse para explorar las bases moleculares del refuerzo y establecer relaciones estructura-propiedad que pueden ser aprovechadas para optimizar las uniones adecuadas para aplicaciones específicas. Además, los compuestos POSS presentan una serie de propiedades físicas deseables, como su solubilidad en disolventes orgánicos comunes, tales como el tetrahidrofurano (THF), el tolueno, el cloroformo y el hexano [37].

Se ha utilizado la mezcla de compuestos POSS fluorados con polímeros de recubrimiento, como el PMMA, poli(metacrilato de etilo) (PEMA), poli(metacrilato de butil) (PBMA), tecnofón y poli(fluoruro de vinileno-co-hexafluoro propileno) (PVDG-HFP), para desarrollar superficies superhidrófobas con un ángulo de contacto de agua aparente $\Theta > 150^\circ$ y una pequeña histéresis del ángulo de contacto, $\Delta\Theta < 58^\circ$. Esta estrategia de formulación se adoptó para superar las limitaciones inherentes de los materiales POSS fluorados en aplicaciones de recubrimiento de superficies, tales como el alto costo del material, la falta de transparencia óptica, la mala adherencia a los sustratos y la tendencia de los compuestos a formar una película rugosa debido a su depósito.

Las fracciones de POSS se han incorporado a minerales inorgánicos con el fin de modificar sus propiedades físicas [4].

El efecto del POSS en un polímero está influenciado por varios factores, entre los cuales destaca el efecto de la cantidad de POSS en la mezcla:

1. La incorporación de 5 % en peso de POSS soluble suele mejorar el flujo de fusión sin comprometer el módulo o límite elástico. Debido a que el POSS se disuelve a nivel molecular, estos sistemas mantienen su transparencia.
2. Al añadir entre un 5 % y un 10 % en peso de POSS soluble (o cantidades menores en el caso de un POSS insoluble), se forman dominios de POSS, lo que provoca la pérdida de

transparencia. Sin embargo, los dominios en la superficie reducen significativamente la fricción y modifican el ángulo de contacto.

3. Cuando el POSS se encuentra químicamente unido al polímero, se incrementa la temperatura de transición vítrea, lo que eleva las temperaturas de distorsión térmica y las temperaturas vítreas, porque las jaulas rígidas y voluminosas del POSS limitan la movilidad de la cadena del polímero [36].

1.9.6 Consideraciones ambientales

Las propiedades térmicas del POSS de jaula cúbica, sustituido con grupos alquilo de diferentes longitudes (de C2 a C10), fueron investigadas por Bolln y col. en 1997. Los análisis termogravimétricos revelaron que, al aumentar la longitud de la cadena alquílica, el inicio de la pérdida de peso ocurría a temperaturas más altas. Al calentar en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de 1°C/min, las temperaturas iniciales de descomposición varían desde 166 °C para el POSS octapropílico hasta 355 °C para el POSS octadecílico. Los residuos al final del análisis se encontraron entre el 5 y 15 % del peso inicial, atribuidos a la estructura del siloxano. En pruebas realizadas en aire, se observaron residuos más altos (entre el 30 % y el 50 %), con una mayor pérdida de peso a medida que se incrementaba la longitud de las cadenas alquílicas.

Mantz y col. en 1996, también realizaron estudios sobre la degradación del POSS, analizando los gases liberados mediante FTIR y espectrometría de masas, así como los residuos de la pirólisis de POSS tanto total como parcialmente condensados, con estructuras prismáticas trigonales ciclohexílicos y cúbicos [$R_6Si_6O_9$ y $R_8Si_8O_{12}$], las cuales tienden a sublimarse al calentarse en una atmósfera inerte. En cambio, el POSS incompletamente condensado ($R_8Si_8O_{11}(OH)_2$) presentó un proceso de degradación de dos etapas, resultando en un residuo que representa el 40 % del peso inicial y que permanece estable hasta los 1000 °C. En la primera etapa, se observó sublimación junto con trazas de agua y dióxido de carbono en los gases de degradación, lo que produjo un residuo insoluble. Este residuo se formó debido a reacciones de homopolimerización del macrómero, que ocurrieron en competencia con la sublimación. En la segunda etapa de pérdida de peso, se detectó la evolución de ciclohexano y ciclohexeno como resultado de la degradación del residuo generado en la primera etapa.

En el estudio sobre la degradación térmica del POSS octaisobutilo, la termogravimetría indicó una pérdida de peso casi completa debido a la evaporación del POSS, independientemente de la

velocidad de calentamiento. Sin embargo, en una atmósfera oxidante, se obtuvo un residuo significativo al final del tratamiento. La cantidad de residuo varió considerablemente según la velocidad de calentamiento, desde un 20 % a 100 °C/min hasta un 46 % a 1 °C/min. La estructura de la fase sólida residual tras los tratamientos termo oxidativos se investigó mediante espectroscopía vibracional y difracción de rayos X. Los resultados mostraron una disminución progresiva del contenido orgánico a medida que aumentaban las temperaturas de tratamiento, y una conversión total a sílice amorfa al calentar el POSS hasta 800 °C [38].

1.10 Calorimetría

La calorimetría es la ciencia que se encarga de estudiar el intercambio de calor en diferentes procesos, utilizando un instrumento específico llamado calorímetro, el cual mide la variación de energía en un sistema cuando se lleva a cabo un proceso, ya sea de naturaleza física, química o biológica [39].

La calorimetría indirecta estima el calor generado por organismos vivos a partir de la producción de dióxido de carbono y nitrógeno (urea en organismos terrestres) y el consumo de oxígeno [40]. Además, es ampliamente utilizada para determinar la cinética de polimerización. Los métodos calorimétricos se clasifican según su principio de medición de calor (como flujo de calor, balance de calor o calorimetría de compensación de potencia) y el modo de control de temperatura aplicado (isotérmico, adiabático, isoperibólico) [41].

La calorimetría de reacción no solo proporciona información sobre la reacción química sino también sobre los parámetros necesarios para el diseño del proceso y del propio reactor que permitan un funcionamiento seguro [42].

1.11 Reactor calorimétrico

Los reactores calorimétricos tienen volúmenes típicos desde 10 a 100 ml y hasta varios litros y por lo general, consisten en un recipiente de reacción con agitación y ofrecen la posibilidad de llevar a cabo reacciones químicas en lote, semi-lote y realizando modificaciones del dispositivo se puede operar de forma continua.

Los calorímetros de reacción pueden operar en modos que se aproximan a los sistemas isotérmicos, isoperibólicos o adiabáticos. En la Figura 1.11 se aprecia los perfiles de temperatura

correspondientes a cada comportamiento. Por lo general, los dispositivos más sofisticados se utilizan en todos estos modos, mientras que los aparatos más simples suelen operar isoperibólicamente [43, 44].

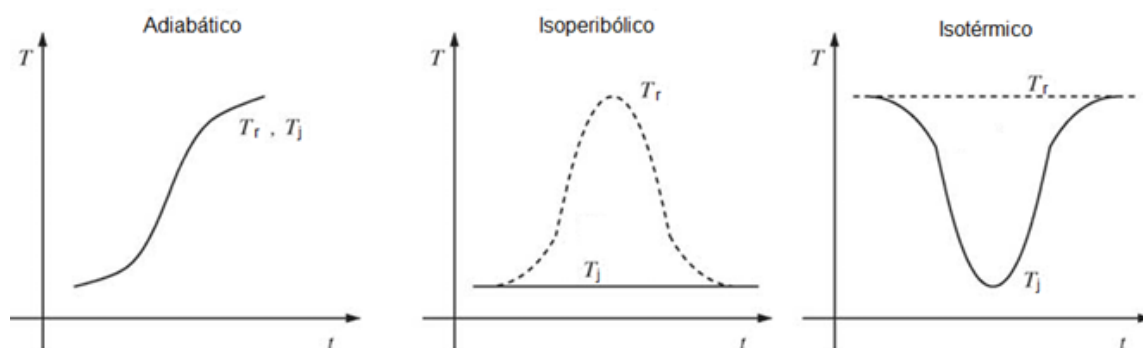


Figura 1.11 Perfil de temperatura contra tiempo en los distintos modos de operación. El sitio donde la temperatura se mide en el sistema, el reactor y la chaqueta se representa por los subíndices r y j, respectivamente [45].

1.11.1 Tipos de reactores calorimétricos

Isotérmico

Esta forma de operación del calorímetro necesita de un sistema de control de temperatura activo. Esto se puede lograr, por ejemplo, mediante el uso de un reactor con una chaqueta cambiando la temperatura del fluido de la chaqueta usando el método llamado “compensación de energía” que consiste en mantener el fluido de la chaqueta isotérmico de 10 a 20 °C por debajo de la temperatura del reactor. Posteriormente se suministra potencia mediante una resistencia eléctrica (de preferencia con una gran superficie) sumergida en el reactor, que se manipula continuamente a fin de mantener el reactor a la temperatura deseada. Conforme la reacción exotérmica se desarrolla, la potencia suministrada por el calentador es absorbida por una cantidad exactamente igual a la energía generada por la reacción o el cambio físico en estudio.

Isoperibólico

En estos reactores, los alrededores de la masa de reacción (por lo general una chaqueta) se mantienen a una temperatura constante. Los cambios exotérmicos o endotérmicos producirán un aumento o una disminución de la temperatura del reactor. Si el intercambio de calor entre el

reactor y la chaqueta es muy rápido, entonces el gradiente de temperatura entre ellos no será superior a unos pocos grados Celsius.

Adiabático

Este tipo de reactor es empleado en los dispositivos más sofisticados. Este modo se obtiene ajustando activamente la temperatura de la chaqueta del reactor de tal manera que las pérdidas de calor sean pequeñas. Durante un cambio exotérmico, la temperatura del reactor y de la chaqueta se incrementarán con poco intercambio de calor entre ellos de tal manera que el intercambio de calor con el entorno se mantiene prácticamente constante [45].

Capítulo II. Metodología

2.1 Esquema de la metodología

Este proyecto se conformó por cuatro etapas iniciales:

- Eliminación del inhibidor éter monometílico de hidroquinona (MEHQ) del MMA.
- Polimerización del MMA en ausencia y presencia del TSI-POSS, a 70 y 80 °C, se utilizaron cantidades de 1 y 3% respecto a la masa del monómero utilizada
- Caracterización del polímero final obtenido para cada condición realizada mediante FTIR, TGA, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y microscopía óptica.
- Análisis y estudio cinético de los datos obtenidos del seguimiento calorimétrico y estimación del coeficiente de terminación de la reacción (k_t).

En la Figura 2.1 se presenta un esquema simplificado sobre la metodología llevada a cabo en las reacciones de polimerización del PMMA en presencia y ausencia de TSI-POSS a la temperatura de 70 °C u 80 °C.

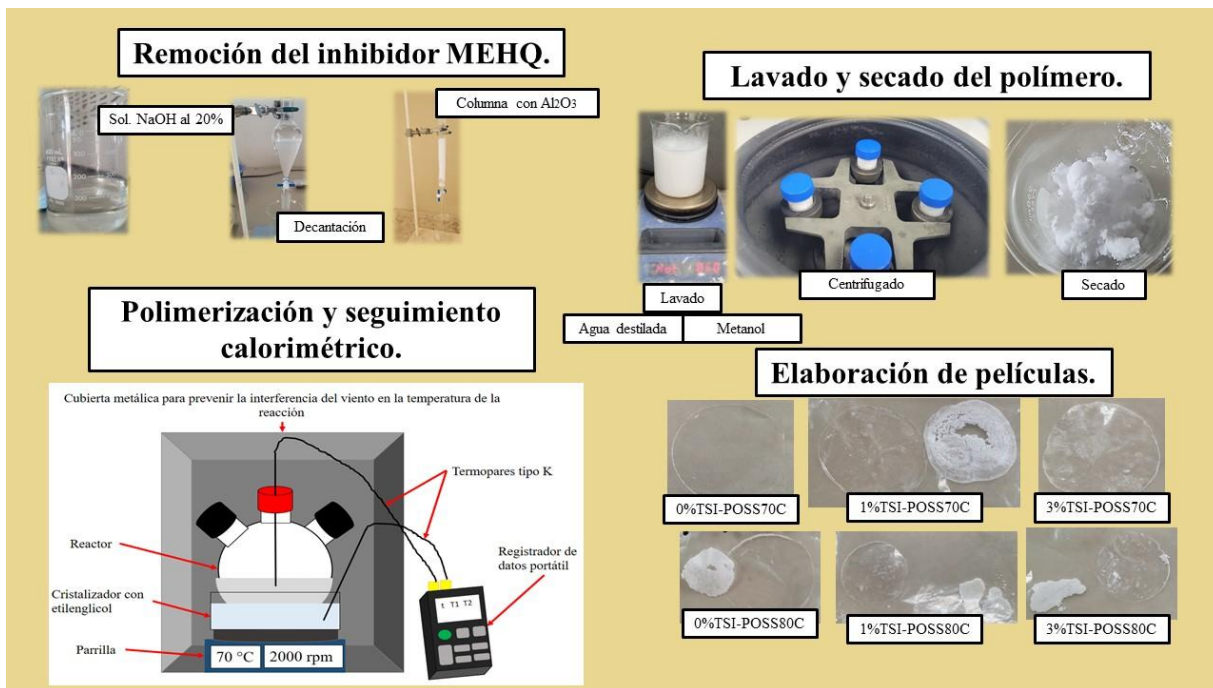


Figura 2.1 Esquema de la metodología de la polimerización de MMA en presencia y ausencia de TSI-POSS.

2.2 Materiales y reactivos

2.2.1 Materiales

Para la eliminación del inhibidor MEHQ se utilizó:

- Vaso de precipitado de 500 ml.
- Columna de vidrio rellena con óxido de aluminio.
- Soporte universal.
- Pinzas de soporte.
- Embudo de separación.
- Recipiente ámbar para captar el MMA.

Para las reacciones de polimerización se emplearon:

- Cubierta metálica.
- Papel aluminio.
- Parrilla eléctrica.
- Agitador magnético.
- Matraz redondo de tres bocas de fondo plano.
- Cristalizador.
- Dos termopares tipo K.
- Registrador de datos portátil: serie OM-HL-EH-TC de la marca Omega®.
- Jeringa de vidrio.
- Frasco de 10 ml.

2.2.2 Reactivos

- Hidróxido de Sodio (NaOH) marca Fermont al 98.3%, con un peso molecular de 40 g/mol.
- Óxido de aluminio (Al_2O_3) marca Fermont al 99.3%, con un peso molecular de 101.96 g/mol.
- MMA marca Sigma-Aldrich®, con una cantidad igual o menor a 30 ppm de inhibidor MEHQ.
- Agua destilada.
- Etilenglicol.
- Alcohol polivinílico (PVA): marca Sigma-Aldrich®, con un 87-90 % hidrolizado y un peso molecular promedio de 30000-70000.
- TSI-POSS ($\text{C}_{28}\text{H}_{66}\text{O}_{12}\text{Si}_7$): marca Hybrid®, con un peso molecular de 791.47 g/mol y estabilidad térmica a 210 °C.
- Peróxido de benzoílo (BPO); donado por Styropek®.

2.3 Remoción del inhibidor MEHQ

En un vaso de precipitado se preparó una solución de hidróxido de sodio al 20% en peso, se agregó 160 g de agua destilada y 40 g de NaOH, obteniendo un total de 200 g de solución de NaOH. Se agregó 200 g de MMA a la solución, para que la solución de NaOH y el MMA estuvieran en cantidades iguales, y se agitó manualmente. En la Figura 2.2 se observa que al

momento de mezclar el MMA con la solución de NaOH, se presentan dos fases, la inferior siendo la solución de NaOH y la superior de MMA. El vaso se tapó con un film plástico y posteriormente con papel aluminio, se guardó en un lugar aislado de la luz solar por 24 horas a temperatura ambiente.

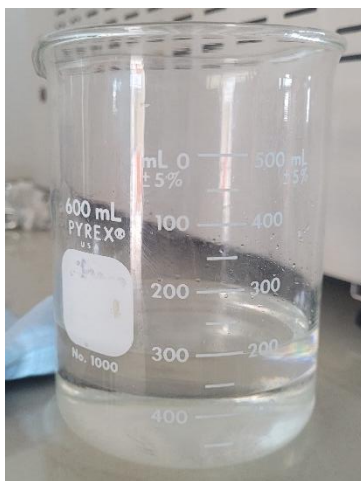


Fig. 2.2 Vaso de precipitado con una solución de NaOH y MMA.

Una vez transcurrido el tiempo, se colocó el contenido del vaso en un embudo de decantación, para separar el MMA de la solución de NaOH. En la Figura 2.3 se observa que la solución de NaOH es más densa, por lo que se encuentra en la parte inferior del embudo y el MMA se observa en la parte superior.



Fig. 2.3 Embudo de decantación con la solución NaOH y MMA.

Para asegurar una mayor eliminación del MEHQ, el MMA obtenido se hizo pasar por una columna con Al_2O_3 , para asegurar que los residuos del inhibidor fueran absorbidos en el Al_2O_3 . En la Figura 2.4 se muestra la columna de Al_2O_3 , llena con MMA. Cuando el Al_2O_3 se saturó de MEHQ se tornó de una coloración rosa claro.

El MMA sin inhibidor se recolectó en un recipiente ámbar y se conservó a una temperatura de $-2\text{ }^\circ\text{C}$, para asegurar que no se polimerizara espontáneamente.



Figura 2.4 Columna de Al_2O_3 llena con MMA.

2.4 Polimerización del MMA en presencia y ausencia de TSI-POSS

La reacción de polimerización se llevó a cabo en dos temperaturas, a $70\text{ }^\circ\text{C}$ y $80\text{ }^\circ\text{C}$, en ausencia y cantidades diferentes de TSI-POSS. En la Tabla 2.1 se muestran las cantidades usadas en cada experimento, las cuales se mantuvieron constantes, exceptuando el TSI-POSS.

Tabla 2.1 Matriz de experimentos

A $70\text{ y }80\text{ }^\circ\text{C}$	0%	1%(TSI-POSS	3%(TSI-POSS
		respecto a la	respecto a la

		cantidad de monómero)	cantidad de monómero)
ID	0%TSI-POSS	1%TSI-POSS	3%TSI-POSS
Sustancia	Masa (g)		
Agua	200	200	200
MMA	40	40	40
TSI-POSS	0	0.4	1.2
PVA	0.24	0.24	0.24
BPO	0.20	0.20	0.20

Se colocó la parrilla eléctrica dentro de la cubierta metálica, para que al momento de llevarse a cabo la reacción se disminuyeran las pérdidas de calor hacia el ambiente y evitar que alguna cantidad considerable de viento externo interfiriera en la temperatura de la reacción. Sobre la parrilla se colocó el cristalizador con 250 g de etilenglicol (el cual se usó para asegurar un calentamiento uniforme en la mezcla dentro del matraz), el matraz redondo de tres bocas de fondo plano; con las cantidades correspondientes de agua, PVA y TSI-POSS; se cubrió con papel aluminio en su parte inferior y se sumergió en el etilenglicol.

Una vez pesados todos los reactivos, se colocó el agua destilada dentro del matraz, se agregó el PVA, el TSI-POSS (cuando aplicara) y el agitador magnético, la mezcla estuvo en agitación logrando su dispersión. El BPO se colocó en un frasco de 10 ml y, de la cantidad previamente pesada de MMA, se agregó la cantidad necesaria de MMA para que se disolviera el iniciador. El MMA restante se agregó al matraz que contenía los demás elementos.

Se situó un termopar tipo K dentro del matraz en contacto con la mezcla utilizada en la polimerización y otro termopar dentro del cristalizador en contacto con el etilenglicol, ambos se conectaron al registrador de datos portátiles para realizar el seguimiento calorimétrico.

El registrador de datos portátil OM-HL-EH-TC marca OMEGA®, el cual se observa en la Figura 2.5, tiene ocho puertos disponibles para conectar los termopares, los cuales pueden almacenar hasta 86000 datos cada uno. Registró los datos cada dos segundos, la precisión de sus datos fue de ± 0.8 °C. Se monitoreó la temperatura en tiempo real, sin necesidad de estar

conectado a un computador, y los datos se extrajeron mediante el software OMEGA LogPro propio del equipo, el cual se obtuvo de la página oficial del vendedor.

Este equipo registró la temperatura gracias a los termopares tipo K, los cuales consisten en dos metales unidos en un extremo, estos metales son níquel-cromo (cromel) y níquel-aluminio (alumel). Estos funcionan de acuerdo al efecto Seebeck, donde se genera un voltaje por la diferencia de temperaturas de la unión caliente, la cual es el extremo que está en contacto con el objeto o sustancia a censar, y la unión fría, el cual es el extremo que está conectado directamente al registrador de datos portátiles. Este voltaje se calcula con la ecuación 2.1 [46].

$$V = S * (T_{caliente} - T_{fría}) \quad (2.1)$$

Donde V es el voltaje en milivoltios, S es el coeficiente de Seebeck del termopar (el cual es aproximadamente 41 $\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ y T son las temperaturas de las uniones del termopar. Este voltaje se registra y se convierte mediante el registrador de datos portátiles, de acuerdo con la norma NIST ITS-90 [47].



Figura 2.5 Registrador de datos portátil OM-HL-EH-TC marca OMEGA®.

En la Figura 2.6, se muestra la representación del sistema de reacción. Se observó un incremento de la temperatura, que alcanzó 70 u 80 $^{\circ}\text{C}$ (según correspondió). Utilizando un globo y una jeringa se inyectó nitrógeno dentro del matraz, para remover el oxígeno.

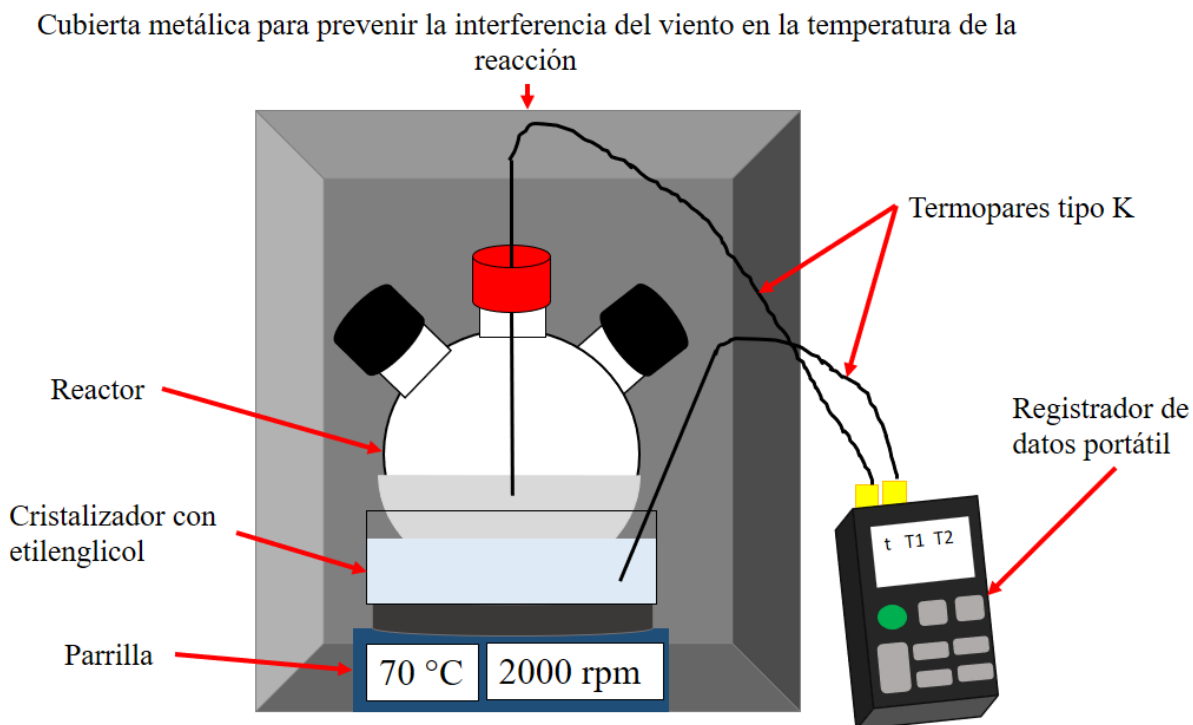


Figura 2.5 Esquema representativo del sistema de la reacción de polimerización.

Cuando la mezcla y el etilenglicol llegaron a la temperatura deseada, se esperó 30 minutos para asegurar la estabilidad térmica del sistema. Pasado este tiempo se inyectó el BPO en el matraz, como se puede apreciar en la Figura 2.7 a), y se oprimió el botón de grabar en el registrador de datos portátil, al mismo tiempo se tomó la hora exacta en la que se agregó el BPO.

Asimismo, se inyectó nitrógeno dentro del matraz para tener una atmósfera libre de oxígeno, en la Figura 2.7 b) se aprecia apreciar la manera en la que se agregó el nitrógeno al matraz.

Se cubrió la parte superior del matraz con papel aluminio, para evitar las pérdidas de calor hacia el ambiente.



Figura 2.7 a) inyección del iniciador a la mezcla dentro del matraz, b) inyección de nitrógeno al matraz.

La caja metálica se cubrió con papel aluminio, como se muestra en la Figura 2.8, para evitar cualquier viento que presentara la posibilidad de disminuir la pérdida de calor de la reacción.



Figura 2.8 Sistema de reacción cerrado con aluminio.

Se observó el incremento de la temperatura de la mezcla y del etilenglicol. Posteriormente se observó la disminución de la temperatura de la mezcla y a su vez de la temperatura del etilenglicol.

Una vez que la mezcla y el etilenglicol bajaron a su temperatura inicial (o una similar), se esperó 30 minutos para asegurar la estabilidad de la temperatura, minutos en los cuales la temperatura se mantuvo constante y no bajó, por lo cual se dio por concluida la reacción de polimerización.

La duración de cada reacción de polimerización fue diferente, las reacciones efectuadas a 70 °C duraron 15,000 s y las efectuadas a 80 °C duraron 10,000 s. Esta diferencia se debió a que las reacciones a 80 °C fueron más rápidas.

2.5 Lavado y secado del producto

En un vaso de precipitado se calentaron 200 ml de agua destilada a 60 °C. Después se agregó el agua a la mezcla en el matraz y se agitó durante media hora. Esto con el fin de retirar el PVA del producto obtenido.

Posteriormente la mezcla del matraz se vertió en viales de 50 ml, los cuales se centrifugaron por 5 minutos. Una vez transcurrido el tiempo se retiró el sobrenadante de los viales, se agregó metanol y llevó a la centrifuga por 5 minutos. Se repitió el último paso hasta que el sobrenadante fuera transparente. Esto se hizo para remover los posibles contaminantes en el producto obtenido.

Se recolectó el producto en un recipiente (vaso de precipitado o cristizador) y se tapó con aluminio, se le realizaron perforaciones para dejarlo secar a temperatura ambiente por 24 horas. Posteriormente, se secó en la estufa a 60-70 °C durante 24 horas.

El producto obtenido se pesó y se guardó en bolsas de plástico de cierre hermético etiquetadas con los datos de cada muestra.

2.6 Elaboración de películas

En una prensa de calor por 15 segundos, a 180 °C en el plato inferior y a 200 °C en el plato superior, se colocaron dos placas forradas de aluminio y con acetato (con el fin de evitar la adhesión de la muestra a la placa) con las diferentes muestras obtenidas para elaborar películas

de cada una de las muestras. La prensa utilizada fue una Carver Auto Series de 25 toneladas y dos platos, la cual se aprecia en la Figura 2.9. En la Figura 2.10 se observan películas blancas, las cuales resultaron ser quebradizas, debido a que no se elaboraron a la temperatura adecuada antes mencionada; también se muestran películas transparentes, las cuales fueron flexibles.



Figura 2.9 CARVER Auto series de 25 toneladas, dos platos y 280 watts.

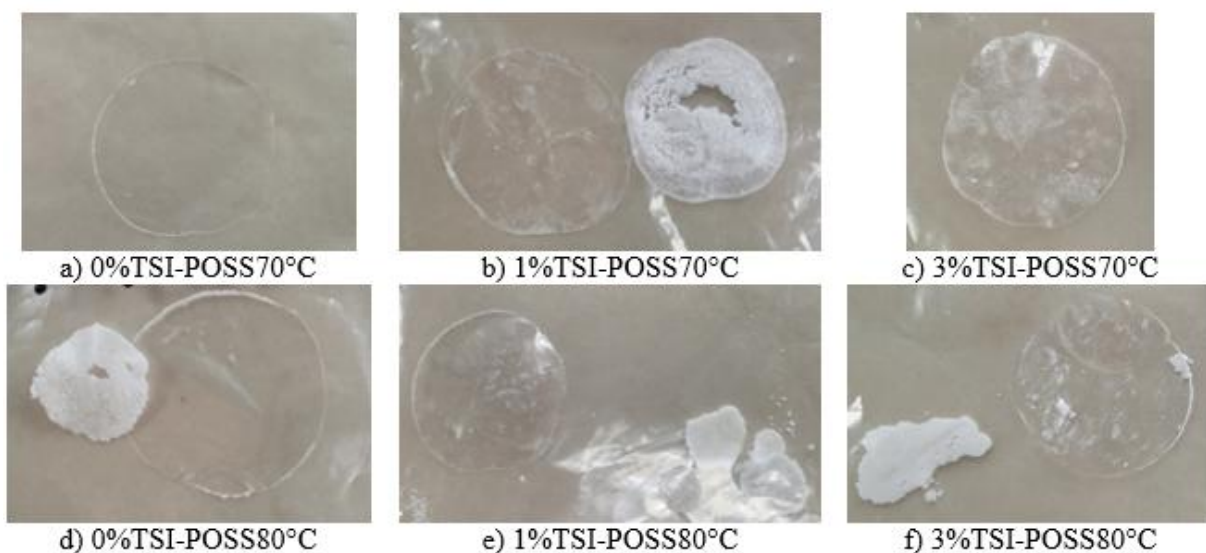


Figura 2.10 Películas de PMMA con y sin TSI-POSS sintetizadas en presencia y ausencia de TSI-POSS: a) 0%TSI-POSS70°C, b) 1%TSI-POSS70°C, c) 3%TSI-POSS80°C, d) 0%TSI-POSS80°C, e) 1%TSI-POSS80°C y f) 3%TSI-POSS80°C.

2.7 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica permite obtener información detallada sobre la estructura molecular de una muestra a través del registro de un espectro de absorción. Cada especie molecular presenta bandas de absorción características asociadas con los modos vibracionales y de estiramiento de sus enlaces químicos. Dichas bandas se originan debido a la absorción selectiva de radiación infrarroja por parte de los enlaces moleculares, lo que genera picos característicos cuya posición y forma dependen del tipo de enlace y de la naturaleza de las vibraciones intramoleculares e intermoleculares involucradas [48, 49].

Se realizó la caracterización en las diferentes muestras, para analizar el efecto del TSI-POSS en la estructura y comportamiento del PMMA. Se utilizó un espectrofotómetro PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR sin ningún accesorio, para caracterizar las películas obtenidas de las diferentes muestras, el cual se aprecia en la Figura 2.11, en el rango de $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ número de onda, con 12 escaneos y una resolución de 4 cm^{-1} . Se comparó el resultado del blanco (0%TSI-POSS) con las sintetizadas en presencia de TSI-POSS (1%TSI-POSS y 3%TSI-POSS) a las diferentes temperaturas de reacción (70 y $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) para comprobar los espectros obtenidos al analizar los productos finales. Se utilizó el accesorio L120-2024 para caracterizar los pellets de las muestras a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, este accesorio se puede observar en la Figura 2.12.



Figura 2.11 Espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR.



Figura 2.12 Accesorio L120-2024 para el espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR.

2.8 Análisis termogravimétrico (TGA)

El TGA es una técnica experimental que permite determinar la variación de masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo. Durante el análisis, la muestra se somete a un calentamiento controlado con una tasa de incremento térmico constante o se mantiene a una temperatura fija, generalmente bajo una atmósfera inerte. El resultado se representa mediante curvas que relacionan la masa o el porcentaje de masa con la temperatura y/o el tiempo. De manera complementaria, la primera derivada de la curva termogravimétrica (DTG) respecto a la temperatura o al tiempo permite evaluar la velocidad de cambio de masa. Las variaciones observadas en la masa corresponden a procesos de descomposición o de reacción con la atmósfera circundante, manifestándose como escalones en las curvas de TGA o como picos en las curvas DTGA [50].

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante esta técnica para observar la variación de la masa en función de la temperatura. Se usó el equipo TA Instruments Q600, el cual se puede observar en la Figura 2.13, bajo una atmósfera inerte de nitrógeno a un flujo de 100 ml/min, con un porta muestra de alumina y con un peso de muestra entre 5-20 mg, a un rango de temperatura de 30-650 °C y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se obtuvieron los termogramas

de las diferentes muestras y se graficaron en uno solo las tres diferentes concentraciones, cada una en su respectiva temperatura.

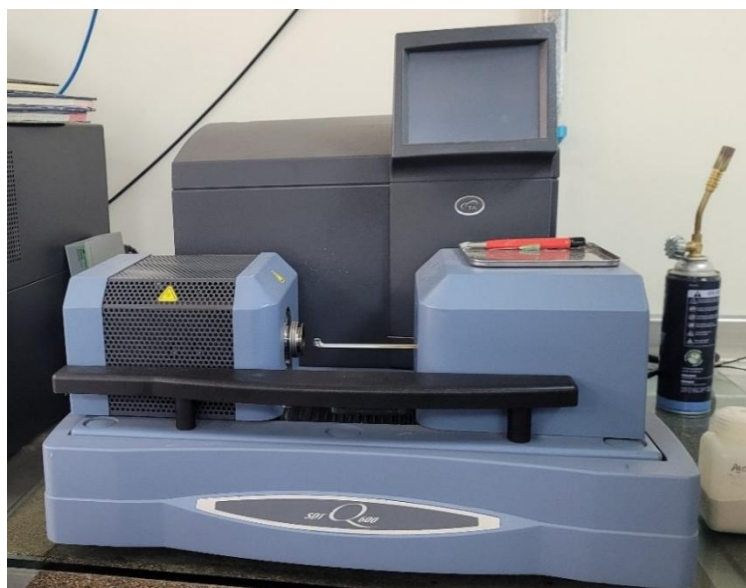


Figura 2.13 Equipo TA Instruments Q600.

2.9 Microscopía óptica de campo claro (BF)

También denominado microscopio óptico compuesto o de luz transmitida, este instrumento emplea luz fotónica blanca como fuente de iluminación. Su estructura se conforma por tres sistemas principales: óptico, mecánico y de iluminación. El sistema óptico está integrado por un conjunto de lentes encargados de enfocar y dirigir la luz, incluyendo los objetivos y oculares que proporcionan el aumento de la imagen. El sistema mecánico tiene la función de mantener la muestra en posición y permitir el ajuste de la distancia entre los lentes y la muestra. Finalmente, el sistema de iluminación está constituido por fuentes de luz blanca, comúnmente lámparas incandescentes, halógenas o de tipo LED [51].

Esta técnica fue utilizada para observar la presencia del TSI-POSS en las películas de las diferentes muestras y compararlas con aquellas que no presentaban dichas partículas. Se utilizó un microscopio óptico ZEISS AxioLab A1, en la Figura 2.14 se observa el equipo, con un lente de campo claro con magnificaciones de X5, X10 y X40, y el software usado para obtener las micrografías fue Motic.



Figura 2.14 Microscopio óptico ZEISS AxioLab A1.

2.10 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) constituye una técnica altamente efectiva para el análisis de materiales orgánicos e inorgánicos a escalas que van desde el orden micrométrico hasta el nanométrico. Este método opera a elevadas magnificaciones, que pueden alcanzar valores entre 300,000x y 1,000,000x, permitiendo obtener imágenes de alta resolución y gran precisión morfológica. De manera complementaria, la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) se emplea junto con el SEM para proporcionar información cualitativa y semicuantitativa sobre la composición elemental de las muestras. Ambas técnicas, utilizadas de forma conjunta, ofrecen datos fundamentales acerca de la morfología y la composición química del material. El análisis se realizó mediante la incidencia de un haz de electrones de alta energía, típicamente en el rango de 100 a 30,000 eV, el cual es focalizado por un sistema de lentes electromagnéticas sobre la superficie de la muestra. La interacción del haz con el material genera electrones secundarios que son detectados por dispositivos de estado sólido (SED), los cuales convierten la señal electrónica en una imagen digital, donde la intensidad de color refleja las variaciones en la topografía y composición de la muestra [52].

Se usó esta técnica como complemento de la microscopía óptica, para observar la presencia del TSI-POSS en las películas de PMMA y en la muestra como polvo. Se utilizó el equipo Quanta FEG 250 con 10 keV a 180 Pa (bajo vacío) y ampliificaciones de 1000x. Se observó la superficie de la película de 3%TSI-POSS a 70°C y con la espectroscopía de energía dispersa (EDS) se observó la composición elemental de la película en diferentes zonas de la misma. El equipo utilizado se puede observar en la Figura 2.15, cabe mencionar que esta caracterización se hizo en el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, en San Luis Potosí, por lo cual no se cuenta con una imagen propia del equipo.



Figura 2.15 Microscopio electrónico de barrido Quanta FEG [53].

2.11 Análisis cinético de la polimerización

Los resultados grabados en el registrador de datos portátil, fueron extraídos con el programa OMEGA LogPro, del dispositivo, y exportados a Excel para su manipulación. Se crearon curvas de temperatura (K) contra tiempo (s) de cada experimento realizado. Se normalizaron los datos obtenidos, tanto de la mezcla en el matraz como del etilenglicol en el cristizador.

Posteriormente se calculó el flujo de calor de la mezcla (Q_{mix}), el flujo de calor del etilenglicol (Q_{EG}) y con estos el flujo de calor de la reacción (Q_r), utilizando la ecuación 2.2, 2.3 y 2.4, respectivamente.

$$Q_{\text{mix}} = (m_{\text{MMA}}) * (cp_{\text{MMA}}) * \left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right) \quad (2.2)$$

$$Q_{\text{EG}} = (m_{\text{EG}}) * (cp_{\text{EG}}) * \left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right) \quad (2.3)$$

$$Q_r = Q_{\text{mix}} + Q_{\text{EG}} + Q_{\text{perdido}} \quad (2.4)$$

Donde m_{MMA} es el peso en gramos del MMA al agregarse al matraz, cp_{MMA} es la capacidad calorífica del MMA en $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$, m_{EG} es el peso en gramos del etilenglicol, cp_{EG} es la capacidad calorífica del etilenglicol en $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$, la Q está dada en J/s y el Q_{perdido} es el calor que se ha disipado en el entorno. El ΔT es la diferencia de temperaturas en grados Kelvin y el Δt es la diferencia de tiempo dado en segundos.

Con el calor de la reacción se calculó la velocidad de reacción con las ecuaciones 2.5, 2.6 y 2.7.

$$[M_0] = \frac{\rho}{PM_{\text{MMA}}} \quad (2.5)$$

$$R_p = \frac{Q_r}{(V_{\text{MMA}})(-\Delta H_p)} \quad (2.6)$$

$$R_p = \frac{\frac{Q_r}{(V_{\text{MMA}})(-\Delta H_p)}}{[M_0]} \quad (2.7)$$

Donde ρ es la densidad del MMA en gcm^{-3} , V_{MMA} es el volumen del MMA en cm^3 , $-\Delta H_p$ es la entalpía del MMA en Jmol^{-1} y M_0 es la concentración inicial del MMA en molcm^{-3} . Las R_p de la fórmula 2.5 se obtiene en $\text{mols}^{-1}\text{cm}^{-3}$ y la R_p en la fórmula 2.7 se obtiene en 1/s.

Una vez obtenida la velocidad de la reacción con la fórmula 2.7, se puede obtener la conversión de MMA a PMMA para cada dato registrado integrando con el método del trapecio, el cual corresponde a la ecuación 2.8.

$$X_i = X_{n-1} + \frac{R_{n,i} + R_{n,i-1}}{2} \Delta t \quad (2.8)$$

Donde $R_{n,i}$ es la velocidad de reacción actual y $R_{n,i-1}$ es la velocidad de reacción anterior, Δt es la diferencia de tiempo en segundos, X_{n-1} es la conversión anterior y X_i es la conversión deseada.

Para obtener la estimación del coeficiente de propagación (k_p) y el de terminación (k_t), se calcula primero la evolución de la concentración del monómero con la ecuación 2.9, después se calcula la evolución de la concentración del iniciador con la ecuación 2.10.

$$[M] = [M]_0(1 - X) \quad (2.9)$$

$$[I] = [I]_0 \exp(-k_d t) \quad (2.10)$$

Posteriormente se calcula el coeficiente de iniciación con la fórmula 2.11, donde la k_d se obtiene en s^{-1} . Se calcula el coeficiente de propagación ($k_{p,0}$) y el de terminación ($k_{t,0}$) con las fórmulas 2.12 y 2.15, los cuales se obtienen en las unidades de $\text{mol cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ [13].

$$k_d = 1.96 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{129300}{RT}\right) \quad (2.11)$$

$$k_{p,0} = 2.5 \times 10^9 \exp\left(-\frac{22200}{RT}\right) \quad (2.12)$$

Finalmente, con las fórmulas 2.12-2.14 se obtiene la evolución del coeficiente de terminación. Con la fórmula 2.16 se estima la disminución del coeficiente de propagación.

$$R_p = \frac{k_p[M](2fk_d[I])^{0.5}}{(k_t)^{0.5}} \quad (2.13)$$

$$\frac{k_t}{k_p^2} = 2fk_d[I] \frac{[M]^2}{R_p^2} \quad (2.14)$$

$$\frac{k_t}{k_p^2} \times k_p^2 = 2fk_d[I] \frac{[M]^2}{R_p^2} \times k_p^2$$

$$k_t = 2fk_d[I] \frac{[M]^2}{R_p^2} (k_p^2) \quad (2.15)$$

Debido a que la aplicación directa de la ecuación 2.15 produce una tendencia ilógica, caracterizada por un incremento excesivo del término cinético con el tiempo, se utilizó la ecuación 2.16 para modelar la disminución efectiva del k_p . Esta formulación considera de manera implícita los cambios que ocurren durante el avance de la polimerización, como el aumento de la viscosidad y la reducción de la movilidad de las especies reactivas. El uso de la ecuación 2.16 permite obtener una evolución más estable y físicamente consistente de los parámetros cinéticos del sistema [54, 55].

$$k_p = \frac{k_{p0}}{1 + \exp[25(1 - 0.5)]} \quad (2.16)$$

Capítulo III. Discusión de resultados

3.1 Resultados del FTIR

En la Figura 3.1 se presentan los espectros IR de las películas elaboradas a partir de las muestras obtenidas de las reacciones efectuadas a 70 °C, en presencia y ausencia de TSI-POSS. Es evidente que los tres espectros son similares. Las bandas de vibración características de la huella digital del PMMA aparecen en 1720 cm⁻¹ (C=O) y 1435 cm⁻¹. Las bandas de 2997 cm⁻¹ y 2950 cm⁻¹ corresponden al estiramiento C-H del grupo metilo (CH₃), mientras que las bandas a 1379 cm⁻¹ y 1435 cm⁻¹ se asocian con modos de estiramiento simétrico y asimétrico de C-H, respectivamente. La banda de 1240 cm⁻¹ se asigna a la torsión del grupo metileno (CH₂) y la banda de 1142 cm⁻¹ corresponde a la vibración del grupo éster C-O, mientras que las bandas de estiramiento C-C están a 1052 cm⁻¹ y 989 cm⁻¹. En la Tabla 3.1 se enlistan todos los picos identificados en los espectros, comparándolos con los identificados por bibliografía, específicamente de la base de datos de los espectros IR para compuestos orgánicos [56].

Tabla 3.1 Asignación del número de onda de los espectros IR de las muestras de 70 °C.

Número de onda de literatura (cm ⁻¹) [56]	Número de onda (cm ⁻¹)	Posible asignación
2995	2997	Estiramiento C-H
2952	2950	Estiramiento C-H
1734	1720	Estiramiento C=O
1449	1435	Flexión C-H
1374	1379	Flexión C-H
1243	1240	Flexión C-O

1150	1142	Flexión C-O
1047	1052	Estiramiento C-C
989	989	Estiramiento C-C
843	843	Balanceo C-H
751	751	Balanceo C-H

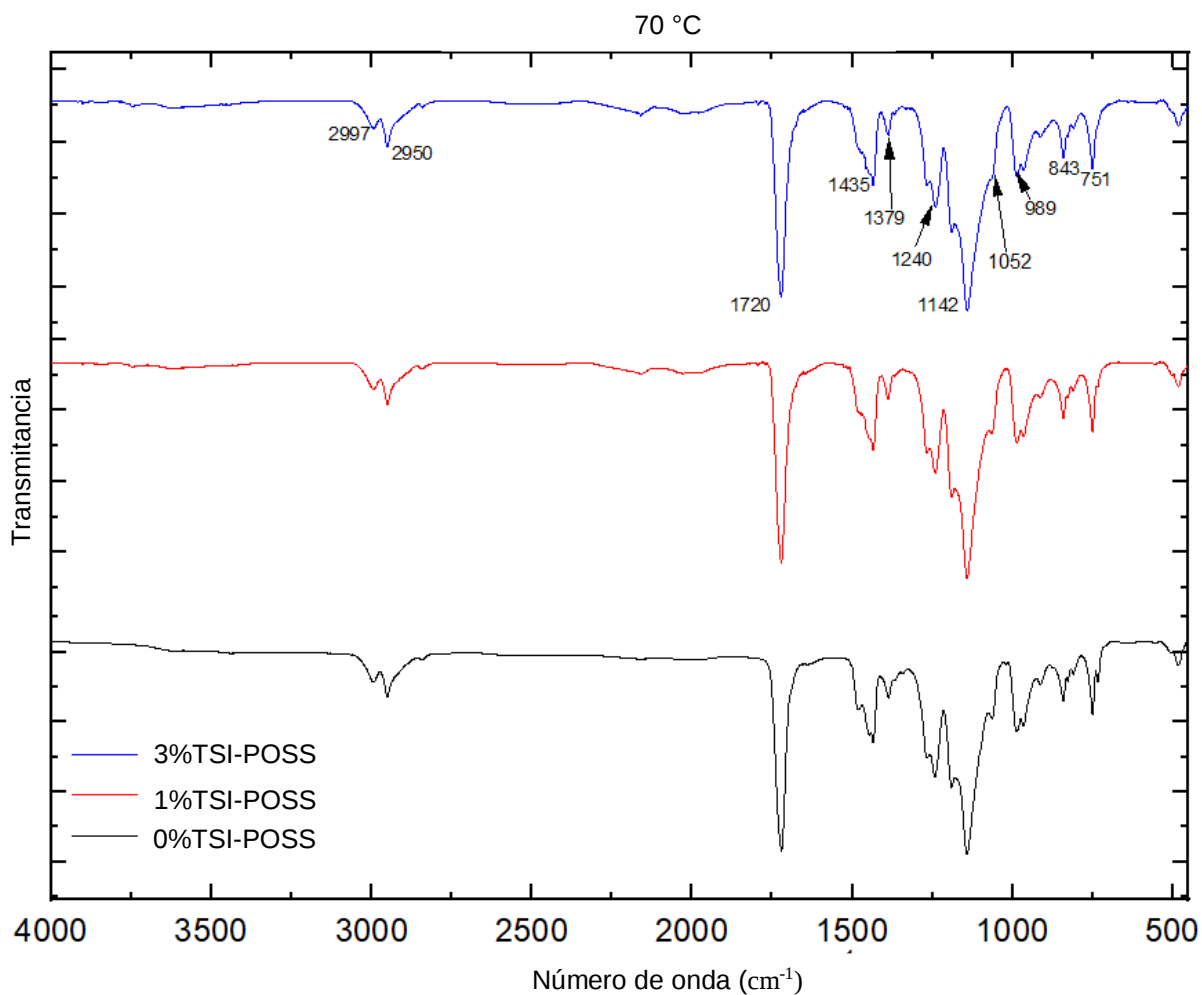


Figura 3.1 Espectro IR de las películas obtenidas de las reacciones de polimerización a 70 °C.

Los picos característicos del TSI-POSS son los siguientes: un pico fuerte y amplio de 3600 a 3202 cm⁻¹, las cuales corresponden a las vibraciones de estiramiento del hidroxilo; picos en 1086 y 831 cm⁻¹, correspondientes a las vibraciones de estiramiento de Si-O-Si; picos de 2950,

2900 y 2868 cm^{-1} , correspondientes a los grupos CH_3 , CH_2 y CH de los grupos isobutilos; picos en 1463, 1400, 1366 y 1328 cm^{-1} , para las vibraciones de flexión y deformación de los CH_2 y CH_3 [16]. Dichas señales representativas del TSI-POSS no se observan en los espectros IR de las películas elaboradas a partir de las muestras obtenidas de las reacciones de polimerización, tanto a 70 °C y 80 °C, esto no significa que el TSI-POSS no esté presente. Una posible explicación de este comportamiento se presenta más adelante dentro de esta misma sección.

Las señales identificadas en las tres películas correspondientes a las muestras polimerizadas a 80 °C, tanto en presencia como en ausencia de TSI-POSS, muestran un comportamiento muy similar entre sí, las cuales son similares a las señales características del PMMA. Asimismo, estas señales coinciden con las observadas en las películas elaboradas a partir de las muestras obtenidas en las reacciones de polimerización a 70 °C. Los espectros correspondientes se presentan en la Figura 3.2. Por su parte, en la Tabla 3.2 se resumen las señales identificadas en los espectros IR de las películas polimerizadas a 80 °C, junto con su comparación con los picos reportados en la literatura, específicamente en la base de datos de espectros infrarrojos de compuestos orgánicos [56].

Tabla 3.2 Asignación del número de onda de los espectros IR de las muestras de 80 °C.

Número de onda de literatura (cm^{-1}) [56]	Número de onda (cm^{-1})	Posible asignación
2995	3000	Estiramiento C-H
2952	2954	Estiramiento C-H
1734	1722	Estiramiento C=O
1449	1435	Flexión C-H
1374	1390	Flexión C-H
1243	1235	Flexión C-O
1150	1140	Flexión C-O
1047	1058	Estiramiento C-C
989	982	Estiramiento C-C
843	837	Balanceo C-H
751	749	Balanceo C-H

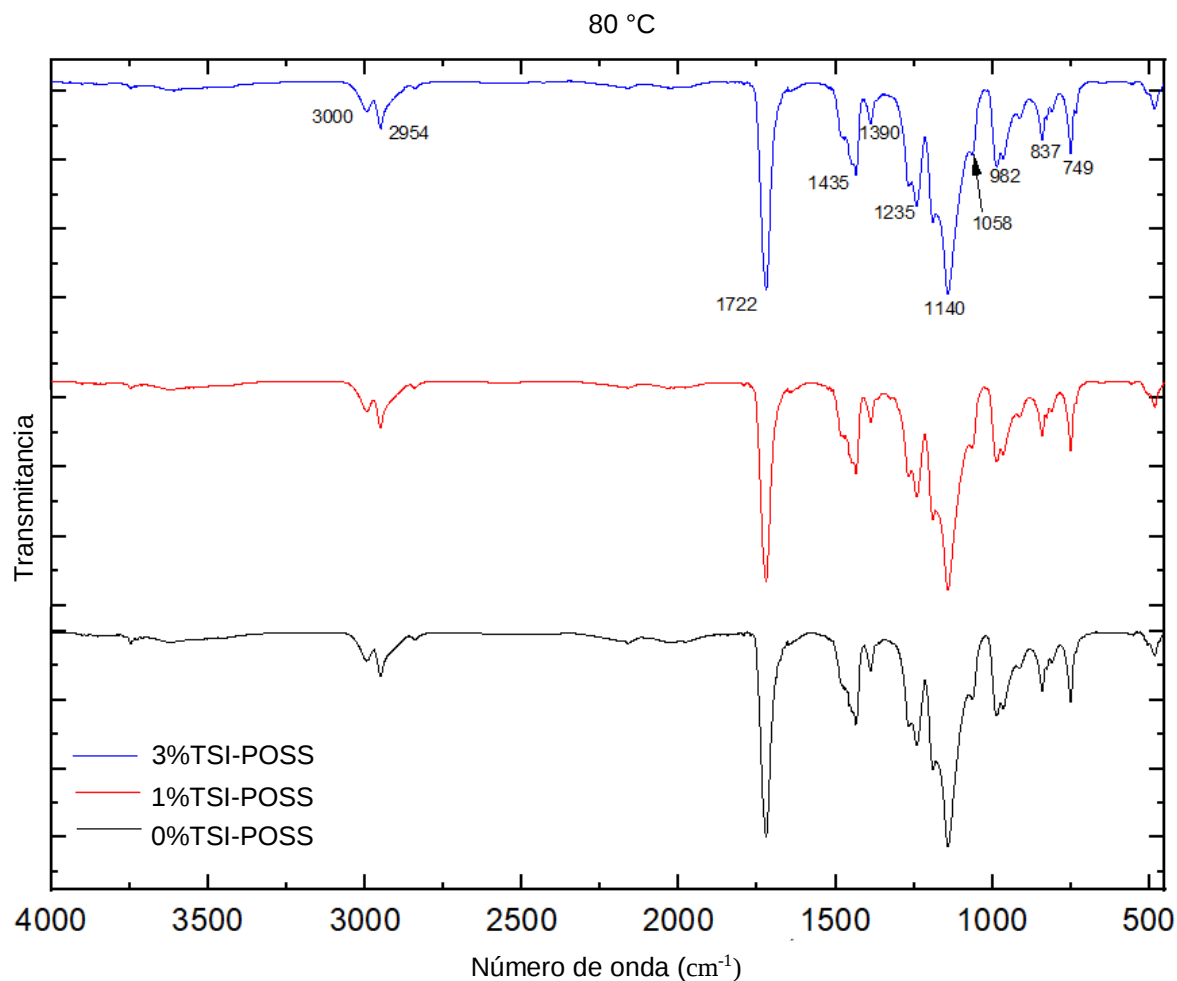


Figura 3.2 Espectro IR de las películas obtenidas de las reacciones de polimerización a 80 °C.

Se observa que la intensidad de los picos ubicados en 1722 cm^{-1} y 1140 cm^{-1} aumenta conforme se incrementa el contenido de TSI-POSS en las muestras. Este comportamiento se relaciona con la disminución del porcentaje de transmitancia, el cual pasa de 51 % en la muestra de 0%TSI-POSS a 36 % y 31 % en las muestras de 1%TSI-POS y 3%TSI-POSS, respectivamente, lo que implica un incremento en la absorbancia del sistema. Este aumento en la absorbancia puede atribuirse a la superposición de las bandas características del PMMA y del TSI-POSS. En particular, el TSI-POSS presenta señales en regiones cercanas a las del PMMA, tales como el estiramiento C–H alrededor de 2800 cm^{-1} , el estiramiento C=O cerca de 1650 cm^{-1} y el

estiramiento Si–O–Si alrededor de 1075 cm^{-1} . La proximidad de estas bandas favorece el traslape de señales, lo que contribuye al incremento observado en la intensidad de los picos en el espectro IR [15, 16, 57].

También se obtuvieron los espectros de las muestras en pellets, obtenidas de las reacciones de polimerización a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. El equipo IR se usó con el accesorio L120-2024, el cual se puede observar en la Figura 2.12, este accesorio permite colocar los pellets en un área delimitada y cuenta con un capuchón para la punta de diamante del equipo, esto para asegurar una buena irradiación de la luz infrarroja sobre la muestra.

Los espectros de los pellets de las diferentes muestras se obtuvieron antes de elaborar las películas de cada muestra, para confirmar que las señales características del PMMA estuvieran presentes. Dado que la transmitancia en los espectros de los pellets se encontraba en el rango de 90-110%, lo cual indica una baja absorbancia, se decidió elaborar las películas de todas las muestras obtenidas en las reacciones de polimerización, para comparar si la intensidad de los picos obtenidos se mantenía o cambiaba, con respecto a los picos obtenidos en los espectros de los pellets.

En la Figura 3.3 se observan los espectros IR de los pellets y películas de las muestras obtenidas en las reacciones de polimerización efectuadas a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se puede observar que los espectros obtenidos de los pellets y los obtenidos de las películas, presentan las mismas señales, las cuales son características del PMMA [56]. La única diferencia es la intensidad de los picos, los picos obtenidos de las películas son más intensos que los picos obtenidos en las muestras de pellets. Los picos obtenidos se encuentran reportados en la Tabla 3.3, y se comparan con los reportados en la base de espectros IR para compuestos orgánicos [56].

La calidad de los espectros obtenidos en el caso de sólidos o polvos, depende de la fuerza aplicada. En los espectros IR, cuando una misma muestra se analiza en forma de pellets y en forma de película, se pueden encontrar diferencias en la intensidad de los picos de sus respectivos espectros. Estas diferencias se deben principalmente a factores como el espesor, la homogeneidad del material y la forma en que la radiación infrarroja interactúa con la muestra. En el caso de las películas, el material presenta una distribución más uniforme y un mayor contacto con el haz infrarrojo, lo que incrementa la absorbancia de las señales, lo cual es una

disminución en la transmitancia y se observa como un aumento en la intensidad de los picos. Por el contrario, en las muestras en polvo o pellets, la radiación puede dispersarse y la densidad efectiva del material es menor, lo que da lugar a una disminución en la intensidad de las bandas observadas, ya que hay una menor absorbancia o una mayor transmitancia [58, 59, 60].

Tabla 3.3 Asignación del número de onda de los espectros IR de los pellets de las muestras de 80 °C.

Número de onda de literatura (cm ⁻¹) [56]	Número de onda (cm ⁻¹)	Posible asignación
2995	2995	Estiramiento C-H
2952	2950	Estiramiento C-H
1734	1730	Estiramiento C=O
1449	1435	Flexión C-H
1374	1387	Flexión C-H
1243	1238	Flexión C-O
1150	1146	Flexión C-O
1047	1061	Estiramiento C-C
989	991	Estiramiento C-C
843	842	Balanceo C-H
751	748	Balanceo C-H

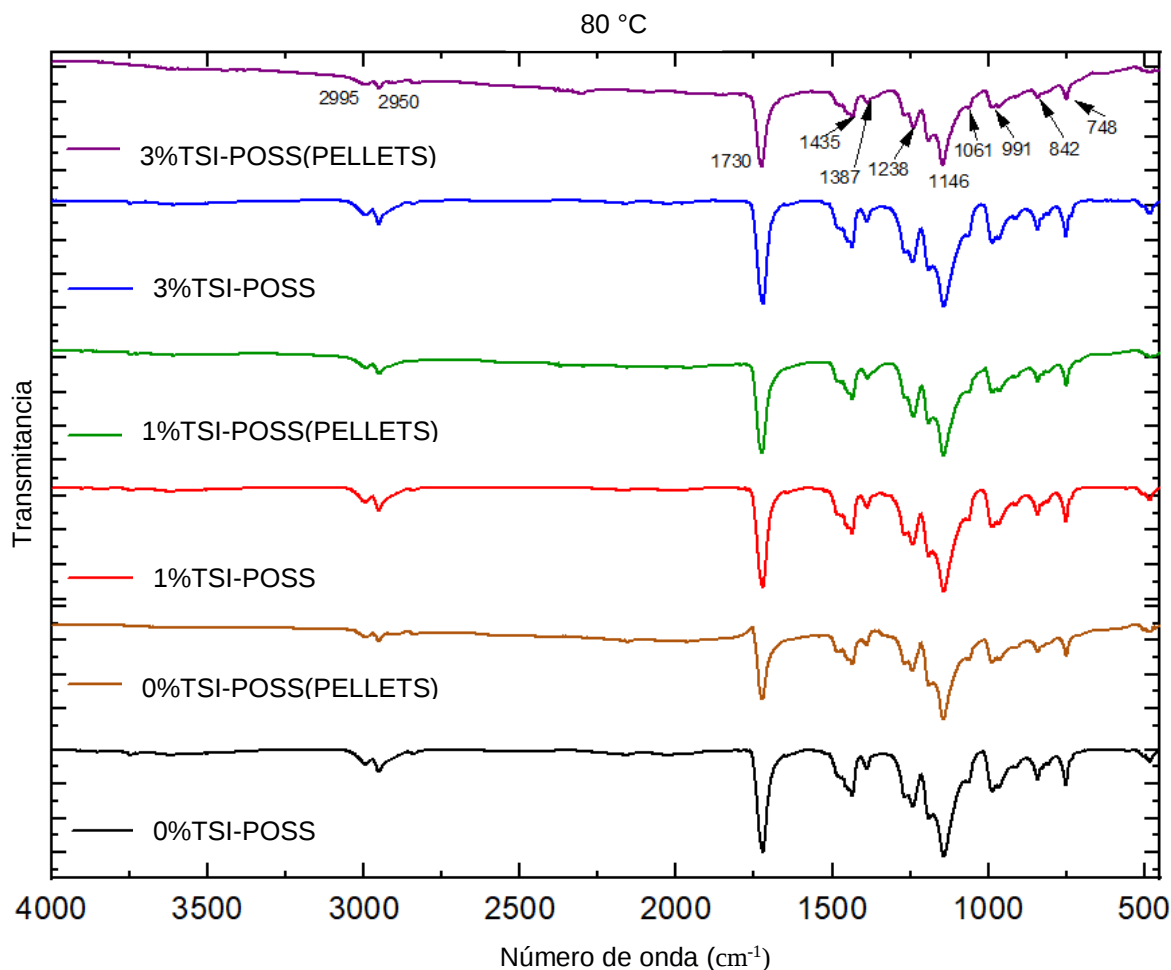


Figura 3.3 Espectro IR de las películas y los pellets de las reacciones de polimerización efectuadas a 80 °C.

La incorporación de TSI-POSS incrementa la intensidad de los picos en los espectros IR de las películas obtenidas a partir de los pellets producidos durante las reacciones de polimerización. Este comportamiento se atribuye a que el TSI-POSS presenta bandas características en regiones similares a las del PMMA, lo que genera una superposición de señales [15, 16, 56, 57]. Asimismo, se observa que la transmitancia disminuye conforme aumenta el contenido de TSI-POSS en las muestras elaboradas a 70 °C, comportamiento que difiere de lo observado en las muestras sintetizadas a 80 °C. Esta diferencia puede atribuirse a variaciones en el espesor de las películas, ya que no se controló este parámetro en la zona analizada por IR. En este sentido, el espesor influye directamente en la intensidad de las señales, de modo que películas más delgadas tienden a presentar una menor transmitancia y, por consiguiente, una mayor absorbancia, lo que

se refleja en un incremento en la intensidad de los picos [58, 59]. Las recomendaciones pertinentes se encuentran más adelante, en el apartado 4.2.

3.2 Resultados del TGA

Se analizaron las diferentes muestras obtenidas por TGA para evaluar la descomposición térmica del PMMA puro contra las muestras de PMMA sintetizadas en presencia de TSI-POSS a diferentes cantidades (1%TSI-POSS y 3%TSI-POSS) obtenidas a las temperaturas de 70 y 80 °C.

La Figura 3.4 muestra el termograma TGA de las muestras sintetizadas a 70 °C, donde se observa el comportamiento de % en peso de las muestras en unidades porcentuales respecto a la temperatura en °C. La muestra sintetizada con 0%TSI-POSS presenta una estabilidad térmica hasta 157 °C, la cual es más alta que las sintetizadas en presencia de 1%TSI-POSS y 3%TSI-POSS, las cuales son estables hasta 125 °C y 130 °C respectivamente, por lo cual es la más estable térmicamente. Y, la muestra sintetizada en presencia de 1%TSI-POSS presenta una estabilidad térmica hasta 125 °C, la cual es más baja que las sintetizadas con 0%TSI-POSS y 3%TSI-POSS, por lo cual es la menos estable térmicamente. Las muestras dejan un porcentaje de cenizas cercanas al 0%. La descomposición de las muestras se da en el rango de temperaturas de 122 °C y 420 °C.

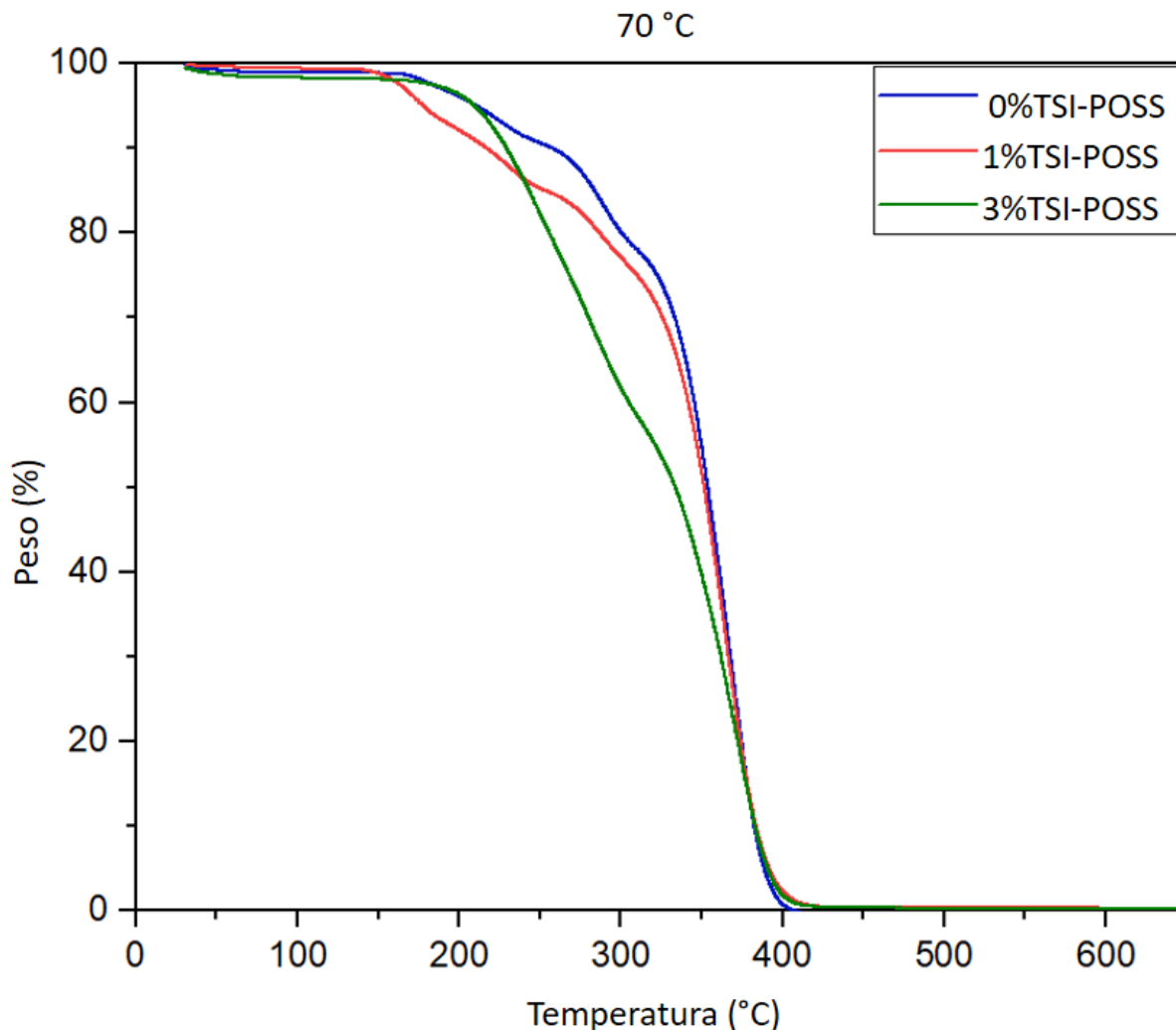


Figura 3.4 Termogramas TGA de las reacciones a 70 °C.

Los termogramas correspondientes a las muestras obtenidas en las reacciones a 80 °C se presentan en la Figura 3.5, donde se observa el peso de las muestras en unidades porcentuales respecto a la temperatura en °C. La muestra sintetizada con 0%TSI-POSS presenta una estabilidad térmica a 157 °C, la cual es más alta que las sintetizadas en presencia de 1%TSI-POSS y 3%TSI-POSS, la cuales son 127 °C y 136 °C respectivamente, por lo cual es la más estable térmicamente. Y, la muestra sintetizada en presencia de 1%TSI-POSS presenta una estabilidad térmica a 127 °C, la cual es más baja que las sintetizadas con 0%TSI-POSS y 3%TSI-POSS, por lo cual es la menos estable térmicamente. Lo anterior es un comportamiento similar a lo presentado en la Figura 3.4. Las muestras dejan un mínimo porcentaje de cenizas cercanas

al 0%. La descomposición de las muestras se da en el rango de temperaturas de 124 °C y 435 °C.

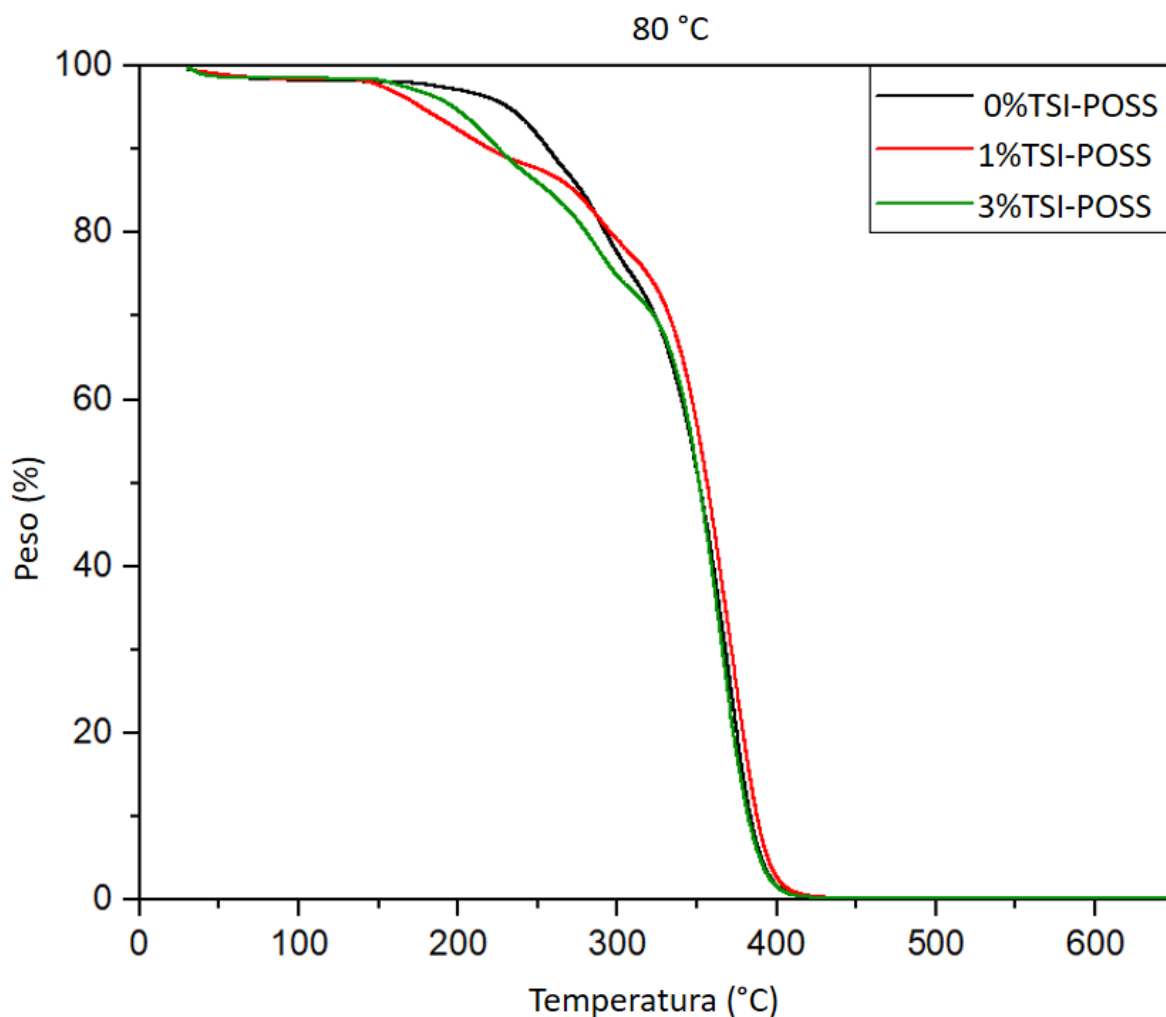


Figura 3.5 Termogramas TGA de las reacciones efectuadas a 80 °C.

De acuerdo a las Figura 3.4 y 3.5, se puede observar que la muestra sintetizada a 80 °C y a 0%TSI-POSS es la que presenta una mayor estabilidad térmica, comparada con las muestras sintetizadas a 0%TSI-POSS70C, 1%TSI-POSS70C, 3%TSI-POSS70C, 1%TSI-POSS80C y 3%TSI-POSS80C. Y, ambas muestras sintetizadas a 1%TSI-POSS, a las temperaturas de 70 °C y 80 °C, presentan una menor estabilidad térmica, comparada con las muestras sintetizadas a 0%TSI-POSS70C, 3%TSI-POSS70C, 0%TSI-POSS80C y 0%TSI-POSS80C.

Las Figuras 3.6 y 3.7 se muestran los termograma DTG de todas las muestras sintetizadas, donde se observa la Deriva de la TGA en unidades de $\%/^{\circ}\text{C}$ respecto a la temperatura en $^{\circ}\text{C}$, los picos en el termograma DTG son etapas de descomposición y, la temperatura a la que se presenta el pico son las temperaturas de descomposición promedio de las muestras sintetizadas y la altura del pico muestra rapidez de la degradación. La formación de varias etapas de descomposición del PMMA es característico del PMMA sintetizado por radicales libres, mientras que los obtenidos por polimerización aniónica solo presentan un pico de descomposición [61]. Las muestras 0%TSI-POSS70C y 3%TSI-POSS80C, se descompusieron a una mayor velocidad comparada con las demás muestras sintetizadas, y la muestra de 3%TSI-POSS70C, fue la que se descompuso más lento comparada con todas las demás muestras.

De acuerdo con Ferriol y col. en 2003 [62] el PMMA obtenido por radicales libres, con un peso molecular promedio de aproximadamente 996000 g/mol, presenta cuatro etapas de pérdida de peso y aquellos con pesos moleculares promedio de alrededor de 350000 g/mol presentan una sola etapa de pérdida de peso; comparando su estudio con diversos estudios previos al suyo, concluyó que el más acertado a la descripción de las etapas de la pérdida de peso de PMMA fue Manring y col. en 1989 [63]. Donde el primer pico observador se presenta alrededor de 150 $^{\circ}\text{C}$ y correspondería a la etapa de degradación iniciada mediante la ruptura de la terminación por insaturación debido a la transferencia del radical al extremo insaturado de la cadena. El segundo pico obtenido es presentado alrededor de 230 $^{\circ}\text{C}$ y el tercer pico alrededor de 270 $^{\circ}\text{C}$, estos son el resultado de una ruptura homolítica de la cadena debido a los enlaces cabeza-cabeza (H-H) y a la degradación iniciada por la transferencia del radical a terminaciones insaturadas, ya que la energía de disociación de un enlace H-H es menor que la de un enlace de la cadena principal (C-C) debido al impedimento estérico y al efecto inductivo de los grupos esteres vecinales. El cuarto pico, y último, corresponde a una ruptura aleatoria de la cadena principal alrededor de 350 $^{\circ}\text{C}$ [61, 62, 63, 64].

Kashiwagi y col. en 1986, estudiaron el efecto del peso molecular inicial sobre el comportamiento de degradación térmica. Para ello, prepararon las muestras bajo las mismas condiciones experimentales, utilizando una temperatura de polimerización de 60 $^{\circ}\text{C}$ y el mismo iniciador. A partir de los termogramas DTG, observaron picos asociados a los distintos picos de inicio de la degradación previamente descritos. Los resultados mostraron que, al aumentar el

peso molecular inicial, la altura de algunos picos disminuye, lo que indica una menor fracción de pérdida de masa en esas etapas. Observaron que se formaron enlaces inestables en las cadenas del polímero durante su polimerización, lo que generó un pico alrededor de 200 °C. Por otro lado, el pico correspondiente a la escisión aleatoria (ubicado alrededor de 300 °C) aumenta su altura con el incremento del peso molecular promedio en número. Esto sugiere que, después de que ocurre la degradación inicial en enlaces débiles, las cadenas remanentes ya no presentan este tipo de enlaces, por lo que su degradación posterior se lleva a cabo principalmente mediante procesos de escisión aleatoria. Otro punto importante es que el pico alrededor de 300 °C, aparece a menor temperatura con un aumento en el peso molecular inicial [61].

Inaba y col. en 1988, analizaron el efecto del peso molecular inicial en la descomposición del PMMA, empleando polimerización aniónica para minimizar variables no controladas. Observaron que la velocidad máxima de degradación se presenta a mayor temperatura en la muestra con menor peso molecular inicial, y que el valor máximo de la velocidad de pérdida de masa disminuye conforme aumenta el peso molecular. Este comportamiento puede explicarse considerando que las reacciones de terminación ocurren con mayor frecuencia en muestras de mayor peso molecular. Además, una vez que tiene lugar la escisión aleatoria, las cadenas más cortas generadas tienden a degradarse casi por completo [65].

Lo anterior podría explicar el cambio en la altura de los picos observados en la Figura 3.6; sin embargo, dado que Inaba y col. en 1988 emplearon polimerización aniónica y no por radicales libres, y ante la falta de estudios similares bajo este último mecanismo, no es posible asegurar que este comportamiento sea aplicable a este estudio.

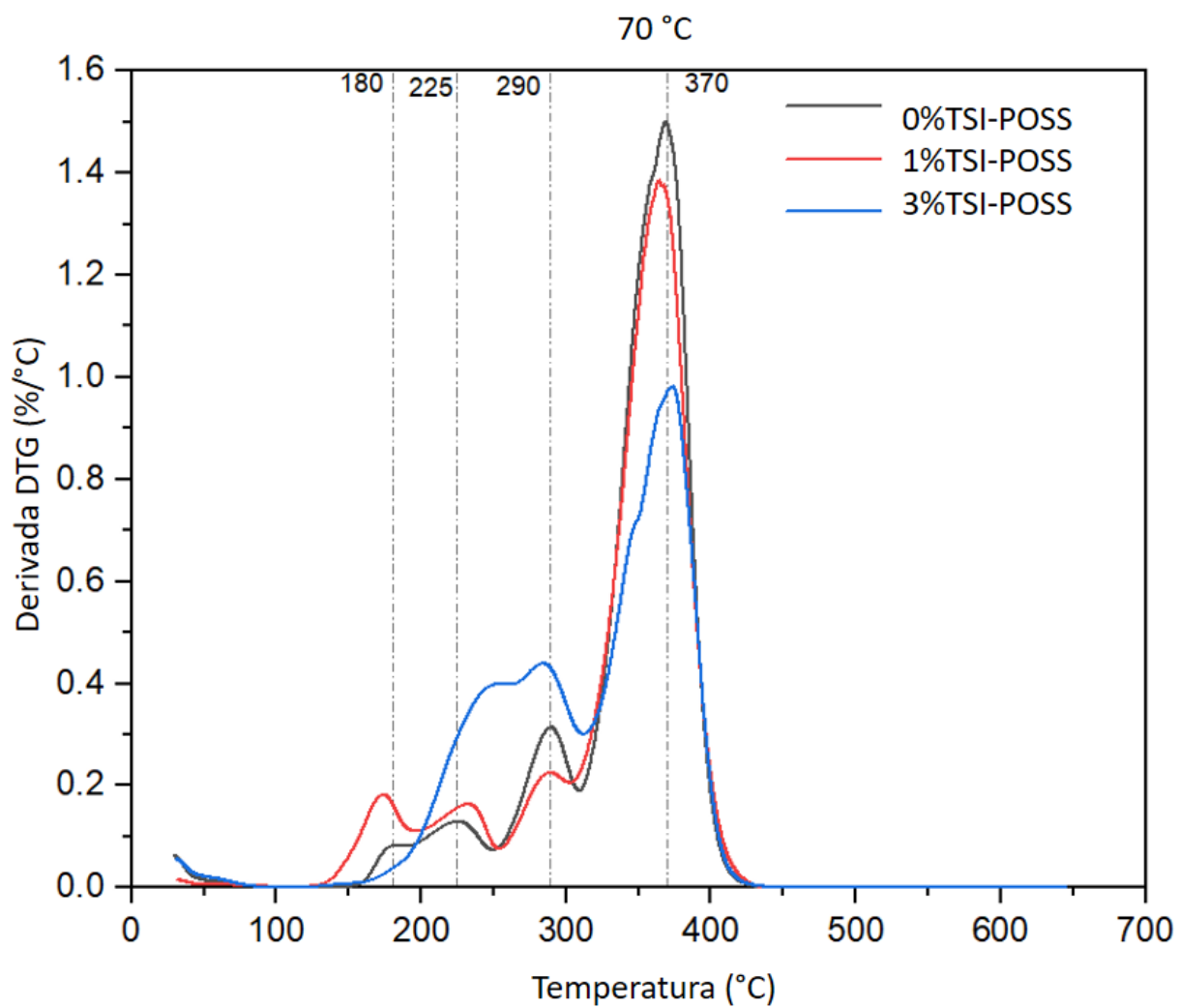


Figura 3.6 Termograma DTG de las muestras obtenidas de las reacciones de polimerización a 70 °C.

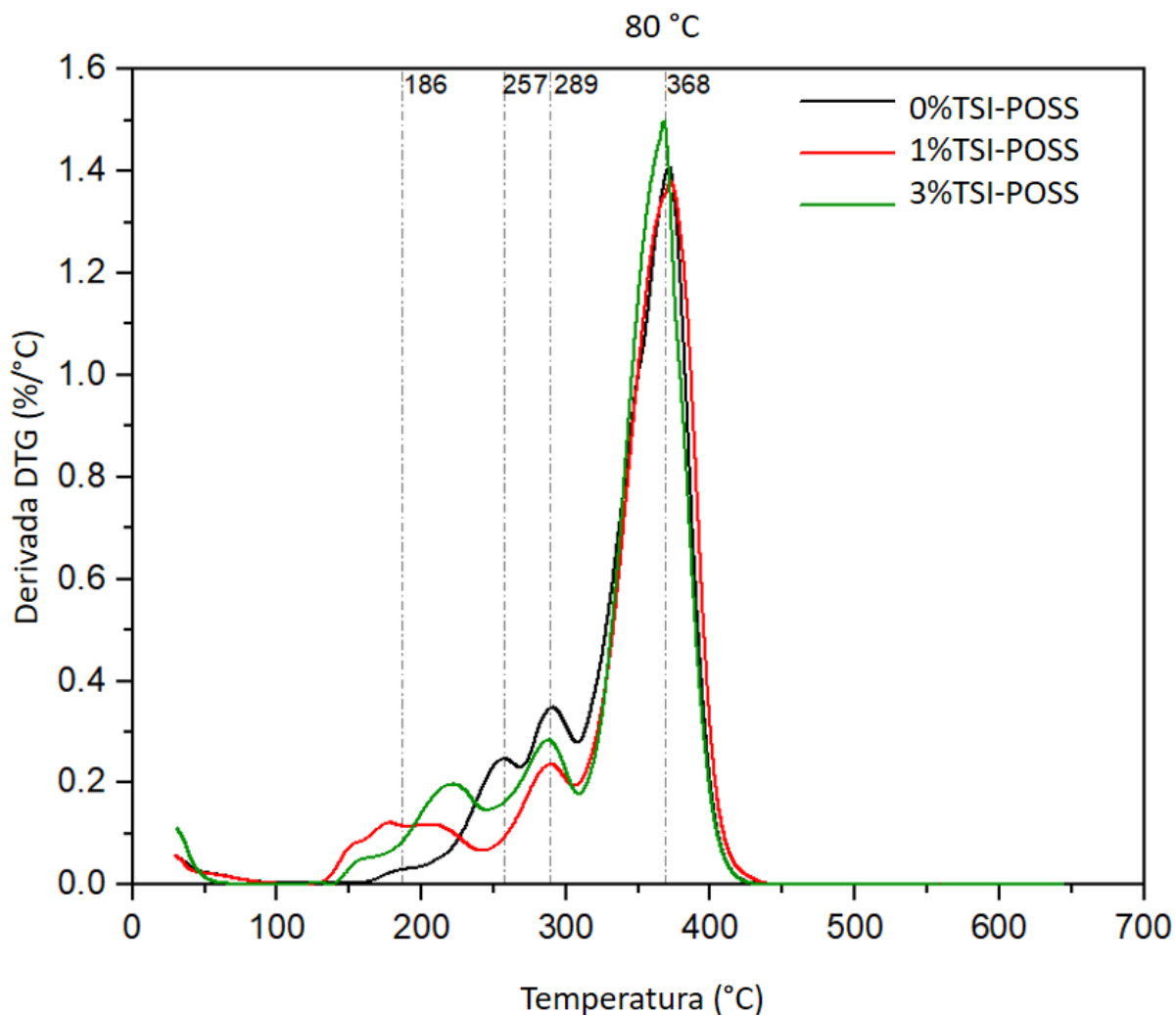


Figura 3.7 Termograma DTG de las muestras obtenidas de las reacciones de polimerización a 80 °C.

Las temperaturas de los picos de las etapas de degradación de cada muestra obtenida se observan en la Tabla 3.4, estos rondan las temperaturas reportadas en bibliografía [56, 57, 61, 62].

El comportamiento observado en el termograma DTG de la muestra con 3%TSI-POSS70C, mostrado en la Figura 3.6 y la Tabla 3.4, puede atribuirse al efecto del TSI-POSS. A determinadas concentraciones, los dominios inorgánicos tipo silsesquioxano contribuyen a la formación de una estructura más rígida y estable, lo que limita la movilidad de las cadenas poliméricas y retrasa su degradación térmica. Asimismo, una adecuada dispersión del TSI-POSS

en el material puede favorecer la formación de una red física o pseudo-reticulación, incrementando la temperatura de degradación [4, 15, 36, 37].

Tanto en la Figura 3.7 como en la Tabla 3.4, se observa que el comportamiento inicial del termograma DTG de la muestra obtenida con 3 %TSI-POSS80C resulta particular; sin embargo, su análisis no se contempla dentro de los alcances de esta tesis, por lo que se propone su estudio en trabajos futuros.

Tabla 3.4 Temperatura promedio de las etapas de degradación de las muestras obtenidas en las reacciones de polimerización.

Nombre de la muestra	Primera etapa	Segunda etapa	Tercera etapa	Cuarta etapa
0%TSI-POSS70°C	179 °C	225 °C	289 °C	369 °C
1%TSI-POSS70°C	173 °C	233 °C	288 °C	364 °C
3%TSI-POSS70°C	245 °C	285 °C	346 °C	375 °C
0%TSI-POSS80°C	182 °C	256 °C	290 °C	371 °C
1%TSI-POSS80°C	177 °C	210 °C	289 °C	372 °C
3%TSI-POSS80°C	156 °C	220 °C	287 °C	367 °C

3.3 Resultados de la microscopia óptica BF

Esta caracterización se realizó para observar la superficie de las películas de PMMA sintetizadas en presencia y ausencia de TSI-POSS, y distinguir si es posible de observar el TSI-POSS en las películas. Se obtuvieron micrografías de todas las muestras obtenidas en las reacciones efectuadas, tanto a 70 °C como a 80 °C.

En la imagen 3.8 se observa la morfología de una muestra tomada del TSI-POSS puro utilizado en las reacciones de polimerización efectuadas, los cristales del TSI-POSS varían de 1113.08 μm a 1968.27 μm , lo que equivaldría a 1.1 mm y 1.9 mm, y se observa que el TSI-POSS no deja pasar la luz.

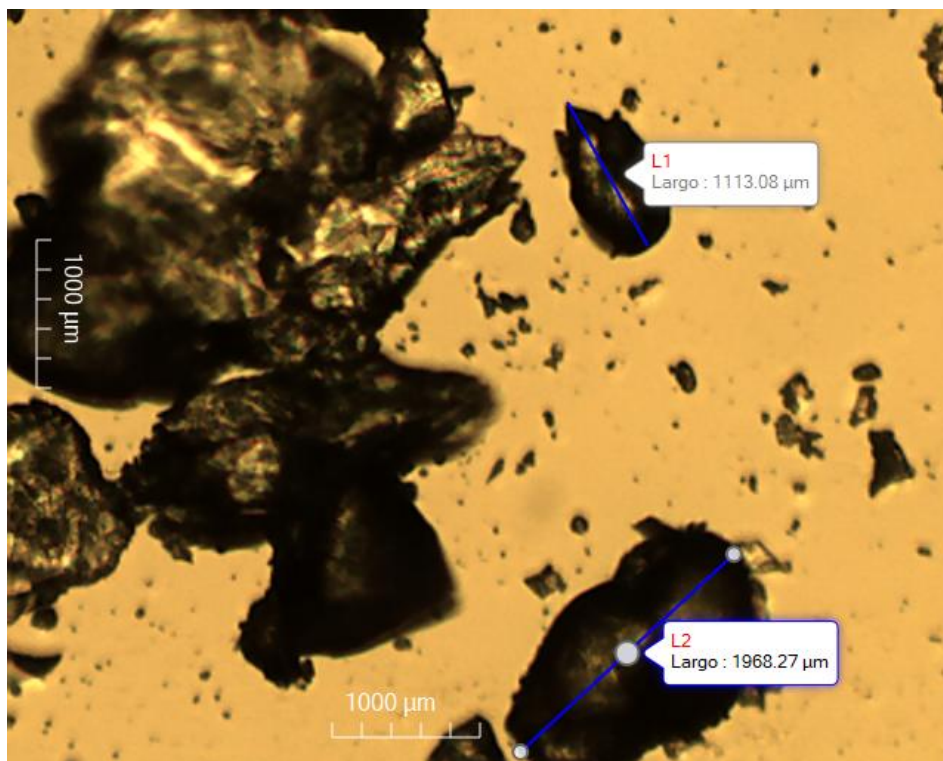


Figura 3.8 Micrografía óptica BF del TSI-POSS.

Las películas blancas y rugosas mencionadas en la sección 2.6, y mostradas en la Figura 2.9 de dicha sección, presentan aglomeraciones de material las cuales se observan a simple vista, las microscopías obtenidas de esas películas se observan en las Figuras 3.9 y 3.10, en la cual se observa una estructura en la superficie de la película, lo cual se debe a la aglomeración del material. Esto debido que, al momento de elaborar las películas, se elaboraron a una temperatura de 140 °C, lo cual resultó en un defecto en la fundición del material, el cual se observa como aglomeración sin fundir.

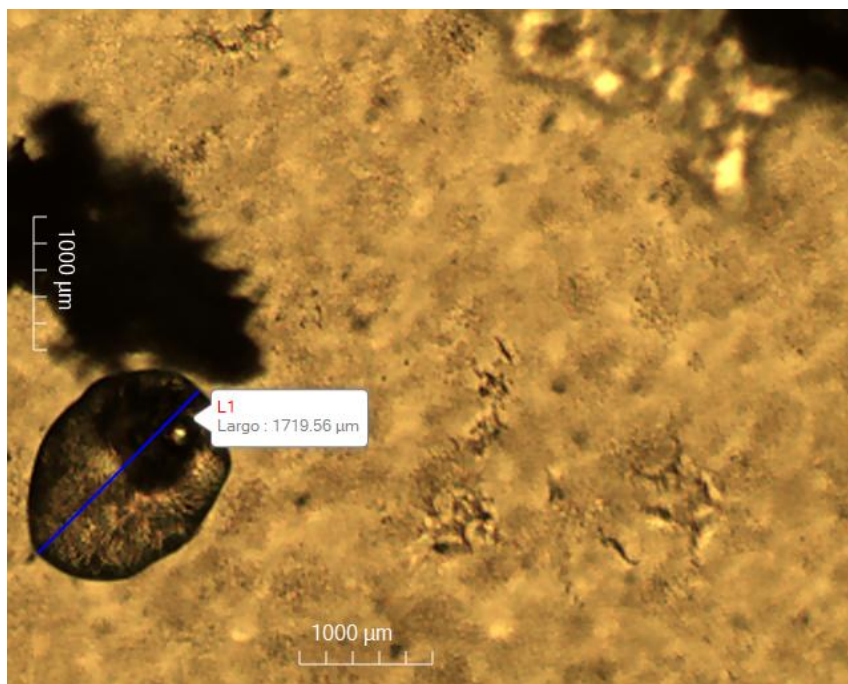


Figura 3.9 Micrografía óptica BF de la película elaborada del producto sintetizado en presencia de 3%TSI-POSS80°C

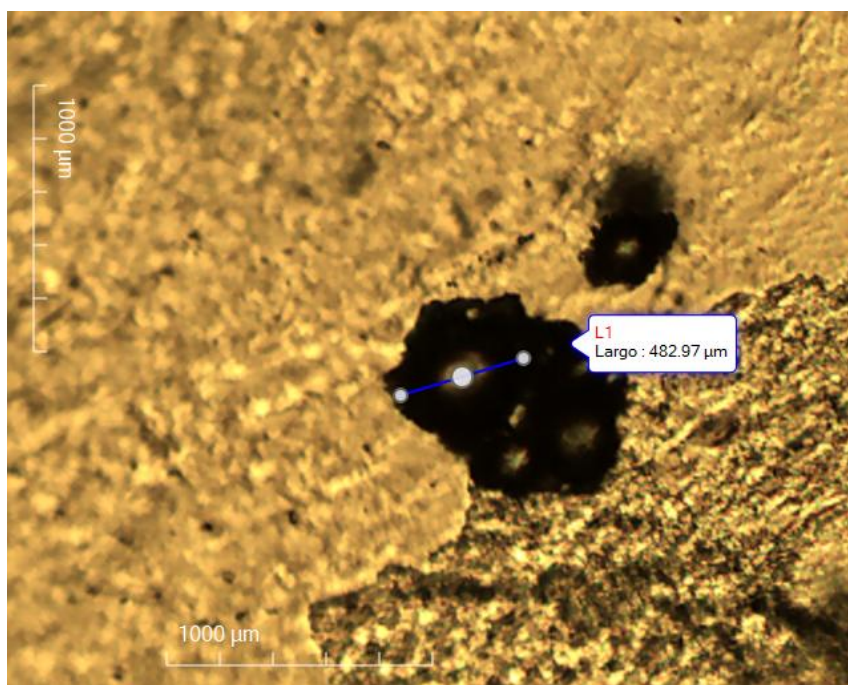


Figura 3.10 Micrografía óptica BF de la película elaborada del producto sintetizado en presencia de 1%TSI-POSS70°C.

En la Figura 3.11 se observan las micrografías de las películas transparentes y flexibles presentadas en el capítulo 2.6, y mostradas en la Figura 2.9, en las cuales no se apreciaba aglomeración alguna de material ni defectos de fundición, ya que se obtuvieron a la temperatura de 180 °C, la cual era la adecuada para su correcto procesamiento; y en las microscopías solo se distingue la superficie lisa de la película, no se aprecia ningún cristal del TSI-POSS. Esto probablemente se puede atribuir a que cuenta cuenta con una buena distribución del TSI-POSS al momento de realizarse las películas.

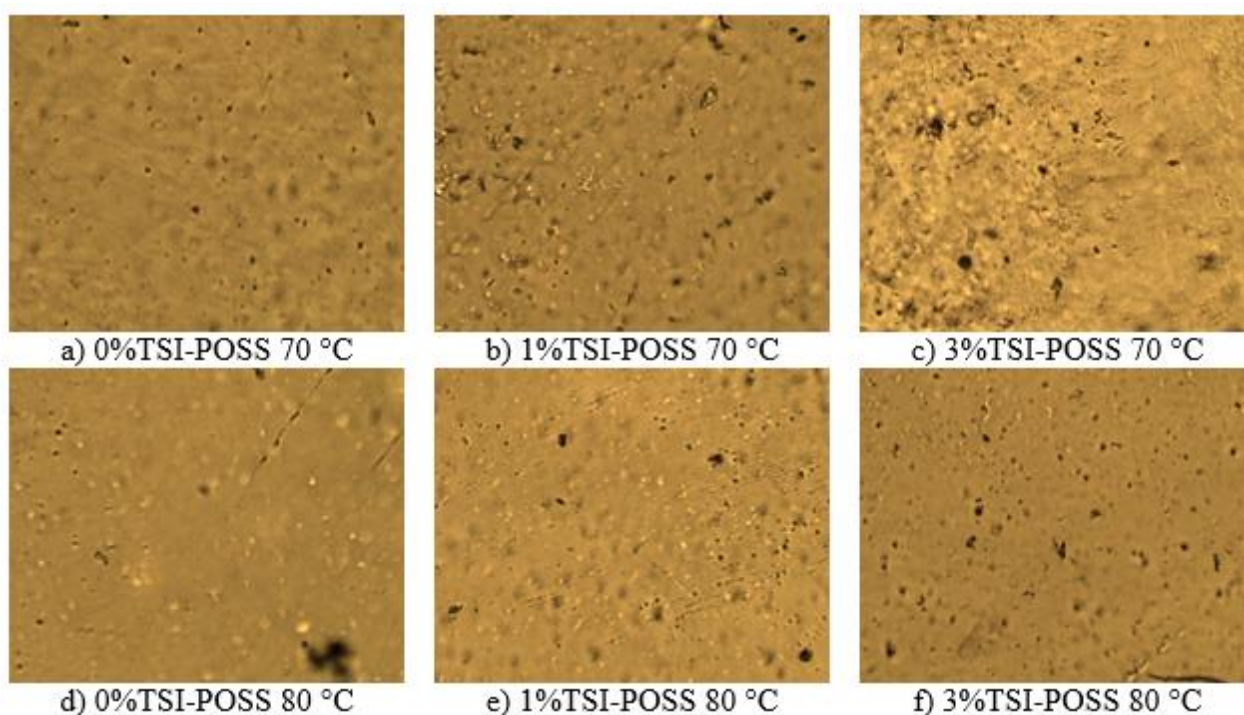


Figura 3.11 Micrografías ópticas BF de los productos obtenidos a) 0%TSI-POSS70C, b) 1%TSI-POSS70C, c) 3%TSI-POSS70C, d) 0%TSI-POSS80C, e)1%TSI-POSS80C y f) 3%TSI-POSS80C.

3.4 Resultados del SEM

Se caracterizó bajo la técnica SEM solamente la película obtenida de la muestra del producto sintetizado en la reacción de polimerización en presencia de 3%TSI-POSS70C. Dicha película presentó diferentes morfologías en sí misma, las siguientes micrografías presentan las diferentes zonas de la película, desde la zona más lisa a la zona de mayor relieve o rugosidad.

La Figura 3.12 muestra la micrografía SEM de la zona lisa, de dicha película; en la Figura 3.13 se observa la micrografía SEM de una zona un poco rugosa; y en la Figura 3.14 se aprecia la micrografía SEM de una zona muy rugosa, de la única película caracterizada.

La Figura 3.12 fue tomada a x2500, se puede apreciar la superficie lisa de la película de 3%TSI-POSS70C y no hay visibilidad de alguna molécula de TSI-POSS presente en la superficie.

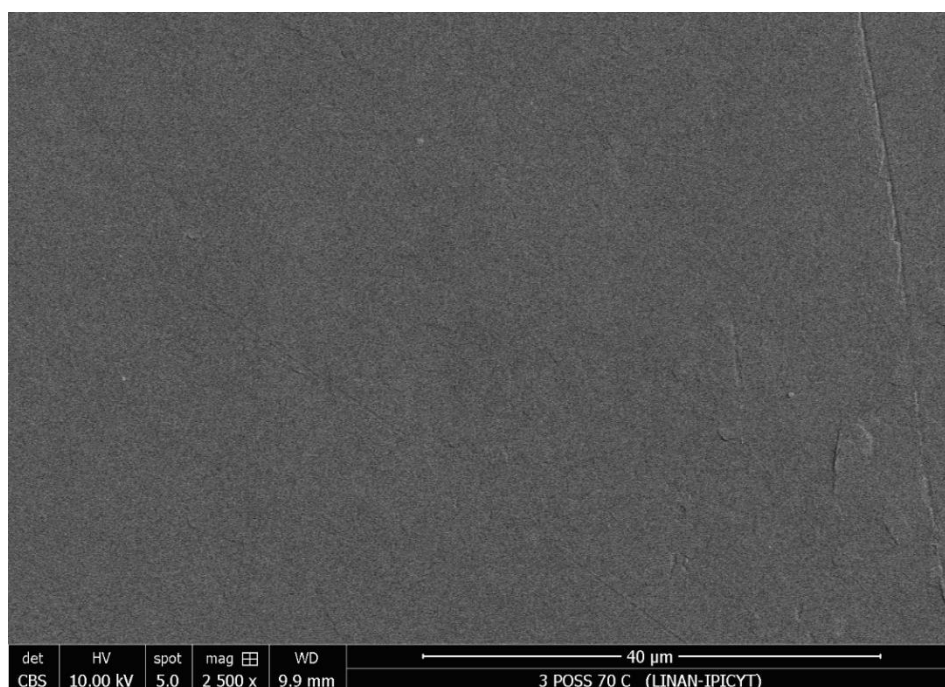


Figura 3.12 Micrografía SEM de la muestra de 3%TSI-POSS70C con x2500.

En la Tabla 3.5 se observa el EDS de los porcentajes de peso y porcentaje atómico, obtenidos de los elementos presentes en la zona lisa de la única muestra analizada. Donde se observa que presenta una pequeña cantidad de silicio, el cual no es visible en el SEM, comparada con los siguientes EDS de las micrografías SEM presentadas más adelante. Este silicio es atribuido al TSI-POSS, ya que este presenta silicio en el núcleo de su molécula.

Tabla 3.5 EDS de la zona lisa de la muestra 3%TSI-POSS70°C.

Elemento	% Peso	% Atómico
Carbono	66.68	73.06
Oxígeno	32	26.32

Silicio	1.33	0.62
Total	100	100

La Figura 3.13 fue tomada a x2500, la micrografía SEM muestra una sección de la única película analizada (3%TSI-POSS70C), donde se aprecia una ligera rugosidad de la muestra en dicha zona. Esta rugosidad se encuentra señalada por una flecha roja.

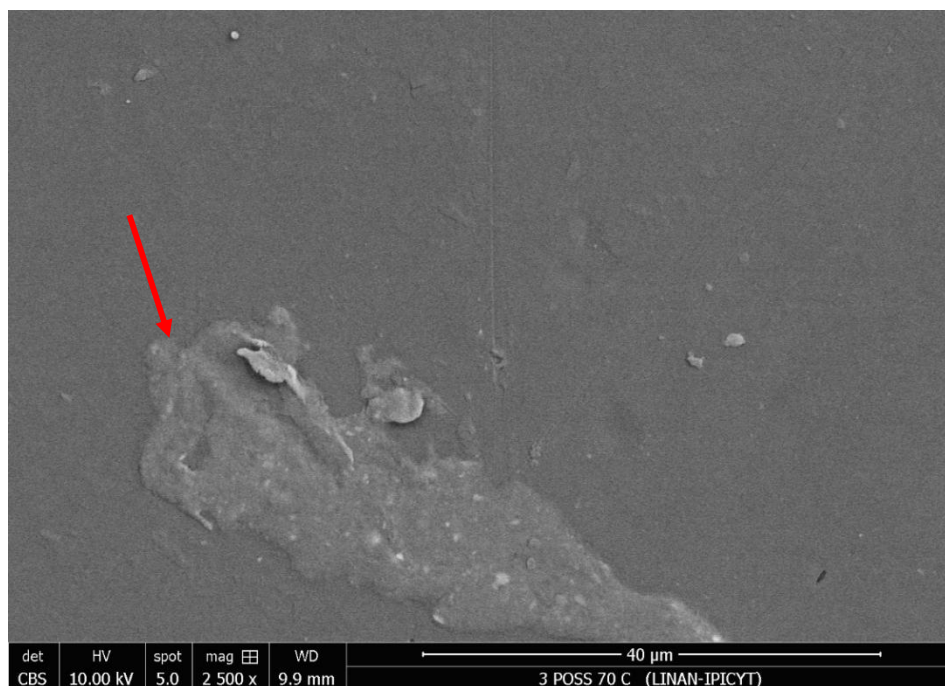


Figura 3.13 Micrografía SEM de una posible aglomeración en la muestra de 3%TSI-POSS70C con x2500.

En la Tabla 3.6 se presenta el EDS del porcentaje peso y atómico, de los elementos obtenidos en la zona con una ligera rugosidad, de la única muestra analizada (3%TSI-POSS70C). Se observa que en esta zona presenta un ligero aumento en la cantidad de silicio, con respecto a la cantidad de silicio presentada en el EDS de la Tabla 3.5.

Tabla 3.6 EDS de la zona con posible aglomeración de la muestra 3%TSI-POSS70°C.

Elemento	% Peso	% Atómico
Carbono	64.33	71.05

Oxígeno	33.92	28.12
Silicio	1.75	0.83
Total	100	100

La única película analizada también presentó una zona rugosa, la cual es la más rugosa del análisis de la única muestra analizada, con un pequeño hueco o defecto no observable en las micrografías SEM anteriores. La zona de interés se encuentra señalada con una flecha roja, y el defecto se encuentra señalado con una flecha amarilla. Todo esto se observa en la micrografía SEM (Figura 3.14) tomada a x50.

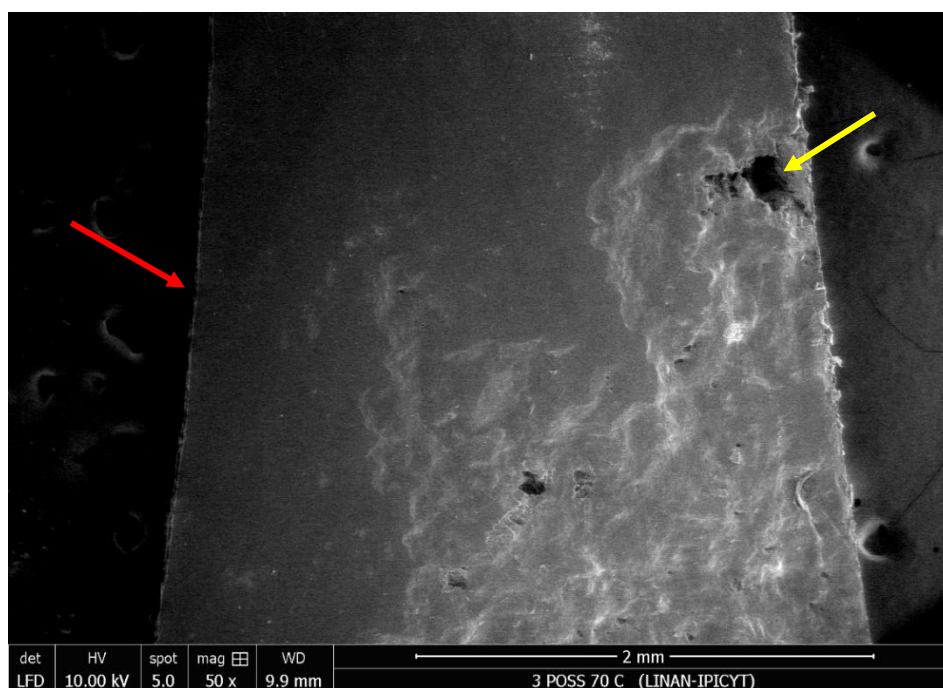


Figura 3.14 Zona medianamente rugosa de la película de 3%TSI-POSS70C con x50.

En la Tabla 3.7 se presenta el EDS del porcentaje de peso y atómico, de la zona rugosa de la única muestra analizada. Se puede apreciar que es el porcentaje de silicio más alto obtenido de las tres zonas analizadas de la muestra, lo cual indica que a mayor porcentaje de silicio presenta mayores defectos del procesamiento de fundición al momento de realizar la película.

Tabla 3.7 EDS de la zona rugosa de la muestra 3%TSI-POSS70°C.

Elemento	% Peso	% Atómico
Carbono	65.16	72.35
Oxígeno	30.96	25.81
Silicio	3.88	1.84
Total	100	100

3.5 Evolución de la temperatura durante la polimerización

Los datos de la evolución de la temperatura vs tiempo, los cuales fueron registrados y almacenados en el registrador de datos portátiles, OM-HL-EH-TC marca OMEGA®, se obtuvieron mediante el software OMEGA LogPro. Posteriormente los datos fueron exportados del software OMEGA LogPro a Excel para la manipulación de los datos. Estos datos se graficaron y se obtuvieron las curvas del seguimiento de la temperatura, tanto de la mezcla como del etilenglicol (el cual fue utilizado para calentar la mezcla de manera uniforme).

Las curvas de la evolución de la temperatura (K) vs tiempo (s) de las reacciones de polimerización efectuadas a 70 °C, en presencia y ausencia de TSI-POSS, y del etilenglicol se muestra en las Figuras 3.15 y 3.16, respectivamente. En la Figura 3.15 se aprecia que los tres experimentos alcanzaron el pico máximo de temperatura en un tiempo similar, de aproximadamente 5600 segundos. La temperatura máxima, de las tres reacciones, fue alrededor de 355 K (82 °C), lo cual indica un aumento de 12 °C desde el inicio de la reacción. La temperatura final de reacción para la muestra de 0%TSI-POSS es de 344 K (71 °C), para la muestra de 1%TSI-POSS es de 350 K (77 °C), y para la muestra de 3%TSI-POSS es de 343 K (70 °C).

La etapa de iniciación comienza en el momento en que se adiciona el iniciador, BPO, al matraz que contiene la mezcla previamente preparada para la polimerización del MMA, ya sea en presencia o en ausencia de TSI-POSS. A partir de este instante, se generan las especies radicalarias responsables del inicio del proceso. Con base en el comportamiento observado, esta etapa puede considerarse predominante desde el tiempo cero hasta aproximadamente los 500 segundos. Posteriormente, se da paso a la etapa de propagación, en la cual los radicales formados

reaccionan con el monómero, permitiendo el crecimiento de las cadenas poliméricas. Esta fase se extiende aproximadamente hasta los 10700 segundos, periodo en el que ocurre la mayor conversión de monómero a polímero. Finalmente, una vez transcurrido este intervalo, tiene lugar la última etapa, en la cual, el monómero ya se encuentra consumido casi en su totalidad.

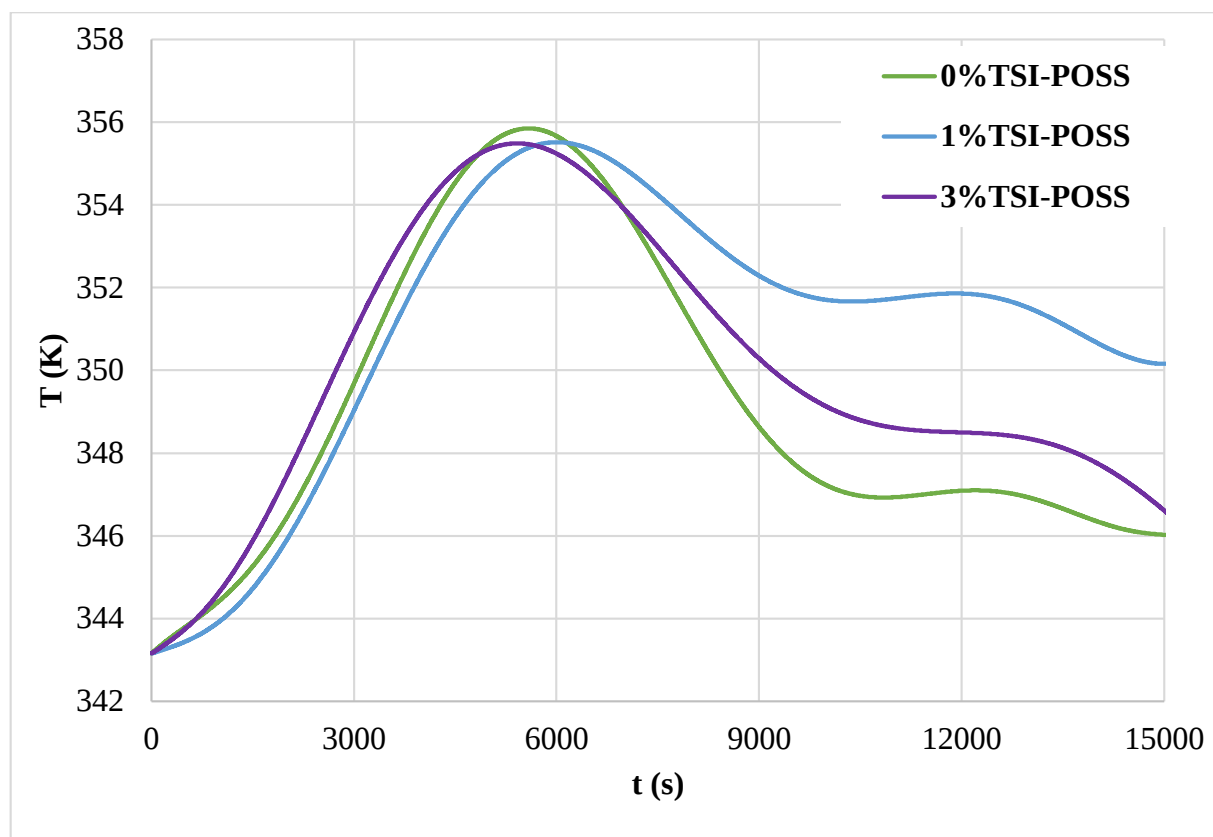


Figura 3.15 Curvas T (K) vs t (s) de la mezcla en las reacciones de 70 °C.

Los datos presentados en la Figura 3.16 resultan fundamentales para el cálculo del flujo de calor generado durante la reacción, el cual se analiza con mayor detalle en la sección siguiente. Asimismo, estos datos fueron de gran utilidad para el seguimiento del perfil de temperatura a lo largo del proceso de polimerización. Lo anterior se debe a que el matraz se mantuvo sumergido en un cristalizador que contenía etilenglicol, el cual actuó como medio de transferencia de calor. Esto fue de gran importancia para que la mezcla dentro del matraz llegara a los 70 °C. Este permitió un calentamiento más uniforme de la mezcla dentro del matraz, favoreciendo condiciones térmicas más controladas durante la reacción. Este comportamiento puede explicarse con base en la ley cero de la termodinámica, la cual establece que, si dos sistemas se

encuentran en equilibrio térmico con un tercero, entonces todos los sistemas involucrados estarán en equilibrio entre sí [66]. En este caso, la parrilla de calentamiento y el etilenglicol alcanzan primero el equilibrio térmico, y posteriormente este equilibrio se extiende a la mezcla, promoviendo así una distribución homogénea de la temperatura en el sistema.

Se observa en la Figura 3.16 que las tres muestras alcanzaron la temperatura máxima alrededor de 5700 segundos. Esta diferencia de tiempos con la Figura 3.15, es debido a que la reacción es exotérmica y el incremento de temperaturas inicia desde la mezcla hacia el etilenglicol, según la ley cero de la termodinámica. Las temperaturas máximas para cada muestra fueron de: 350 (77 °C) para la muestra de 0%TSI-POSS y para la muestra de 1%TSI-POSS, y 349 K (76 °C) para la muestra de 3%TSI-POSS. La temperatura final, en el tiempo estudiado, para la muestra de 0%TSI-POSS fue de 344 K (71 °C), para la muestra de 1%TSI-POSS fue de 348 K (75 °C) y para la muestra de 3%TSI-POSS fue de 344 K (71 °C).

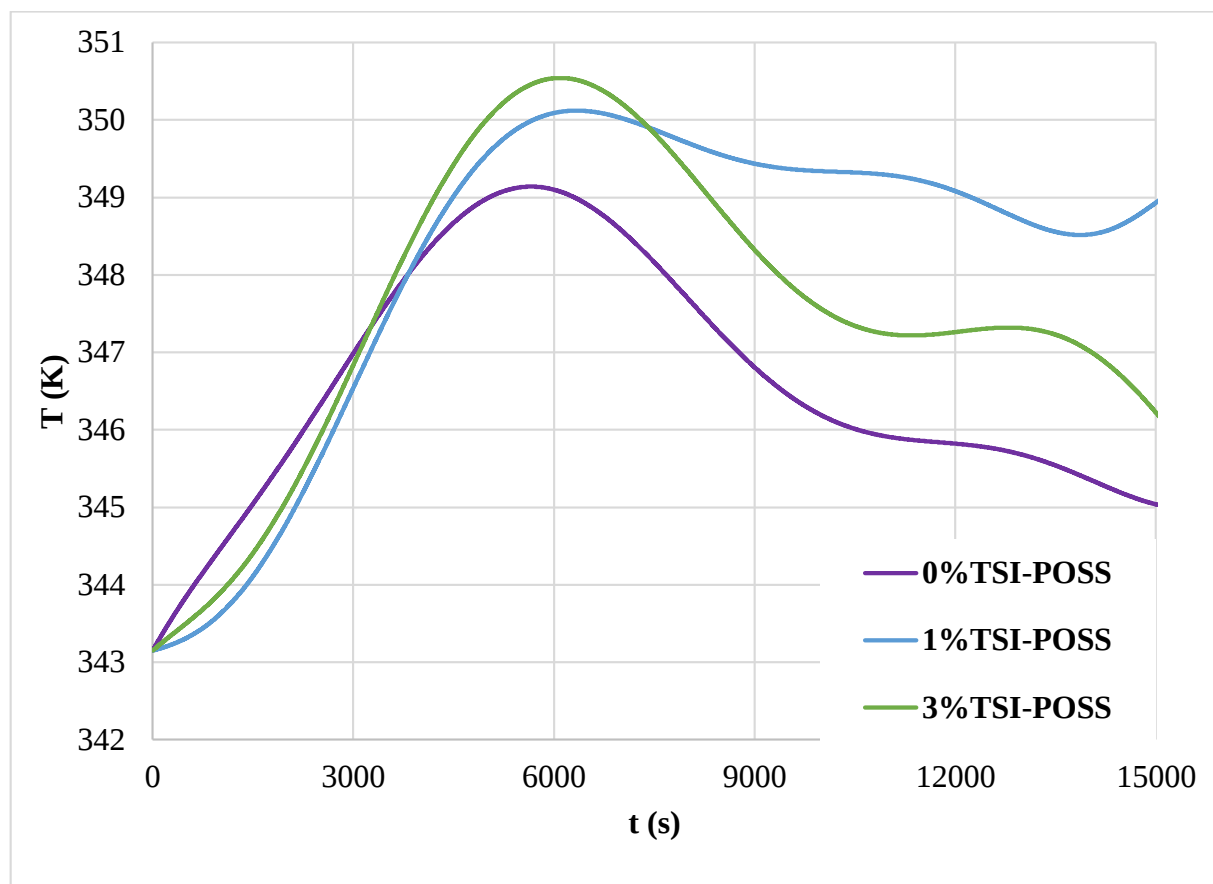


Figura 3.16 Curvas T (K) vs t (s) del etilenglicol en las reacciones de 70 °C.

El comportamiento observado en estas gráficas se complementa si se considera la ecuación de Arrhenius (ecuación 3.1), ya que las constantes de velocidad de reacción aumentan conforme se incrementa la temperatura, lo que favorece que el proceso ocurra más rápidamente. En este contexto, se observa que la reacción comienza a acelerarse alrededor de los 500 s, ya que la formación de especies reactivas y la velocidad de propagación se vuelven más significativas. A medida que avanza el tiempo, la reacción alcanza una etapa de mayor velocidad en la zona intermedia.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (3.1)$$

Posteriormente, cerca de los 10700 s, la velocidad de reacción comienza a disminuir. Este comportamiento se debe principalmente al consumo progresivo del monómero y a la reducción en la concentración de especies radicalarias activas, lo que limita el crecimiento de las cadenas poliméricas. Finalmente, alrededor de los 14500 s, el sistema tiende a estabilizarse, indicando que la reacción ha llegado a una etapa donde los cambios son mínimos y el proceso de polimerización prácticamente ha concluido.

En las Figuras 3.17 y 3.18, se pueden apreciar las curvas de temperatura (K) vs tiempo (s) de la mezcla y del etilenglicol en las polimerizaciones efectuadas a 80 °C, en presencia y ausencia de TSI-POSS. Los tres experimentos alcanzaron su pico máximo de temperatura en un tiempo similar, alrededor de los 4400 segundos. Las temperaturas máximas alcanzadas de las muestras fueron los siguientes: 358 K (85 °C) para la muestra de 0%TSI-POSS y para la muestra de 1%TSI-POSS, y 362 K (89 °C) para la muestra de 3%TSI-POSS. La temperatura final de reacción para cada muestra fue de: 353 K (80 °C) para la muestra de 0%TSI-POSS y para la muestra de 1%TSI-POSS, y 356 K (83 °C) para la muestra de 3%TSI-POSS.

La etapa de iniciación comienza al añadir el BPO a la mezcla, generando los radicales que dan inicio a la polimerización; esta etapa se extiende aproximadamente desde el tiempo cero hasta los 350 segundos. Posteriormente ocurre la propagación, donde las cadenas poliméricas crecen por adición de monómero, hasta alrededor de los 7700 segundos. Finalmente, tiene lugar la terminación, con lo que concluye el proceso de polimerización.

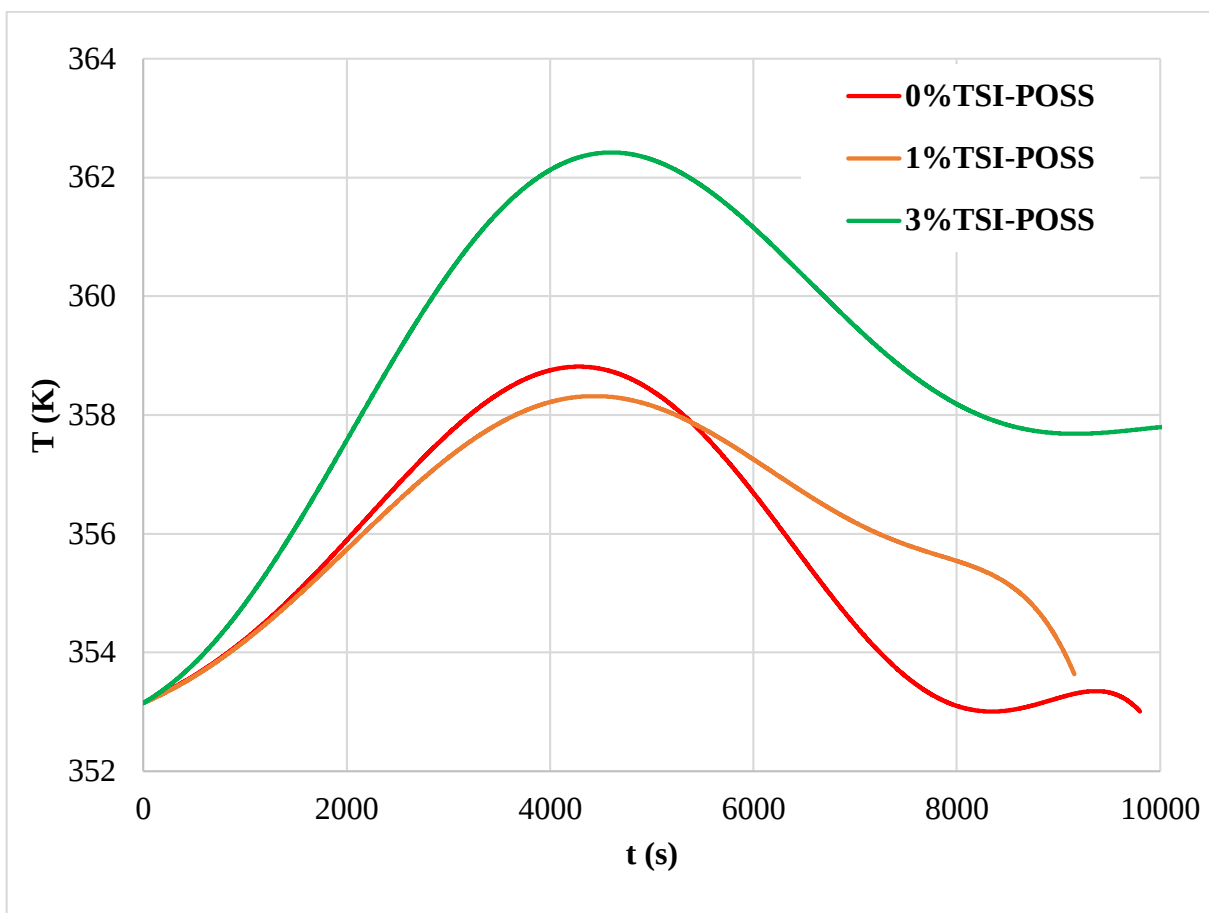


Figura 3.17 Curvas T(K) vs t (s) de la mezcla de las reacciones a 80 °C

Como se explicó anteriormente en esta sección, el etilenglicol forma una parte importante para los cálculos posteriores del calor de la reacción, y a su vez en los demás cálculos de la cinética de las reacciones efectuadas.

En la Figura 3.18 se observa que las tres muestras alcanzan su temperatura máxima aproximadamente a los 5200 segundos. La diferencia en los tiempos respecto a lo mostrado en la Figura 3.17 puede explicarse por la naturaleza exotérmica de la reacción. En este caso, el calor generado se origina primero en la mezcla de reacción y posteriormente se transfiere hacia el etilenglicol que rodea al matraz. Este comportamiento es consistente con la ley cero de la termodinámica, ya que el sistema tiende a alcanzar un equilibrio térmico entre la mezcla y el medio circundante, lo que influye en el desfase observado en los tiempos de temperatura máxima. La temperatura máxima de las muestras fue de 357 K (84 °C). La temperatura final, en

el tiempo estudiado, para la muestra de 0%TSI-POSS fue de 355 K (82 °C) y para la muestra de 1%TSI-POSS, y para la muestra de 3%TSI-POSS fue de 356 K (83 °C).

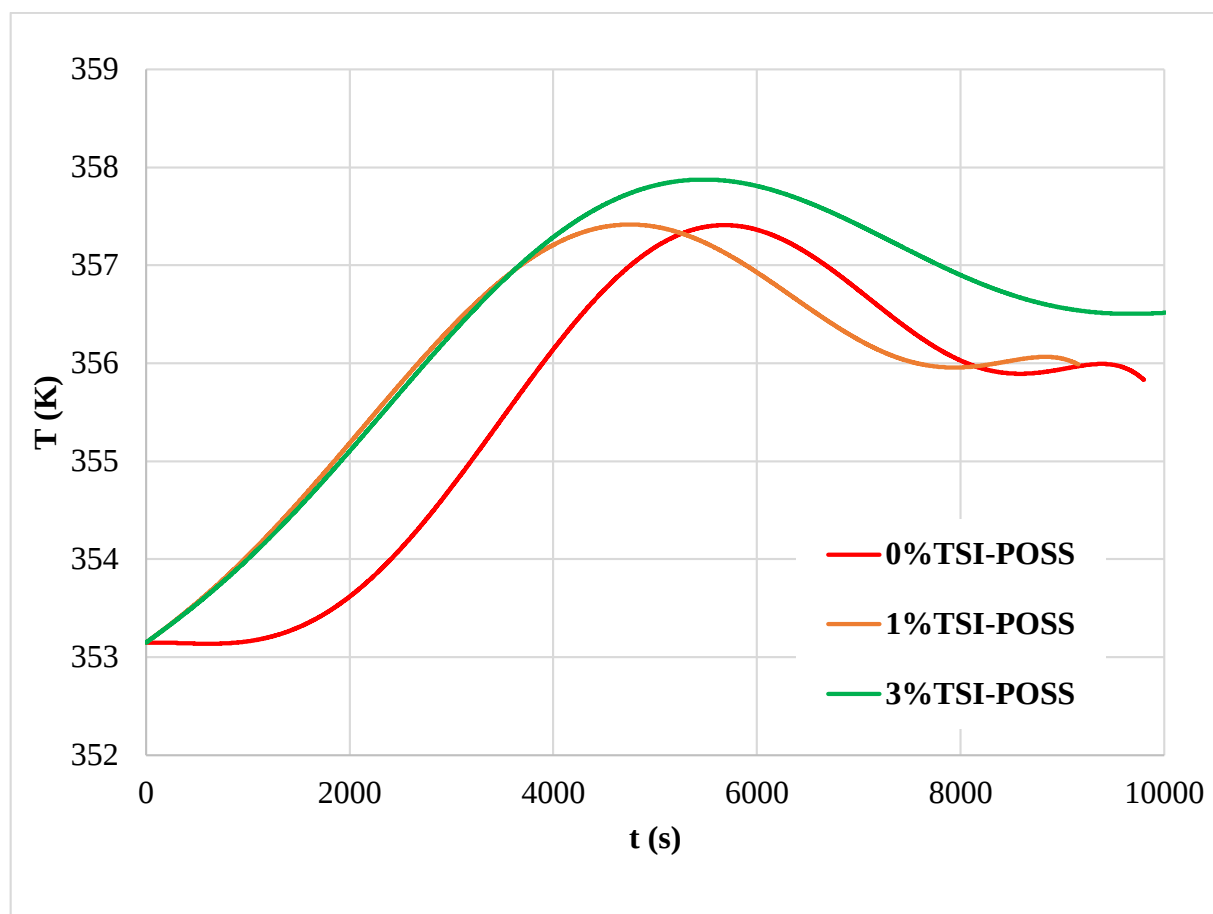


Figura 3.18 Curvas T (K) vs t (s) del etilenglicol en las reacciones de 80 °C.

De acuerdo con la ecuación 3.1, las constantes de velocidad aumentan al incrementarse la temperatura, lo que favorece una mayor rapidez inicial en la reacción. En este caso, el sistema comienza a acelerarse alrededor de los 350 s, alcanzando su mayor velocidad en la etapa intermedia. Posteriormente, cerca de los 7700 s, la reacción empieza a disminuir su velocidad debido al agotamiento del monómero y a la menor concentración de especies reactivas, hasta estabilizarse aproximadamente a los 8800 s, momento en el que la polimerización prácticamente ha finalizado.

Las reacciones realizadas a 80 °C se llevaron a cabo en menor tiempo en comparación con aquellas efectuadas a 70 °C. Esto se evidencia en que alcanzaron su temperatura máxima más rápidamente y concluyeron la reacción en un intervalo de tiempo más corto. Este

comportamiento se atribuye principalmente a la fuerte dependencia de la descomposición del iniciador con la temperatura, ya que al incrementarse esta, se genera una mayor cantidad de radicales. Como consecuencia, se incrementa la frecuencia de terminación de las cadenas, acelerando el desarrollo global de la reacción [67].

Al comparar las gráficas de esta sección con las presentadas en las siguientes, no se logra establecer una relación directa entre ellas. Se observa que, en las reacciones realizadas a 70 °C, las temperaturas máximas alcanzadas son prácticamente iguales entre las muestras, mientras que, a 80 °C, la mayor temperatura corresponde a la muestra con 3% de TSI-POSS. Sin embargo, estos resultados no muestran una correspondencia clara con la conversión obtenida, ya que los valores máximos de conversión se presentan en las muestras de 0%TSI-POSS para ambas temperaturas.

3.6 Curvas de calor de reacción

Se obtuvieron las curvas del flujo de calor total de la reacción con las ecuaciones 2.2, 2.3 y 2.4, mostradas en la sección 2.11, de las diferentes reacciones efectuadas, en presencia y ausencia de TSI-POSS, a las dos diferentes temperaturas (70 °C y 80 °C).

En la Figura 3.19 se presenta el comportamiento del calor liberado durante las reacciones de polimerización realizadas a 70 °C. A partir de estos resultados, se observa que es menos intenso el calor de reacción conforme aumenta la concentración de TSI-POSS en el sistema. En particular, la muestra sin adición de 0%TSI-POSS es la que presenta el mayor calor de reacción, lo que indica una liberación de energía más elevada durante el proceso.

El inicio de la autoaceleración se indica con flechas rojas en cada una de las curvas, y coincide con el incremento del calor de reacción, lo que refleja un aumento en la velocidad de polimerización. La flecha morada correspondiente al coeficiente de propagación (k_p) señala el punto a partir del cual este comienza a disminuir de manera progresiva. Este comportamiento se asocia con la reducción en la difusividad de las especies reactivas, lo cual también se ve reflejado en una disminución del calor liberado en las tres curvas. Por su parte, la flecha morada asociada al coeficiente de terminación (k_t) indica el inicio de su inflexión, lo cual ocurre cuando el sistema se aproxima al punto crítico y la reacción empieza a estar controlada por fenómenos de difusión. Finalmente, las flechas amarillas marcan los puntos de inflexión en la conversión,

los cuales evidencian un cambio en la velocidad a la que el MMA se transforma en PMMA [67, 68, 69, 70].

El comportamiento de las curvas del calor de la reacción, puede asociarse con el efecto que tiene el TSI-POSS sobre la cinética de la polimerización. Al incorporarse en la mezcla, el TSI-POSS puede interferir en el crecimiento de las cadenas poliméricas, ya sea por efectos estéricos o por cambios en la movilidad de las especies reactivas, también podría deberse a reacciones del TSI-POSS con los radicales en crecimiento, como transferencias. Como resultado, la velocidad de propagación puede disminuir, lo que conlleva a una menor tasa de conversión en un intervalo de tiempo determinado y, por lo tanto, a una menor liberación de calor.

Asimismo, la presencia de TSI-POSS puede modificar las interacciones dentro del sistema, alterando la distribución de los radicales, lo que también puede favorecer procesos de terminación o limitar la eficiencia de la reacción. En conjunto, estos efectos contribuyen a que la reacción sea menos intensa desde el punto de vista térmico conforme aumenta la cantidad de TSI-POSS, explicando así la disminución observada en el calor de reacción.

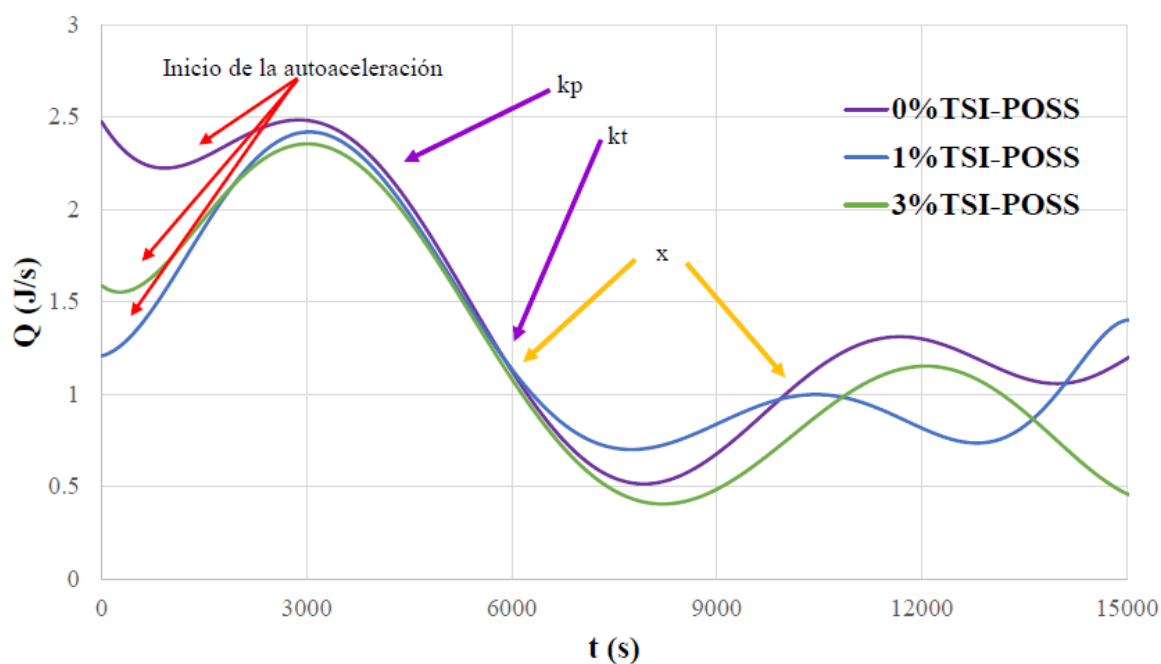


Figura 3.19 Gráfica Q (J/s) vs t (s), del calor de reacción de los experimentos a 70 °C.

En la Figura 3.20 se observa que la polimerización del MMA en ausencia de TSI-POSS es la que libera la mayor cantidad de calor, mientras que la reacción con 3% de TSI-POSS presenta la menor liberación de energía. Esto indica que la intensidad del proceso disminuye conforme aumenta la cantidad de TSI-POSS en el sistema.

En la gráfica también se identifican, mediante flechas azules, los puntos donde inicia la autoaceleración de la reacción (efecto gel). Estos puntos coinciden con un incremento notable en el calor liberado, lo cual refleja un aumento en la velocidad de polimerización debido a la acumulación de radicales activos y a la disminución de los procesos de terminación. Por otro lado, las flechas moradas señalan cambios importantes en la cinética de la reacción. La primera indica el inicio de la disminución en k_p , lo cual ocurre cuando la reacción comienza a verse limitada por la reducción en la movilidad de las especies reactivas, debido al aumento de la viscosidad del medio. La segunda flecha morada corresponde a un punto de inflexión asociado con k_t , donde la reacción pasa a estar controlada principalmente por procesos de difusión, dificultando el encuentro entre radicales. Finalmente, las flechas amarillas marcan los puntos de inflexión en la curva de conversión, los cuales indican cambios en la velocidad a la que el monómero se transforma en polímero. Estos puntos reflejan transiciones en el régimen cinético de la reacción, mostrando cómo evoluciona el sistema a lo largo del tiempo [67, 68, 69, 70].

Al comparar las Figuras 3.19 y 3.20, se observa que la reacción correspondiente a 0%TSI-POSS 80C presenta la mayor liberación de calor (2.8 J/s) en comparación con las demás reacciones, lo que indica que, bajo estas condiciones, el proceso es más intenso desde el punto de vista térmico. Asimismo, las reacciones realizadas a 70 °C muestran una liberación de calor cercana a 2.5 J/s, superior a la observada en las muestras con 1%TSI-POSS80C (2.3 J/s) y 3TSI-POSS80C (2.0 J/s). Esto sugiere que la presencia de TSI-POSS reduce la intensidad térmica de la reacción, especialmente a mayores concentraciones.

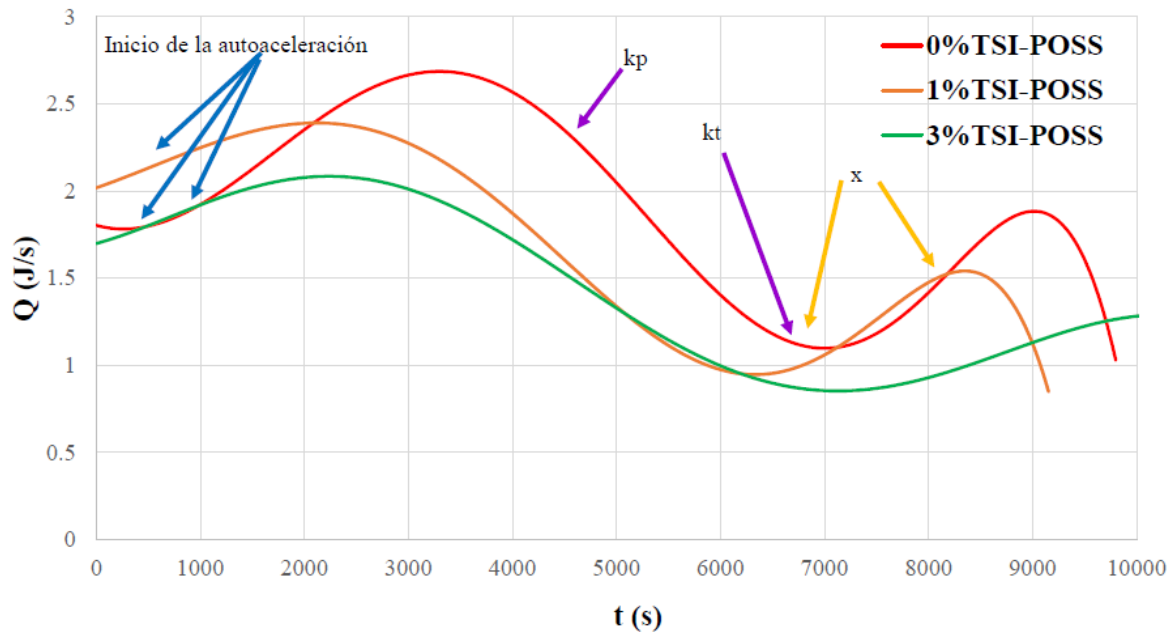


Figura 3.20 Gráfica del calor de reacción Q (J/s) vs t (s) de los experimentos a 80 °C.

3.7 Curvas de la velocidad de la reacción

La velocidad de polimerización (R_p) se define como la velocidad a la que el monómero es consumido durante la reacción. A medida que la polimerización avanza, R_p tiende a disminuir gradualmente, debido al agotamiento tanto del monómero como del iniciador presentes en el sistema.

Por otro lado, al incrementar la temperatura en una polimerización por radicales libres, la R_p aumenta de manera significativa, mientras que el peso molecular del polímero disminuye. Este comportamiento se debe principalmente a que la descomposición del iniciador es altamente dependiente de la temperatura, lo que genera una mayor cantidad de radicales y, en consecuencia, una mayor frecuencia de terminación de cadenas [67].

La R_p es proporcional a la concentración de monómero, la concentración de radicales activos y k_p . Asimismo, la concentración de radicales está determinada por el balance entre los procesos de iniciación y terminación. Por lo tanto, cualquier variación en estos parámetros se refleja en cambios en la R_p .

En consecuencia, un incremento en la R_p puede atribuirse a un aumento en la concentración de radicales activos o a un valor mayor de la k_p . En contraste, una disminución en R_p puede estar asociada con una reducción en estos parámetros o con un incremento en los procesos de terminación [68].

La homopolimerización del MMA se caracteriza por la presencia de un efecto gel o autoaceleración claramente definido, el cual se manifiesta a conversiones intermedias debido a la disminución en la movilidad de las cadenas y a la reducción de los procesos de terminación. Como consecuencia, la R_p aumenta de manera significativa durante esta etapa, alcanzando un valor máximo asociado al efecto gel [69].

Los resultados obtenidos de los cálculos correspondientes a la R_p , se pueden apreciar en las Figuras 3.21 y 3.22 para las reacciones a 70 °C y 80 °C, respectivamente. En ambas figuras se observa el mismo comportamiento registrado en las curvas del calor de reacción, donde la velocidad de reacción decrece conforme aumenta la cantidad de TSI-POSS en las reacciones.

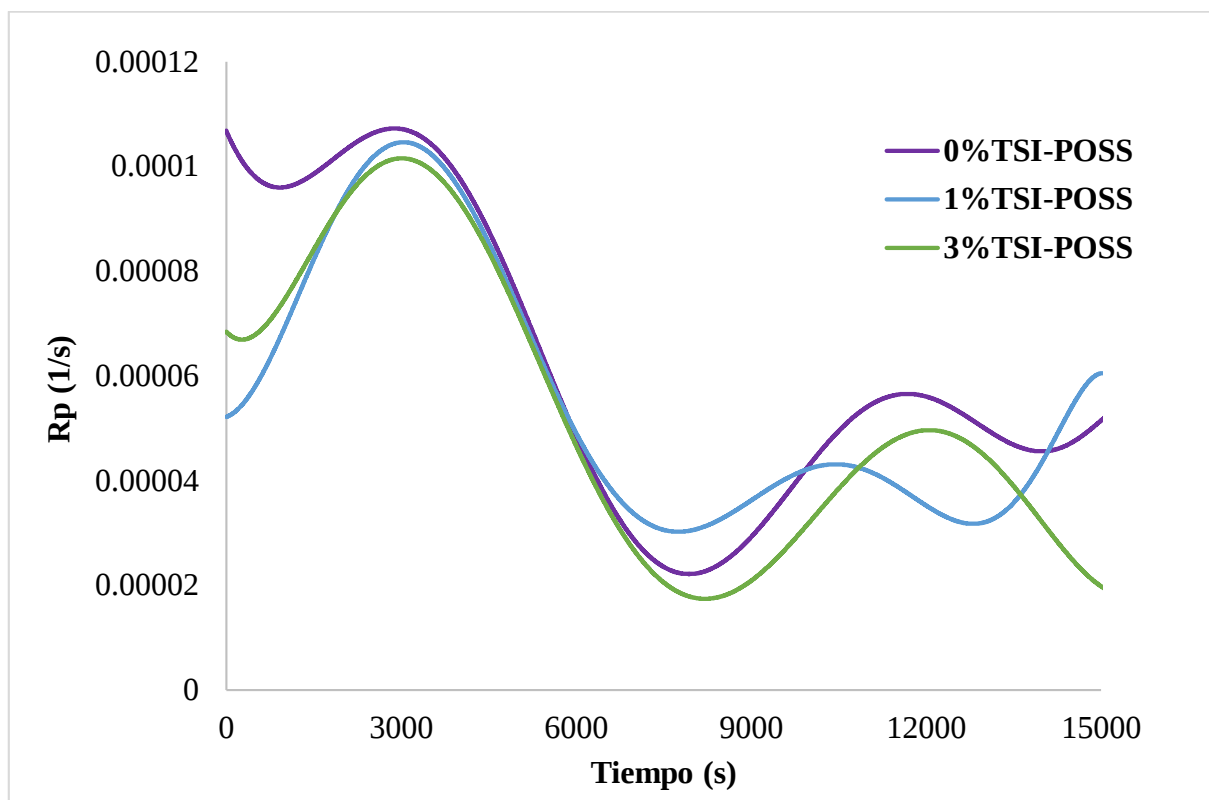


Figura 3.21 Curvas de la velocidad de reacción R_p (1/s) vs t (s) de los experimentos a 70 °C.

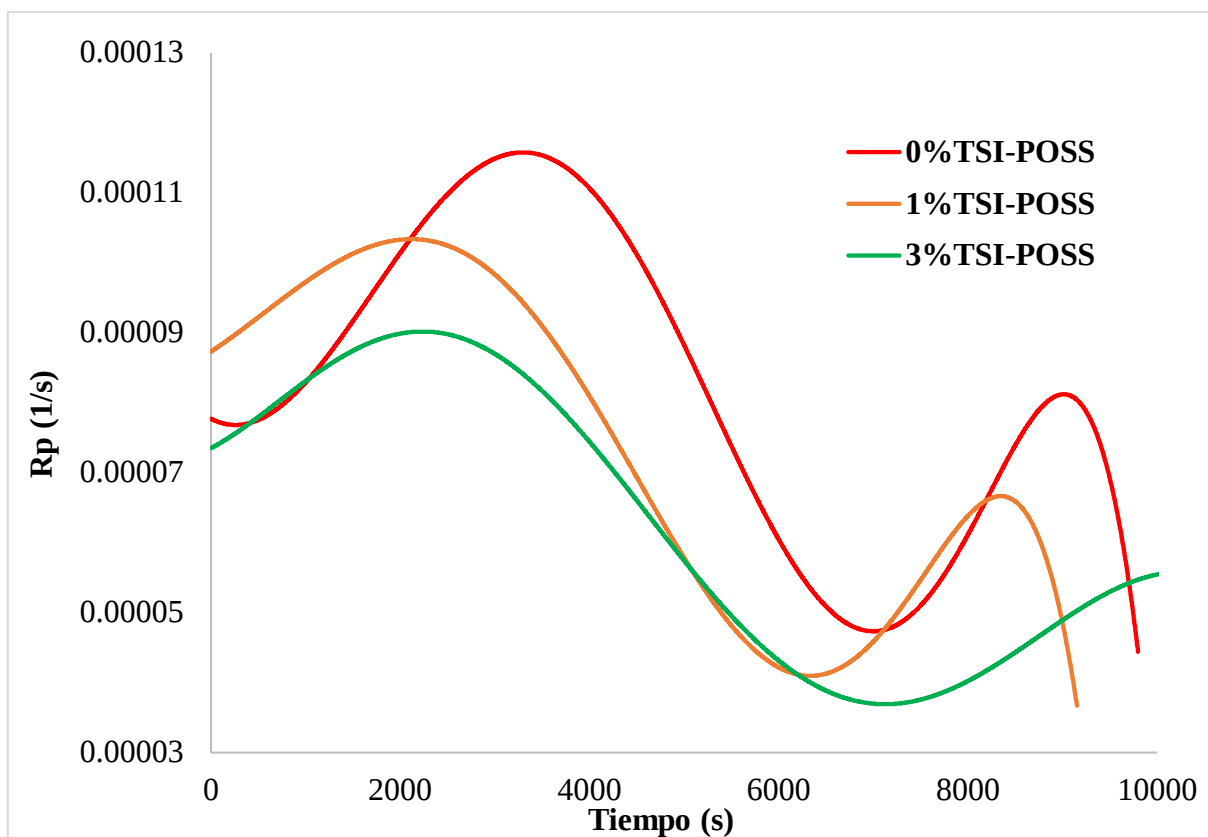


Figura 3.22 Curvas de la velocidad de reacción R_p (1/s) vs t (s) de los experimentos a 80 °C.

La polimerización en presencia de TSI-POSS provoca una disminución en la R_p en las muestras con 1%TSI-POSS y 3%TSI-POSS, siendo este efecto más evidente en aquellas sintetizadas a 80 °C.

De acuerdo con lo reportado por Marcinkowska y colaboradores (2019), la adición de pequeñas cantidades de POSS puede ralentizar la polimerización; sin embargo, no se establecen con claridad los límites entre una cantidad baja y una significativa. Asimismo, se ha observado que durante el inicio del efecto gel (autoaceleración), la R_p aumenta y su valor máximo se alcanza a menores conversiones conforme incrementa la concentración de POSS, lo cual se asocia principalmente con el aumento en la viscosidad del sistema [69].

En este contexto, el primer pico observado en las curvas puede atribuirse a la R_p máxima relacionada con el efecto gel (autoaceleración) característico de las polimerizaciones por radicales libres. Por otro lado, la disminución de la R_p en las muestras con 1%TSI-POSS y

3%TSI-POSS a 80 °C puede explicarse por la presencia del propio TSI-POSS, en concordancia con lo reportado en la literatura [69]. La diferencia en el comportamiento de R_p entre 70 °C y 80 °C se atribuye principalmente al efecto de la temperatura de polimerización, la cual influye en la cinética de la reacción y explica las variaciones observadas a 80 °C [67].

Finalmente, no se encontró información en la literatura que explique el entrecruzamiento de las curvas de R_p mostrado en las Figuras 3.21 y 3.22, ni la presencia de un segundo pico en la velocidad de reacción. Por ello, el análisis detallado de estos fenómenos queda fuera del alcance del presente trabajo.

3.8 Curvas de evolución de la conversión

Con los resultados previamente obtenidos con las fórmulas 2.8 y 2.9 de la sección 2.11, se realizaron los cálculos para obtener las curvas de conversión de la reacción (adimensional) vs t (s), de las reacciones efectuadas a las temperaturas de 70 °C y 80 °C. En las Figuras 3.23 y 3.24 se observan dichas curvas, donde se aprecia que las reacciones polimerizadas en presencia de 0%TSI-POSS obtuvieron una mayor conversión en el tiempo estudiado, tanto a 70 °C como a 80 °C.

En la Figura 2.23 se observa que, al inicio de la reacción, la conversión aumenta de manera continua, lo que indica la transformación progresiva del MMA a PMMA. Alrededor de los 6000 segundos se presenta un punto de inflexión, en el cual la velocidad de incremento de la conversión disminuye. Posteriormente, cerca de los 9000 segundos, se identifica un segundo punto de inflexión, donde la conversión vuelve a incrementarse de forma más marcada. El intervalo comprendido entre estos dos puntos coincide con la inflexión observada en las curvas de calor de reacción y de R_p , donde ambas presentan un valor mínimo. Esto sugiere una relación entre el comportamiento térmico y cinético del sistema en esa etapa. Asimismo, se aprecia que al aumentar la concentración de TSI-POSS en la reacción, la conversión final disminuye. En las reacciones realizadas a 70 °C, la mayor conversión alcanzada fue de 0.93 para la muestra 0%TSI-POSS, seguida de 0.83 para la muestra con 1%TSI-POSS y, finalmente, 0.79 para la muestra con 3%TSI-POSS. Esto indica que la presencia de TSI-POSS disminuye la conversión del monómero a polímero.

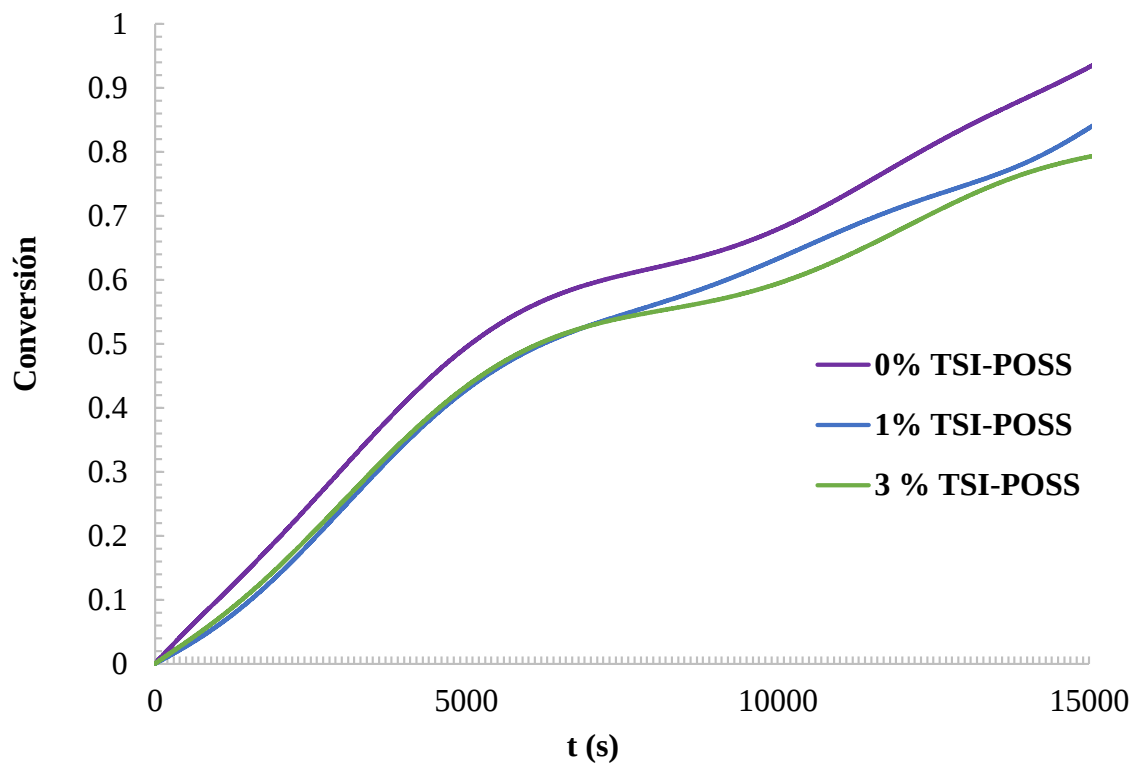


Figura 3.23 Curvas de la conversión vs t (s) en las reacciones de 70 °C.

En la Figura 2.24 se observa que la conversión aumenta de forma continua al inicio, indicando la transformación del MMA a PMMA. Alrededor de los 5400 s se presenta un punto de inflexión donde la velocidad de conversión disminuye, y cerca de los 8200 s ocurre un segundo punto donde vuelve a incrementarse. Este intervalo coincide con los mínimos en las curvas de calor de reacción y de R_p , lo que sugiere una relación entre el comportamiento térmico y cinético del sistema. Además, se observa que al aumentar la concentración de TSI-POSS, la conversión final disminuye. A 80 °C, la mayor conversión fue de 0.80 para la muestra 0%TSI-POSS, seguida de 0.66 y 0.62 para las muestras con 1% y 3% de TSI-POSS, respectivamente, lo que indica que la presencia de TSI-POSS reduce la conversión del monómero a polímero.

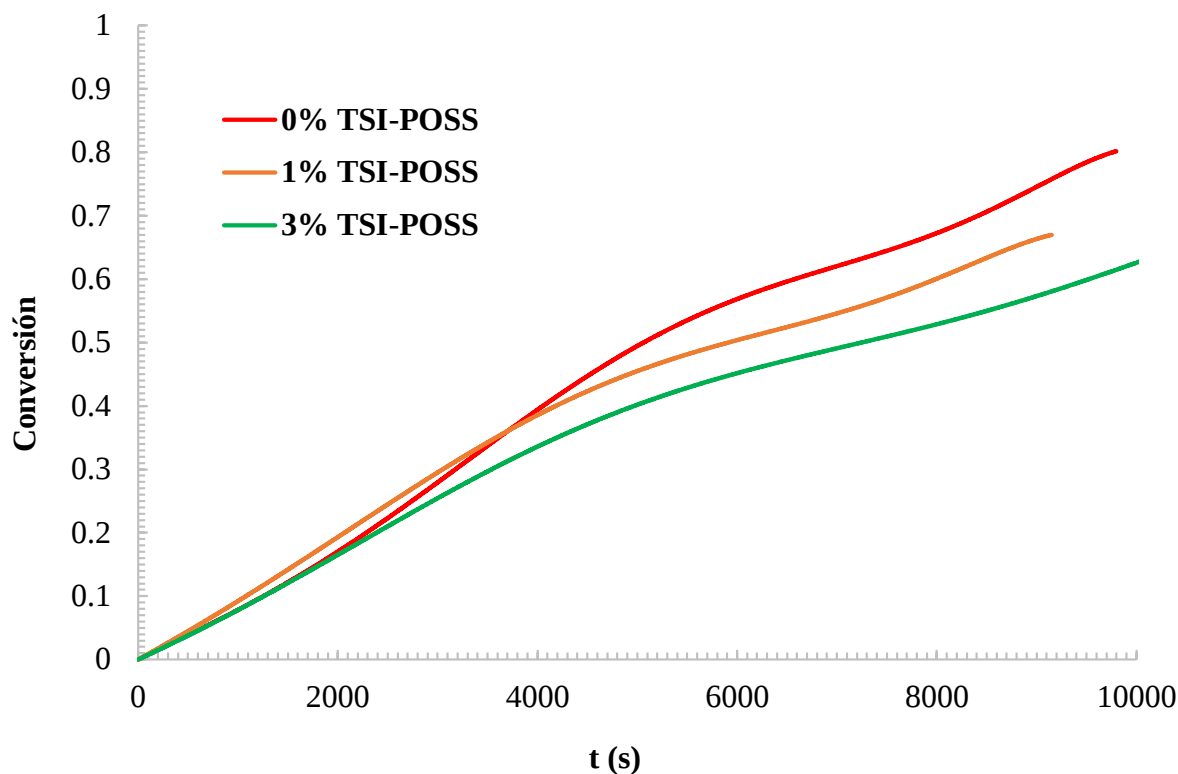


Figura 3.24 Curvas de la conversión vs t (s) de las reacciones a 80 °C.

En conjunto, los resultados indican que el comportamiento térmico y cinético de la polimerización del MMA están relacionados y son influenciados por la presencia de TSI-POSS. Las curvas de conversión, calor de reacción y R_p muestran cambios simultáneos, especialmente en los puntos de inflexión, lo que evidencia esta relación. Además, al aumentar la concentración de TSI-POSS, se observa una disminución tanto en la conversión final como en la liberación de calor. Esto sugiere que el TSI-POSS interfiere en la polimerización, limitando el crecimiento de las cadenas y reduciendo la eficiencia del proceso.

3.9 Curvas del coeficiente de propagación y terminación de las reacciones

Se realizaron los cálculos pertinentes, con la fórmula 2.15 de la sección 2.11, para obtener los resultados de las curvas correspondientes a la k_p de las reacciones efectuadas a 70 °C y 80 °C, en las Figuras 3.25 y 3.26 se observan los resultados obtenidos.

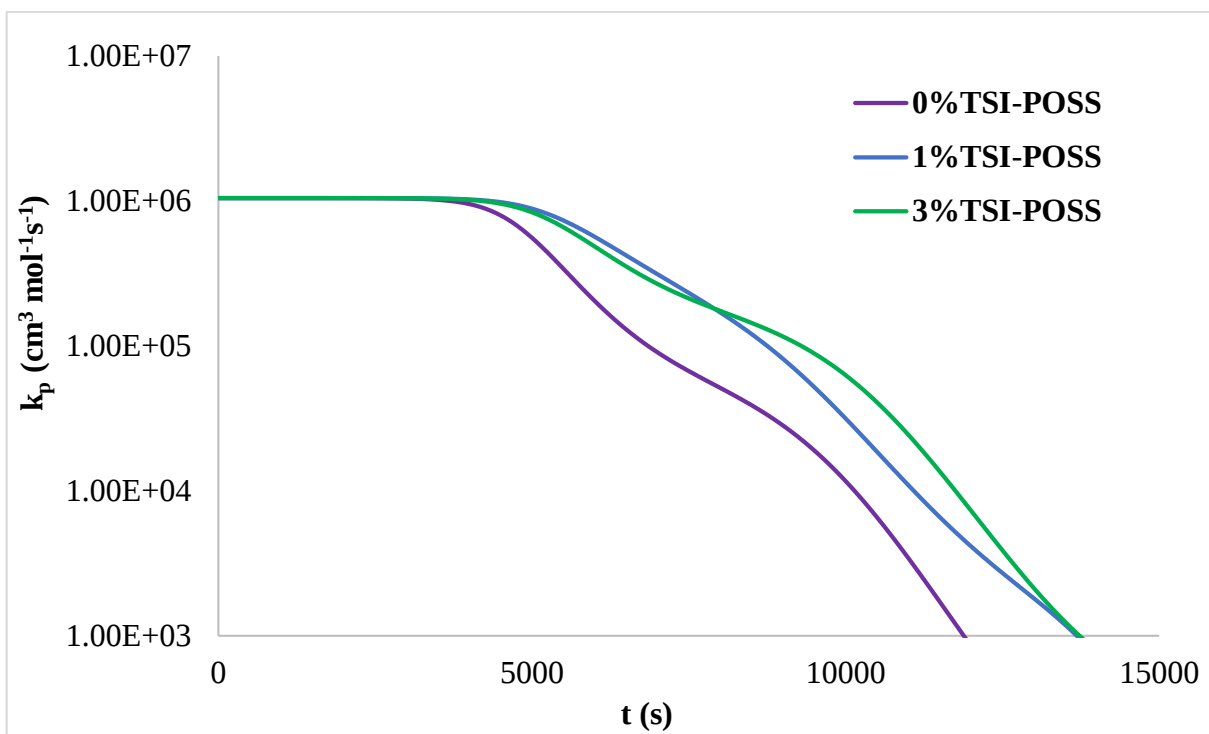


Figura 3.25 Gráfica del coeficiente de propagación vs tiempo, en las reacciones efectuadas a 70 °C.

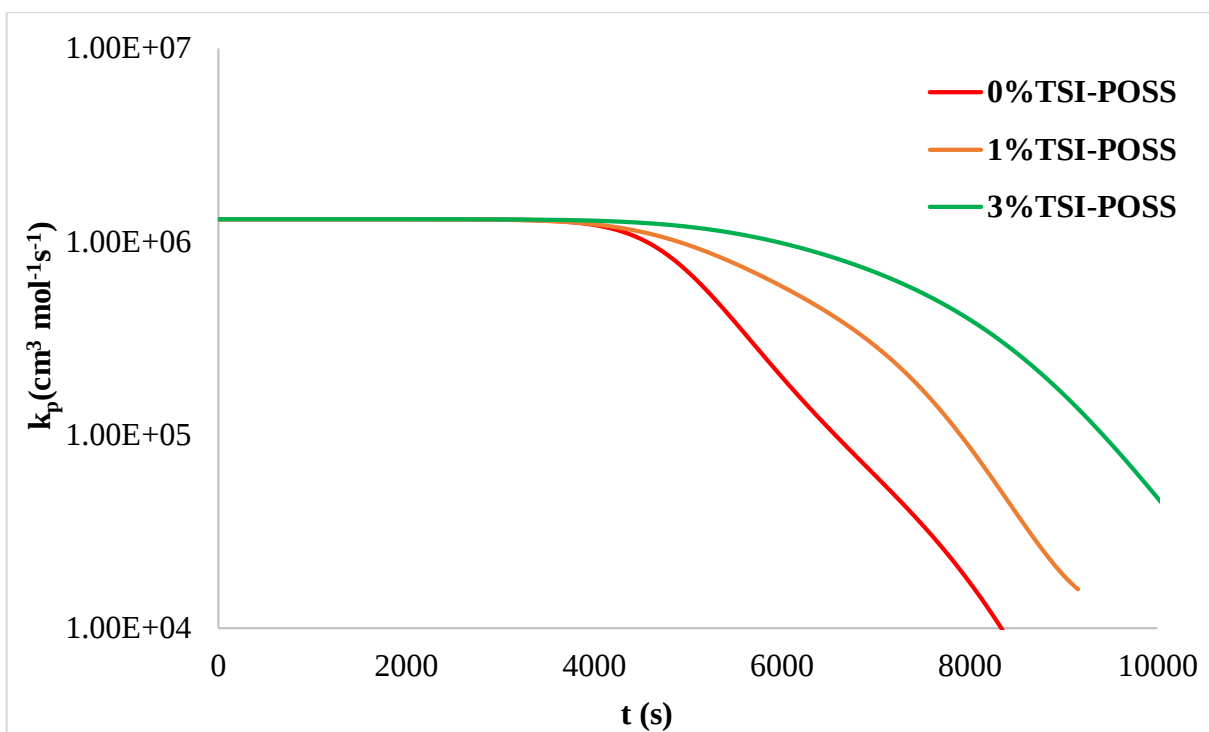


Figura 3.26 Gráfica del coeficiente de propagación vs tiempo, de las reacciones a 80 °C.

En ambas gráficas se observa que la k_p inicia constante y luego disminuye hasta llegar a cero o aproximadamente cero. También se observa en la Figura 3.26, que los valores de k_p de las muestras presentan una mayor separación, en comparación con los mostrados en la Figura 3.25. Este comportamiento sugiere la posible ocurrencia de reacciones de transferencia de cadena, las cuales favorecen la formación de cadenas activas de menor longitud. A 70 °C, el efecto del TSI-POSS no se distingue claramente; sin embargo, al incrementar la temperatura a 80 °C, este efecto parece intensificarse, lo que podría indicar una mayor reactividad del TSI-POSS y una participación más significativa en procesos de transferencia. En la Figura 3.25 se observa un entrecruzamiento en las curvas de k_p , aunque este comportamiento no puede confirmarse de manera concluyente, sugiere que en ese intervalo aún existe una alta variabilidad en la longitud de las cadenas poliméricas. Posteriormente, conforme avanza la reacción, la presencia de mayores concentraciones de TSI-POSS parece favorecer la formación de cadenas de menor tamaño, posiblemente debido a reacciones de transferencia de cadena inducidas por este compuesto. La generación de cadenas más cortas facilita los procesos de terminación [70].

En general, la etapa de terminación depende principalmente de la difusión del polímero, mientras que la etapa de propagación está controlada por las moléculas pequeñas del monómero. Al comienzo de la reacción, a medida que aumenta la conversión de los dobles enlaces, la capacidad de difusión de las especies disminuye. Esto provoca que el valor de k_t caiga rápidamente. En cambio, la difusión de las moléculas pequeñas casi no se ve afectada, por lo que k_p se mantiene relativamente constante.

Estos cambios en k_t y k_p generan el fenómeno de autoaceleración característico de estos sistemas. Cuando el sistema se acerca al punto de gel, la terminación pasa a estar controlada por la difusión de la reacción, lo que produce una inflexión en la curva de k_t .

Después de este punto, la propagación también comienza a estar limitada por la difusión, tanto del monómero como del polímero, lo cual se refleja en la curva de k_p . Finalmente, los coeficientes k_p y posteriormente k_t disminuyen progresivamente hasta acercarse rápidamente a cero [68, 70].

Lo anterior explica el comportamiento de las gráficas de k_p y k_t , lo cual se puede apreciar en las Figuras 3.25, 3.26, 3.27 y 3.28.

Las gráficas de la evolución de k_t de las reacciones efectuadas a 70 °C y 80 °C, se obtuvieron con la fórmula 2.14 de la sección 2.11. En las Figuras 3.27 y 3.28 se observan dichas gráficas.

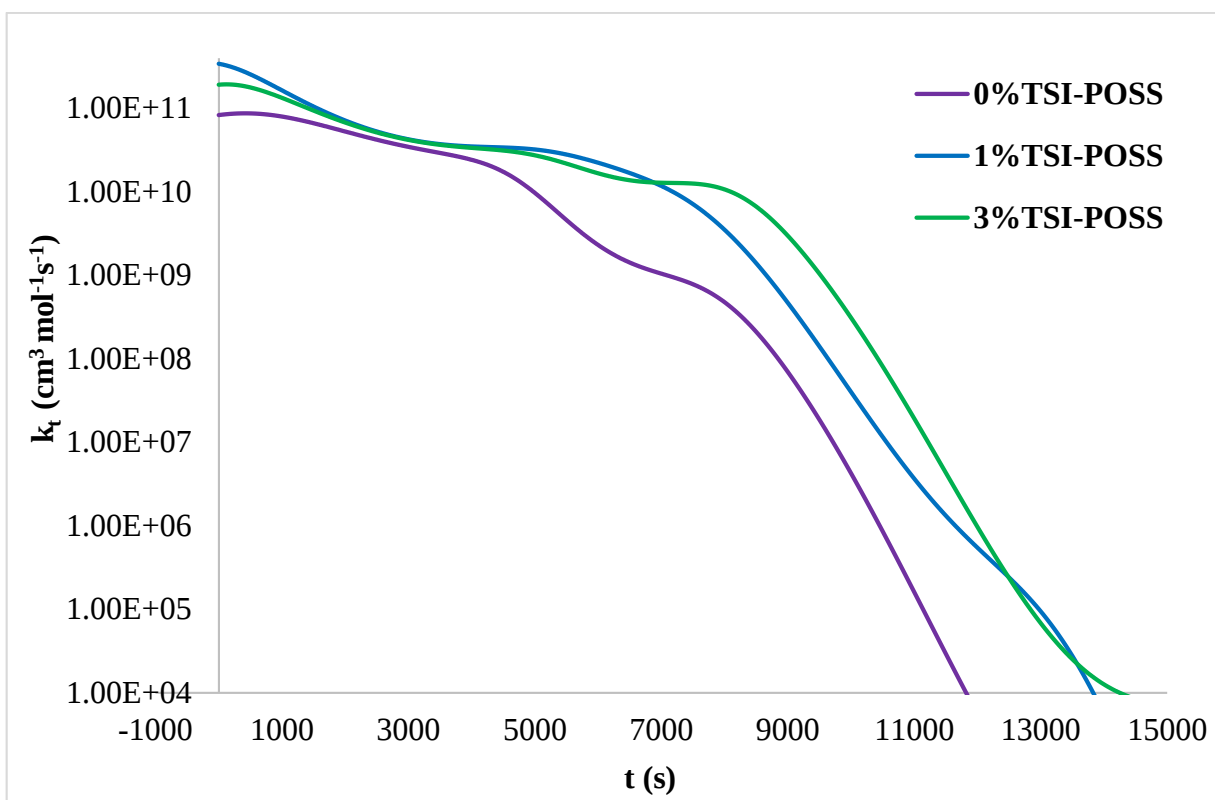


Figura 3.27 Gráfica del coeficiente de terminación vs tiempo, de las reacciones efectuadas a 70 °C.

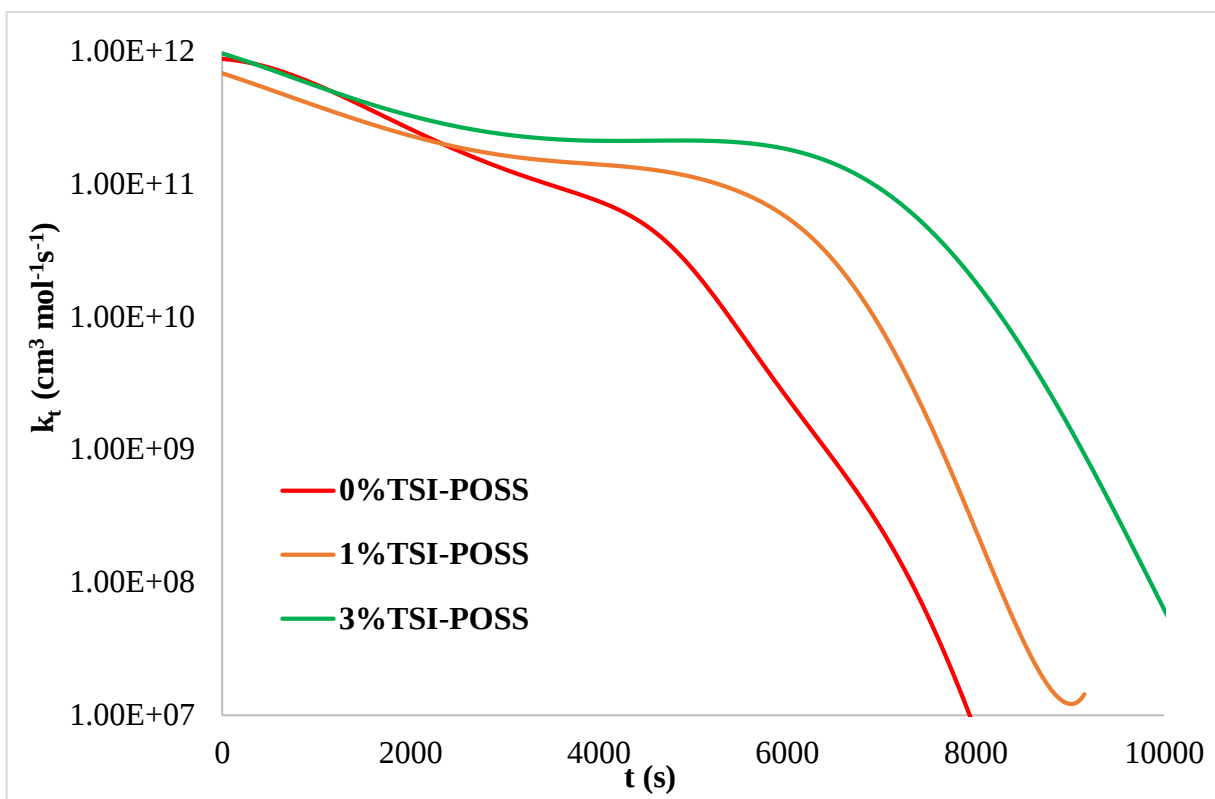


Figura 3.28 Gráfica de la evolución del coeficiente de terminación vs tiempo, de las reacciones efectuadas a 80 °C.

Las reacciones de terminación ocurren entre radicales de tamaño grande con radicales de tamaño pequeño, por lo que su velocidad está limitada por la rapidez con la que estos pueden desplazarse y encontrarse entre sí. Por esta razón, k_t disminuye conforme aumenta el tamaño de los radicales.

Asimismo, tanto el coeficiente de difusión segmentaria como la constante de terminación tienden a incrementarse en las etapas iniciales de la reacción, a medida que la concentración de polímero aumenta desde valores cercanos a cero. Este efecto es más notable cuando el polímero tiene un alto peso molecular o cuando la polimerización se lleva a cabo en un medio que actúa como buen disolvente. De manera similar, k_t es inversamente proporcional a la viscosidad del medio de reacción, es decir, disminuye cuando la viscosidad aumenta [67].

En las Figuras 3.27 y 3.28 se observa un posible cruce entre las curvas de k_t ; sin embargo, este comportamiento no puede explicarse de manera concluyente.

En la Figura 3.29 se compara el comportamiento de k_p y k_t para las reacciones efectuadas a 70 °C, tanto en presencia como en ausencia de TSI-POSS, con el fin de relacionarlos con su respectiva gráfica de R_p , presentada en secciones anteriores.

Al analizar conjuntamente estas curvas, se observa una relación directa entre los parámetros cinéticos y la evolución de R_p , ya que los cambios en k_p y k_t se reflejan en el comportamiento de la velocidad de reacción. En la etapa inicial, los valores elevados de k_p indican que las reacciones de propagación ocurren con alta eficiencia, lo que favorece el crecimiento rápido de las cadenas poliméricas. En este periodo, la movilidad de las especies reactivas es alta y la viscosidad del sistema es baja, permitiendo una mayor frecuencia de colisiones efectivas, lo que se traduce en un incremento de R_p hasta alcanzar un máximo.

A medida que avanza la reacción, el sistema experimenta un aumento en la viscosidad debido a la formación de polímero, lo que limita la movilidad de las especies reactivas. Esta restricción afecta principalmente a k_p , que comienza a disminuir de forma progresiva. Aunque k_t también disminuye por efectos difusionales, la reducción en k_p tiene un impacto más significativo, provocando una disminución en la velocidad de polimerización, lo cual se refleja en la caída de R_p en la etapa intermedia.

En etapas más avanzadas, el sistema se vuelve altamente viscoso, lo que limita considerablemente los procesos de terminación. Como consecuencia, k_t disminuye de manera más pronunciada, favoreciendo la acumulación de radicales activos en el medio. Esta acumulación puede dar lugar a un incremento secundario en R_p , a pesar de que la propagación continúa limitada por difusión.

Finalmente, la presencia de TSI-POSS acentúa estos efectos, particularmente sobre el coeficiente de propagación. Su incorporación introduce impedimentos estéricos y reduce la movilidad de las especies reactivas, lo que conduce a una disminución más marcada de k_p . En consecuencia, se observan menores valores de R_p en comparación con el sistema 0%TSI-POSS, evidenciando que el TSI-POSS actúa como un factor limitante en el crecimiento de las cadenas poliméricas y en la eficiencia global del proceso de polimerización.

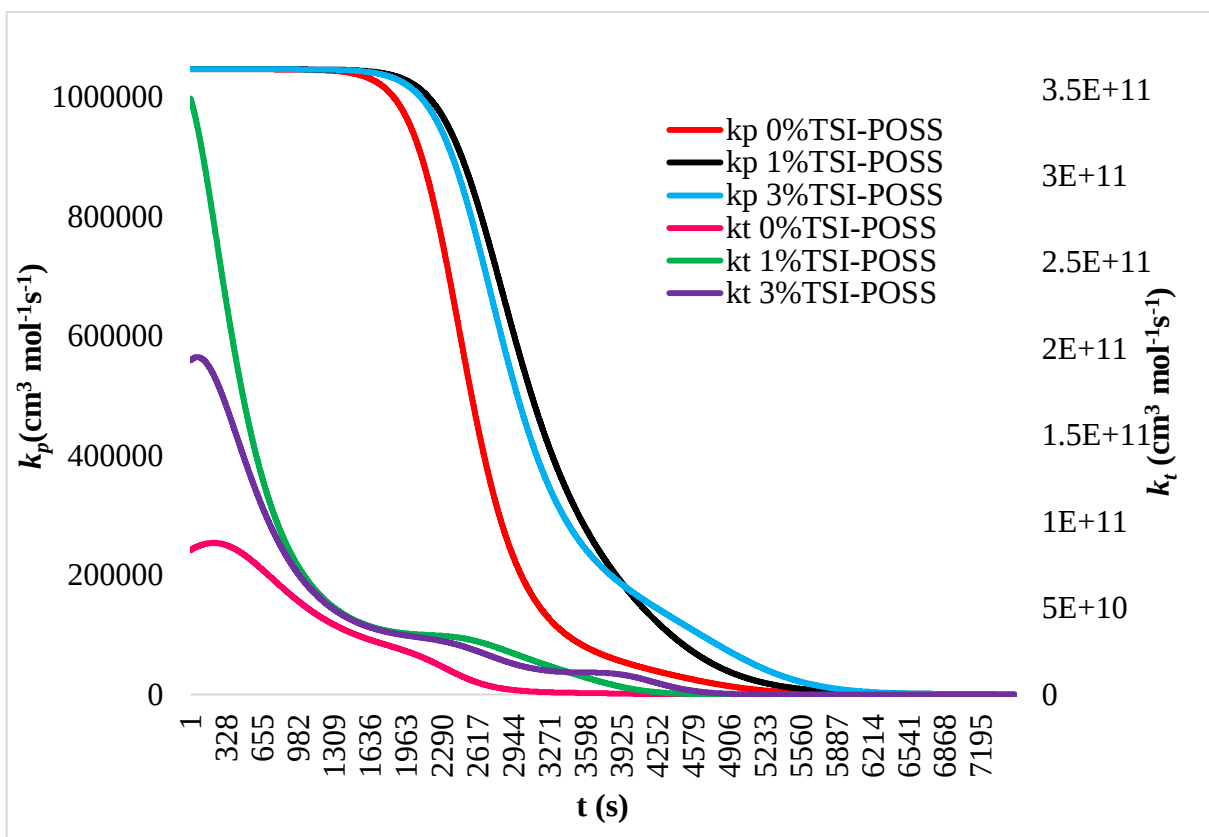


Figura 3.29 Comparación de las curvas del coeficiente de propagación y terminación a 70 °C.

En la Figura 3.30 se comparan k_p y k_t de las reacciones efectuadas a 80 °C en presencia y ausencia de TSI-POSS, con el fin de relacionarlos con la R_p correspondiente, presentada en una sección previa.

Al analizar estas curvas, se observa que, al igual que a 70 °C, los valores iniciales de k_p son elevados para todas las muestras, lo que favorece una rápida propagación de las cadenas y se refleja en el incremento inicial de R_p . Sin embargo, en este caso, la disminución de k_p ocurre de manera más rápida, lo cual se atribuye al efecto de la temperatura más alta, que acelera la formación de polímero y, en consecuencia, el aumento de la viscosidad del sistema.

Por su parte, k_t también presenta una disminución pronunciada desde etapas tempranas de la reacción, indicando que el sistema entra más rápidamente en un régimen controlado por difusión. Esta rápida caída de k_t limita el encuentro entre radicales, favoreciendo su acumulación en el medio.

En la gráfica de R_p , esto se refleja en un incremento inicial más rápido y en la aparición de un máximo a tiempos menores en comparación con el sistema a 70 °C. Posteriormente, la disminución de k_p domina el comportamiento del sistema, provocando una caída en la velocidad de reacción. En etapas más avanzadas, la marcada reducción de k_t favorece la acumulación de radicales, lo que explica el incremento secundario de R_p observado en las curvas.

En cuanto al efecto del TSI-POSS, se observa que su presencia acentúa la disminución de k_p , especialmente a mayores concentraciones, lo que limita la propagación de las cadenas poliméricas. Esto se traduce en valores menores de R_p en comparación con la muestra 0%TSI-POSS. Asimismo, el TSI-POSS parece favorecer una transición más temprana hacia el régimen difusional, afectando tanto la propagación como la terminación.

En conjunto, los resultados indican que a 80 °C los efectos difusionales son más pronunciados y ocurren en etapas más tempranas de la reacción. Además, la presencia de TSI-POSS intensifica las limitaciones en la propagación, lo que reduce la eficiencia del proceso de polimerización, reflejándose en menores valores de velocidad de reacción y, en consecuencia, en una menor conversión del monómero a polímero. Por otra parte, es posible que el TSI-POSS esté participando en reacciones de transferencia con el PMMA, lo que daría lugar a la formación de cadenas de menor longitud, favoreciendo a su vez la terminación de la reacción.

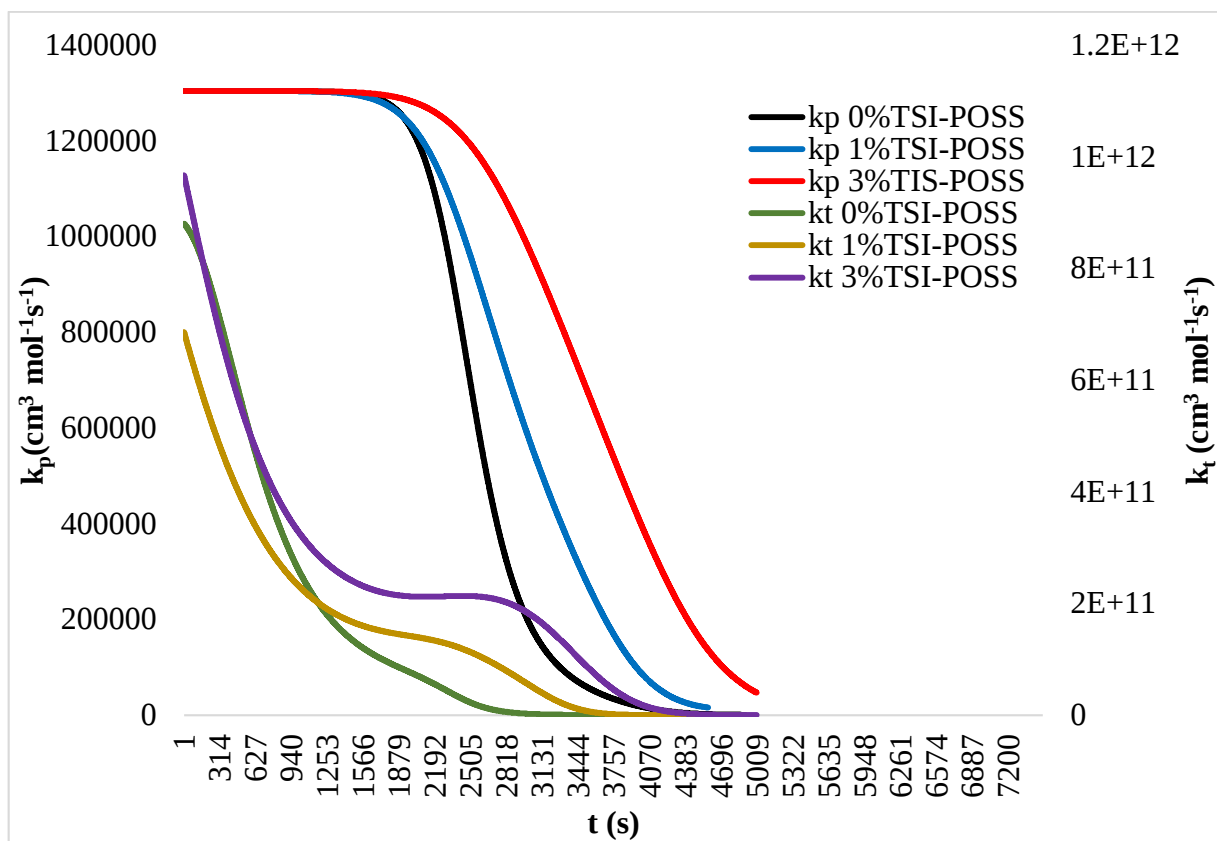


Figura 3.30 Comparación de las curvas del coeficiente de propagación y terminación a 80 °C.

Capítulo IV. Conclusiones y recomendaciones

4.2 Conclusiones

Las reacciones de polimerización se realizaron de manera exitosa, a ambas temperaturas, y para las diferentes cantidades de TSI-POSS usadas.

Se obtuvieron películas, de todas las muestras de las diferentes reacciones de polimerización de MMA en presencia y ausencia de TSI-POSS. Dichas películas presentaron transparencia y flexibilidad, características típicas del PMMA.

Los resultados de los espectros IR mostraron que las señales características provenientes del TSI-POSS resultan ocluidas por las características del PMMA, dichas señales se presentan claramente en todas las muestras analizadas. Se observó el aumento de la intensidad de los picos de las muestras sintetizadas en presencia de TSI-POSS (1% y 3%TSI-POSS) en comparación con las muestras de PMMA puro (0%TSI-POSS), en ambas temperaturas. Eso último se atribuye al traslapamiento de las señales de TSI-POSS y PMMA.

La caracterización por TGA, dio los respectivos termogramas de cada reacción efectuada. En dichos termogramas, se aprecia que la muestra más térmicamente estable es la del PMMA puro, a ambas temperaturas de polimerización. Las muestras menos estables térmicamente, fueron las sintetizadas en presencia de 1%TSI-POSS70°C y 1%TSI-POSS80°C. Con el DTGA se observaron las cuatro etapas de descomposición para cada muestra, donde la primera etapa es la de degradación mediante la transferencia del radical al extremo insaturado de la cadena, la segunda y tercera etapa son por la ruptura de las terminaciones cabeza-cabeza de la cadena, y la cuarta etapa es por la ruptura aleatoria dentro de la cadena. Las temperaturas a las que ocurren estas etapas es aproximadamente la misma, para todas las muestras, y se puede apreciar en la Tabla 3.1. Este comportamiento puede atribuirse a que las cantidades de TSI-POSS añadidas en las distintas reacciones son relativamente pequeñas. Debido a que la concentración de TSI-POSS no es significativa, su presencia no genera un efecto notable en las etapas de descomposición. Por lo tanto, no se observan variaciones relevantes en las temperaturas de las diferentes etapas, entre las distintas reacciones. Lo anterior exceptuando a la muestra 3%TSI-POSS70C, el cual presenta un comportamiento diferente, este puede atribuirse al efecto del TSI-

POSS, ya que el núcleo del TSI-POSS es rígido y más estable, lo cual limita la movilidad de las cadenas y retrasa su degradación térmica a ciertas concentraciones.

En las micrografías obtenidas en el microscopio óptico con el lente BF, no se observó alguna diferencia visible entre las muestras de PMMA puro y las que contenían TSI-POSS, lo cual indica que el TSI-POSS se dispersó de manera favorable en el PMMA. También se observaron los cristales puros de TSI-POSS, los cuales tenían un tamaño entre 1.1 y 1.9 μm . Las micrografías de las películas blancas y frágiles, presentaron aglomeraciones de material debido al procesamiento inadecuado del material al momento de emplear la prensa, debido a que se utilizó una temperatura inadecuada de 140°C, y dichas aglomeraciones se observaron como una presencia oscura en la micrografía. Las micrografías películas transparentes y flexibles dejaron pasar fácilmente la luz del microscopio, lo cual se debe a un buen procesamiento del material al momento de hacer dichas películas, ya que se utilizó una temperatura adecuada para su procesamiento, de 180°C.

Las micrografías obtenidas por SEM, de la muestra sintetizada en presencia de más cantidad de TSI-POSS, 3%TSI-POSS70°C, no muestra partículas de TSI-POSS en su superficie, la morfología homogénea observada sugiere que el TSI-POSS se encuentra bien disperso en el PMMA. Las micrografías fueron tomadas en diferentes zonas de dicha película, en la zona más lisa se observó una superficie uniforme, y en las zonas rugosas no se visualizó la partícula de TSI-POSS. Gracias al EDS, se constató que, en toda la superficie analizada de la película, había presencia de silicio, lo cual es un indicio de que el TSI-POSS está presente en la muestra, en las zonas donde estaba más rugosa la película se tenía una mayor cantidad, en %peso, de silicio, lo cual se puede deber a la aglomeración del material, la cual le da la apariencia rugosa a la película.

A partir de los cálculos efectuados con los datos obtenidos mediante el registrador de datos portátil, se determinó que el calor de reacción liberado fue mayor en los sistemas donde no se encontraba presente el TSI-POSS. Así mismo, aquellas reacciones que se realizaron sin TSI-POSS presentaron una velocidad de reacción mayor, para ambas temperaturas a las que se efectuaron las reacciones. También se obtuvo que, en el tiempo estudiado, la conversión de todas las reacciones, a ambas temperaturas, fue mayor en aquellas donde se polimerizó el MMA en ausencia de TSI-POSS. Y se observó que los coeficientes de propagación y terminación fueron menores en las reacciones donde no había presencia de TSI-POSS. Esto se debe a que

incorporar TSI-POSS en la mezcla puede interferir con el crecimiento de las cadenas poliméricas, ya sea por efectos estéricos o por cambios en la movilidad de las especies reactivas, esto afecta tanto al calor de la reacción, como a la velocidad de reacción y a la conversión. También, de acuerdo a bibliografía analizada en la sección de la velocidad de reacción, la adición de pequeñas cantidades de TSI-POSS puede ralentizar la polimerización.

Las gráficas del coeficiente de propagación presentaban el comportamiento mencionado en bibliografía. Al inicio de la reacción, la difusión de las moléculas pequeñas no se ve afectada, por lo que el k_p permanece prácticamente constante. Sin embargo, a medida que la reacción se aproxima al punto crítico, la propagación comienza a verse limitada por efectos difusionales, lo que provoca que k_p disminuya progresivamente hasta alcanzar valores cercanos a cero.

Así mismo, las gráficas del coeficiente de terminación presentaban un comportamiento similar al reportado en bibliografía. La etapa de terminación está gobernada por la difusión de las cadenas poliméricas. Al aumentar la conversión de los dobles enlaces, la movilidad de las cadenas disminuye, lo que ocasiona una rápida reducción del coeficiente de terminación k_t . Conforme el sistema se aproxima al punto crítico, la terminación pasa a estar limitada por difusión, lo que se refleja como una inflexión en la curva de k_t . Posteriormente, este coeficiente continúa disminuyendo gradualmente hasta aproximarse a cero.

Al comparar el comportamiento de las curvas de k_p y k_t con el comportamiento de las curvas de R_p , se obtuvo que el TSI-POSS actúa como factor limitante en el crecimiento de las cadenas poliméricas y en la eficiencia global del proceso de polimerización.

Este comportamiento podría atribuirse a que el TSI-POSS pudo haberse comportado como una especie capaz de provocar a una reacción de transferencia, por lo cual, las cadenas generadas del PMMA obtenido serían pequeñas, comparadas con las obtenidas en ausencia de TSI-POSS, y favorecería la terminación.

4.3 Recomendaciones

Con el propósito de corroborar la interpretación propuesta para los resultados obtenidos en el estudio cinético de las reacciones, en la cual se plantea la posibilidad de que el TSI-POSS haya reaccionado con cadenas poliméricas en crecimiento, se sugiere que en trabajos futuros se realicen experimentos utilizando concentraciones mayores de TSI-POSS. En particular, se

recomienda evaluar contenidos del 5 y 10 % en masa con respecto al MMA, con el fin de analizar con mayor claridad el efecto de este compuesto sobre el mecanismo de polimerización.

Considerando que la polimerización del MMA es una reacción exotérmica, se recomienda implementar un sistema experimental más adecuado para el control térmico. En este sentido, sería conveniente sustituir el papel aluminio, utilizado para minimizar las pérdidas de calor y proteger el sistema de corrientes de aire, por un equipo cerrado y térmicamente aislado. Dicho sistema debería contar con controladores de temperatura que permitan establecer y mantener la temperatura de reacción deseada. Asimismo, sería deseable que el equipo disponga de un dispositivo que permita registrar la evolución de la temperatura y/o del calor liberado durante la reacción en función del tiempo, mediante el uso de termopares apropiados.

Adicionalmente, se recomienda realizar la caracterización del polímero obtenido mediante resonancia magnética nuclear, con el objetivo de obtener información más detallada acerca de la estructura del polímero final y corroborar si el TSI-POSS participa químicamente en la reacción de polimerización.

De igual manera, se sugiere llevar a cabo análisis mediante cromatografía de permeación en gel para determinar la distribución de pesos moleculares promedio de los polímeros obtenidos, específicamente el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso. Estos resultados permitirían evaluar de qué manera la presencia de TSI-POSS influye en los pesos moleculares promedio del PMMA.

A partir de los valores de pesos moleculares obtenidos, sería posible analizar si el TSI-POSS actúa como agente de transferencia de cadena. En caso de que el TSI-POSS desempeñe dicho papel, se esperaría observar una disminución del peso molecular promedio en número en las reacciones de polimerización de MMA realizadas en presencia de TSI-POSS, en comparación con aquellas llevadas a cabo en ausencia de TSI-POSS.

Para reforzar lo anterior, también podría calcularse el coeficiente de transferencia de cadena hacia el TSI-POSS a partir de los datos cinéticos obtenidos. La comparación de este coeficiente entre las diferentes reacciones permitiría determinar si existen variaciones asociadas a la presencia y concentración de TSI-POSS en el sistema de polimerización.

Finalmente, se recomienda considerar algunas medidas adicionales de seguridad durante la realización de los experimentos. Debido a la volatilidad del MMA, se sugiere utilizar mascarillas con filtro para vapores orgánicos durante su manipulación. Asimismo, se recomienda emplear guantes térmicos al manipular el reactor o recipiente de reacción, ya que la temperatura del sistema puede alcanzar valores cercanos a 80 o 90 °C. También es importante contar con una parrilla de calentamiento en correcto funcionamiento, cuya lectura de temperatura sea confiable y que disponga de un soporte adecuado para sostener el reactor durante su inmersión en el baño refrigerante, evitando el contacto directo con las paredes del recipiente que contiene el refrigerante. Asimismo, se sugiere emplear termopares apropiados y resistentes, que no reaccionen con los componentes del sistema ni sufran daños al entrar en contacto con la mezcla de reacción.

Referencias bibliográficas

- [1] González, D. W., Castañeda, A. O., Esparza, S. C., López, L. I., Sáenz-Galindo, A. (2021). Poli(metacrilato de metilo): un termoplástico biocompatible. Diversas aplicaciones. **Rev. Iberoam. Polim.** 22(3), 140-146.
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=7967547&orden=0&info=link>
- [2] Pawar, E. (2016). A review article on acrylic PMMA. **IOSR J. Mech. Civ. Eng.** 13(2), 1-4.
<https://www.iosrjournals.org/iosr-jmce/papers/vol13-issue2/Version-1/A1302010104.pdf>
- [3] Duval-Terrié, C., Lebrun, L. (2006). Polymerization and Characterization of PMMA. Polymer Chemistry Laboratory Experiments for Undergraduate Students. **J. Chem. Educ.** 83(3), 443-446. <https://doi.org/10.1021/ed083p443>
- [4] Ye, Q.; Zhou, H.; Xu, J. (2016). Cubic Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Based Functional Materials: Synthesis, Assembly, and Applications. **Chem. Asian J** 11, 1322-1337.
<https://doi.org/10.1002/asia.201501445>
- [5] Ahmad, S., Ahmad, S. & Agnihotry, S.A. (2007). Synthesis and characterization of in situ prepared poly (methyl methacrylate) nanocomposites. **Bull. Mater. Sci.** 30, 31–35.
<https://doi.org/10.1007/s12034-007-0006-9>
- [6] Biasutti, J. D., Davis, T. P., Lucien, F. P., & Heuts, J. P. A. (2005). Reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate in suspension. **J. Polym. Sci. A: Poly. Chem.**, 43(10), 2001–2012. <https://doi.org/10.1002/pola.20673>
- [7] Verros, G. D., Achilias, D. S., & Giannoukos, G. I. (2010). Development of a comprehensive mathematical model for free radical suspension polymerization of methyl methacrylate. **Polym. Eng. Sci.**, 51(4), 670–678. <https://doi.org/10.1002/pen.21865>
- [8] Lin, C.-C., & Wang, Y.-F. (1981). Suspension polymerization of methyl methacrylate. I. Modeling of reaction kinetics. **J. Appl. Polym. Sci.**, 26(11), 3909–3915.
<https://doi.org/10.1002/app.1981.070261135>
- [9] Morales Cepeda, A.B.; Quiñones Lopez, D.A.; Sánchez Valdez, S.; Cabrales Arriaga, L.E.; Victoria Valenzuela, D.; Peraza Vazquez, H. (2024). Short Glass Fiber Modifier Trisilanol–

Isobutyl Polyhedral Silsesquioxane as Interfacial in Polypropylene Matrix: Effect of Flame Retardation and Mechanical Properties. *Polymers*, 16, 2235. <https://doi.org/10.3390/polym16162235>

[10] Liu, Y.; Ma, M.; Shen, Y.; Zhao, Z.; Wang, X.; Wang, J.; Pan, J.; Wang, D.; Wang, C.; Li, J. (2024), Polyhedral Oligomeric Sesquioxane Cross-Linked Chitosan-Based Multi-Effective Aerogel Preparation and Its Water-Driven Recovery Mechanism. *Gels*, 10, 279. <https://doi.org/10.3390/gels10040279>

[11] Li, Y.; Liu, J.; Qu, R.; Suo, H.; Sun, M.; Qin, Y. (2024). Organic–Inorganic Hybrid Materials: Tailoring Carbon Dioxide-Based Polycarbonate with POSS-SH Crosslinking. *Polymers*, 16, 983. <https://doi.org/10.3390/polym16070983>

[12] Liu, W.; Wang, C.; Feng, Y.; Chen, Y.; Wan, L.; Huang, F.; Liu, Z.; Qian, J.; Liu, W. (2024) Novel Reactive Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Reinforced and Toughened Epoxy Resins for Advanced Composites. *Polymers*, 16, 1877. <https://doi.org/10.3390/polym16131877>

[13] Victoria-Valenzuela, D., Morales-Cepeda, A. B., & Cárdenas-Rangel, E. I. (2023). Toward an understanding of the effects of nanocellulose during the free-radical polymerization reactions. Kinetic aspects of suspension-free radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) in the presence and absence of nanocellulose. Obtenido de *J. Polym. Res.* <https://doi.org/10.1007/s10965-023-03637-2>

[14] Fiorio R, Pistor V, Zattera AJ, Petzhold CL. (2013) Polymerization kinetics of polyurethanes containing trisilanol isooctyl polyhedral oligomeric silsesquioxane. *J. Elastomers Plast.* 46(7):594-610. <https://doi.org/10.1177/0095244313480981>

[15] Bai, H., Zheng, Y., Yang, R., Zhang, A., Wang, N. (2015). Thermal and mechanical properties of liquid-like trisilanol isobutyl-polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) derivate/epoxy nanocomposites. *Polym. compos.* Vol. 38(4), 691-698. <https://doi.org/10.1002/pc.23628>

- [16] Pan, R., Shanks, R., Kong, I., Wang, L. (2014). Trisilanolisobutyl POSS/polyurethane hybrid composites: preparation, WAXS and thermal properties. *Polym. Bull.* 71, 2453-2464. <https://doi.org/10.1007/s00289-014-1201-7>
- [17] Polímeros. (s.f.). Obtenido de *REJIGLASS*: <https://rejiglass.com.mx/polimeros/>
- [18] Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. New York: John Wiley & Sons, Inc. Pag. 2-9, 282, 283, 307-308.
- [19] Seymour, R., & Carraher, C. J. (1995). *Introducción a la Química de los Polímeros*. Barceona: Reverté S. A. Pág. 237-246, 321.
- [20] Polimerización. (18 de julio de 2013). Obtenido de *Tecnología de los Plásticos*: <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2013/07/polimerizacion.html>
- [21] Herrera-González, A., Trejo-Carbajal, N., Caldera-Villalobos, M. (2025). “Aplicando la química orgánica en la síntesis de polímeros por el mecanismo en etapas”. *EQ.* 36(1), 109-123. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2025.1.87808>
- [22] Balart Gimeno, R. A., Moreno García, V., Gómez Caturla, J., & Ivorra Martínez, J. (2024). Reacciones de polimerización. <https://riunet.upv.es/handle/10251/203586>
- [23] Monómero. (s.f.). Obtenido de *QUÍMICA.ES*: <https://www.quimica.es/enciclopedia/Mon%C3%B3mero.html>
- [24] El uso del metil metacrilato en recubrimientos y acrílicos. (8 de agosto de 2023). Obtenido de *Pochteca Perú*: <https://peru.pochteca.net/uso-del-metil-metacrilato-en-recubrimientos-y-acrilicos/>
- [25] NJ HEALTH. (s.f.). Hoja informativa sobre sustancias peligrosas. Obtenido de *New jersey department of health and senior services*: <https://www.nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1277sp.pdf>
- [26] Available online: <https://biomodel.uah.es/en/DIY/JSME/>.
- [27] Ministerio de trabajo, e. y. (2021). Metacrilato de metilo. Argentina. https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/guia_metacrilato_julio_2021.pdf

- [28] Krill, S., Balduf, T., KÖSTNER, M., GRÖMPING, M., Lygin, A., & Burghardt, R. (19 de junio de 2018). Procedimiento para la preparación de metacrilato de metilo. Obtenido de *Oficina Española de Patentes y Marcas*: <https://patentimages.storage.googleapis.com/f9/46/66/3f3ee4ac6103ea/ES2673104T3.pdf>
- [29] Smith, J. (1975). *Ingeniería de la cinética química*. Compañía editorial continental, S.A. Pág. 61-83.
- [30] de los Reyes Heredia, J. A., Rondero López, N., Medina Bañuelos, V., Ambriz García, J. J., Ochoa Tapia, J. A., Bañuelos Bárcena, F., & Valencia Llamas, A. F. (2022). *Introducción a la Cinética Química y Catálisis*. México: UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA. Pág. 21. <https://libroscbi.izt.uam.mx/index.php/lcbi/catalog/view/33/81/518>
- [31] IZTAPALAPA. Pág. 21. <https://libroscbi.izt.uam.mx/index.php/lcbi/catalog/view/33/81/518>
- [32] Wen, Z.; Liu, X.; Chen, W.; Zhou, R.; Wu, H.; Xia, Y.; Wu, L. (2024). Progress in Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Photoresists: A Comprehensive Review across Lithographic Systems. **Polymers**, 16, 846. <https://doi.org/10.3390/polym16060846>
- [33] Goyenecha, B. V. (s.f.). *Tesis: Estudio de funcionalización de silsesquioxanos oligoméricos poliédricos*. Universidad de Valladolid, Facultad de Ciencias. <https://uvadoc.uva.es/bitstream/handle/10324/49777/TFG-G5193.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [34] Anna Władyczyn, Łukasz John. (2024). Silsesquioxane Cages under Solvent Regimen: The Influence of the Solvent on the Hydrolysis and Condensation of Alkoxysilane. **Inorg. Chem.**, 63 (20), 9145-9155. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c00460>
- [35] Dirè, S., Borovin, E., Ribot, F. (2016). Architecture of Silsesquioxanes. In: Klein, L., Aparicio, M., Jitianu, A. (eds) Handbook of Sol-Gel Science and Technology. **Springer, Cham**. https://doi.org/10.1007/978-3-319-19454-7_119-1
- [36] DeArmitt, C. (2011). Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes in Plastics. En C. Hartmann-Thompson, *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*. Michigan: Springer. Pag. 209-225.

- [37] Pan, G. (2007). Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS). En G. Pan, *Physical properties of polymers handbook*. Cincinnati, Ohio: Springer. Pag. 557-584.
- [38] Fina, A., Tabuani, D., Carniato, F., Frache, A., Boccaleri, E., & Camino, G. (2006). Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) thermal degradation. *Thermochim. Acta*, 440(1), 36-42. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.10.006>
- [39] González D., J. E., Lira Cortés, L., & Sánchez Rodríguez, Á. (2010). Calorimetría adiabática y sus aplicaciones. *Simposio Metrol.* SM2010-Car-38 <https://www.cenam.mx/sm2010/info/carteles/sm2010-c38.pdf>
- [40] QUÍMICA.ES. (s.f.). Calorimetría. Obtenido de QUÍMICA.ES: <https://www.quimica.es/enciclopedia/Calorimetr%C3%ADa.html>
- [41] Kettner, J., Valaei, S., & Bartke, M. (2020). Reaction Calorimetry for Studying Kinetics in Bulk Phase Polymerization of Propene. *Macromol. React. Eng.* DOI: <https://doi.org/10.1002/mren.202000031>
- [42] Regenass, W. (1985). Calorimetric monitoring of industrial chemical processes. *Thermochimica Acta*, 95(2), 351-368. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)85296-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85296-5)
- [43] Zaldívar, J.M., Hernández, H., y Barcons, C. (1996). Development of a mathematical model and a simulator for the analysis and optimisation of batch reactors: Experimental model characterization using a reaction calorimeter. *Thermochim. Acta*, 289(2), 267-302. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03023-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03023-7)
- [44] Gesthuisen, R., Krämer, S., Niggemann, G., Leiza, J. R., y Asua, J. M. (2005). Determining the best reaction calorimetry technique: theoretical development. *Comput. Chem. Eng.*, 29(2), 349-365. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2004.10.009>
- [45] Tapia Godinez, J. (2013). *Tesis: Puesta en marcha de un reactor calorimétrico; validación con una reacción de polimerización de acrilamida en solución*. [Tesis de Licenciatura]. Universidad Nacional Autónoma de México. <http://132.248.9.195/ptd2013/febrero/0689304/0689304.pdf>

- [46] OMEGATM. (s.f.). Termopar: Tipos y Aplicaciones. Obtenido de OMEGATM: <https://mx.omega.com/prodinfo/termopar.html>
- [47] National Institute of Standards and Technology [NIST]. (1990). *NIST ITS-90: Guidelines for Realizing the International Temperature Scale of 1990*. Recuperado de: <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/TN/nbstechnicalnote1265.pdf>
- [48] Lilo, T., L.M., C., Shenton, C., Ray, A., Gurusinghe, N. (2022). Revising Fourier-transform infrared (FT-IR) and Raman spectroscopy towards brain cancer detection. **Photodiagnosis Photodyn. Ther.**, Vol. 38. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2022.102785>
- [49] Barraza-Garza, Guillermo, de la Rosa, Laura A., Martínez-Martínez, Alejandro, Castillo-Michel, Hiram, Cotte, Marine, & Alvarez-Parrilla, Emilio. (2013). La microespectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos. **Rev. Latinoam. Quím.**, 41(3), 125-148. Recuperado en 12 de octubre de 2025, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-59432013000300001&lng=es&tlng=es.
- [50] Gabbott, P. (2008). *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell Publishing. Pag. 88.
- [51] Rosas-Arellano, A., Reyes, C., García-Zamorategui, F., Piña-Muñoz, R., Ramiro-Cortés, Y., Perera-Murcia, G., Cárabez-Trejo, A. (2025). The Brightfield Microscope. In: Microscopic Wonders. **Springer, Cham**. https://doi.org/10.1007/978-3-031-92559-7_3
- [52] Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018, November). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In Proceedings of the 2018 international conference on hydraulics and pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania (Vol. 2018, pp. 7-9). <https://fluidas.ro/hervex/proceedings2018/77-85.pdf>
- [53] MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO AMBIENTAL SEM-QUANTA FEG-250, ESEM. (s.f.) Obtenido de *ELECMI*: <https://elecmi.es/sem-quanta-feg-250-esem/>
- [54] Friedrich, O., Vana, P., Zoder M. (2002). “Chain Length Dependent Propagation Rate Coefficient k_p in Pulsed-Laser Polymerization: Variation with Temperature in the Bulk

Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate”, *Macromolecules*, 35 (4), 1208–1214.
<https://doi.org/10.1021/ma011215b>

[55] Lang, M., Hirner, S., Wiesbrock, F., & Fuchs, P. (2022). “A Review on Modeling Cure Kinetics and Mechanisms of Photopolymerization”. *Polymers*, 14(10), 2074.
<https://doi.org/10.3390/polym14102074>

[56] Matsuyama, S., Takizawa, Y., Kinugasa, S., Tanabe, K., & Tamura, T. (s.f.). Obtenido de *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*:
<https://sdb.sdb.aist.go.jp/CompoundLanding.aspx?sdbno=4062>

[57] PHUMMA, R., VANICHVATTANADECHA, C., UMMARTYOTIN, S. (2023) “Effect of trisilanol isobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (TPOSS) in recycled PET (rPET) and polypropylene based compound: Investigation on mechanical properties”, *J. Met. Mater. Miner.*, vol. 33, no. 3, p. 1693. <https://doi.org/10.55713/jmmm.v33i3.1693>

[58] Wu, H., Fan, J. (2008). Measurement of radiative thermal properties of thin polymer films by FTIR. *Polym. Test.*, 27(1), 122-128. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.10.001>

[59] Gu, Y., Wang, Z., Peng, S., Ma, T. (2021). Quantitative measurement of transfer film thickness of PTFE based composites by infrared spectroscopy. *Tribol. Int.*, 153.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106593>

[60] Chrisikou, I., Orkoula, M., Kontoyannis, C. (2020). FT-IR/ATR Solid Film Formation: Qualitative and Quantitative Analysis of a Piperacillin-Tazobactam Formulation. *Molecules*, 25(24). <https://doi.org/10.3390/molecules25246051>

[61] Kashiwagi, T., Inaba, A., Brown, J. E., Hatada, K., Kitayama, T., Masuda, E. (1986). Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). *Macromolecules*, 19(8), 2160–2168. doi:10.1021/ma00162a010

[62] Ferriol, M., Gentilhomme, A., Cochez, M., Oget, N., Mieloszynski, J. L. (2003). Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DGT and TG curves. *Polym. Degrad. and Stab.* Vol. 79, 271-281. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00291-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00291-4)

- [63] Manring, L. E., Sogah, D. Y., Cohen, G. M. (1989). Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 3. Polymer with head-to-head linkages. **Macromolecules**, Vol. 22, 12, 4652–4654. <https://doi.org/10.1021/ma00202a048>
- [64] Manring, L. E. (1989). Thermal degradation of poly(methyl methacrylate). 2. Vinyl-terminated polymer. **Macromolecules**, Vol. 22, 6, 2673–2677. <https://doi.org/10.1021/ma00196a02>
- [65] Inaba, A., Kashiwagi, T., Brown, J. E. (1988). Effects of initial molecular weight on thermal degradation of poly(methyl methacrylate): Part 1 – Model 1. **Polym. Degrad. Stab.**, 21(1), 1-20. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(88\)90061-4](https://doi.org/10.1016/0141-3910(88)90061-4)
- [66] Zeroth Law-Thermal Equilibrium. (2024). Obtenido de: *Glenn Research Center*. <https://www1.grc.nasa.gov/beginners-guide-to-aeronautics/zeroth-law-thermal-equilibrium/>
- [67] Rudin, A., Choi, P. (2013). “Chapter 8 – Free-Radical Polymerization”. **EPE**, 3, 341-389. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-382178-2.00008-0>
- [68] Hiemenz, P. C., Lodge, T.P. (1936). *Polymer chemistry*. United States of America: CRC Press Taylor & Francis Group. Pag: 77-110.
- [69] Marcinkowska, A., Prządka D., Dudziec B., Szczesniak, K., Andrzejewska E. (2019). Anchor Effect in Polymerization Kinetics: Case of Monofunctionalized POSS. **Polymers**, 11(3). <https://doi.org/10.3390/polym11030515>
- [70] Lecamp, L., Youssef, B., Bunel, C., Lebaudy, P. (1999). “Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 2. Kinetic studies”. **Polymer**, 40(6), 1403-1409. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00380-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00380-2)