

Estudio de las propiedades fisicoquímicas y texturales de polímeros acetilénicos y diacetilénicos como cadenas principales y grupos cromóforos en cadenas laterales

Castañón Alonso Sandra Luz^{1*}, Esparza Schulz Juan Marcos¹, Báez Pimiento Sandro²,
Domínguez Ortiz Armando¹, Almaraz Girón Marco Antonio¹, Hernández Rojas María Elena²

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, Área de Fisicoquímica de Superficies. Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09340. México.

²Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Óptica, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510, México.

³Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Industrial. Kilómetro 7, vía al Aeropuerto, Manizales. C.P. 4-72. Colombia.

*Autor para correspondencia: scastanon@xanum.uam.mx

Recibido:

04/agosto/2019

Aceptado:

06/septiembre/2019

Palabras clave:

Polímeros diacetilénicos,
óptica no lineal, isothermas
de adsorción

Keywords:

Diacetylenes polymers,
nonlinear optics,
adsorption isotherms

RESUMEN

Se sintetizaron dos polímeros diacetilénicos que contienen grupos polares diacetilénicos y tolanos como cromóforos a través de la técnica de acoplamiento oxidativo. También se realizó un electrohilado de uno de los polímeros para poder observar y hacer un análisis textural comparativo. A partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K se obtuvo el área superficial específica para el polímero 2,5. La isoterma del material refleja las características de sólidos con baja porosidad, lo cual se corrobora con los estudios de microcopía de barrido. Con la finalidad de explorar su afinidad con el dióxido de carbono (CO₂), se obtuvieron las isothermas de adsorción de CO₂ a la temperatura de 298 K, para ambos polímeros.

ABSTRACT

Two diacetylene polymers containing diacetylene polar groups and tolan as chromophores were synthesized through the oxidative coupling technique. An electro-spinning of the polymer was also performed to observe and make a comparative textural analysis. The specific surface area for polymer 2.5 was obtained from the nitrogen adsorption isotherm at 77 K. The isotherm of the material reflects the characteristics of solids with low porosity, which is corroborated by scanning microscopy studies. In order to explore their affinity with carbon dioxide (CO₂), the CO₂ adsorption isotherms at a temperature of 298 K were obtained for both polymers.

Introducción

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de los cromóforos para la síntesis de los compuestos tolánicos y diacetilénicos, estos cromóforos son insertados a los monómeros a través de un acoplamiento oxidativo dando como resultado los polímeros **I**) Poli(propargiloxi)benzoato que contiene el cromóforo 4-nitro-4'-N, N-dietanolaminotolano. **II**) Polihexa 2,4 diinilenen-1,6-dioxi-benzoato, que contiene el colorante 4-nitro-4'-N-etil, N-2-hidroxietilamino-difenilbutadiino. Se hizo un estudio termogravimétrico para determinar su estabilidad térmica (Sandra L. Castañón et al., 2011; Sandra L. Castañón-Alonso et al., 2012).

Recientemente, la incrustación de supramoléculas de polidiacetenos (PDA) en las matrices y las moléculas huésped se han utilizado para la creación de nano y microescalas bien definidas estructuras y sustancias con propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas (Sang Kyun Chae., et al., 2007). El estudio optoelectrónico de los polímeros, ha sido publicado previamente (Sandra L. Castañón et al., 2011; Sandra L. Castañón-Alonso et al., 2012).

El electrohilado ha demostrado ser un método eficiente para la formación de largas fibras poliméricas con diámetros en el rango de nanómetros a varios micrómetros. En esta técnica se aplica un alto voltaje a un capilar conductor, que está unido a un depósito que contiene una solución de polímero. Una solución concentrada y cargada y es expulsada de la superficie del polímero cuando la carga excede la tensión superficial de la solución del polímero. Se forman fibras poliméricas cuando la corriente en la solución polimérica, impulsada por fuerzas electrostáticas, se mueve a el colector de pantalla con conexión a tierra. La técnica de electrohilado se aplica de forma única a la fabricación rápida y rentable de polímeros conjugados con PDA en forma de microfibras con una gran superficie (Sang Kyun Chae., et al., 2007).

Las grandes cantidades emitidas hacia la atmósfera de gases de efecto invernadero, tales como CO₂ y CH₄, han motivado a la búsqueda de soluciones para su captura utilizando procesos de adsorción cuya ventaja respecto a otros es su bajo costo energético.

En particular para el caso CO₂ se encuentra reportado en la literatura el uso de soluciones de etanolaminas (S.Satyapal, et al., 2001; E. Rinker, et al., 2000). Considerando que los polímeros del presente trabajo poseen átomos de nitrógeno en su estructura molecular, nos interesamos en hacer el estudio sobre sus propiedades de adsorción hacia el CO₂, debido a que el nitrógeno funciona como base de Lewis y moléculas con éstas características han sido ancladas en la superficie de

materiales mesoporosos con la finalidad de adsorber grandes cantidades del gas mencionado.

Metodología

Se llevó a cabo las síntesis y la caracterización de dos polímeros, a través de la técnica de acoplamiento oxidativo de Hay. Los polímeros Poli (propargiloxi) benzoato y Polihexa 2,4 diinilenen-1,6-dioxi-benzoato ha sido reportado previamente por los autores.

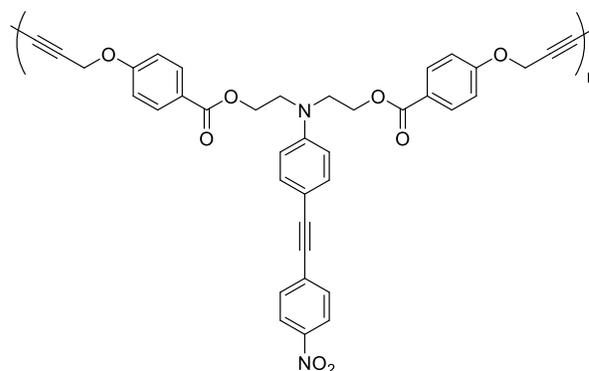


Figura 1. Estructura del polímero I.

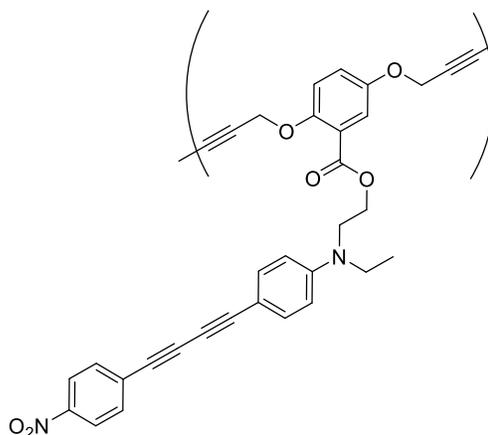


Figura 2. Estructura del polímero II.

En la técnica de electrohilado, se comenzó con la preparación de la muestra, para el polímero **II**, se preparó una solución de 20 % en peso del polímero y se disolvió en DMF. Se tomaron en cuenta los siguientes parámetros:

- Distancia de deposición: 11cm de la punta de la aguja hasta el colector de aluminio
- Voltaje aplicado: 12 kV
- Velocidad de flujo: 0.02 mL / h
- Diámetro de la aguja: ¼ de pulgada

Para el estudio de química de adsorción de CO₂, el material se desgasifica previamente utilizando vacío y

aplicando una temperatura de 100 °C por 24 h con la finalidad de asegurar la completa eliminación de impurezas o disolventes presentes en su superficie que interfieran en la interacción del CO₂ con el material. Posteriormente las isotermas de adsorción fueron obtenidas con un equipo volumétrico, marca Quantachrome modelo ASAP 1, la temperatura se mantuvo a 298 K empleando un baño térmico con una precisión de 0.1 K.

Resultados y discusión

Estudio textural

Se determinaron los pesos moleculares a través de la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) para saber el tamaño de los polímeros y así aplicarlo en las diferentes técnicas de estudio (Sandra L. Castañón et al., 2011; Sandra L. Castañón-Alonso et al., 2012).

Tabla 1. Determinación del peso molecular promedio de los polímeros por la técnica de Cromatografía de Permeación de Gel (GPC).

Estandar de Referencia: Polimetilmetacrilato			
Polímero	Mn	Mw	Polidispersidad (Mw/Mn)
Polibentol (I)	4289	4809	1.121
Poli 2,5 (II)	8114	12560	1.548

La temperatura de transición vítrea (*T_g*) de los polímeros es suficiente para determinar la temperatura máxima que se puede calentar la muestra en el estudio de adsorción, los valores son: Polímero I: 98 °C y para el polímero II: 105 °C (Sandra L. Castañón et al., 2011; Sandra L. Castañón-Alonso et al., 2012).

Se hizo un estudio en publicaciones previas sobre el comportamiento térmico de los polímeros (Sandra L. Castañón et al., 2011; Sandra L. Castañón-Alonso et al., 2012).

Tabla 2. Determinación de propiedades térmicas por Análisis Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termomecánico (TMA).

Polímero	DSC	TMA
Polibentol (I)	T _g =100 °C T _{R1} =140-190 °C	T _g =98 °C
Poli 2,5 (II)	T _g =115 °C T _{R1} =140-195 °C	T _g =105 °C

En la figura 3 podemos observar que en la microscopía de SEM del polímero I hay una limitada porosidad y esto está relacionado con la nula adsorción de N₂ razón por la cual no se presenta una baja adsorción de CO₂

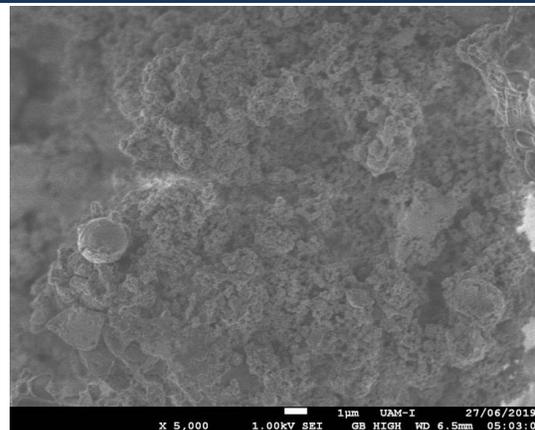


Figura 3. Microscopía SEM del polímero I.

En la figura 4 podemos observar la microscopía de SEM del polímero II y en consideración al polímero I hay una mayor adsorción de N₂ y CO₂.

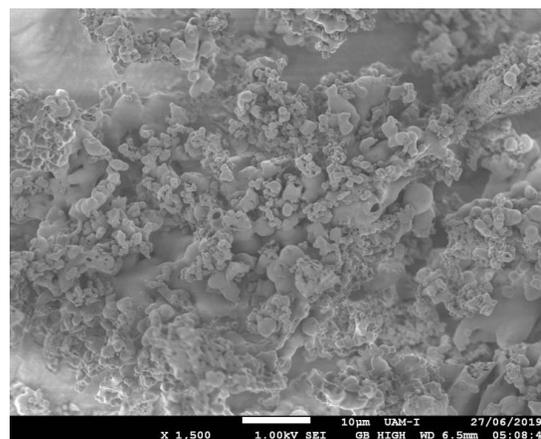


Figura 4. Microscopía SEM del polímero II.

Polímero Electrohilado

Lo que obtuvimos fue una película uniforme sobre la superficie, éste efecto probablemente se deba a modificaciones químicas o modificaciones estructurales mecánicas que surgen durante todo el proceso de electrohilado a altos voltajes; tales efectos también pueden producir reacciones de reticulación molecular moderadas, de modo que varios cromóforos permanecen orientados permanentemente y se van conjugando entre sí.

Podemos decir que con base a los resultados obtenidos en el estudio termogravimétrico de los polímeros, hay un comportamiento de reticulación, que puede deberse tanto a la aplicación de un capo eléctrico externo proveniente de la fuente de poder del equipo de electrohilado o a la temperatura por encima de la *T_g*. Esto lo pudimos corroborar espectroscópicamente por SEM.

En la figura 5 podemos observar la microscopía de SEM del polímero II electrohilado y nos está indicando que

cualitativamente hay una distribución más uniforme del colorante presente en la molécula; es decir que hay reacciones de acoplamiento entre los diacetilenos y por lo tanto presenta una respuesta de entrecruzamiento o reticulación.

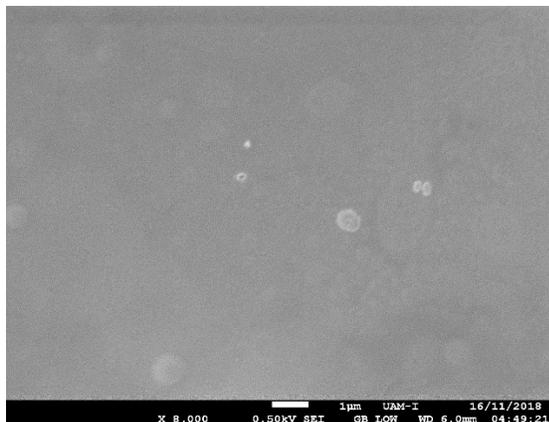


Figura 5. Microscopía SEM del polímero II electrohilado.

Estudio de Química de Adsorción de N₂

A partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno (a 77 K) del polímero II que corresponde a la figura 6, se aprecia una baja porosidad del material, exhibiendo un área superficial específica de aproximadamente 2.0 m² g⁻¹ característica propia de un material no poroso, la isoterma obtenida es tipo IV (a) con un ciclo de histéresis tipo H3, de acuerdo a la IUPAC. La estructura del polímero podría considerarse conformada de espacios entre placas paralelas, dichos espacios presentan dimensiones mayores a los 50 nm. De acuerdo a la isoterma, el volumen total de poro puede considerarse despreciable respecto a otros materiales porosos. Este resultado quizás está correlacionado con la facilidad que posee el polímero para formar películas uniformes, también se llevó a cabo un estudio de microscopía SEM.

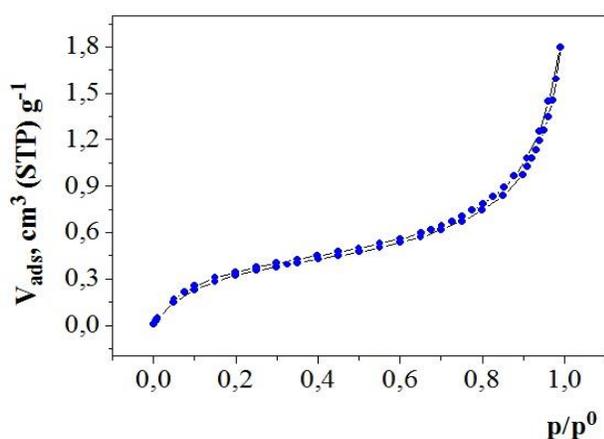


Figura 6. Isoterma de adsorción de N₂ del polímero II.

Estudio de Química de Adsorción de CO₂ a 298 K

Se hizo un estudio de química de adsorción de CO₂ para ambos polímeros, ésta metodología nos permite caracterizar la especificidad entre los gases anteriormente mencionados con las matrices poliméricas en presencia de los grupos amino y acetilenos, de tal forma que se tenga mayor preferencia hacia la adsorción de CO₂.

En la figura 7, se muestran las isotermas de adsorción de CO₂ para los dos polímeros. El polímero II presentó una mayor capacidad de adsorción de CO₂ respecto al polímero I, lo cual puede estar relacionado con la presencia de los dos grupos diacetilenos en su cadena lateral, el triple enlace proporciona una mayor densidad electrónica hacia a molécula de CO₂, este resultado debe de estudiarse con mayor detalle.

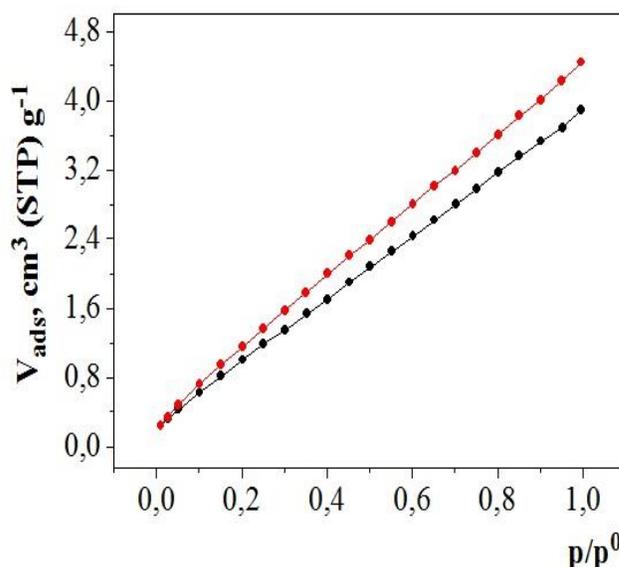


Figura 7. Isotermas de adsorción de los polímeros I y II.

Como perspectiva se pretende construir las isósteras de adsorción de CO₂ para estudiar la fuerza de interacción polímero-gas utilizando la ecuación de Clausius-Clapeyron para sistemas capilares. Este tipo de estudios ha sido acotado a sistemas porosos por lo que es necesario extenderlo a otro tipo de sistemas no explorados aún y obtener así información relevante sobre el parámetro termodinámico denominado: entalpía isostérica de adsorción. El comportamiento de cada uno de los polímeros que se estudiaron con la técnica de adsorción de CO₂ a temperatura ambiente, éste estudio proporciona información sobre adsorción de gases en superficies sólidas.

Conclusiones

Por medio de GPC se determinaron los pesos moleculares de los polímeros, los cuales estuvieron por arriba de 4000 M_w .

Se determinaron las propiedades térmicas de los polímeros con ayuda de las siguientes técnicas: DSC, TMA.

Se realizó un polímero electrohilado a través de la técnica de elctrospinning para un análisis microscópico por la técnica de SEM.

Se llevó a cabo un estudio textural y de adsorción para los polímeros estudiados, presentando una baja adsorción de nitrógeno, la adsorción de CO₂ fue mayor para el polímero II que para el I y esto es lo podemos atribuir a la presencia de un colorante diacetilénico, ya que como lo vimos tanto en el estudio termogravimetrico como el de microscopia SEM del polímero electrohilado y del polímero sin electrohilar nos corrobora nuestra hipótesis.

Agradecimientos

S.L.C.-A. Gracias Ing. Patricia Castillo Ocampo del Laboratorio Central de Microscopía Electrónica de la DCBI UAM-I por imágenes de SEM, Salvador López Morales por determinación de peso molecular, M.A. Canseco por datos DSC y TMA. M.A. Almaraz-Girón agradece a PRODEP – SEP – México por su beca posdoctoral (Grant 511-6 / 2019-201).

Referencias

Castañón S. L., et al., (2011). The synthesis, characterization and third-order nonlinear optical character of poly(2,5-dipropargyloxybenzoate) containing a polar aromatic diacetylene. *Dyes and Pigments*, 88, 129-134.

Castañón-Alonso S. L., et al., (2012). Synthesis and overall nonlinear optical characterization of poly(hexa-2,4-diynylen-1,6-dioxydibenzoate) containing 2,2'-(4-((4-nitrophenyl)ethynyl)phenylazanediyl)diethanol. *Materials Chemistry and physics*, 133, 528-540.

Hernandez S., et al., (2002). *Designed Monomers and Polymers*, 5, 125-139.

Rinker E., Ashour S. S., Sandall O. C., (2000). Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Blends of Diethanolamine and Methyl-diethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4346-4356.

Sang Kyun Chae., et al., (2007). Polydiacetylene Supramolecules in Electrospun Microfibers: Fabrication, Micropatterning, and Sensor Applications. *Adv. Mater.*, 19, 521-524.

Satyapal S., et al; (2001). Thermal and Chemical Stability of Regenerable Solid Amine Sorbent for CO₂ Capture. *Energy Fuels*; 15, 250-255.