



FACULTAD DE QUÍMICA
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE CHILE

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES DIELECTRICAS
DE NUEVOS POLÍMEROS CONTENIENDO GRUPOS
POLARIZABLES.”**

SEBASTIAN IGNACIO BONARDD SALVADOR

**Tesis para optar al Grado
Académico de Doctor en Química**

**Directores de Tesis : Dr. Ángel Leiva Campusano
Dr. Galder Kortaberria Altzerreka**

Santiago de Chile, Mayo de 2019

DIRECCION DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

*“El cálculo perfecto podría reproducir a la naturaleza,
jamás explicarla.”*

*A Carlos, Pilar y Ricardo,
papá, mamá y tío*

Agradecimientos.

Difícil tener que acotar mis agradecimientos a pocas páginas, pero de no ser así, este escrito tendría una extensión considerablemente mayor.

Agradezco a la Pontificia Universidad Católica de Chile y a la Universidad del País Vasco por permitirme realizar estudios de post-grado en sus instalaciones.

Agradezco a CONICYT por otorgarme la Beca Doctorado Nacional durante mis estudios de post-grado y además, financiar mi estadía en el extranjero con el objetivo de desarrollar mi investigación bajo un acuerdo de cotutela y optar a una doble graduación. Adicionalmente, agradezco su apoyo financiero a través de Gastos de operación y beca de extensión de tesis.

Agradezco a la Vicerrectoría de investigación de la Pontificia Universidad Católica de Chile por haberme otorgado la Beca VRI durante el primer semestre de mis estudios y también por haberme seleccionado como uno de los ganadores de la beca "Premio de excelencia doctorado UC", el cual fue un gran apoyo durante todo este tiempo.

Agradezco a la facultad de química y de farmacia UC, por acogerme, formarme y apoyarme en lo que ha sido mi crecimiento profesional como químico. Este párrafo también va dedicado a las personas pertenecientes a esta facultad, con las cuales tuve el gusto de compartir-aprender.

A los profesores que, durante el pregrado y doctorado, dentro de una sala de clase o un laboratorio e incluso fuera de ambos, compartieron su conocimiento conmigo. Si fui alumno de ustedes, estoy totalmente agradecido.

A la unidad de instrumentación UC, particularmente al Dr. Claudio López, Erik Pino y Leonel Liberona, por aguantar las mil y una muestras que envié a RMN y FT-IR. Infinitas gracias por la disposición y paciencia.

Al Dr. Ángel Alegría, del centro de física de materiales (CFM) por su gigantesca ayuda, colaboración en mis experimentos y discusión de resultados, por compartir su enorme conocimiento y apoyar mi investigación de tal manera, que sin su ayuda esto no hubiese sido posible.

Al Grupo de Investigación 'Materiales + Tecnologías' de la Universidad del País Vasco, por recibirme y permitir realizar gran parte de mi investigación. Mención especial a las doctoras Irati Barandiaran, Junkal Gutierrez, Agnieszka Tercjak y Loli Martin, por la ayuda y buena onda brindada.

Este párrafo va dedicado a esas personas que me acompañaron y lograron sacarme fuera del laboratorio durante mi estancia en el País Vasco. A Ohiana, Edu, Javi, Aritz, Pedro Luis, Tania, Jone. ¡A la gente de Aiete! Amaia, Eneko, Aurora, Iban y todos!, literalmente a todos, a sus familias y amigos. Y por su puesto a la gran GBR, mis queridos Gurutz, Borja y Rene. A todos, gracias por haber sido parte fundamental de, hasta ahora, una de las experiencias más enriquecedoras de mi vida. Los quiero mucho y extraño. Eskerrik Asko.

A mi querido laboratorio de macromoléculas UC, Max Pino, Esteban Bossel, Max Méndez, Mathias Schmidt, Alexander Córdoba, Viviana Moreno, Alexis López, Irma Fuentes y a toda la gente que estuvo, está y estará en este laboratorio, en donde antes que colegas, somos amigos. Gracias por tanto.

A mi comisión evaluadora, Dra. Margarita Aliaga, Dra. Guadalupe Pizarro, Dra. Junkal Gutierrez, Dr. Rafael Benguria y Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram, gracias por aceptar ser parte de este proceso. Reiterar el agradecimiento al Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram, por haberme aceptado como alumno en la asignatura “Química y Física de Polímeros” y compartir su amplio conocimiento en la materia.

A continuación gente que, no solo fue parte fundamental del desarrollo de este trabajo de tesis, sino que ha sido parte activa de mi crecimiento como persona.

Al Dr. Ángel Leiva, a quien considero un papá científico en mi formación. Llegué a tu laboratorio el año 2012 como alumno de la carrera de química, el año 2014 me licencié bajo tu dirección y hoy, año 2019, estoy defendiendo el grado de Doctor en química, por lo que se entiende que son buenos años aprendiendo de ti. Gracias por confiar en mí y escuchar mis ideas, compartir tu gran conocimiento, orientarme y darme oportunidades que, honestamente, no hubieran llegado a mí de no ser por tu constante y gran apoyo para con mi persona. Gracias por tantos buenos momentos, tu preocupación y transformarte en un gran referente a seguir en este camino. Un abrazo con mucho cariño.

Al Dr. Galder Kortaberria, una persona gigantesca en tanto ámbitos como uno puede imaginar, por que sin tu ayuda y apoyo esto, simplemente, no hubiese sido posible. Gracias por guiarme y apoyarme cuando las cosas fueron complicadas, por centrarme en el trabajo y compartir tu experiencia en esto de ser científico. Por hacerme entender (a la fuerza) de que ya era hora de terminar lo experimental y empezar a plasmar resultados en publicaciones, pero al mismo tiempo darme la libertad necesaria para avanzar en esto. Gracias por enseñarme que no todo se aprende dentro de un laboratorio, y que curiosamente, las ideas fluyen mejor un lunes por la tarde con una caña y un bocata en mano, y en tu caso, tu infaltable cigarro. Gracias por

abrirme a tu familia, amigos y tantos buenos momentos. Un abrazo enorme amigo mío. Aupa Eibar.

A quien considero un hermano mayor en esto y ejemplo a seguir, el Dr. César Saldías, gracias por tu constante apoyo, por compartir de manera desinteresada tu gran conocimiento, por considerar mi opinión y ser parte activa de mis ideas y proyectos, por permitirme ser parte de tu trabajo y, por su puesto, tanto buenos momentos y alegrías. Un abrazo enorme.

A Oscar Ramirez, mi hermano menor científico, gracias por tu infinita ayuda, por tu inagotable motivación, por tu entusiasmo en cada una de las ideas que juntos hemos, estamos y sin dudas vamos a ir desarrollando en el tiempo. Cuenta conmigo siempre.

A quien vendría siendo mi abuelo científico, el Dr. Deodato "Tato" Radić, gracias por tantos años, compartiendo tu conocimiento, riéndonos y por siempre aceptar mis dudas e interrupciones repentinas en tu oficina, por contribuir a mis inquietudes y tener siempre la respuesta, o el libro en dónde encontrarla. Y por supuesto, gracias por tus visitas en San Sebastián durante mi estadía en el extranjero, acompañadas de txuletones y sidra. Un abrazo enorme.

A mi familia de sangre, mi mamá, papá, tío Ricardo y mis mellizos Diego y Pilar. Por la paciencia que me han tenido todo este tiempo, por aguantar a ratos (muy seguidos) épocas de aislamiento social por culpa de esto. Por siempre estar ahí para prestarme apoyo. Por no esconder el orgullo que genero en ustedes con mis pequeños avances, que termina siendo el mejor combustible para seguir haciendo esto. Simplemente gracias por todo, por lograr tallar de manera profunda en mi persona, lo mejor de ustedes. Los quiero mucho.

Finalmente, agradecer a esa persona que, si bien se sumó tarde en este período de mi vida, se ha transformado en el mayor apoyo que podría tener durante el cierre de esta etapa. Gracias por tu paciencia, entendimiento, mostrar interés en lo que hago y aceptar sacrificar parte de nuestro tiempo como pareja por culpa de esto. Por soportarme y aceptar el desastre de persona que a ratos puedo llegar a ser, juro que siempre es sin querer. Simplemente no te debo una, sino que muchas. Gracias por tu constante apoyo y cariño. A ti, Camila José. Te quiero.

MUCHAS GRACIAS A TODOS.

LISTA DE ABREVIACIONES

ϵ'_r	Constante dieléctrica
ϵ''_r	Pérdida dieléctrica
Tan (δ)	Factor de pérdidas
ϵ_0	Permitividad del vacío
E_a	Energía de activación
ΔH^\ddagger	Entalpía de activación
ΔS^\ddagger	Entropía de activación
\hbar	Constante de planck
K_B	Constante de Boltzmann
n	Índice de refracción
R_M	Refractividad molar
T_g	Temperatura de transición vítrea
SO ₂ MA	2-(metilsulfonil)etil metacrilato
PSO ₂ MA	Poli(2-(metilsulfonil)etil metacrilato)
CNMA	2-cianoetil metacrilato
PCNMA	Poli(2-cianoetil metacrilato)

MMel	Ácido mono metil itacónico
SO ₂ MeI	2-(metilsulfonil)etil metil itaconato
PSO ₂ MeI	Poli(2-(metilsulfonil)etil metil itaconato)
CNMeI	2-cianoetil metil itaconato
PCNMeI	Poli(2-cianoetil metil itaconato)
DCNI	Bis(2-cianoetil)itaconato
PDCNI	Poli(Bis(2-cianoetil)itaconato)
MmNORI	Ácido mono metilnorbornil itacónico
CNmNORI	2-cianoetil metilnorbornil itaconato
PCNmNORI	Poli(2-cianoetil metilnorbornil itaconato)
MNORI	Ácido mono norbornil itacónico
CNNORI	2-cianoetil norbornil itaconato
PCNNORI	Poli(2-cianoetil norbornil itaconato)
MmADAI	Ácido mono metiladamantil itacónico
CNmADAI	2-cianoetil metiladamantil itaconato
PCNmADAI	Poli(2-cianoetil metiladamantil itaconato)
P(CNMA-co-VP)	Poli(2-cianoetil metacrilato-co- <i>N</i> -vinil-2-pirrolidona)
P(SO ₂ MA-co-VP)	Poli(2-(metilsulfonil)etil metacrilato-co- <i>N</i> -vinil-2-pirrolidona)
CNC	Nanocristales de celulosa

CN-CNC	Nanocristales de celulosa modificado con grupos nitrilo
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DCC	Diciclohexilcarbodiimida
DMAP	<i>N,N</i> -Dimetilaminopiridina
NaCl	Cloruro de sodio
NaHCO ₃	Bicarbonato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
MgSO ₄	Sulfato de magnesio anhidro
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
g	Gramos
mg	Miligramos
mL	Mililitros
M	Molaridad
°C	Grados Celsius
cm	centímetros
N°	Número

ÍNDICE DE CONTENIDOS.

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
I. INTRODUCCIÓN.....	3
I.1. SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL.....	3
I.2. ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELÉCTRICA: CAPACITORES.	7
I.3. POLÍMEROS COMO MATERIALES DIELECTRICOS.....	11
I.4. EL FENÓMENO DE POLARIZACIÓN: MECANISMOS DE POLARIZACIÓN DE LA MATERIA.	14
I.5. <i>DIPOLAR GLASS POLYMERS</i> : UTILIZANDO EL MECANISMO ORIENTACIONAL.....	20
I.6. PROYECTO DE INVESTIGACIÓN.	23
I.7. HIPÓTESIS.	26
I.8. OBJETIVOS.	26
I.8.1. OBJETIVO GENERAL.....	26
I.8.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.	27
II. PARTE EXPERIMENTAL.....	29
II.1. SÍNTESIS DE MONÓMEROS.....	29
II.1.1. METACRILATOS.....	29
II.1.2. ITACONATOS.....	31
II.2. SÍNTESIS DE POLÍMEROS.....	38
II.2.1. POLI(METACRILATOS).....	38

II.2.2. COPOLÍMEROS METACRILATO-VINIL PIRROLIDONA.....	40
II.2.3. POLI(ITACONATOS).....	40
II.3. CIANOETILACIÓN DE NANOCRISTALES DE CELULOSA.	41
II.4. CARACTERIZACION DE QUITOSANO.	42
II.4.1. DETERMINACIÓN GRADO DE ACETILACIÓN.	42
II.5. PREPARACIÓN DE MEZCLAS QUITOSANO/NANOCRISTALES DE CELULOSA.....	42
II.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS.	43
II.6.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	43
II.6.2. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (ATR).....	43
II.6.3. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTONES (^1H -RMN) Y CARBONO (^{13}C -RMN).....	44
II.6.4. CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑOS (SEC).	44
II.6.5. TERMOGRAVIMETRÍA (TGA).	45
II.6.7. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	45
II.6.8. ESPECTROSCOPIA DIELÉCTRICA DE BANDA ANCHA (BDS)...	46
II.6.9. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).	46
II.6.10. ANÁLISIS ELEMENTAL.	47
II.6.11. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.	47
II.6.12. MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRACCIÓN	47
II.6.13. MEDIDAS DE DENSIDAD DE POLÍMEROS	47

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	49
III.1. ESTUDIO DE POLIMETACRILATOS: EFECTO DEL GRUPO DIPOLAR EN EL COMPORTAMIENTO DIELECTRICO.....	49
III.1.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PSO ₂ MA, PCNMA Y SUS MONÓMEROS RESPECTIVOS.....	50
III.1.1.1. Monómeros 2-(metilsulfonil)etil metacrilato (SO ₂ MA) y 2-cianoetil metacrilato (CNMA).....	50
III.1.1.2. Poli(2-(metilsulfonil)etil metacrilato) (PSO ₂ MA) y Poli(2-cianoetil metacrilato) (PCNMA) sintetizados mediante polimerización radicalaria convencional.	55
III.1.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE PSO ₂ MA Y PCNMA.....	60
III.1.3. CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA DE PSO ₂ MA Y PCNMA.	65
III.1.4. EFECTO DEL PESO MOLECULAR E INDICE DE POLIDISPERSIDAD EN EL COMPORTAMIENTO TÉRMICO Y DIELECTRICO.	82
III.2. ESTUDIO DE COPOLÍMEROS.....	92
III.2.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COPOLÍMEROS.	92
III.2.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE COPOLÍMEROS.....	100
III.2.3. CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA DE COPOLÍMEROS.	108
III.3. ESTUDIO DE POLIITACONATOS PARTE 1: EFECTO DEL GRUPO DIPOLAR EN EL COMPORTAMIENTO DIELECTRICO.....	116
III.3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PSO ₂ MeI, PCNMeI Y SUS MONÓMEROS RESPECTIVOS.	116
III.3.1.1. Ácido mono metil itacónico (MMeI).....	116
III.3.1.2. 2-(metilsulfonil)etil metil itaconato (SO ₂ MeI) y 2-cianoetil metil itaconato (CNMeI).	120

III.3.1.3. Poli(2-(metilsulfonil)etil metil itaconato) (PSO ₂ MeI) y Poli(2-cianoetil metil itaconato) (PCNMeI) sintetizados mediante polimerización radicalaria convencional en masa.....	124
III.3.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE PSO ₂ MeI Y PCNMeI.	129
III.3.3. CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA DE PSO ₂ MeI Y PCNMeI... ..	133
III.4. ESTUDIO DE POLIITACONATOS PARTE 2: EFECTO DEL NÚMERO DE GRUPOS DIPOLARES EN EL COMPORTAMIENTO DIELECTRICO.	144
III.4.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PDCNI Y SU MONÓMERO.	145
III.4.1.1. Síntesis del monómero itacónico Bis(2-cianoetil) itaconato (DCNI).	145
III.4.1.2. Poli(bis(2-cianoetil) itaconato) (PDCNI) sintetizado mediante polimerización radicalaria convencional en masa.	149
III.4.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE PDCNI.	152
III.4.3. CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA DE PDCNI.	156
III.5. ESTUDIO DE POLIITACONATOS PARTE 3: EFECTO DE LA T _g EN EL COMPORTAMIENTO DIELECTRICO.	162
III.5.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PCNmNORI, PCNNORI, PCNmADAI Y SUS RESPECTIVOS MONÓMEROS.	163
III.5.1.1. Anhídrido itacónico (AnI).	163
III.5.1.2. Ácido mono metilnorbornil itacónico (MmNORI), ácido mono norbornil itacónico (MNORI) y ácido mono metiladamantil itacónico (MmADAI).....	165

III.5.1.3. 2-cianoetil metilnorbornil itaconato (CNmNORI), 2-cianoetil norbornil itaconato (CNNORI) y 2-cianoetil metiladamantil itaconato (CNmADAI).	171
III.5.1.4. Poli(2-cianoetil metilnorbornil itaconato) (PCNmNORI), Poli(2-cianoetil norbornil itaconato) (PCNNORI) y Poli(2-cianoetil metiladamantil itaconato) (PCNmADAI) sintetizados mediante polimerización radicalaria convencional en masa.....	176
III.5.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE PCNmNORI, PCNNORI Y PCNmADAI.	181
III.5.3. CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA DE PCNmNORI, PCNNORI Y PCNmADAI.	184
III.6. ESTUDIOS DE MEZCLAS QUITOSANO/NANOCRISTALES DE CELULOSA.	195
III.6.1. CARACTERIZACIÓN DE NANOCRISTALES DE CELULOSA MODIFICADOS CON GRUPOS NITRILO (CN-CNC).	195
III.6.2. CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS QUITOSANO/CN-CNC.....	200
IV. CONCLUSIONES.....	208
V. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS.	212
V.1. PUBLICACIONES.....	212
V.2. ASISTENCIA A CONGRESOS.....	213
VI. BIBLIOGRAFÍA.....	214

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Algunos materiales y sus constantes dieléctricas[18,24,27].....	11
Tabla 2. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en SO ₂ MA y CNMA. Valores en número de onda (cm ⁻¹).	52
Tabla 3. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en los polimetacrilatos PSO ₂ MA y PCNMA. Valores en número de onda (cm ⁻¹).	57
Tabla 4. Pesos moleculares y valores de índice de polidispersidad (I.P.D) para PSO ₂ MA y PCNMA.	60
Tabla 5. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T _i), temperatura de máxima velocidad de descomposición (T _{MVD}) y residuo de pirólisis (R) para polimetacrilatos obtenidos mediante polimerización radicalaria convencional.	61
Tabla 6. Valores de ε' _r y Tan(δ) para PSO ₂ MA y PCNMA.	70
Tabla 7. Valores de densidad e índice de refracción para PSO ₂ MA y PCNMA.	71
Tabla 8. Pesos moleculares y valores de índice de polidispersidad (I.P.D) para los distintos PSO ₂ MA-RAFT y PCNMA-RAFT sintetizados.	83
Tabla 9. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T _i), temperatura de máxima velocidad de descomposición (T _{MVD}) y residuo de pirólisis (R) para polimetacrilatos obtenidos mediante polimerización RAFT.	87
Tabla 10. Valores de ε' _r y Tan(δ) a 25 °C para polimetacrilatos obtenidos mediante polimerización RAFT. Adicionalmente se indican sus valores de M _n y I.P.D.	91

Tabla 11. Valores de composición de mezclas monoméricas junto con la composición, peso molecular e índice de polidispersidad (I.P.D) para los distintos copolímeros sintetizados.	94
Tabla 12. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T_i), temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_{MVD}) y residuo de pirólisis (R) para copolímeros P(CNMA-co-VP) sintetizados.	102
Tabla 13. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T_i), temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_{MVD}) y residuo de pirólisis (R) para copolímeros P(SO ₂ MA-co-VP) sintetizados.	105
Tabla 14. Valores de ϵ'_r y $\tan(\delta)$ a 25 °C para PVP _{55K} , PCNMA y copolímeros P(CNMA-co-VP) de distinta composición.	112
Tabla 15. Valores de ϵ'_r y $\tan(\delta)$ a 25 °C para PVP _{55K} , PSO ₂ MA y copolímeros P(SO ₂ MA-co-VP) de distinta composición.	112
Tabla 16. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en MMel. Valores en número de onda (cm ⁻¹).....	118
Tabla 17. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en SO ₂ Mel y CNMel. Valores en número de onda (cm ⁻¹).	122
Tabla 18. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en los poliitaconatos PSO ₂ Mel y PCNMel. Valores en número de onda (cm ⁻¹).....	126
Tabla 19. Pesos moleculares y valores de índice de polidispersidad (I.P.D) para PSO ₂ Mel y PCNMel.....	129
Tabla 20. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T_i), temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_{MVD}) y residuo de pirólisis (R) para PSO ₂ Mel y PCNMel.....	130
Tabla 21. Valores de ϵ'_r y $\tan(\delta)$ obtenidos a 25 °C para PSO ₂ Mel y PCNMel.	137

Tabla 22. Valores de densidad e índice de refracción para los poliitaconatos PSO ₂ MeI y PCNMeI.....	138
Tabla 23. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en DCNI. Valores en número de onda (cm ⁻¹).....	147
Tabla 24. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en PDCNI. Valores en número de onda (cm ⁻¹).	150
Tabla 25. Peso molecular y valor de índice de polidispersidad (I.P.D) para PDCNI.....	151
Tabla 26. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T _i), temperatura de máxima velocidad de descomposición (T _{MVD}) y residuo de pirólisis (R) para PDCNI.....	153
Tabla 27. Valores de ε' _r y Tan(δ) obtenidos a 25 °C para PDCNI.	158
Tabla 28. Valores de densidad e índice de refracción para PDCNI.....	159
Tabla 29. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en AnI. Valores en número de onda (cm ⁻¹).	164
Tabla 30. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en MmNORI, MNORI y MmADAI. Valores en número de onda (cm ⁻¹).....	168
Tabla 31. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en CNmNORI, CNNORI y CNmADAI. Valores en número de onda (cm ⁻¹).	173
Tabla 32. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en los poliitaconatos PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI. Valores en número de onda (cm ⁻¹).....	178
Tabla 33. Pesos moleculares y valores de índice de polidispersidad (I.P.D) para PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI.	181

Tabla 34. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T_i), temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_{MVD}) y residuo de pirólisis (R) para PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI.	182
Tabla 35. Valores de ϵ'_r y $\tan(\delta)$ obtenidos a 25 °C para PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI.....	187
Tabla 36. Valores de refracción molar (R_M) y constante dieléctrica electrónica para los poliitaconatos PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI.....	189
Tabla 37. Distribución de valores para el ancho promedio de los CN-CNC presentes en las mezclas.	202
Tabla 38. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T_i) y temperaturas de máxima velocidad de descomposición (T_{MVD}) para quitosano, CN-CNC y sus mezclas.	204
Tabla 39. Valores de ϵ'_r a temperatura ambiente para quitosano y sus mezclas con CN-CNC y CNC.	207

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Evolución de la eficiencia de dispositivos fotovoltaicos con el paso del tiempo[12].	5
Figura 2. Crecimiento de la potencia energética debido al aumento del número de campos solares y eólicos instalados globalmente a lo largo del tiempo[13].	6
Figura 3. Estructura de un capacitor (A) y su proceso de carga (B).....	8
Figura 4. Representación de un capacitor cargado sin dieléctrico (A) y con dieléctrico (B).....	9
Figura 5. Aglomeración de nanopartículas de plata en una matriz polimérica[28].....	13
Figura 6. Representación de $P_{\text{electrónico}}$ que sufre un átomo expuesto a un campo eléctrico E (rojo = núcleo atómico, azul = nube electrónica, flecha verde = dirección del campo eléctrico).	15
Figura 7. Representación de $P_{\text{atómica}}$ que sufre un enlace químico bajo un campo eléctrico E. (flecha verde = dirección del campo eléctrico)	16
Figura 8. Representación de $P_{\text{orientacional}}$ para un material conteniendo dipolos expuestos a un campo eléctrico E.....	17
Figura 9. Representación de $P_{\text{iónica}}$ para un material que contiene especies iónicas capaces de difundir bajo un campo eléctrico E.....	17
Figura 10. Estructura de poli(2-(metilsulfonil)etil metacrilato).	21
Figura 11. Síntesis de ésteres a partir de ácido metacrílico (A) y síntesis de diésteres y diésteres mixtos a partir de ácido itacónico (B).....	24
Figura 12. Monómero N-vinil-2-pirrolidona (A) y su polímero poli(N-vinil-2-pirrolidona) (B).	25

Figura 13. Espectros infrarrojos de los monómeros SO ₂ MA (A) y CNMA (B).	52
Figura 14. Espectros ¹ H-RMN (A) y ¹³ C-RMN (B) para SO ₂ MA obtenidos en CDCl ₃	54
Figura 15. Espectros ¹ H-RMN (A) y ¹³ C-RMN (B) para CNMA obtenidos en CDCl ₃	55
Figura 16. Espectros infrarrojos de los polímeros PSO ₂ MA (A) y PCNMA (B).	56
Figura 17. Espectros ¹ H-RMN (A) y ¹³ C-RMN (B) para PSO ₂ MA obtenidos en DMSO-d ₆	58
Figura 18. Espectros ¹ H-RMN (A) y ¹³ C-RMN (B) para PCNMA obtenidos en DMSO-d ₆	59
Figura 19. Termogramas de descomposición y análisis diferencial para los polimetacrilatos PSO ₂ MA (A) y PCNMA (B).	61
Figura 20. Espectros infrarrojos para PSO ₂ MA (A) y PCNMA (B) pirolizados a 400°C.	62
Figura 21. Medidas de calorimetría diferencial de barrido para los polimetacrilatos PSO ₂ MA y PCNMA.	63
Figura 22. Medidas isócronas de ϵ_r' , ϵ_r'' y Tan(δ) para PSO ₂ MA (A, B, C) y PCNMA (D, E, F).	65
Figura 23. Medidas isócronas (A, B, C) e isotérmicas (D, E, F) de ϵ_r' , ϵ_r'' y Tan(δ) para PMMA.	68
Figura 24. Asignación de relajaciones a movimientos moleculares de estructuras dipolares presentes en PMMA, PSO ₂ MA y PCNMA.	70
Figura 25. Medidas isotérmicas de ϵ_r' , ϵ_r'' y Tan(δ) para PSO ₂ MA (A, B, C) y PCNMA (D, E, F).	76

Figura 26. Medidas isotérmicas de ϵ_r'' a bajas temperaturas y ajustes lineales de tipo Arrhenius para PCNMA (A-C) y PSO ₂ MA (B-D).....	78
Figura 27. Ajustes lineales de tipo Eyring para PSO ₂ MA (A) y PCNMA (B). 81	
Figura 28. Espectros ¹ H-RMN (A) y ¹³ C-RMN (B) para PSO ₂ MA-RAFT ₁ obtenidos en DMSO-d ₆	84
Figura 29. Espectros ¹ H-RMN (A) y ¹³ C-RMN (B) para PCNMA-RAFT ₁ obtenidos en DMSO-d ₆	85
Figura 30. Termogramas de descomposición y análisis diferencial para los polimetacrilatos PSO ₂ MA-RAFT ₁ (A), PSO ₂ MA-RAFT ₂ (B) y PCNMA-RAFT (C).....	86
Figura 31. Medidas de calorimetría diferencial de barrido para los polimetacrilatos PSO ₂ MA (A) y PCNMA (B) obtenidos mediante polimerización RAFT.	89
Figura 32. Medidas isócronas de ϵ_r' , ϵ_r'' y Tan(δ) para PSO ₂ MA-RAFT ₁ (A, B, C), PSO ₂ MA-RAFT ₂ (D, E, F) y PCNMA-RAFT (G, H, I).....	90
Figura 33. Espectros infrarrojos obtenidos para PVP _{55K} (arriba-centro) y los copolímeros P(SO ₂ MA-co-VP) (izquierda) y P(CNMA-co-VP) (derecha) de distintas composiciones.	96
Figura 34. Espectro ¹ H-RMN de PVP _{55K} obtenido en DMSO-d ₆	97
Figura 35. Espectros ¹ H-RMN para los copolímeros P(CNMA-co-VP)1 (A), P(CNMA-co-VP)2 (B), P(CNMA-co-VP)3 (C) y P(CNMA-co-VP)4 (D) obtenidos en DMSO-d ₆	98
Figura 36. Espectros ¹ H-RMN para los copolímeros P(SO ₂ MA-co-VP)1 (A), P(SO ₂ MA-co-VP)2 (B), P(SO ₂ MA-co-VP)3 (C), P(SO ₂ MA-co-VP)4 (D) y P(SO ₂ MA-co-VP)5 (E) obtenidos en DMSO-d ₆	99

Figura 37. Termogramas de descomposición (A) y análisis diferencial (B) para PVP _{55K} , PCNMA y los copolímeros P(CNMA-co-VP) de distinta composición.	100
Figura 38. Medidas de calorimetría diferencial de barrido para PVP _{55K} , PCNMA y los copolímeros P(CNMA-co-VP) de distinta composición.	103
Figura 39. Termogramas de descomposición (A) y análisis diferencial (B) para PVP _{55K} , PSO ₂ MA y los copolímeros P(SO ₂ MA-co-VP) de distinta composición.	104
Figura 40. Mediciones de calorimetría diferencial de barrido para mezclas PVP _{55K} /PSO ₂ MA de distinta composición en peso.	106
Figura 41. Medidas de calorimetría diferencial de barrido para PVP _{55K} , PSO ₂ MA y los copolímeros P(SO ₂ MA-co-VP) de distinta composición.	108
Figura 42. Medidas isócronas de ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$ para los copolímeros P(CNMA-co-VP)1 (A,B,C), P(CNMA-co-VP)2 (D,E,F), P(CNMA-co-VP)3 (G,H,I) y P(CNMA-co-VP)4 (J,K,L).....	109
Figura 43. Medidas isócronas de ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$ para los copolímeros P(SO ₂ MA-co-VP)1 (A,B,C), P(SO ₂ MA-co-VP)2 (D,E,F), P(SO ₂ MA-co-VP)3 (G,H,I), P(SO ₂ MA-co-VP)4 (J,K,L) y P(SO ₂ MA-co-VP)5 (M,N,O)	110
Figura 44. Representación gráfica de la dependencia de ϵ'_r con la composición de unidades metacrílicas para P(CNMA-co-VP) (A) y P(SO ₂ MA-co-VP) (B).	113
Figura 45. Representaciones isócronas de ϵ'_r a 1 Hz para copolímeros P(CNMA-co-VP) (A) y P(SO ₂ MA-co-VP) (B).....	115
Figura 46. Espectro infrarrojo de MMel.....	117
Figura 47. Espectros ¹ H-RMN (A) y ¹³ C-RMN (B) para MMel obtenidos en CDCl ₃	119
Figura 48. Espectros infrarrojos de para SO ₂ Mel (A) y CNMel (B).	121

Figura 49. Espectros ^1H -RMN (A) y ^{13}C -RMN (B) para SO_2Mel obtenidos en CDCl_3	123
Figura 50. Espectros ^1H -RMN (A) y ^{13}C -RMN (B) para CNMel obtenidos en CDCl_3	124
Figura 51. Espectros infrarrojos para los polímeros PSO_2Mel (A) y PCNMeI (B).....	126
Figura 52. Espectros ^1H -RMN (A) y ^{13}C -RMN (B) para PSO_2Mel obtenidos en DMSO-d_6	127
Figura 53. Espectros ^1H -RMN (A) y ^{13}C -RMN (B) para PCNMeI obtenidos en DMSO-d_6	128
Figura 54. Termogramas de descomposición y análisis diferencial para los poliitaconatos PSO_2Mel (A) y PCNMeI (B).	130
Figura 55. Medidas de calorimetría diferencial de barrido para los poliitaconatos PSO_2Mel y PCNMeI	131
Figura 56. Medidas isócronas de ϵ_r' , ϵ_r'' y $\text{Tan}(\delta)$ para PSO_2Mel (A, B, C) y PCNMeI (D, E, F).....	133
Figura 57. Medidas isócronas (A,B,C) e isotérmicas (D,E,F) de ϵ_r' , ϵ_r'' y $\text{Tan}(\delta)$ para PDMel	135
Figura 58. Asignación de relajaciones a movimientos moleculares de estructuras dipolares presentes en PDMel , PSO_2Mel y PCNMeI	137
Figura 59. Mediciones isotérmicas de ϵ_r' , ϵ_r'' y $\text{Tan}(\delta)$ para PSO_2Mel (A,B,C) y PCNMeI (D,E,F).....	141
Figura 60. Medidas isotérmicas de ϵ_r'' a bajas temperaturas y ajustes lineales de tipo Arrhenius para PSO_2Mel (A-C) y PCNMeI (B-D).....	142
Figura 61. Ajustes lineales tipo Eyring para PSO_2Mel (A) y PCNMeI (B). .	143
Figura 62. Espectro infrarrojo obtenido para el monómero DCNI.	146

Figura 63. Espectros ^1H -RMN (A) y ^{13}C -RMN (B) para DCNI obtenidos en CDCl_3 .	148
Figura 64. Espectro infrarrojo de PDCNI.	150
Figura 65. Espectros ^1H -RMN (A) y ^{13}C -RMN (B) para PDCNI obtenidos en DMSO-d_6 .	151
Figura 66. Termograma de descomposición y análisis diferencial para PDCNI.	153
Figura 67. Medida de calorimetría diferencial de barrido para PDCNI.	154
Figura 68. Medidas isócronas (A, B, C) e isotérmicas (D, E, F) de ϵ_r' , ϵ_r'' y $\text{Tan}(\delta)$ para PDCNI.	156
Figura 69. Asignación de relajaciones a movimientos moleculares de estructuras dipolares presentes PDCNI.	157
Figura 70. Medidas isotérmicas de ϵ_r'' a bajas temperaturas (A) y ajustes lineales de tipo Arrhenius (B) y Eyring (C) para PDCNI.	161
Figura 71. Espectro infrarrojo de AnI.	164
Figura 72. Espectros ^1H -RMN (A) y ^{13}C -RMN (B) para AnI obtenidos en CDCl_3 .	165
Figura 73. Espectros infrarrojos de MmNORI (A), MNORI (B) y MmADAI (C).	167
Figura 74. Espectros ^1H -RMN para MmNORI (A), MNORI (B) y MmADAI (C) obtenidos en CDCl_3 .	169
Figura 75. Espectros ^{13}C -RMN para MmNORI (A), MNORI (B) y MmADAI (C) obtenidos en CDCl_3 .	170
Figura 76. Espectros infrarrojos obtenidos para CNmNORI (A), CNNORI (B) y CNmADAI (C).	172

Figura 77. Espectros ^1H -RMN para CNmNORI (A), CNNORI (B) y CNmADAI (C) obtenidos en CDCl_3	174
Figura 78. Espectros ^{13}C -RMN para CNmNORI (A), CNNORI (B) y CNmADAI (C) obtenidos en CDCl_3	175
Figura 79. Espectros infrarrojos de PCNmNORI (A), PCNNORI (B) y PCNmADAI (C).....	177
Figura 80. Espectros ^1H -RMN para PCNmNORI (A), PCNNORI (B) obtenidos en DMSO-d_6 y para PCNmADAI (C) obtenido en CDCl_3	179
Figura 81. Espectros ^{13}C -RMN para PCNmNORI (A), PCNNORI (B) obtenidos en DMSO-d_6 y para PCNmADAI (C) obtenido en CDCl_3	180
Figura 82. Termogramas de descomposición y análisis diferencial para los poliitaconatos PCNmNORI (A), PCNNORI (B) y PCNmADAI (C).....	182
Figura 83. Medidas de calorimetría diferencial de barrido para los poliitaconatos PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI.	184
Figura 84. Medidas isócronas de ϵ_r' , ϵ_r'' y $\text{Tan}(\delta)$ para PCNmNORI (A, B, C), PCNNORI (D, E, F) y PCNmADAI (G, H, I).....	185
Figura 85. Asignación de relajaciones a movimientos de estructuras dipolares presentes en PCNmNORI (A), PCNNORI (B) y PCNmADAI (C).	186
Figura 86. Medidas isotérmicas de ϵ_r'' a bajas temperaturas para PCNmNORI (A), PCNNORI (B) y PCNmADAI (C).	191
Figura 87. Ajustes lineales del comportamiento tipo Arrhenius para PCNmNORI (A), PCNNORI (B) y PCNmADAI (C).....	192
Figura 88. Efecto de la unidad metilénica en la distribución espacial de grupos voluminosos (A y B) y su repercusión estérica al movimiento de nitrilos (C y D).	194

Figura 89. Representaciones isócronas de ϵ_r' y $\text{Tan}(\delta)$ a 1 Hz para los poliitaconatos PCNMeI, PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI.....	195
Figura 90. Imagen de altura obtenida a través de AFM de nanocristales de celulosa sin modificar (CNC).....	196
Figura 91. Espectros infrarrojos para nanocristales de celulosa sin modificar (CNC) y modificados con grupos nitrilos (CN-CNC).	197
Figura 92. Espectros de resonancia magnética nuclear de carbono ^{13}C CP-MAS (A) y ^{13}C MAS para CNC y CN-CNC.....	198
Figura 93. Película obtenida a partir de la mezcla Quitosano/CN-CNC (30%).	200
Figura 94. Espectros infrarrojos obtenidos mediante ATR para quitosano y sus mezclas con CN-CNC medidos en los intervalos $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ (A), $2500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ (B) y $1750 - 500 \text{ cm}^{-1}$ (C).....	201
Figura 95. Imágenes de altura y fase obtenidas mediante AFM para quitosano y sus mezclas con CN-CNC.....	202
Figura 96. Termogramas de descomposición y análisis diferencial para quitosano, CN-CNC y sus mezclas.....	203
Figura 97. Medidas isotérmicas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de ϵ_r' (A), ϵ_r'' (B) y $\text{Tan}(\delta)$ (C) para quitosano, mezcla quitosano/CNC y mezclas quitosano/CN-CNC.	206

ÍNDICE DE ESQUEMAS.

Esquema 1. Rutas sintéticas para la obtención de los monómeros SO ₂ MA (A) y CNMA (B).....	51
Esquema 2. Síntesis de PSO ₂ MA y PCNMA a través de polimerización radicalaria convencional.	56
Esquema 3. Síntesis de PSO ₂ MA-RAFT y PCNMA-RAFT a través de polimerización radicalaria RAFT.	82
Esquema 4. Síntesis de copolímeros P(SO ₂ -VP) y P(CN-VP) a través de polimerización radicalaria convencional.....	93
Esquema 5. Síntesis de MMel a partir de ácido itacónico.....	117
Esquema 6. Ruta sintética para la obtención de los monómeros SO ₂ Mel (A) y CNMel (B).....	120
Esquema 7. Síntesis de poliitaconatos PSO ₂ Mel y PCNMel a través de polimerización radicalaria convencional en masa.	125
Esquema 8. Ruta sintética para la obtención del monómero DCNI.	145
Esquema 9. Síntesis de PDCNI a través de polimerización radicalaria convencional en masa.	149
Esquema 10. Ruta sintética para la obtención de AnI a partir de ácido itacónico.....	163
Esquema 11. Ruta sintética para la obtención de MmNORI (A), MNORI (B) y MmADAI (C).....	166
Esquema 12. Ruta sintética para la obtención de los monómeros CNmNORI (A), CNNORI (B) y CNmADAI (C).	171
Esquema 13. Síntesis de PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI a través de polimerización radicalaria convencional en masa.	176

Esquema 14. Cianoetilación de nanocristales de celulosa (CNC) utilizando acrilonitrilo..... 196

RESUMEN

Este proyecto de investigación se enmarca en la síntesis y caracterización de nuevos materiales dieléctricos del tipo *dipolar glass polymer*, los cuales corresponden a materiales poliméricos amorfos que contienen en su estructura grupos funcionales de elevado momento dipolar y con el mayor valor posible de temperatura de transición vítrea (T_g), para evitar la aparición de fenómenos disipativos a las temperaturas de trabajo del material.

Se sintetizaron homopolímeros del tipo polimetacrilato y, por primera vez, poliitaconatos conteniendo como entidades dipolares grupos sulfonas y nitrilos. Todos estos materiales exhibieron valores de constante dieléctrica (ϵ'_r) por sobre el promedio para polímeros convencionales. Además, se obtuvieron valores de factores de pérdidas ($\text{Tan}(\delta)$) inferiores a 0,02, permitiéndoles ser considerados como materiales con bajas pérdidas energéticas. Por otra parte, la posibilidad de llevar a cabo una doble modificación sobre la estructura monomérica de los poliitaconatos, permitió evaluar el efecto sobre las propiedades dieléctricas que genera la adición de una segunda entidad dipolar o una estructura que incremente el valor de T_g del material.

También se sintetizaron nuevos copolímeros conteniendo unidades metacrílicas (con grupos sulfona o nitrilo) y unidades *N*-vinil-2-pirrolidona, obteniéndose materiales con valores de constante dieléctrica (ϵ'_r) por sobre el promedio para polímeros convencionales y bajos factores de pérdidas. Además, mostraron valores de T_g superiores al de los polimetacrilatos, retrasando la aparición de fenómenos disipativos en la escala de temperatura.

Finalmente, utilizando materiales obtenidos a partir de desechos industriales, se prepararon mezclas poliméricas en formato de películas flexibles con propiedades dieléctricas mejoradas. Intentando aportar al desarrollo de una electrónica flexible y responsable con el medio ambiente.

ABSTRACT

This doctoral thesis is framed on the synthesis and characterization of new *dipolar glass polymers* dielectric materials, which are amorphous polymers that, in their structures, contain high dipole moment functional groups. Additionally, these materials should exhibit sufficiently high glass transition temperature (T_g) to avoid the appearance of dissipative phenomena at the interval of working temperatures of the material.

In this work, poly(methacrylate) and poly(itaconate) homopolymers containing sulfonyl and nitrile structures, as high dipole moment entities, were synthesized. All these materials exhibited dielectric constant values (ϵ'_r) above the average of conventional polymers. In addition, $\text{Tan}(\delta)$ values lower than 0,02 were obtained, allowing to be considered as materials with low energy losses. On the other hand, the possibility to perform a second modification in the poly(itaconate) monomeric structure, allowed the evaluation of this effect on dielectric properties. On the other hand, the possibility to perform a double modification on the monomeric structure of poly(itaconate)s, allowed to evaluate the effect on dielectric properties generated by the addition of a second dipolar entity or a structure that increases the T_g value of the material.

Additionally, new copolymers containing methacrylate units (with sulfonyl or nitrile groups) and N-vinyl-2-pyrrolidone were synthesized. These systems shown ϵ'_r values above the mean of conventional polymers and also low loss factor values ($\text{Tan}(\delta)$). Moreover, copolymers showed higher T_g values respect to poly(metacrylate) homopolymers, delaying the appearance of dissipative phenomena in the temperature scale.

Finally, using materials obtained from industrial wastes, polymer blends were prepared in the form of flexible films with improved dielectric properties. In order to contribute to the development of flexible, sustainable and environmentally friendly electronic materials.

I. INTRODUCCIÓN

I.1. SITUACIÓN ENERGÉTICA ACTUAL.

La termodinámica, rama fundamental del estudio de la ciencia, nos enseña a través de su primer principio fundamental la idea de que “la energía no se crea ni se destruye, solo se transforma”[1,2], estableciendo que la energía presente en el universo es constante. No obstante, siendo conscientes de nuestra ínfima presencia en un universo, cuyos límites aún son ciertamente desconocidos, este valor constante de energía, bajo nuestra perspectiva, podría ser considerado como infinito.

La parte final del párrafo precedente podría servir de argumento para sostener la idea de una sociedad cuyo consumo energético y de recursos aumenta de manera continua, con el objetivo de lograr en el tiempo una evolución económica expansiva. Sin embargo, debido a nuestras limitaciones tanto en conocimiento como en desarrollo tecnológico, aún estamos lejos de lograr aprovechar de manera eficiente las distintas formas de energía que nuestro universo nos brinda y, por lo tanto, el mantenimiento de una sociedad como la nuestra nos sitúa, desde un punto de vista energético, dentro de una de las problemáticas más importante de la actualidad: la falta de recursos energéticos[3].

No obstante, la raíz del actual problema energético no solo se debe a la cantidad limitada de energía que somos capaces de obtener, sino que también a la eficiencia con la cual utilizamos esta energía. Y, con respecto al punto anterior, la termodinámica también nos enseña que al enunciado del primer principio fundamental debe agregarse que la energía, además de transformarse, se “degrada”. Lo anterior corresponde a una interpretación del segundo principio de la termodinámica el cual indica que, en la naturaleza, todo proceso espontáneo va acompañado por cierta degradación de energía y que tiene como consecuencia, un constante aumento de la entropía del

universo[1,4]. Ya a mediados del siglo pasado, el químico Josiah Willard Gibbs, hacía la distinción entre energías organizadas y energías desordenadas y explicaba que el uso de energía organizadas (por ejemplo, la electricidad) iba acompañado inevitablemente por la disipación de energías desordenadas, en donde el mejor ejemplo de ellas es el calor[2]. Es por esto que, tomando como ejemplo el uso de una ampolleta, no es posible transformar la energía eléctrica en un 100 % de energía lumínica, debido a que parte de esta energía eléctrica es “degradada” y disipada en forma de calor, afectando en el desempeño lumínico de la ampolleta. Es decir, además de estar aún lejos de aprovechar toda la cantidad de energía disponible, parte de la que logramos utilizar es disipada.

Por lo anterior, necesitamos hacer uso de fuentes capaces de proveer cantidades suficientes de energía y, una vez obtenida, intentar utilizarla de la manera más eficiente posible. Y acá, como sociedad, nuevamente nos enfrentamos a un problema, el cual radica en nuestra actual dependencia energética de fuentes de origen fósil (petróleo, gas natural, etc.)[3,5]. Los principales problemas asociados a nuestra dependencia y uso de fuentes fósiles son fundamentalmente dos:

- 1) Son consideradas fuentes energéticas no renovables en el corto plazo, lo que significa que eventualmente, al ritmo de nuestro consumo energético, se terminarán agotando. Estudios estiman que a partir del 2020 la producción mundial anual de petróleo comenzará a disminuir notoriamente[6].
- 2) Su uso va acompañado de importantes consecuencias medio ambientales, producto de la liberación de especies químicas a la atmósfera y también a errores sistemáticos que generan el esparcimiento accidental de estos combustibles en la biósfera.

A partir de lo planteado en el párrafo anterior, la comunidad científica se ha concientizado sobre la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías y materiales que permitan la obtención de energías a partir de fuentes abundantes, limpias y renovables. Algunos de los ejemplos más importantes de energías obtenidas a partir de este tipo de fuentes, son la energía eólica y solar, en donde esta última es un claro ejemplo del como el quehacer científico ha sido responsable de la impresionante evolución que la tecnología fotovoltaica (celdas solares) actualmente posee[7–11] (Figura 1).

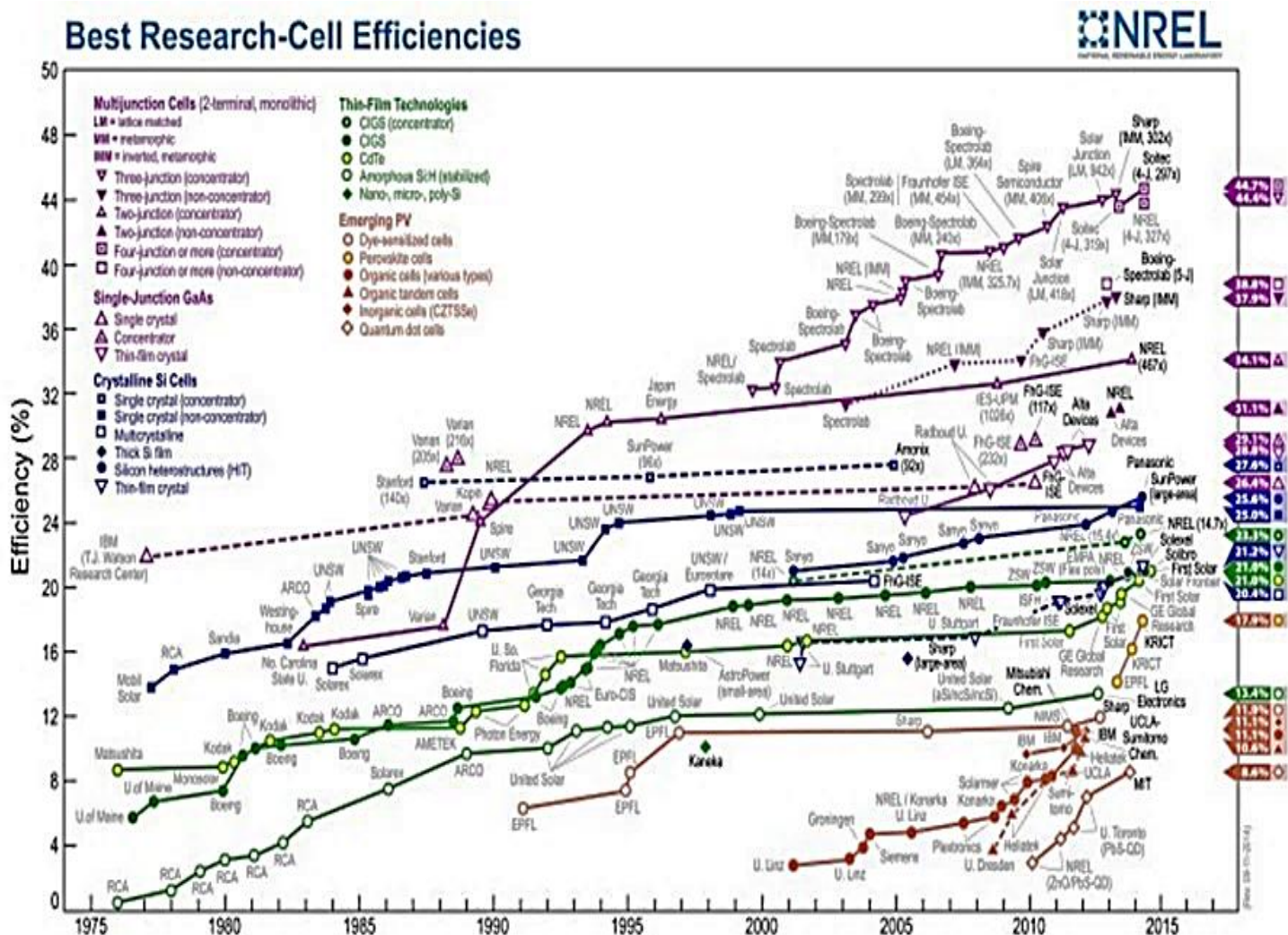


Figura 1. Evolución de la eficiencia de dispositivos fotovoltaicos con el paso del tiempo[12].

Por otra parte, resulta prometedor observar como nuestra sociedad está siendo parte activa de este desarrollo científico, en donde, como puede visualizarse en la Figura 2, el número de campos eólicos y plantas solares instalados a nivel mundial en la última década ha sufrido un aumento considerable. En el año 2018, se alcanzó la cifra histórica del primer teravatio de potencia instalada a partir de energía eólica y solar, y se proyecta que un segundo teravatio, proveniente de estas mismas fuentes, será alcanzado a mediados de 2023[13].

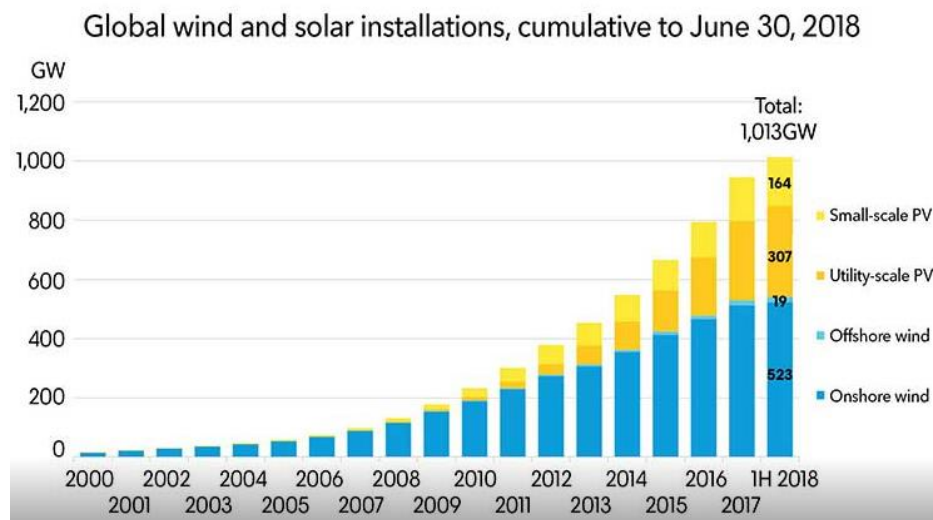


Figura 2. Crecimiento de la potencia energética debido al aumento del número de campos solares y eólicos instalados globalmente a lo largo del tiempo[13].

Sin embargo, el desarrollo energético no se basa únicamente en la obtención de energía, sino que también involucra el estudio de los procesos asociados a la transformación y almacenamiento de esta. Por lo tanto, el proceso energético completo podría entenderse como un proceso en cadena que comienza identificando una fuente energética con propiedades adecuadas, a partir de la cual se obtendría esta energía de la manera más eficiente posible,

para posteriormente ser transformada y/o almacenada con el objetivo de ser utilizada en diversas aplicaciones y, de esta manera, satisfacer diversas necesidades. Por lo tanto, queda en evidencia la importancia de los procesos de transformación y almacenamiento energético, los cuales han sido objeto de una intensa actividad científica y tecnológica en el último tiempo[14–18]. En base a lo previamente expuesto, el presente proyecto de doctorado se centra, particularmente, en la preparación de nuevos materiales enfocados en el almacenamiento de energía eléctrica.

I.2. ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELÉCTRICA: CAPACITORES.

Un capacitor corresponde a un dispositivo electrónico que, como principal función, permite almacenar energía eléctrica con el objetivo de ser utilizada con posterioridad[19–21]. Estos dispositivos poseen un gran número de aplicaciones y los encontramos formando parte importante de la mayoría de los electrodomésticos y circuitos electrónicos que nos rodean y utilizamos a diario. Como ejemplo, dentro del gran número de aplicaciones en donde estos dispositivos participan, los encontramos formando parte de sistemas sencillos, tales como *flash* de cámaras fotográficas y desfibriladores, hasta sistemas de mayor complejidad como lo son vehículos híbridos y circuitos electromecánicos. En su estructura más sencilla, un capacitor corresponde a dos placas metálicas paralelas entre las cuales se coloca un medio aislante. Cada una de ellas está conectada a uno de los terminales de una fuente de voltaje (batería), resultando de esta conexión la generación de un flujo de electrones desde una de las placas hacia a la otra. Al desconectar la batería del capacitor, el resultado final es una separación de carga entre ambas placas, una cargada $+Q$ y la otra $-Q$, en donde Q representa el valor de la carga almacenada. Esta carga estará disponible para ser liberada al generar contacto entre ambas placas nuevamente. En la Figura 3 se representa la estructura de un capacitor y su proceso de carga.

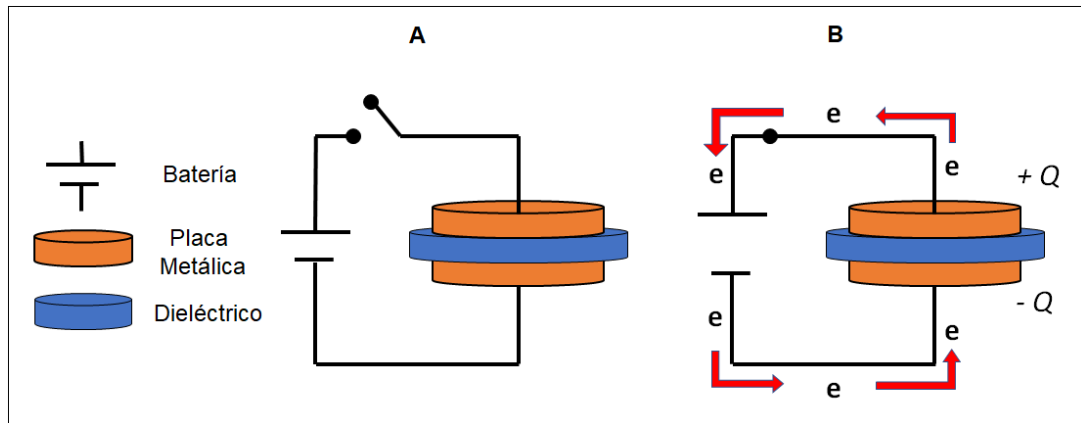


Figura 3. Estructura de un capacitor (A) y su proceso de carga (B).

El parámetro que indica la cantidad de carga que un capacitor puede almacenar por unidad de voltaje se denomina capacitancia (C), cuya unidad es el Faradio. El valor de la capacitancia de un capacitor depende de las características geométricas del dispositivo y de la naturaleza del medio aislante colocado entre sus placas. Estos factores se relacionan a través de la ecuación 1[19,21]:

$$C = \epsilon'_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (1)$$

Donde A es el área de las placas, d la distancia entre ellas, ϵ_0 corresponde a la constante dieléctrica (o permitividad) del vacío y ϵ'_r es la constante dieléctrica del material aislante. La constante dieléctrica es un parámetro adimensional que denota la capacidad que tiene un material para polarizarse cuando es expuesto a un campo eléctrico[19,22,23]. Es de esperar, por lo tanto, que mientras más se polarice el medio aislante, mayor sea su valor de

ϵ_r y, debido a esto y en base a la ecuación 1, mayor sea la carga que logre almacenar el dispositivo. Esto deja en evidencia la funcionalidad e importancia del material a colocar entre las placas de un capacitor, el cual recibe el nombre de material dieléctrico.

El funcionamiento de un material dieléctrico puede ser comprendido a través de fenómenos electrostáticos. Tal como se explicó previamente, al conectar un capacitor a una fuente de voltaje externa se induce un flujo de electrones entre las placas. Este flujo de electrones desaparecerá cuando la diferencia de potencial existente entre las placas se iguale a la diferencia de potencial de la batería con que es cargado el dispositivo. Sin embargo, al introducir un material aislante entre las placas cargadas, producto del campo eléctrico existentes entre ellas, se inducirá el fenómeno de polarización en este material. Debido a lo anterior, en la superficie del material en contacto con la placa cargada negativamente, por inducción electrostática, aparecerán cargas positivas, mientras que la superficie opuesta, experimentará la aparición de cargas negativas. Esto se representa en la Figura 4.

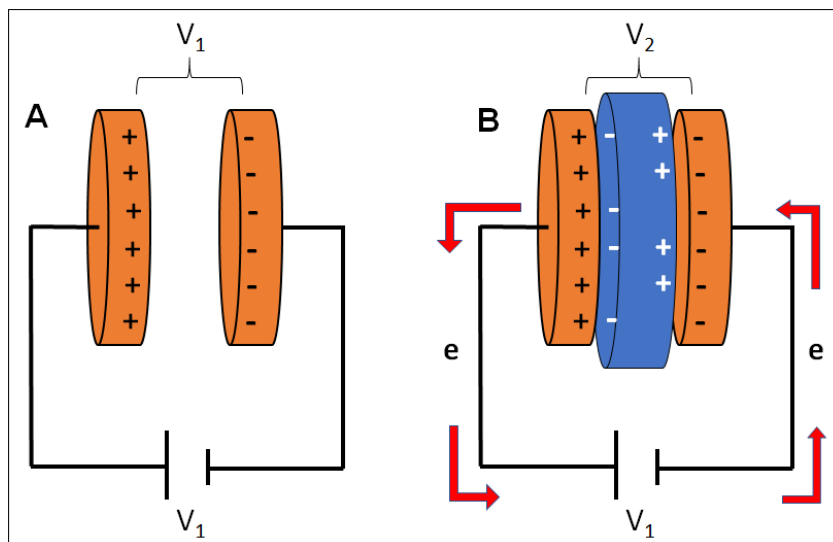


Figura 4. Representación de un capacitor cargado sin dieléctrico (A) y con dieléctrico (B).

Debido a la aparición de cargas en el material dieléctrico, como consecuencia del fenómeno de polarización, la diferencia de potencial existente entre las placas (V_2) será menor respecto del valor en ausencia de dieléctrico (V_1) y, considerando un valor de V_1 para la diferencia de potencial de la batería externa, dado que $V_2 < V_1$, se reestablecerá el flujo de electrones entre las placas, generando una mayor cantidad de carga almacenada en el capacitor en presencia de material dieléctrico. Siguiendo la lógica previamente expuesta, si se reemplazara el medio dieléctrico anterior, por uno con mayor capacidad de polarizarse (mayor valor de ϵ'_r), la carga almacenada por el dispositivo sería aún mayor.

Así como el valor de la carga almacenada depende directamente del valor de ϵ'_r , también lo hace la máxima energía eléctrica (U_e) que un capacitor puede almacenar, cuya dependencia se expresa en la ecuación 2[24]:

$$U_e = \frac{1}{2} \epsilon'_r E_{\text{máx}}^2 \quad (2)$$

En esta ecuación, $E_{\text{máx}}$ corresponde a la ruptura dieléctrica, definida como la máxima diferencia de potencial que el material puede soportar antes de perder sus propiedades aislantes por fenómenos de degradación[24]. Por lo tanto, nuevamente se hace evidente que una de las principales directrices al momento de desarrollar materiales dieléctricos es lograr que posean elevados valores de constante dieléctrica (ϵ'_r)[22,25,26]. En la Tabla 1, se muestran los valores de constante dieléctrica de algunos materiales.

Tabla 1. Algunos materiales y sus constantes dieléctricas[18,24,27].

Material	ϵ'_r	Material	ϵ'_r
Aire	1,00059	Poli(imidas) aromáticas	3,2 – 3,6
BaTiO ₃	1700	PET	3,3
TiO ₂	80	Policarbonatos	2,8
Polipropileno	2,2	Poliestireno	2,6
Poli(imidas) aromáticas fluoradas	2,6 – 2,8	PVDF	12

I.3. POLÍMEROS COMO MATERIALES DIELECTRICOS.

A partir de los valores expuestos en la Tabla 1, se evidencia la superioridad de los materiales inorgánicos respecto a sus valores de ϵ'_r , por lo que resultan más atractivos a la hora de elegir materiales dieléctricos. No obstante, su uso posee ciertas limitantes debido a, por ejemplo, sus elevados costos de producción, complicadas rutas sintéticas y difícil procesamiento. Sin dejar de lado la carencia que poseen respecto a características tales como flexibilidad y liviandad. Además, debido a su naturaleza inorgánica, se ven afectados por importantes fenómenos de conducción que alteran su propiedad aislante y les otorgan menores valores de ruptura dieléctrica, respecto de materiales orgánicos[18,28].

Por otra parte, si bien los materiales poliméricos no destacan por sus valores de constante dieléctrica, cuyo intervalo de valores promedio ronda entre 2 y 4, sí lo hacen por sus bajos costos de producción, versatilidad sintética, rutas sintéticas sencillas, mayor procesabilidad, altas rupturas dieléctricas, adecuada flexibilidad, resistencia mecánica, liviandad y su inherente propiedad aislante[29,30]. En base a lo anterior, y en búsqueda de nuevos materiales dieléctricos, surge la idea de desarrollar materiales de naturaleza híbrida inorgánica-orgánica llamados compósitos, esto con el objetivo de aunar en un mismo material las propiedades de ambas partes. En estos materiales la porción inorgánica aportaría con sus elevados valores de ϵ'_r , mientras que la porción orgánica correspondería a una matriz polimérica que, además de soportar al material inorgánico, entregaría sus ventajas previamente mencionadas. El estudio, preparación y caracterización de estos compósitos ha originado un gran número de proyectos y trabajos de investigación de alto impacto[18,31–36], en los que se destaca la invención de los materiales llamados nanodieléctricos, es decir, materiales en donde la matriz polimérica soporta el componente inorgánico estructurado en dimensiones nanométricas. Si bien estos materiales mostraron propiedades dieléctricas adecuadas, la mayor complicación se presenta al momento de su preparación, puesto que los sistemas nanoparticulados presentan alta inestabilidad termodinámica debido a su alta energía superficial, y como respuesta a ello, tienden a aglomerarse, afectando a la distribución y dispersión de esta fase inorgánica en la matriz orgánica[37] (Figura 5). Esto ha mostrado tener un importante efecto en la respuesta dieléctrica del material, concluyendo que la presencia de aglomerados disminuye el valor de la ruptura dieléctrica, además de afectar las propiedades mecánicas del material[24]. Por otro lado, si el material es de naturaleza metálica, la cantidad de contenido inorgánico en el compósito está limitada a un valor inferior al umbral de percolación, a partir del cual el material comienza a presentar valores de conductividad considerables[25,35].

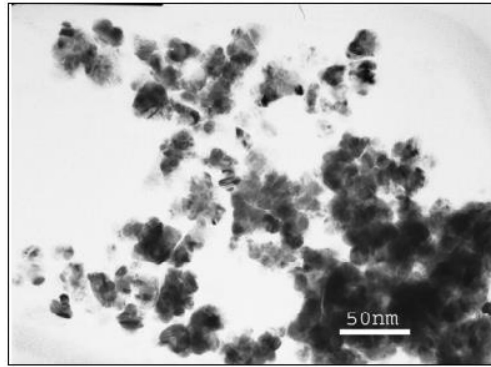


Figura 5. Aglomeración de nanopartículas de plata en una matriz polimérica[28].

Debido a las limitantes encontradas en el desarrollo de materiales compósitos, la actividad científica se ha enfocado principalmente en la búsqueda de materiales de tipo mono-componente, que puedan satisfacer por si solos las necesidades requeridas para ser usados como medios dieléctricos. Fue así que, orientados por las propiedades adecuadas de los materiales poliméricos previamente mencionadas y el descubrimiento de la inusualmente alta constante dieléctrica del polímero polifluoruro de vinilideno (PDVF, ver Tabla 1)[30,38–41], se impulsó al estudio y desarrollo de nuevos polímeros con elevadas constantes dieléctricas. En este ámbito Lei Zhu, Qing Wang y colaboradores han sido pioneros en el desarrollo y comprensión, tanto a nivel teórico como experimental, de estos nuevos materiales logrando un gran número de publicaciones de alto impacto hasta la fecha[25,26,29,42–51].

Históricamente, los polímeros han sido utilizados como medios dieléctricos en capacitores única y exclusivamente por su naturaleza aislante. Sin embargo, además de las facilidades sintéticas y de manufactura que ofrecen, se han evidenciado las propiedades adecuadas tanto mecánicas como eléctricas que estos materiales poseen. No obstante, la mayor limitante para su uso en aplicaciones de almacenamiento energético sigue siendo sus bajos valores de

constante dieléctrica. Es por lo anterior que, hoy en día, los esfuerzos se enfocan en generar un aumento en el valor de este parámetro.

Con respecto a la última idea del párrafo precedente, la física, a través de estudios teóricos y experimentales, ha permitido evidenciar la dependencia directa que existe entre la polarización de la materia y su constante dieléctrica[20,41]. Por lo tanto, se establece que para aumentar el valor de ϵ'_r de un material se debe aumentar la polarización este.

I.4. EL FENÓMENO DE POLARIZACIÓN: MECANISMOS DE POLARIZACIÓN DE LA MATERIA.

La polarización es un fenómeno que experimenta la materia cuando es expuesta a un campo eléctrico y se puede presentar, principalmente, a través de cuatro mecanismos[20,22,25,26,41], los cuales se detallan a continuación:

- 1) Polarización electrónica ($P_{\text{electrónica}}$): Este mecanismo se atribuye a la distorsión que experimentan las nubes electrónicas de los átomos presentes en el material producto del campo eléctrico aplicado. Esta distorsión corresponde al desplazamiento de los electrones respecto de sus posiciones iniciales entorno al núcleo atómico, dando como resultado la aparición de una separación de densidades de cargas.

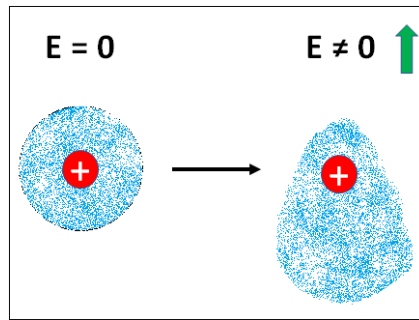


Figura 6. Representación de $P_{\text{electrónico}}$ que sufre un átomo expuesto a un campo eléctrico E (rojo = núcleo atómico, azul = nube electrónica, flecha verde = dirección del campo eléctrico).

- 2) Polarización atómica ($P_{\text{atómica}}$): Este mecanismo corresponde a la elongación de los enlaces interatómicos existentes entre especies que poseen distinta densidad de carga o bien, distinta carga eléctrica. El primer caso hace referencia a la elongación que sufren los enlaces covalentes que conectan átomos de distinta electronegatividad y que, por lo tanto, presentan distinta densidad de carga. Por otra parte, el segundo caso se refiere a la elongación que sufren los enlaces iónicos que conectan especies atómicas de naturaleza iónica (aniones y cationes). Es importante mencionar que, debido a la polarizabilidad intrínseca que poseen los átomos, los enlaces covalentes apolares al ser expuestos bajo un campo eléctrico, sufren de igual manera elongaciones, pero de menor magnitud que sus pares polares y cuyo aporte a la polarización del material puede considerarse despreciable.

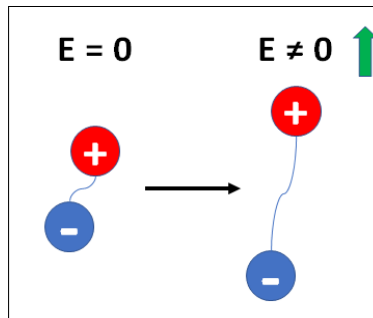


Figura 7. Representación de $P_{\text{atómica}}$ que sufre un enlace químico bajo un campo eléctrico E . (flecha verde = dirección del campo eléctrico)

Los mecanismos de polarización electrónico y atómico se encuentran siempre presentes en los materiales, por la sencilla razón de que toda la materia está compuesta por átomos. No obstante, la presencia de determinadas especies moleculares y/o condiciones experimentales pueden dar paso a la aparición de otros mecanismos de polarización tales como:

3) Polarización orientacional ($P_{\text{orientacional}}$): Este mecanismo ocurre cuando el material bajo estudio cuenta con la presencia de estructuras moleculares de carácter dipolar, es decir, con un momento dipolar permanente. Las cuales son capaces de orientarse en la dirección del campo eléctrico aplicado, debido a movimientos rotacionales de sus enlaces.

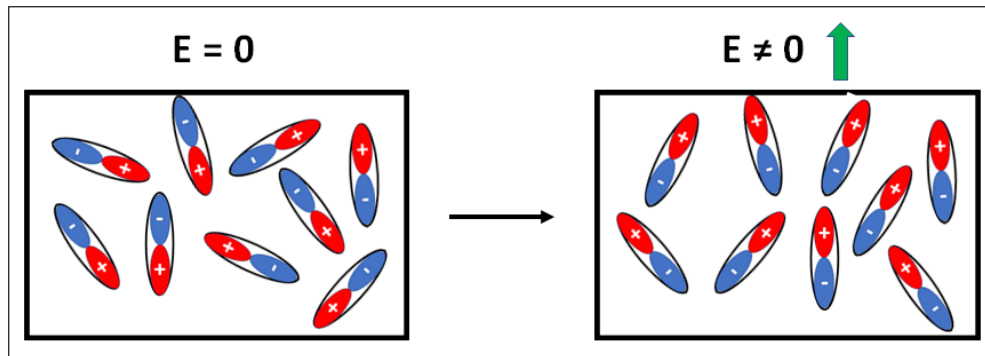


Figura 8. Representación de $P_{\text{orientacional}}$ para un material conteniendo dipolos expuestos a un campo eléctrico E .

4) Polarización iónica ($P_{\text{iónica}}$): Cuando el material expuesto a un campo eléctrico cuenta con la presencia de especies iónicas y condiciones experimentales que permiten su difusión a través de él, se logra generar una separación de cargas iónicas que contribuye a la polarización del medio. La principal diferencia entre el mecanismo iónico y el atómico (referido a enlaces iónicos), radica en que en el primero, las especies iónicas logran difundir distancias largas (>10 nm), respecto de las elongaciones que experimentan los enlaces iónicos en sólidos cristalinos ($< 0,05$ nm)[25].

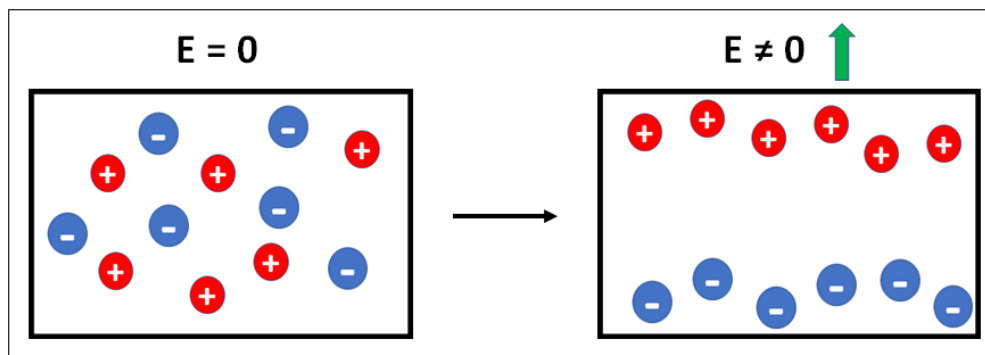


Figura 9. Representación de $P_{\text{iónica}}$ para un material que contiene especies iónicas capaces de difundir bajo un campo eléctrico E .

Los mecanismos de polarización previamente explicados pueden ser experimentados por materiales poliméricos, ya que estos corresponden a una más de las múltiples formas en que se puede organizar la materia. Lo importante a considerar respecto de estos mecanismos, es su propiedad aditiva, lo que significa que mientras más mecanismos involucre el material polimérico, mayor será su polarización y, por lo tanto, su valor de constante dieléctrica[51]. Lo anterior se representa a través de la ecuación 3.

$$P_{total} = P_{electrónica} + P_{atómica} + P_{orientacional} + P_{iónica} \quad (3)$$

El año 2014, basado en trabajos de investigación reportados previamente, Lei Zhu publicó un compendio de resultados con el objetivo de dar a conocer el estado del arte actual acerca del estudio de polímeros utilizados como medios dieléctricos[25]. En él, se sugieren metodologías para mejorar el desempeño de los distintos mecanismos de polarización y, además, se indican las ventajas y desventajas de trabajar con cada uno de ellos.

Respecto del mecanismo electrónico, se plantea como estrategia para incrementar su contribución a la polarización, el uso de sistemas orgánicos con electrones conjugados[15,52] y/o el reemplazo de átomos de carbono, por especies atómicas más polarizables como, por ejemplo, Si y Ge[53,54]. Ambas estrategias buscan obtener materiales cuyos sistemas electrónicos sean más deslocalizados. No obstante, y tal como fue demostrado por Wang *et al.*[54], el aumento de la deslocalización electrónica de un material va acompañado con una disminución en el valor de su band-gap, afectándose considerablemente a la propiedad aislante que todo material dieléctrico debe cumplir. Además, el uso de polímeros conteniendo unidades atómicas Si, Ge

y Sn, han mostrado ser sensibles a factores externos como la humedad, afectándose su aplicabilidad[53].

Por otra parte, la polarización atómica se caracteriza por presentar una baja contribución a la polarización total del material la cual, para el caso de polímeros, es estimada alrededor de un 20% respecto del valor de la polarización electrónica[47]. Por lo tanto, el diseño de estrategias para incrementar su valor pierde interés frente al estudio de otros mecanismos de polarización.

La polarización iónica, es uno de los mecanismos que más aporta a la polarización total del material debido a la eficiente separación de carga que se logra en el material gracias a la presencia de especies iónicas. Sin embargo, son estas mismas especies las responsables de que, entre los distintos mecanismos de polarización, este sea el menos deseado. La razón de lo anterior se debe a que la presencia de especies cargadas capaces de difundir dentro del material contribuye notablemente al incremento de la conductividad iónica de este, afectando considerablemente a la requerida propiedad aislante que debe cumplir el medio dieléctrico[25,26,51].

Debido a lo planteado en los párrafos precedentes, el mecanismo orientacional surge como un interesante candidato a considerar y potenciar para lograr aumentar la polarización y con ello, la constante dieléctrica de materiales poliméricos[25]. Esto se debería a que la manipulación de este mecanismo no posee relación directa con variaciones en la propiedad aislante del material. A partir de lo anterior, se plantea que polímeros en cuya estructura cuenten con dipolos moleculares capaces de orientarse, serían candidatos potenciales a experimentar este tipo de mecanismo de polarización. Bajo este concepto, Lei Zhu y colaboradores han enfocado su investigación en el entendimiento y desarrollo de los novedosos *dipolar glass polymers*[25,51].

I.5. DIPOLAR GLASS POLYMERS: UTILIZANDO EL MECANISMO ORIENTACIONAL.

Un *dipolar glass polymer* es un material polimérico que debe cumplir con los siguientes requisitos[51]:

- 1) Contar con la presencia de estructuras moleculares que posean un momento dipolar permanente y de elevado valor.
- 2) Que estos dipolos moleculares sean capaces de realizar movimientos orientacionales sub- T_g , es decir, a temperaturas inferiores al valor de la temperatura de transición vítrea (T_g) del material.
- 3) Ser un material de estructura amorfa y de elevado valor de T_g .

La razón por la cual se busca generar un material de características amorfas se debe al mayor volumen libre que este tipo de materiales posee respecto de polímeros semicristalinos. Este mayor volumen libre se traduce como un mayor espacio disponible para que los dipolos moleculares puedan moverse dentro de la red polimérica y así, cambiar de orientación durante el proceso de polarización. Por otra parte, el elevado valor de T_g que se busca en estos materiales corresponde a una medida para evitar la aparición de procesos energéticos disipativos. Basado en lo anterior, se sabe que a temperaturas cercanas y por sobre la T_g , las cadenas poliméricas comienzan a ganar un mayor grado de movilidad y, debido a esto, impurezas iónicas (siempre presentes en este tipo de materiales) comienzan a difundir dentro del polímero. Debido a lo anterior, y tal como se ha explicado previamente, la difusión de especies iónicas genera un aumento importante de la conductividad iónica del material y, por lo tanto, bajo estas condiciones se favorecería la disipación de la energía almacenada. Por otra parte, se espera que los dipolos moleculares presentes en la estructura del polímero inicien sus movimientos

orientacionales a temperaturas muy por debajo de esta T_g , de manera de lograr el estado polarizado lejos de las temperaturas en donde estos fenómenos disipativos comienzan a aparecer. Por lo tanto, el intervalo de temperaturas en donde estos materiales se comportarían como *dipolar glass polymers*, se define entre la temperatura donde comienzan los movimientos dipolares y la T_g del material.

En vista de lo expuesto previamente, el concepto *dipolar glass polymers* se basa en la obtención de polímeros cuyas especies dipolares sean capaces de moverse a temperaturas lo más inferiores posibles al valor de T_g de este material, con el objetivo de lograr un amplio intervalo de temperaturas en donde el material presente una alta polarización y por lo tanto, un alto valor de ϵ'_r , y además bajas pérdidas disipativas ($\text{Tan}(\delta)$)[25,45,50,51].

Distintos grupos de investigación, a lo largo de los recientes años, han demostrado que la presencia y número de grupos funcionales como nitrilos (-CN)[46–48,55–60] y sulfonas (-SO₂-)[44,45,50,51] permite la obtención de polímeros con constantes dieléctricas superiores al valor promedio de estos materiales. El año 2015 fue publicada la síntesis y caracterización dieléctrica del polímero poli(2-(metilsulfonil)etil metacrilato) (PSO₂MA)[51], considerado como el primer *dipolar glass polymer*. La estructura de este polímero se muestra en la Figura 10.

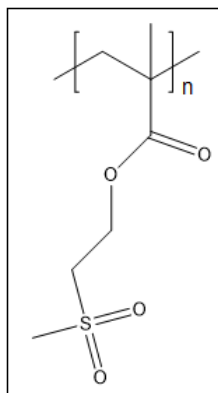


Figura 10. Estructura de poli(2-(metilsulfonil)etil metacrilato).

Este material reúne propiedades características de un *dipolar glass polymer* al ser un polímero amorfo, con una T_g relativamente alta (≈ 109 °C) y poseedor de grupos sulfonas como entidades de elevado momento dipolar, los cuales mostraron ser capaces de moverse a temperaturas muy inferiores a la T_g (-110 °C). Como resultado, este material presenta un valor de ϵ_r igual a 11,4 medido a 25°C y 1 Hz, el cual corresponde a un valor muy superior del promedio de polímeros convencionales (2-4)[25]. De esta forma, se demuestra que materiales dieléctricos del tipo “*All-Polymer*”, es decir, de naturaleza 100% polimérica pueden exponer características adecuadas para ser utilizados como materiales dieléctricos eficientes.

Si bien el descubrimiento de este tipo de polímeros permite el desarrollo de futuros materiales dieléctricos, los mismos autores mencionan los aspectos a mejorar y corregir. El primer aspecto es diseñar y desarrollar nuevos materiales poliméricos del tipo “*dipolar glass polymers*” a través de la síntesis de nuevos homo y copolímeros que en su estructura posean grupos funcionales de elevado momento dipolar tales como: $-\text{SO}_2-$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ y $-\text{F}$. El segundo aspecto es lograr aumentar la T_g del material con el objetivo de incrementar el intervalo de temperaturas en las cuales este podría trabajar con bajos valores de pérdida dieléctrica. Por último, se debe trabajar en la búsqueda de estrategias que permitan la obtención de materiales con propiedades mecánicas y físicas altamente deseadas como flexibilidad y liviandad. Éste último punto es muy importante debido a que una de las principales desventajas de los *dipolar glass polymers* es su rigidez, puesto que su intervalo de temperaturas óptimo de trabajo corresponde a aquellas por debajo de su T_g , encontrándose en estado vítreo. Por lo tanto, la motivación del presente trabajo se centra en la preparación y caracterización de nuevos materiales dieléctricos de naturaleza completamente polimérica que funcionen bajo el concepto *dipolar glass polymer*.

I.6. PROYECTO DE INVESTIGACIÓN.

Basados en el marco teórico anteriormente expuesto, surge como motivación del presente proyecto de doctorado, la síntesis y caracterización de nuevos homo y copolímeros del tipo *dipolar glass polymer* con propiedades dieléctricas adecuadas. Los homopolímeros serán sintetizados a partir de monómeros derivados de ácido metacrílico y ácido itacónico, los cuales destacan por su versatilidad al momento de ser modificados químicamente a través de reacciones de esterificación (Figura 11). A través de estas modificaciones, se adicionarán a sus estructuras grupos funcionales tales como sulfonas o nitrilos, que actuarían como entidades moleculares de momento dipolar elevado (4,2 D y 3,9 D para sulfonas y nitrilos, respectivamente[25]). Además, se aprovechará la doble funcionalidad que posee el ácido itacónico, para sintetizar los respectivos di-éster y di-éster mixtos (Figura 11 B) conteniendo uno y dos grupos dipolares, con el objetivo de estudiar el efecto que posee el número de grupos polarizables en el comportamiento dieléctrico. Adicionalmente, a través de la obtención de especies di-éster mixtos, una de estas modificaciones será la encargada de adicionar estructuras de elevado momento dipolar, mientras que la otra contendrá estructuras alquílicas voluminosas que aumenten la rigidez del material polimérico, hecho que se traduciría en un aumento de la T_g del sistema y por lo tanto, la obtención de un material de tipo *dipolar glass polymer* con un intervalo de temperaturas de trabajo más amplio.

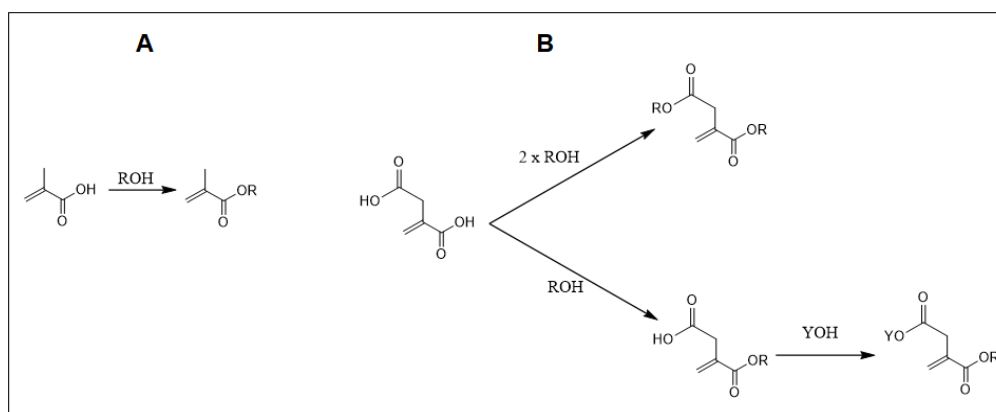


Figura 11. Síntesis de ésteres a partir de ácido metacrílico (A) y síntesis de di-ésteres y di-ésteres mixtos a partir de ácido itacónico (B).

Los copolímeros a sintetizar estarán compuestos por unidades monoméricas metacrilato y *N*-vinil-2-pirrolidona. Estos monómeros metacrílicos contendrán grupos sulfona y nitrilos. Por otro lado, la elección de *N*-vinil-2-pirrolidona como co-monómero, se fundamenta en el alto momento dipolar que posee ($\approx 4,1$ D)[61] y también en el elevado valor de T_g (>150 °C) que expone su polímero, la poli(*N*-vinil-2-pirrolidona) (Figura 12)[61]. Por lo tanto, es de esperar que una cantidad creciente de monómeros *N*-vinil-2-pirrolidona en los copolímeros permita incrementar el valor de T_g en estos materiales[62–64]. De esta manera los copolímeros, en comparación a los homopolímeros de polimetacrilato, tendrían un intervalo de temperaturas mayor en los cuales se comportarían como *dipolar glass polymers*.

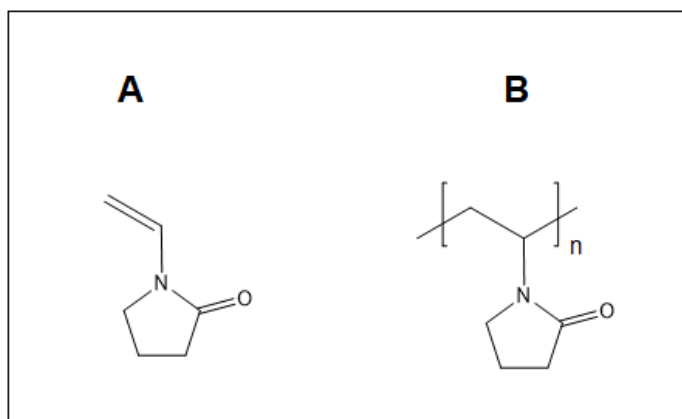


Figura 12. Monómero *N*-vinil-2-pirrolidona (A) y su polímero poli(*N*-vinil-2-pirrolidona) (B).

Finalmente, con el objetivo de aportar a la demanda actual de la electrónica flexible y materiales responsables con el medio ambiente, se plantea la preparación de mezclas entre quitosano y nanocristales de celulosa modificados químicamente con grupos nitrilos. El quitosano, además de presentar propiedades responsables con el medio, destaca por su capacidad para formar películas delgadas flexibles[65–67]. Esta propiedad ha demostrado conservarse al mezclar este polímero con otros componentes, siempre y cuando entre ambas partes exista una adecuada compatibilidad. En base a lo anterior, los nanocristales de celulosa han demostrado ser componentes de adecuada compatibilidad con quitosano[68–70]. Por lo tanto, se espera que la preparación de mezclas entre quitosano y nanocristales de celulosa modificados con entidades de elevado momento dipolar, permitan la obtención de un material flexible con propiedades dieléctricas mejoradas. Adicionalmente, esta parte de la investigación tiene como motivación la confección de un material a partir de componentes que provienen de importantes residuos industriales.

I.7. HIPÓTESIS.

Basado en el marco teórico previamente expuesto, es de esperar que homopolímeros que posean grupos funcionales de elevado momento dipolar, permitan la obtención de un material con una constante dieléctrica superior al valor promedio de materiales poliméricos. Además, la presencia de grupos voluminosos y de rigidez elevada en la estructura de poliitaconatos y la copolimerización de monómeros metacrílicos con unidades *N*-vinil-2-pirrolidona, permitirían obtener materiales poliméricos con mayor temperatura de transición vítrea, aumentando el intervalo de temperaturas en el cual estos sistemas se comportan como *dipolar glass polymers*.

Por otra parte, se espera que la presencia de nanocristales de celulosa modificados con grupos nitrilos en películas flexibles de quitosano, permita generar un material con propiedades dieléctricas mejoradas respecto del quitosano puro. Esto último con la motivación de aportar con nuevos sistemas a la actual creciente demanda de materiales requeridos para el desarrollo de la electrónica flexible.

I.8. OBJETIVOS.

I.8.1. OBJETIVO GENERAL.

Sintetizar y caracterizar nuevos homopolímeros y copolímeros con características de *dipolar glass polymer*. Además, preparar mezclas poliméricas conteniendo quitosano y nanocristales de celulosa modificados con grupos de elevado momento dipolar, con la finalidad de preparar películas flexibles con propiedades dieléctricas mejoradas.

I.8.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

Objetivo Específico 1

Sintetizar y caracterizar monómeros derivados del ácido metacrílico conteniendo grupos funcionales nitrilos (CNMA) y sulfonas (SO₂MA).

Objetivo Específico 2

Sintetizar y caracterizar monómeros derivados de ácido itacónico del tipo di-éster mixto conteniendo por un lado grupos metilos y por el otro, grupos funcionales nitrilos (CNMeI) o sulfonas (SO₂MeI).

Objetivo Específico 3

Sintetizar y caracterizar monómeros derivados de ácido itacónico del tipo di-éster conteniendo grupos funcionales nitrilos (DCNI).

Objetivo Específico 4

Sintetizar y caracterizar monómeros derivados de ácido itacónico del tipo di-éster mixto conteniendo, por un lado, grupos funcionales nitrilos y por otro, cicloalcanos voluminosos (CNmNORI, CNNORI y CNmADAI).

Objetivo Específico 5

Sintetizar y caracterizar homopolímeros del tipo polimetacrilato (PCNMA y PSO₂MA) y poliitaconato (PCNMeI, PSO₂MeI, PDCNI, PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI).

Objetivo Específico 6

Sintetizar y caracterizar copolímeros P(SO₂MA-co-VP) y P(CNMA-co-VP) con distinta composición monomérica metacrilato:*N*-vinil-2-pirrolidona

Objetivo Específico 7

Preparar y caracterizar películas delgadas de quitosano.

Objetivo Específico 8

Modificar covalentemente nanocristales de celulosa (CNC) con grupos funcionales nitrilos (CN-CNC).

Objetivo Específico 9

Preparar y caracterizar mezclas poliméricas quitosano/nanocristales de celulosa modificados.

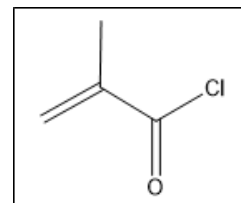
II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. SÍNTESIS DE MONÓMEROS.

II.1.1. METACRILATOS.

Cloruro de metacrililo

En un balón de dos bocas acoplado a un sistema de reflujo, 114,00 mL de cloruro de benzoílo (981,00 mmol), 42,50 mL de ácido metacrílico (504,00 mmol) y 1 gota de DMF son agitados magnéticamente a 120 °C durante 1 hora con

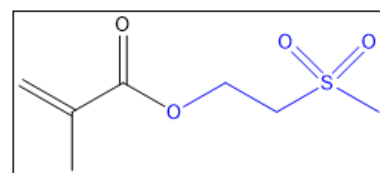


ayuda de un baño de aceite. Posteriormente, se reemplaza el sistema de reflujo por uno de destilación y se eleva la temperatura del baño hasta 150 °C. La fracción destilada a partir de 85 °C es recolectada y corresponde a un líquido transparente que es almacenado sobre tamices moleculares. Rendimiento: 41 %.

Importante: Nunca agregar el DMF una vez comenzado el proceso de calentamiento. Además, durante todo el procedimiento, utilizar como trampa de gases una solución acuosa de hidróxido de sodio al 0,5 M.

2-(metilsulfonyl)etil metacrilato (SO₂MA)

En un balón de dos bocas equipado con un agitador magnético, se agregaron 2,00 g de 2-(metilsulfonyl)etanol (16,20 mmol) que fueron disueltos en 15,00 mL de cloroformo anhidro.



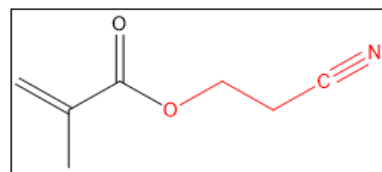
Esta solución fue enfriada a 0 °C y purgada con N₂ seco durante 10 minutos. Luego, a través de una jeringa de vidrio, fueron adicionados gota a gota y con agitación vigorosa 1,72 mL de cloruro de metacrililo (17,80 mmol). Luego de completar la adición de cloruro de metacrililo, la reacción es llevada lentamente hasta temperatura ambiente para luego, mediante un sistema de

reflujo, ser calentada a 80 °C durante 12 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se agregan 20,00 mL de una solución acuosa de NaCl (2 M) y se deja bajo agitación durante 8 horas. La fase orgánica es separada mediante decantación, lavada con dos porciones de una solución acuosa de NaHCO₃ (1 M) y secada sobre MgSO₄. El exceso de solvente fue eliminado mediante el uso de un equipo rotavapor, obteniéndose un aceite transparente el cual fue vertido sobre 10,00 mL de éter etílico y almacenado durante 72 horas a -20 °C. Finalmente, se obtuvo un sólido cristalino de color blanco, el cual fue filtrado, lavado con éter etílico frío y secado a temperatura ambiente y vacío. Rendimiento: 60 %. Punto de fusión: 49 – 51 °C

Importante: Durante el proceso de reflujo utilizar como trampa de gases, una solución acuosa de hidróxido de sodio al 0,5 M.

2-cianoetil metacrilato (CNMA)

En un balón de fondo redondo equipado con agitador magnético, se prepara una primera disolución solubilizando 2,00 mL de 3-hidroxipropionitrilo (30,00 mmol) y 3,80 mL de



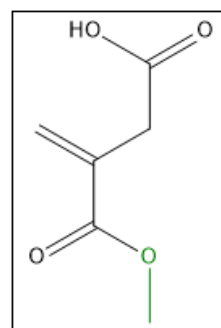
ácido metacrílico (46,00 mmol) en 30,00 mL de diclorometano anhidro. Por otra parte, se prepara una segunda disolución compuesta por 7,40 g de DCC (36,00 mmol) y 0,56 g de DMAP en 30,00 mL de diclorometano. Ambas disoluciones son enfriadas a 0 °C, para luego adicionar gota a gota la segunda de ellas sobre la primera con constante agitación. Una vez finalizada la adición, se deja reaccionar durante 24 horas. Cumplido el tiempo de reacción la mezcla es filtrada, lavada con 3 porciones de una solución acuosa de NaHCO₃ (1 M) y dos porciones de una solución acuosa de NaCl (2 M), para luego secar la fase orgánica con MgSO₄. El exceso de solvente fue eliminado utilizando un equipo rotavapor y el aceite obtenido fue purificado mediante cromatografía en

columna (fase móvil: diclorometano), obteniéndose finalmente un aceite de color amarillo. Rendimiento: 86 %.

II.1.2. ITACONATOS.

Ácido monometil itacónico (MMel)

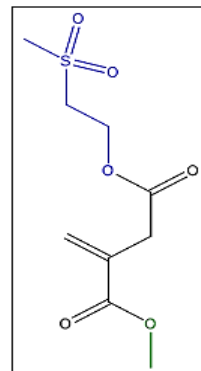
En un balón de dos bocas acoplado a un sistema de reflujo, se agregan 40,00 g de ácido itacónico (308,00 mmol) y 38,00 mL de metanol (944,00 mmol). Con constante agitación magnética, 0,70 mL de cloruro de acetilo son agregados gota a gota para luego, una vez terminada la adición, llevar el sistema a temperatura de reflujo durante 30 minutos. Finalizado el tiempo de reacción, 15,00 mL de



diclorometano son agregados y, a través de un equipo rotavapor, los compuestos volátiles presentes en la mezcla son eliminados. El crudo de reacción es vertido sobre una mezcla hexano/tolueno (7:3) y llevado a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, obteniéndose cristales de color blanco que, en principio, contendrían tanto el producto deseado como ácido itacónico. Dado que el ácido itacónico es insoluble en diclorometano, la purificación de estos cristales comienza agregando este solvente, almacenando el sistema a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 8 horas y finalmente filtrando el sobrenadante. Posteriormente, el sobrenadante es sometido a 3 lavados con una solución acuosa de HCl (1 M) y secado sobre MgSO_4 . El exceso de solvente de la fase orgánica es eliminado utilizando un equipo rotavapor y el aceite obtenido es cristalizado utilizando una mezcla hexano/tolueno (7:3) a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Rendimiento: 40 %. Punto de fusión: $71 - 73\text{ }^{\circ}\text{C}$

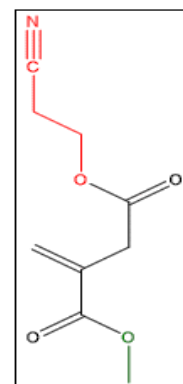
2-(metilsulfonil)etil metil itaconato (SO₂Mel)

En un balón de fondo redondo equipado con un agitador magnético se mezclan 3,00 g de 2-(metilsulfonil)etanol (24,00 mmol) y 3,80 g de MMel (27,00 mmol) en 10,00 mL de diclorometano anhidro. Por otra parte, se prepara una segunda disolución compuesta por 6,40 g de DCC (31,00 mmol) y 0,33 g de DMAP (2,70 mmol) en 30,00 mL de diclorometano anhidro. Ambas disoluciones son enfriadas a 0 °C, para luego adicionar gota a gota y con agitación vigorosa la primera sobre la segunda. La mezcla se deja reaccionar durante 24 horas para luego ser filtrada y someter al sobrenadante a 3 lavados con una solución acuosa de NaHCO₃ (1 M) y dos porciones de una solución acuosa de NaCl (2 M). Posteriormente, la fase orgánica es secada sobre MgSO₄ y el exceso de solvente eliminado mediante un equipo rotavapor. El aceite obtenido es sometido a cromatografía por columna (fase móvil: mezcla hexano/acetona en proporción 7:3) para obtener finalmente un sólido de color amarillo pálido. Rendimiento: 63 %. Punto de fusión: 56 – 58 °C.



2-cianoetil metil itaconato (CNMel)

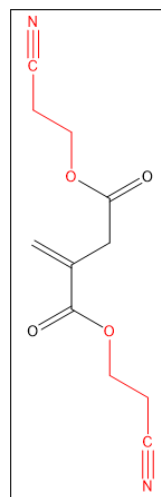
En un balón de fondo redondo equipado con un agitador magnético se mezclan 2,00 mL de 3-hidroxiopropionitrilo (30,00 mmol) y 5,10 g de MMel (35,00 mmol) en 15,00 mL de diclorometano anhidro. Por otra parte, se prepara una segunda disolución compuesta por 8,60 g de DCC (41,00 mmol) y 0,41 g de DMAP (3,50 mmol) en 30,00 mL de diclorometano anhidro. Ambas disoluciones son enfriadas a 0 °C, para luego adicionar gota a gota y con agitación vigorosa la primera sobre la segunda. La mezcla se deja reaccionar durante 24 horas para luego ser filtrada



y someter al sobrenadante a 3 lavados con una solución acuosa de NaHCO_3 (1 M) y 2 porciones de una solución acuosa de NaCl (2 M). Posteriormente, la fase orgánica es secada sobre MgSO_4 y el exceso de solvente eliminado mediante un equipo rotavapor. El aceite obtenido es sometido a cromatografía por columna (fase móvil: mezcla hexano/acetona en proporción 7:3) para obtener finalmente un aceite viscoso amarillo. Rendimiento: 55 %.

Bis(2-cianoetil) itaconato (DCNI)

En un balón de fondo redondo equipado con un agitador magnético, se solubilizan 1,80 mL de 3-hidroxipropionitrilo (26,00 mmol) en 15,00 mL de cloroformo anhidro. Esta disolución es llevada a 0 °C y purgada con N_2 seco durante 10 minutos para, posteriormente, adicionar 1,50 mL de cloruro de itaconiloílo (11,00 mmol) gota a gota. Terminada la adición del cloruro de itaconiloílo, la mezcla es llevada a temperatura ambiente y el balón es acoplado a un sistema de reflujo, el cual permite calentar la mezcla a 80 °C durante 24 horas. Una vez terminado el tiempo de reacción, se agregan 20,00 mL de una

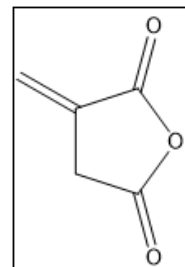


solución acuosa de NaCl (2 M) y se deja bajo agitación durante 8 horas. La fase orgánica es separada mediante decantación, lavada con 3 porciones de una solución acuosa de NaHCO_3 (1 M), 2 porciones de una solución acuosa de NaCl (2 M) y secada sobre MgSO_4 . El exceso de solvente se elimina mediante un equipo rotavapor y el aceite obtenido es purificado a través de cromatografía por columna (fase móvil: mezcla hexano/acetona en proporción 1:1) para obtener finalmente un aceite viscoso amarillo. Rendimiento: 53 %.

Importante: Durante el proceso de reflujo utilizar como trampa de gases una solución acuosa de hidróxido de sodio al 0,5 M.

Anhídrido itacónico (AnI)

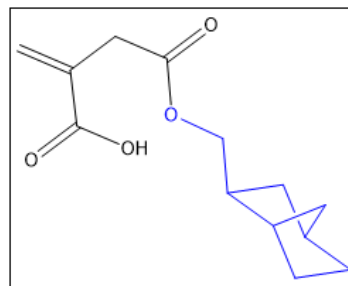
En un balón de dos bocas acoplado a un sistema de reflujo con trampa dean-stark, se mezclan 10,00 g de ácido itacónico (7,70 mmol) con 19,00 mL de cloruro de acetilo (26,00 mmol) y se agitan a 55 °C durante 2,5 horas. Luego, 10,00 mL de tolueno son agregados a la mezcla de reacción, la cual es llevada a



reflujo durante 3 horas. Durante el tiempo de reacción, la fracción recolectada en la trampa es retirada mientras que un volumen equivalente de tolueno es adicionado a la reacción. Finalmente, 25,00 mL de éter etílico son agregados a la mezcla de reacción, la cual es almacenada a -20 °C durante 8 horas. El sólido blanco cristalino obtenido es filtrado, lavado con éter etílico y secado a temperatura ambiente y vacío. Rendimiento: 81 %. Punto de fusión: 65 – 67 °C

Ácido mono metilnorbornil itacónico (MmNORI)

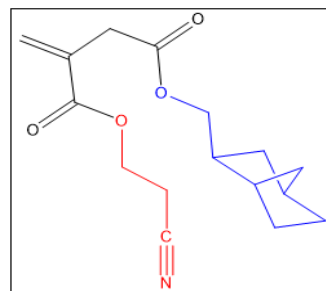
En un balón de fondo redondo acoplado a un sistema de reflujo, 2,00 g de anhídrido itacónico (18,00 mmol) y 3,00 mL de 2-norbornanometanol (22,43 mmol) son solubilizados en 15,00 mL de cloroformo anhidro. La mezcla de reacción se lleva a reflujo a 80 °C durante 24 horas. Terminado el



tiempo de reacción, el exceso de solvente es eliminado mediante el uso de un equipo rotavapor y el aceite transparente obtenido es vertido sobre 10,00 mL de hexano frío y almacenado durante 8 horas a -20 °C, permitiendo la obtención de un sólido cristalino blanco. Rendimiento: 65 %. Punto de fusión: 67 – 69 °C

2-cianoetil metilnorbornil itaconato (CNmNORI)

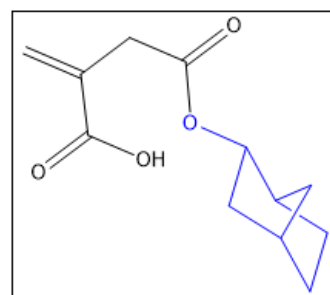
En un balón de fondo redondo equipado con un agitador magnético, 1,50 g de MmNORI (5,90 mmol) y 0,47 mL de 3-hidroxiopropionitrilo (7,00 mmol) son solubilizados en 10,00 mL de diclorometano anhidro. Paralelamente, se prepara una segunda disolución compuesta por 1,50 g de DCC (7,30 mmol) y 0,07 g



de DMAP (0,60 mmol) en 10,00 mL de diclorometano anhidro. Ambas soluciones son enfriadas a 0 °C, para posteriormente agregar gota a gota y bajo agitación vigorosa, la primera sobre la segunda. La mezcla se deja reaccionar durante 24 horas para luego ser filtrada y someter al sobrenadante a 3 lavados con una solución acuosa de NaHCO₃ (1 M) y 2 porciones de una solución acuosa de NaCl (2 M). Posteriormente, la fase orgánica es secada sobre MgSO₄ y el exceso de solvente eliminado mediante un equipo rotavapor. El aceite obtenido es sometido a cromatografía por columna (fase móvil: mezcla hexano/acetona en proporción 7:3) para obtener finalmente un aceite viscoso amarillo. Rendimiento: 74 %.

Ácido mono norbornil itacónico (MNORI)

En un balón de fondo redondo acoplado a un sistema de reflujo, 2,00 g de anhídrido itacónico (18,00 mmol) y 2,20 g de exo-norborneol (20,00 mmol) son solubilizados en 15,00 mL de cloroformo anhidro. La mezcla de reacción se lleva a reflujo a 80 °C durante 24 horas. Completado el tiempo de

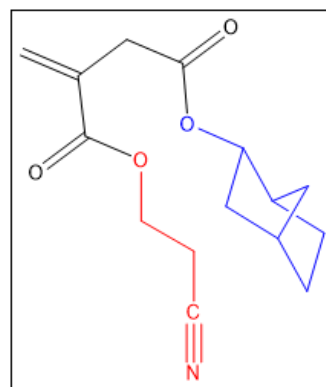


reacción, el exceso de solvente es eliminado a través de un equipo rotavapor obteniéndose un aceite transparente. Este aceite es vertido sobre 10,00 mL de hexano frío y almacenado durante 8 horas a -20 °C, permitiendo la

obtención de un sólido cristalino blanco. Rendimiento: 83 %. Punto de fusión: 59 – 62 °C

2-cianoetil norbornil itaconato (CNNORI)

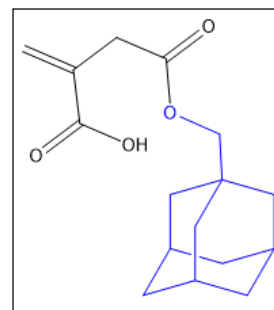
En un balón de fondo redondo equipado con un agitador magnético, 1,50 g de MNORI (5,90 mmol) y 0,47 mL de 3-hidroxipropionitrilo (7,00 mmol) son solubilizados en 10,00 mL de diclorometano anhidro. Paralelamente, se prepara una segunda disolución compuesta por 1,50 g de DCC (7,30 mmol) y 0,07 g de DMAP (0,60 mmol) en 10,00 mL de diclorometano anhidro. Ambas soluciones son



enfriadas a 0 °C, para posteriormente agregar gota a gota y bajo agitación vigorosa, la primera sobre la segunda. La mezcla se deja reaccionar durante 24 horas para luego ser filtrada y someter al sobrenadante a 3 lavados con una solución acuosa de NaHCO₃ (1 M) y 2 porciones de una solución acuosa de NaCl (2 M). Posteriormente, la fase orgánica es secada sobre MgSO₄ y el exceso de solvente eliminado mediante un equipo rotavapor. El aceite obtenido es sometido a cromatografía por columna (fase móvil: mezcla hexano/acetato de etilo en proporción 1:1) para obtener finalmente un aceite amarillo. Rendimiento: 45 %.

Ácido mono metiladamantil itacónico (MmADAI)

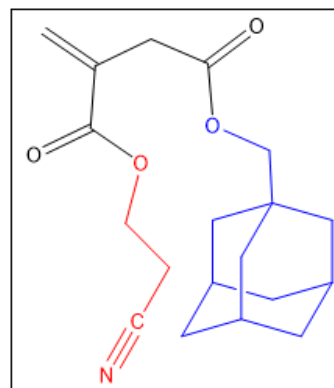
En un balón de fondo redondo acoplado a un sistema de reflujo, 2,00 g de anhídrido itacónico (18,00 mmol) y 3,10 g de 1-adamantanometanol (19,00 mmol) son solubilizados en 15,00 mL de cloroformo anhidro. La mezcla de reacción se lleva a reflujo a 80 °C durante 24 horas. Completado el tiempo de reacción, el exceso de



solvente es eliminado a través de un equipo rotavapor obteniéndose un aceite transparente. Este aceite sometido a cromatografía por columna (fase móvil: mezcla hexano/acetona en proporción 7:3), para finalmente ser vertido sobre 10,00 mL de hexano frío y almacenado durante 8 horas a -20 °C, obteniéndose un sólido cristalino blanco. Rendimiento: 59 %. Punto de fusión: 62 – 65 °C.

2-cianoetil metiladamantil itaconato (CNmADAI)

En un balón de fondo redondo equipado con un agitador magnético, 1,50 g de MmADAI (5,40 mmol) y 0,44 mL de 3-hidroxipropionitrilo (6,50 mmol) son solubilizados en 10,00 mL de diclorometano anhidro. Por otra parte, se prepara una segunda disolución compuesta por 1,30 g de DCC (6,30 mmol) y 0,08 g de DMAP (0,64 mmol) en 10,00 mL de diclorometano anhidro. Ambas soluciones son



enfriadas a 0 °C, para posteriormente agregar gota a gota y bajo agitación vigorosa, la primera sobre la segunda. La mezcla se deja reaccionar durante 24 horas para luego ser filtrada y someter al sobrenadante a 3 lavados con una solución acuosa de NaHCO₃ (1 M) y 2 porciones de una solución acuosa de NaCl (2 M). Posteriormente, la fase orgánica es secada sobre MgSO₄ y el exceso de solvente eliminado mediante un equipo rotavapor. El aceite

obtenido es sometido a cromatografía por columna (fase móvil: mezcla hexano/acetona en proporción 7:3) para obtener finalmente un aceite amarillo. Rendimiento: 68 %.

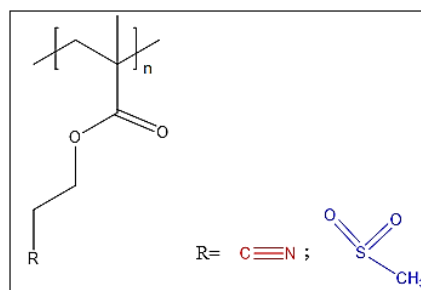
II.2. SÍNTESIS DE POLÍMEROS.

II.2.1. POLI(METACRILATOS).

La síntesis de poli(metacrilatos) se realizó en solución mediante el uso de dos técnicas de polimerización: polimerización radicalaria convencional y polimerización radicalaria por adición, fragmentación y transferencia reversible (RAFT).

Síntesis de poli(2-(metilsulfonil)etil metacrilato) (PSO₂MA), poli(2-cianoetil metacrilato) (PCNMA).

El procedimiento llevado a cabo se basa en la metodología implementada por Wei *et al.*[51] con leves modificaciones. En un tubo Schlenk equipado con un agitador magnético, 2,00 g del monómero respectivo (SO₂MA o CNMA) y una determinada cantidad de 2,2'-

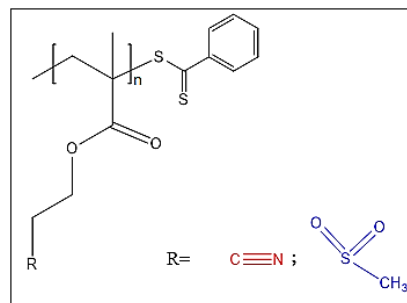


azobisbutironitrilo (AIBN, 0,5 mol % respecto del monómero) se solubilizan en 10,00 mL de *N,N*-Dimetilformamida (DMF). La mezcla es desgasificada por medio de 5 ciclos de congelación-vacío y finalmente purgada con N₂ seco. La polimerización se lleva a cabo a 70 °C durante 24 horas. Los polímeros fueron purificados mediante 3 ciclos de precipitación-solubilización utilizando metanol y DMF como precipitante y solvente, respectivamente. Los polímeros obtenidos fueron sumergidos en agua milli-q durante 48 horas (cambiando el agua 2 veces al día), filtrados y secados a vacío y 120 °C durante 72 horas.

Las conversiones de monómeros fueron 65 %, 58 % para PSO₂MA y PCNMA, respectivamente.

Síntesis de poli(2-(metilsulfonil)etil metacrilato) (PSO₂MA-RAFT) y poli(2-cianoetil metacrilato) (PCNMA-RAFT) mediante polimerización RAFT.

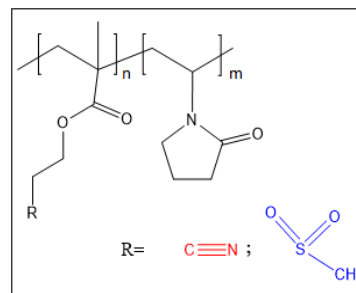
Ambos polímeros fueron sintetizados utilizando AIBN como fuente de radicales y 2-ciano-2-propilbenzoditioato (CPBz) como agente RAFT. En detalle para PSO₂MA, en un tubo Schlenk equipado con un agitador magnético, 2,00 g de SO₂MA, 5,90 mg de CPBz y 0,43 mg



de AIBN son solubilizados en 1,00 mL de dioxano. Con respecto a PCNMA, 2,7 g de CNMA, 21,50 mg de CPBz y 1,50 mg de AIBN son solubilizados en 1,00 mL de DMF. Ambas mezclas son desgasificadas a través de 5 ciclos de congelación-vacío y finalmente purgadas con N₂ seco. La polimerización se lleva a cabo a 70 °C y durante 24 horas. Los polímeros fueron purificados mediante 3 ciclos de precipitación-solubilización utilizando metanol y DMF como precipitante y solvente, respectivamente. Los polímeros obtenidos fueron sumergidos en agua milli-q durante 48 horas (cambiando el agua 2 veces al día), filtrados y secados a vacío y 120 °C durante 72 horas. Las conversiones de monómeros fueron 80 % y 70 % para PSO₂MA-RAFT₁ y PCNMA-RAFT, respectivamente. Adicionalmente, se preparó un segundo polímero PSO₂MA-RAFT₂ utilizando 2,00 g de SO₂MA, 13 mg de CPBz y 1,3 mg de AIBN. La conversión monomérica para este sistema fue de un 73 %.

II.2.2. COPOLÍMEROS METACRILATO-VINIL PIRROLIDONA.

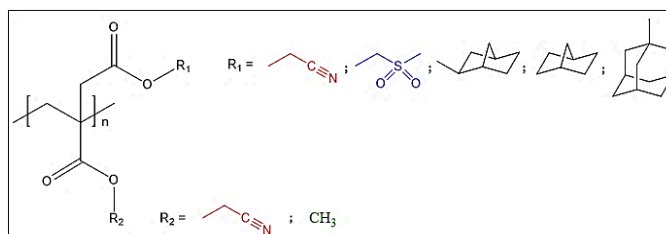
Previo a la polimerización y utilizando los monómeros metacrílicos SO₂MA y CNMA, se preparan mezclas monoméricas con *N*-vinil-2-pirrolidona (VP) utilizando distintas proporciones en peso (8:2 - 6:4 - 4:6 - 2:8) para los sistemas SO₂MA:VP y CNMA:VP.



Disoluciones al 50 % v/v son preparadas solubilizando 2,00 g de mezcla monomérica y una determinada cantidad de AIBN (0,5 mol % respecto de la mezcla de monómeros) en DMF. La mezcla se coloca en un tubo Schlenk equipado con un agitador magnético, desgasificada a través de 5 ciclos de congelación-vacío y purgada con N₂ seco. La polimerización se lleva a cabo a 70 °C durante 24 horas, para luego recuperar el polímero precipitándolo en acetona fría. La purificación se llevó a cabo mediante 3 ciclos de solubilización-precipitación utilizando DMF y acetona, respectivamente. Finalmente, los copolímeros son secados a vacío y 130 °C durante 72 horas. Las conversiones de monómeros fueron entre 50 y 70 % en todos los casos.

II.2.3. POLI(ITAONATOS).

La síntesis de poli(itaconatos) fue realizada mediante la técnica de polimerización en masa a través del siguiente procedimiento:



2,00 g de monómero y una determinada cantidad de AIBN (0,50 mol % respecto al monómero) son introducidos en un tubo Schlenk equipado con un

agitador magnético. La mezcla es desgasificada mediante 5 ciclos de congelación-vacío y purgada con N₂ seco. La polimerización se lleva a cabo a 70 °C durante 48 horas. Los polímeros PSO₂MeI, PCNMeI y PDCNI son purificados a través de 3 ciclos de solubilización-precipitación utilizando DMF y metanol como solvente y precipitante, respectivamente, mientras que PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI son purificados utilizando THF y metanol como solvente y precipitante, respectivamente. Las conversiones para PSO₂MeI, PCNMeI, PDCNI, PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI son 71, 61, 54, 53, 47 y 46 %, respectivamente.

II.3. CIANOETILACIÓN DE NANOCRISTALES DE CELULOSA.

Los nanocristales de celulosa (CNC) fueron suministrados por el Dr. Eduardo Robles, quien forma parte del grupo *“Biorefinery Processes Research”* de la Universidad del País Vasco. La metodología de obtención de los nanocristales de celulosa a partir de desechos (hojas y bagazo) de Agave Tequilana puede ser consultada en bibliografía[71].

La funcionalización de los CNC se logró siguiendo la metodología publicada por Li *et al.*[72], presentando leves modificaciones. En un primer paso, se preparan 50,00 mL de una dispersión acuosa al 1 % m/v de CNC alternando 3 ciclos de 15 minutos de sonicación con 5 minutos de agitación magnética. Posteriormente, a la dispersión anterior, se le adiciona 2,00 mL de una solución acuosa de NaOH (2 M) y se deja en agitación durante 10 minutos. Finalmente, una disolución compuesta por 0,81 mL de acrilonitrilo y 0,05 g de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) en 5,00 mL de acetona se agrega por goteo a la dispersión de CNCs. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y durante 24 horas. La purificación de los nanocristales cianoetilados (CN-CNC) se realiza dializando frente a agua milli-q durante 48 horas,

cambiando el agua externa 3 veces por día, para finalmente liofilizar la dispersión obteniéndose un sólido de color amarillo pálido.

II.4. CARACTERIZACION DE QUITOSANO.

II.4.1. DETERMINACIÓN GRADO DE ACETILACIÓN.

El grado de acetilación del quitosano *low molecular weight* (360.000 Mv) suministrado por Sigma-Aldrich se determinó por el método de valoración descrito a continuación.

Se procede a disolver 0,30 g de quitosano en 25,00 mL de disolución 0,10 M HCl. Posteriormente, se afora hasta un volumen de 100,00 mL con agua destilada y se disuelven 0,75 g de KCl para obtener un valor de fuerza iónica de 0,1. Luego, con agitación constante, se comienza el proceso de valoración ácido-base utilizando como agente valorante una solución 0,05 M de NaOH. La adición del agente valorante es a partir de alícuotas de 0,50 mL en donde se mide el pH de la disolución de quitosano luego de agregar cada alícuota hasta llegar a un pH 12. Se determinó un grado de acetilación de 25 %.

II.5. PREPARACIÓN DE MEZCLAS QUITOSANO/NANOCRISTALES DE CELULOSA.

Se prepara una disolución al 1 % m/v de quitosano en una solución acuosa al 1 % v/v de ácido acético. Por otro lado, se prepara una suspensión al 1 % m/v de CN-CNC en agua milli-q siguiendo el protocolo de ciclos de sonicación-agitación expuesto en el apartado II.3. Las mezclas se preparan adicionando gota a gota y con agitación vigorosa la disolución de quitosano sobre la suspensión. Luego, las mezclas son sometidas a 15 minutos de sonicación y finalmente mantenidas a temperatura ambiente y agitación durante 24 horas.

5,00 mL de mezcla son vertidos en placas Petri (3,5 cm de diámetro y 1 cm de alto) y se deja evaporar el solvente a 45 °C durante 48 horas. Las películas obtenidas son sumergidas, con constante agitación, en una solución acuosa de NaOH (0,5 M) durante 8 horas y posteriormente, en agua milli-q durante 48 horas cambiando el agua cada 8 horas. Finalmente, las películas fueron secadas a 80 °C durante 72 horas.

Las proporciones de las mezclas Quitosano:CN-CNC preparadas son 5:5, 7:3 y 9:1.

II.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

II.6.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro Bruker Vector 22 con transformada de Fourier y medidos en el intervalo 4000 – 600 cm^{-1} , con una acumulación de 34 *scans* y resolución de 2 cm^{-1} . Para muestras sólidas, se mezclan 5 mg de muestra con 100 mg de KBr anhidro, se someten a molienda en mortero y finalmente son prensados a 10 kPa en un molde circular. Por otra parte, para muestras líquidas, una gota de muestra es depositada en la superficie de una pastilla de KBr, preparada previamente prensando 100 mg de KBr a 10 kPa.

II.6.2. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA (ATR).

Los espectros para las películas poliméricas fueron obtenidos utilizando un equipo Perkin Elmer Spectrum Two equipado con un accesorio universal ATR con un lente de cristal con reflexión interna. Los espectros fueron medidos en

el intervalo 4000 – 500 cm^{-1} con una acumulación de 50 *scans* y resolución de 4 cm^{-1} .

II.6.3. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PROTONES (^1H -RMN) Y CARBONO (^{13}C -RMN).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protones (^1H -RMN) y carbono (^{13}C -RMN) fueron registrados en un equipo Bruker ACP-400 MHz utilizando CDCl_3 o DMSO-d_6 según los requerimientos de solubilidad de la muestra. Por otra parte, los espectros de resonancia magnética nuclear para muestras en estado sólido fueron obtenidos mediante un equipo Solid- Bruker AVANCE III.

II.6.4. CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN POR TAMAÑOS (SEC).

Los pesos moleculares de los polímeros fueron estimados mediante cromatografía de exclusión por tamaños. Se utilizó un cromatógrafo líquido de alta eficiencia acondicionado con una bomba VE 1122 Solvent Delivery System, un desgasificador VE 7510GPC y un detector de índice de refracción VE 3580 VISCOTEK. Se utilizó una columna T600M con fase móvil *N,N*-dimetilformamida con un flujo 0,50 mL/minuto. El peso molecular y distribución de pesos moleculares fueron obtenidos mediante el uso de una curva de calibración confeccionada a partir de estándares de poli(metil metacrilato) de baja polidispersidad.

II.6.5. TERMOGRAVIMETRÍA (TGA).

El análisis termogravimétrico de los materiales se llevó a cabo utilizando un equipo TGA/STD 851^e Mettler Toledo, equipado con una microbalanza ($\pm 0,0001$). Aproximadamente 5 mg de muestra son introducidos en crisoles de alúmina y sometidos a un programa de calentamiento desde 25 °C hasta 900 °C a una velocidad de calentamiento 20 °C/minuto, en atmósfera de N₂. Los datos fueron procesados utilizando el software STAR^e Mettler-Toledo versión 8.10 y graficados a través de software OriginPro 9.1, permitiendo obtener parámetros tales como:

- Temperatura de inicio de descomposición (T_i): Corresponde a la temperatura a la cual el material experimenta una pérdida del 5 % de su masa inicial debido a procesos de degradación.
- Temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_{MVD}): Corresponde a la temperatura en donde la velocidad de pérdida de masa es máxima. Se obtiene a partir de los mínimos observados en las curvas del análisis diferencial de los termogramas.

II.6.7. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

Las mediciones de calorimetría diferencial de barrido fueron realizadas utilizando un equipo Mettler-Toledo DSC 821^e. Aproximadamente 5 mg de muestra son introducidos en crisoles de aluminio 40 μ L y sometidos a un programa de calentamiento, en atmósfera de N₂, que consta de 5 etapas consecutivas:

- Calentamiento dinámico desde 25 °C hasta 200 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto.
- Etapa isotérmica a 200 °C durante 5 minutos.
- Enfriamiento dinámico desde 200 °C hasta 0 °C con una velocidad de enfriamiento de 20 °C/minuto.

- Etapa isotérmica a 0 °C durante 5 minutos.
- Calentamiento dinámico desde 0 °C hasta 200 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto.

Los datos fueron procesados utilizando el software STAR^e Mettler-Toledo versión 8.10 y graficados a través de software OriginPro 9.1. Las temperaturas de transición vítrea fueron obtenidas a partir de la última etapa de calentamiento.

II.6.8. ESPECTROSCOPIA DIELECTRICA DE BANDA ANCHA (BDS).

Las medidas de las propiedades dieléctricas de los sistemas fueron realizadas con un analizador dieléctrico Novocontrol Alpha de alta resolución (Novocontrol Technologies). Las medidas isotérmicas fueron registradas en un intervalo de frecuencias entre 10^{-1} y 10^6 Hz a diferentes temperaturas (entre -150 °C y 110 °C). Por otra parte, las medidas isócronas fueron realizadas en un intervalo de temperaturas calentando continuamente desde -150 °C hasta 150 °C a distintas frecuencias (desde 1 Hz hasta 10^6 Hz). Los polímeros en formato polvo, son colocados entre electrodos circulares recubiertos con oro en una configuración tipo “sándwich” y prensados en caliente para formar películas homogéneas. El voltaje alterno aplicado a la muestra fue de 1,0 V.

II.6.9. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).

Las mediciones fueron realizadas utilizando un microscopio Digital Instruments-Veeco Nanoscope IIIa Multimode. Los ensayos fueron realizados operando en modo *tapping* y empleando puntas de silicio (modelo TESP, Veeco). Las muestras fueron soportadas sobre sustratos *Silicon Wafer* previamente lavados con una mezcla $H_2SO_4 - H_2O_2$ (7:3).

II.6.10. ANÁLISIS ELEMENTAL.

Las medidas de análisis elemental fueron obtenidas utilizando un equipo Euro EA Elemental Analyzer (CHNS) EuroVector. 10 mg de muestra son combustiónados bajo atmósfera de oxígeno a una temperatura aproximada de 1020 °C y utilizando helio como gas portador. Los resultados se expresan en porcentajes de carbono, hidrogeno, nitrógeno y azufre según corresponda. Esta técnica fue utilizada en la determinación de la composición de algunos de los copolímeros sintetizados en este trabajo y, además, en el cálculo del porcentaje de modificación de los nanocristales de celulosa.

II.6.11. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La caracterización de la cristalinidad de los nanocristales de celulosa, así como los modificados se realizó en un difractómetro multifuncional Panalytical Phillips X'Pert PRO. Las muestras fueron colocadas sobre una oblea de silicio y ajustada a un soporte de muestra genérico. Se empleó una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$.

II.6.12. MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRACCIÓN

Luego de las mediciones dieléctricas, los valores de índice de refracción de los films recuperados fueron obtenidos a través de un Prisma acoplador Metricon modelo 2010.

II.6.13. MEDIDAS DE DENSIDAD DE POLÍMEROS

Las medidas de densidad de los films poliméricos (d_1) obtenidos fueron llevadas a cabo utilizando una balanza electrónica METTLER (ME-33360) acoplada a un plato de carga superior, el cual permite obtener la masa del

sistema en seco (m_1), y un plato de carga inferior, el cual permite obtener la masa del sistema sumergido en un no-solvente (m_2). Finalmente, conociendo la densidad del no-solvente utilizado (d_2), la ecuación 4 permite calcular el valor de la densidad del sistema.

$$\frac{m_1}{m_2} d_2 = d_1 \quad (4)$$

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

III.1. ESTUDIO DE POLIMETACRILATOS: EFECTO DEL GRUPO DIPOLAR EN EL COMPORTAMIENTO DIELECTRICO.

La exposición y discusión de los resultados de este trabajo de investigación se inicia con el análisis de homopolímeros del tipo polimetacrilato. Esta decisión se basa en el hecho de que diversos derivados polimetacrílicos ya han sido previamente estudiados a través de distintas técnicas de caracterización, por lo que la información bibliográfica disponible sobre estos sistemas es notablemente amplia. En particular, respecto de la caracterización dieléctrica de polimetacrilatos, se encuentra abundante información relacionada con estudios de dinámica molecular a través del uso de la espectroscopía dieléctrica de banda ancha[73–79] y, más recientemente, trabajos enfocados en el estudio de los parámetros dieléctricos (ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$) de estos sistemas[42,51]. Por lo tanto, el análisis de PSO₂MA y PCNMA podrá ser realizado con un mayor apoyo bibliográfico. Esto permitirá desarrollar una línea de análisis y discusión, que posteriormente podrá ser aplicada en el estudio de los distintos copolímeros y poliitaconatos obtenidos en esta tesis.

Finalmente es importante mencionar que, si bien PSO₂MA ya ha sido previamente sintetizado y estudiado por Wei *et al.*[51], este material vuelve a ser sintetizado y caracterizado con el objetivo de ser utilizado como patrón de comparación frente a los otros polímeros obtenidos en este proyecto de investigación.

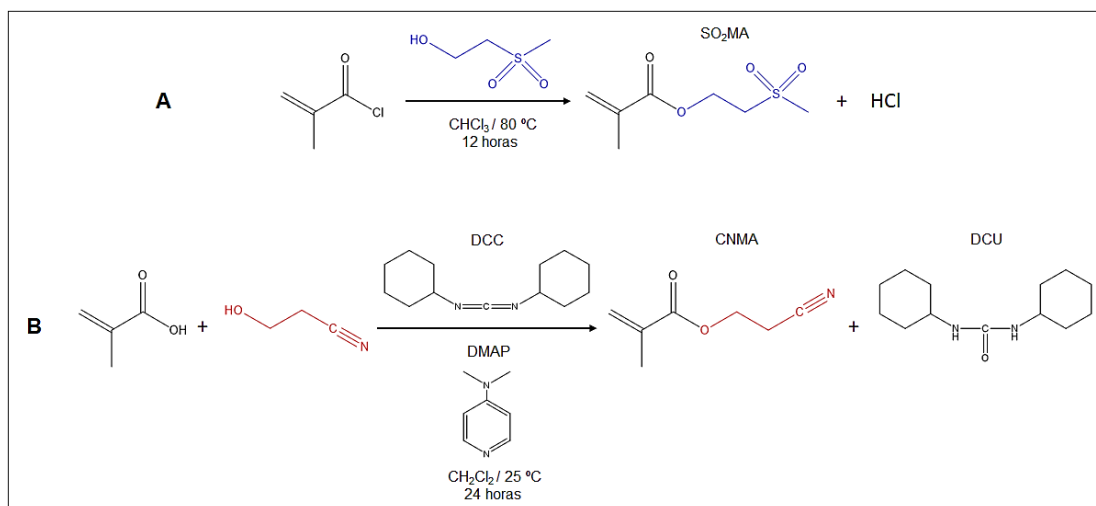
III.1.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PSO₂MA, PCNMA Y SUS MONÓMEROS RESPECTIVOS.

La caracterización estructural tanto de los monómeros metacrílicos como sus polímeros respectivos se llevó a cabo a través de FT-IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN. Además, para el caso de los polímeros, los pesos moleculares e índices de polidispersidad fueron determinados mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC).

III.1.1.1. Monómeros 2-(metilsulfonil)etil metacrilato (SO₂MA) y 2-cianoetil metacrilato (CNMA).

La obtención de los monómeros metacrílicos fue llevada a cabo siguiendo las rutas sintéticas expuestas en el Esquema 1. El éster SO₂MA fue preparado de manera exitosa a partir de cloruro de metacrilato (previamente sintetizado) y 2-(metilsulfonil)etanol. Si bien este monómero ha sido previamente obtenido por Wei *et al.*[51] y más recientemente por Fujii *et al.*[80], ambos trabajos informan resultados discordantes respecto al estado físico de este monómero. El primer grupo de investigación menciona la formación de un sólido blanco cristalino, mientras que el segundo reporta la obtención de un aceite transparente. Considerando que en ambos trabajos se utiliza como estrategia sintética el acoplamiento entre el cloruro de ácido y 2-(metilsulfonil)etanol en presencia de trietilamina, esta situación podría estar relacionada a la pureza del monómero obtenido, en donde incluso pequeñas trazas de trietilamina no reaccionante y/o de la sal cloruro de trietilamonio formada durante el curso de la reacción, podrían inhibir la cristalización del monómero. Además, una segunda complicación se evidenció al momento de cristalizar el monómero en éter etílico debido a que la sal cloruro de trietilamonio, al también precipitar en este solvente, quedaba ocluida en los cristales de SO₂MA formados. Por lo

anterior, y con el objetivo de facilitar el proceso de purificación, se optó por llevar a cabo la reacción en ausencia de trietilamina y a temperatura de reflujo (Esquema 1. A), permitiéndose la obtención de cristales del monómero SO₂MA. Por otra parte, utilizando la metodología de Steglich (Esquema 1. B) para la formación de ésteres, el monómero CNMA fue exitosamente obtenido[80]. Las estructuras de ambos monómeros fueron confirmadas mediante análisis de FT-IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN.



Esquema 1. Rutas sintéticas para la obtención de los monómeros SO₂MA (A) y CNMA (B).

En la Figura 13 se exponen los espectros infrarrojos de ambos metacrilatos obtenidos y en la Tabla 2 se indican los valores, en número de onda, de las principales vibraciones de los grupos funcionales característicos en ambas estructuras.

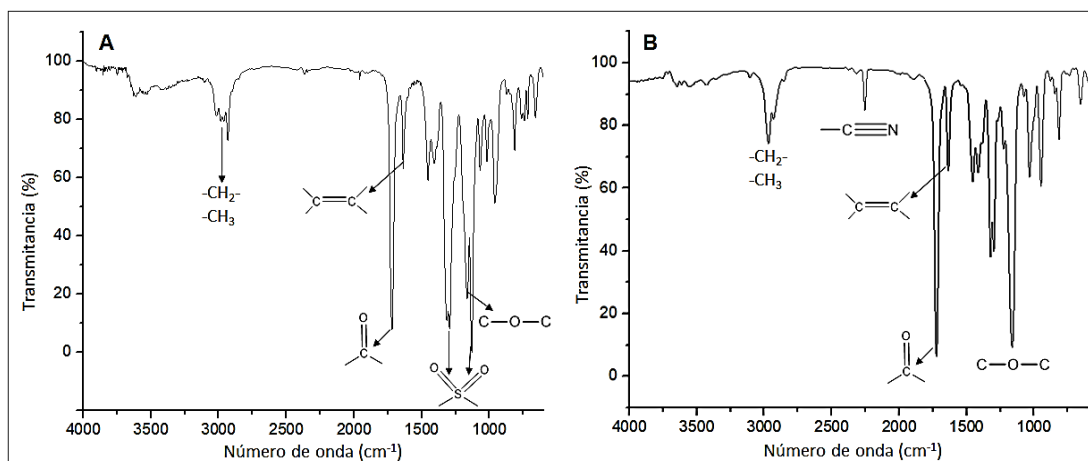
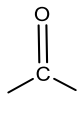
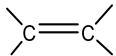
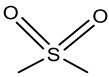


Figura 13. Espectros infrarrojos de los monómeros SO₂MA (A) y CNMA (B).

Tabla 2. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en SO₂MA y CNMA. Valores en número de onda (cm⁻¹).

	-CH ₂ - -CH ₃			C-O-C	-C≡N	
SO ₂ MA	3018 – 2933	1720	1637	1164	/	1313 y 1130
CNMA	2968 – 2931	1723	1636	1162	2255	/

Para ambos monómeros se detectan las señales típicas presentes en metacrilatos, tales como las vibraciones C – H de las regiones alifáticas, la señal intensa característica del estiramiento del grupo carbonilo, la vibración de estiramiento del enlace doble C – C y la señal perteneciente a la vibración del enlace C – O presente en el grupo funcional éster. Sin embargo, en el espectro de SO₂MA se observan las bandas vibracionales características del

grupo sulfona centradas en 1313 y 1130 cm^{-1} para el estiramiento asimétrico y simétrico de los dobles enlaces S – O, respectivamente[51,80]. Del mismo modo el espectro de CNMA muestra una banda vibracional centrada en 2255 cm^{-1} que es característica del grupo nitrilo[72,81]. Por lo tanto, además de la identificación de los grupos funcionales esperados en monómeros metacrílicos, se demuestra la presencia del grupo sulfona y nitrilo en SO_2MA y CNMA, respectivamente.

Finalmente, a través del análisis de los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN se confirma la estructura y, por lo tanto, la obtención de ambos metacrilatos deseados. Las Figuras 14 y 15 muestran la asignación completa para todas las señales detectadas en los espectros.

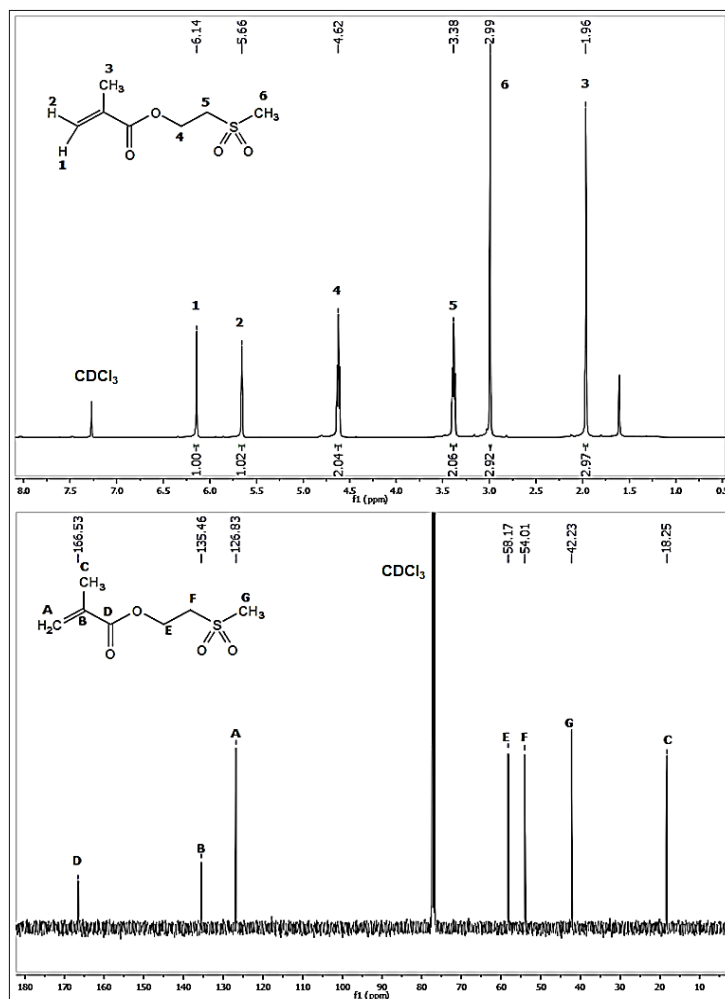


Figura 14. Espectros ¹H-RMN (A) y ¹³C-RMN (B) para SO₂MA obtenidos en CDCl₃.

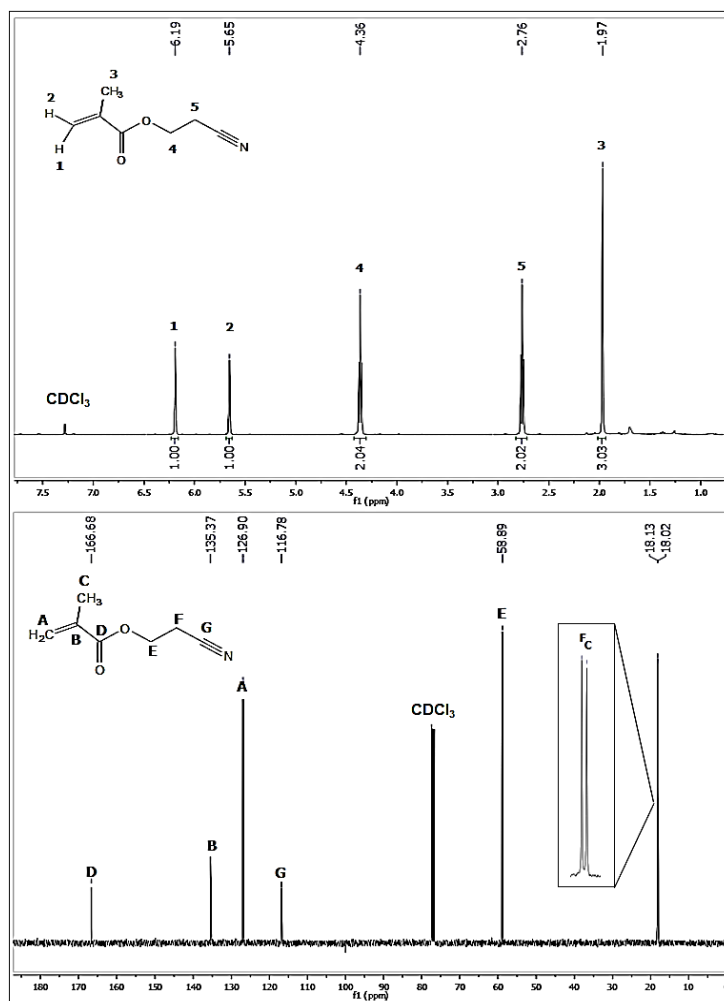
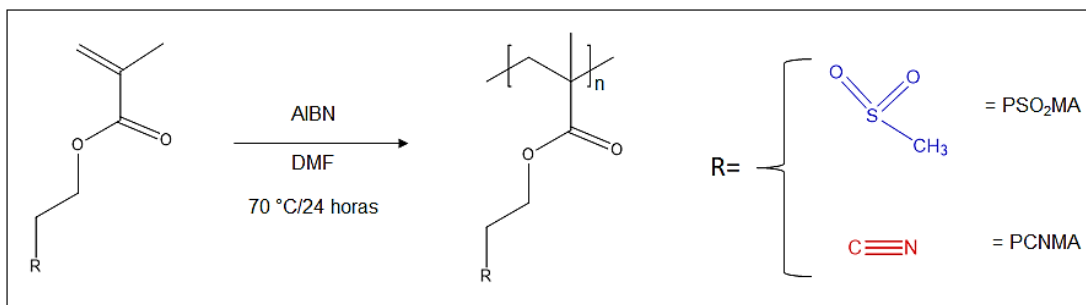


Figura 15. Espectros ¹H-RMN (A) y ¹³C-RMN (B) para CNMA obtenidos en CDCl₃.

III.1.1.2. Poli(2-(metilsulfonil)etil metacrilato) (PSO₂MA) y Poli(2-cianoetil metacrilato) (PCNMA) sintetizados mediante polimerización radicalaria convencional.

En el Esquema 2 se expone la síntesis de los polímeros PSO₂MA y PCNMA, la cual fue realizada mediante polimerización radicalaria convencional en disolución a partir de los monómeros metacrílicos de la sección anterior. El

procedimiento usado corresponde a uno previamente reportado por Wei *et al*[51]. con leves modificaciones, en el cual se utiliza 2,2'-azobisbutironitrilo (AIBN) como fuente de radicales y DMF como solvente.



Esquema 2. Síntesis de PSO₂MA y PCNMA a través de polimerización radicalaria convencional.

En la Figura 16 se muestran los espectros infrarrojos obtenidos para ambos polimetacrilatos, en donde son señalados los principales grupos funcionales presentes en sus estructuras. Además, en la Tabla 3 se exponen los valores en número de onda de las principales bandas vibracionales de estas entidades moleculares.

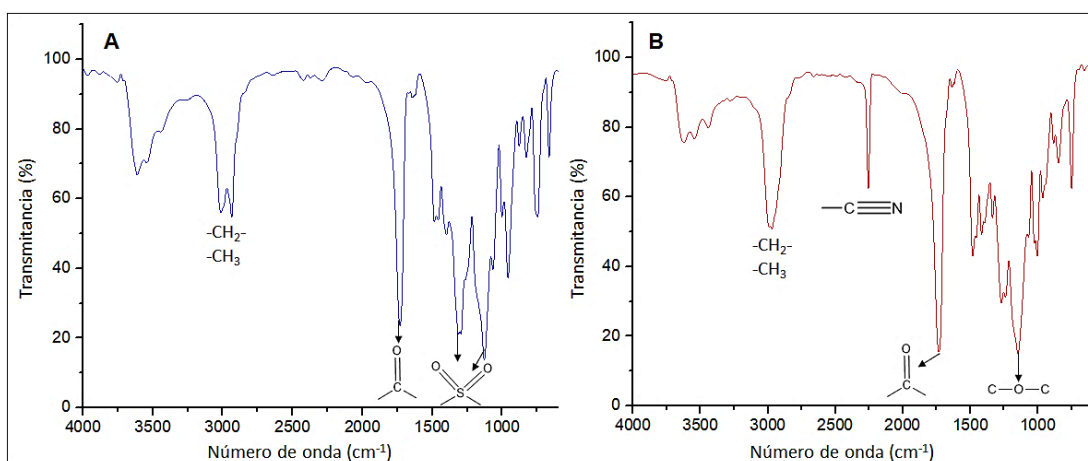
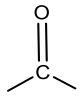
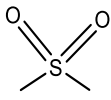


Figura 16. Espectros infrarrojos de los polímeros PSO₂MA (A) y PCNMA (B).

Debido a su estructura, ambos polímeros poseen espectros similares, en donde la diferencia principal se debe a la presencia del grupo sulfona en el caso de PSO₂MA y del grupo nitrilo en PCNMA. En ambos espectros se identifican bandas vibracionales pertenecientes a grupos CH₂, CH₃ y carbonilos, las cuales son características en estos sistemas poliméricos. Sin embargo, respecto a la banda de CH₂ y CH₃, se observa que mientras para PCNMA corresponde a una sola señal, en el espectro de PSO₂MA se detectan dos señales, en donde aquella presente a mayor número de onda (3013 cm⁻¹) es atribuida a la vibración del grupo CH₃ enlazado directamente al átomo de azufre del grupo sulfona[51]. Por otra parte, en ambos espectros no se observa la banda vibracional perteneciente al estiramiento del doble enlace C – C, la cual desaparece producto del proceso de polimerización. Finalmente, en el espectro de PSO₂MA se identifican las señales características del grupo sulfona centradas en 1313 cm⁻¹ y 1127 cm⁻¹, mientras que de la misma manera la vibración del grupo nitrilo es detectada en el espectro de PCNMA[81] (2255 cm⁻¹).

Tabla 3. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en los polimetacrilatos PSO₂MA y PCNMA. Valores en número de onda (cm⁻¹).

	-CH ₂ - -CH ₃		C—O—C	—C≡N	
PSO ₂ MA	3013 y 2933	1732	/	/	1313 y 1127
PCNMA	2968	1733	1147	2255	/

En las Figuras 17 y 18 se muestran los espectros ¹H-RMN y ¹³C-RMN para ambos polimetacrilatos. En relación con el análisis ¹H-RMN, tanto para

PSO₂MA como PCNMA, se logran asignar todas las señales presentes en los espectros. Es importante mencionar que el aspecto de las señales para los protones 1 y 2 de ambos polímeros se debe a la tacticidad inherente que presentan los sistemas de polimetacrilatos[82,83]. Del mismo modo, el análisis ¹³C-RMN permitió asignar de manera efectiva todas las señales observadas en los espectros de ambos polimetacrilatos. Al igual que lo observado en los espectros de protones, debido a fenómenos de tacticidad, los carbonos B, C y D presentan más de una señal en los espectros de carbono. Este fenómeno ha sido estudiado ampliamente en otros trabajos de investigación[51,82–84].

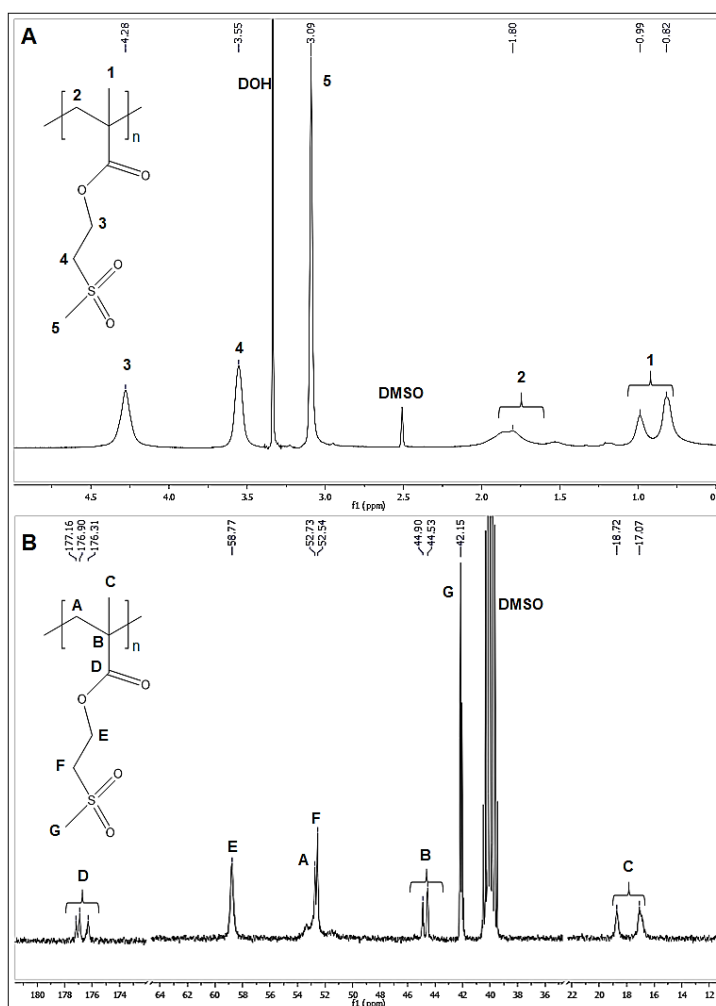


Figura 17. Espectros ¹H-RMN (A) y ¹³C-RMN (B) para PSO₂MA obtenidos en DMSO-d₆.

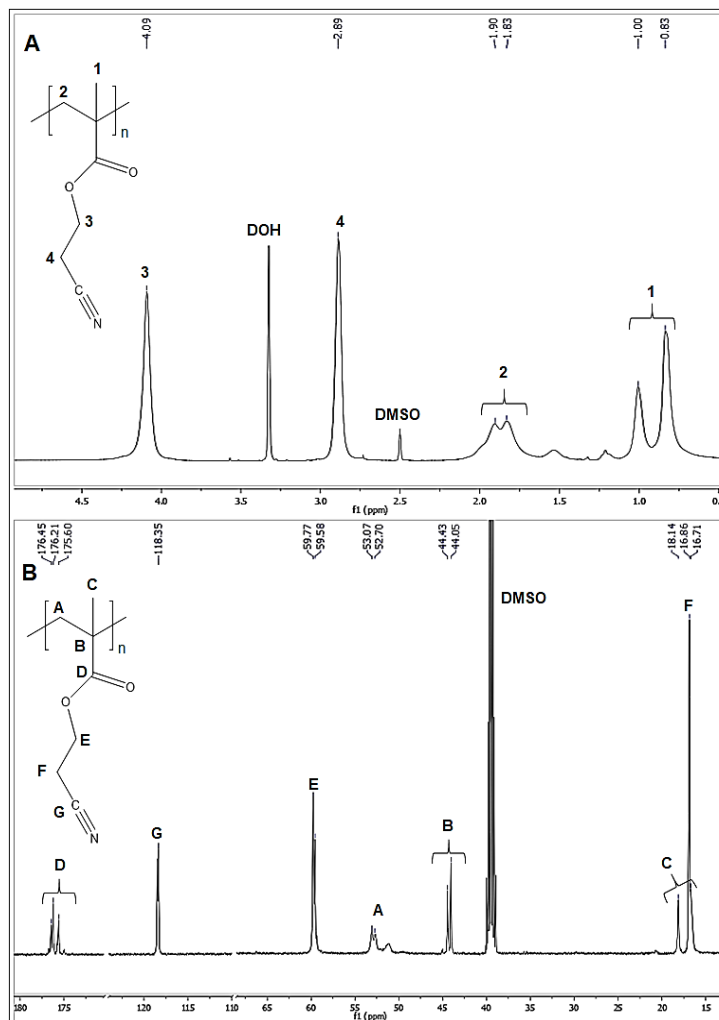


Figura 18. Espectros ^1H -RMN (A) y ^{13}C -RMN (B) para PCNMA obtenidos en DMSO- d_6 .

Finalmente, en la Tabla 4 se muestran los resultados de los pesos moleculares e índices de polidispersidad para PSO₂MA y PCNMA. Por lo tanto, considerando los resultados obtenidos a través de FT-IR, RMN y SEC, se

corroborar la correcta obtención de ambos materiales de naturaleza polimérica conteniendo los grupos funcionales de elevado momento dipolar deseados.

Tabla 4. Pesos moleculares y valores de índice de polidispersidad (I.P.D) para PSO₂MA y PCNMA.

	Mn (g/mol)	I.P.D
PSO ₂ MA	1,36x10 ⁵	1,89
PCNMA	1,15x10 ⁵	2,09

III.1.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE PSO₂MA Y PCNMA.

A partir de los resultados expuestos en la Figura 19 y la Tabla 5, se puede observar que ambos polímeros poseen temperaturas de inicio de descomposición superiores a 250 °C, por lo que basados en el trabajo recientemente publicado por Li *et al.*[27], tanto PSO₂MA como PCNMA pueden ser considerados como materiales con estabilidad térmica adecuada para aplicaciones en el campo de los dieléctricos. Además, estos polimetacrilatos exhiben perfiles de degradación similares, en los cuales la degradación del material ocurre principalmente en dos etapas.

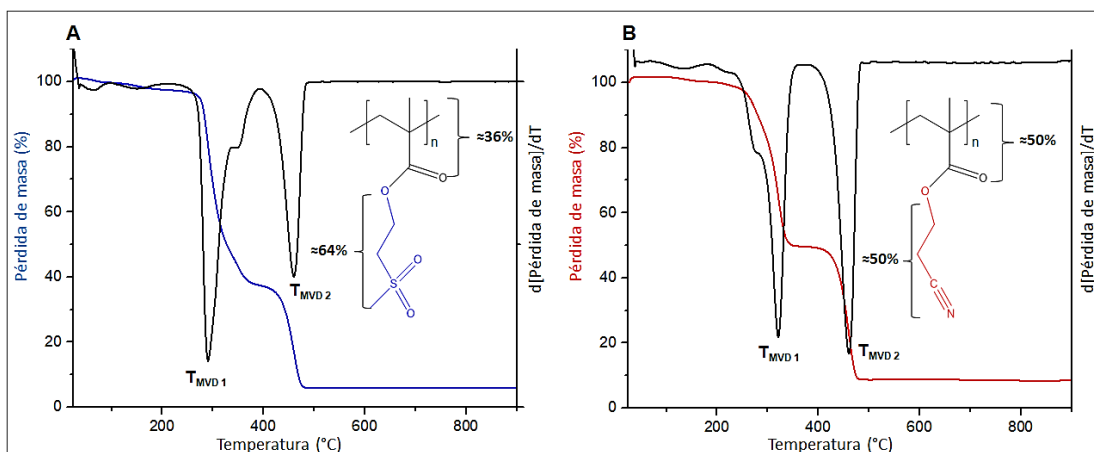


Figura 19. Termogramas de descomposición y análisis diferencial para los polimetacrilatos PSO₂MA (A) y PCNMA (B).

Tabla 5. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T_i), temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_{MVD}) y residuo de pirólisis (R) para polimetacrilatos obtenidos mediante polimerización radicalaria convencional.

	T _i (°C)	T _{MVD1} (°C)	T _{MVD2} (°C)	R (%)
PSO ₂ MA	280	290	460	5,8
PCNMA	265	320	460	8,5

Este comportamiento térmico ha sido previamente observado para otros polimetacrilatos, en donde la primera etapa de degradación podría estar relacionada con la pérdida de los grupos laterales del polímero[51,64,80,85]. A modo de estudiar esto, el análisis diferencial de los termogramas permite calcular los porcentajes de pérdida de masa correspondientes a cada una de las etapas de degradación. Para el caso de PSO₂MA, en la primera etapa de degradación se observa un 61 % de pérdida de masa, mientras que para

PCNMA se calcula una pérdida equivalente al 49 % de la masa del material. Estos valores se asemejan a las contribuciones másicas porcentuales que los grupos laterales aportan a la estructura monomérica (ver estructura adjunta en Figura 19), por lo que atribuir la pérdida de estos grupos a la primera etapa de degradación podría ser correcto. Con el objetivo de corroborar la hipótesis anterior, ambos polímeros fueron calentados hasta 400 °C, para luego ser analizados sus residuos pirolizados mediante espectroscopía infrarroja. La Figura 20 muestra los espectros obtenidos.

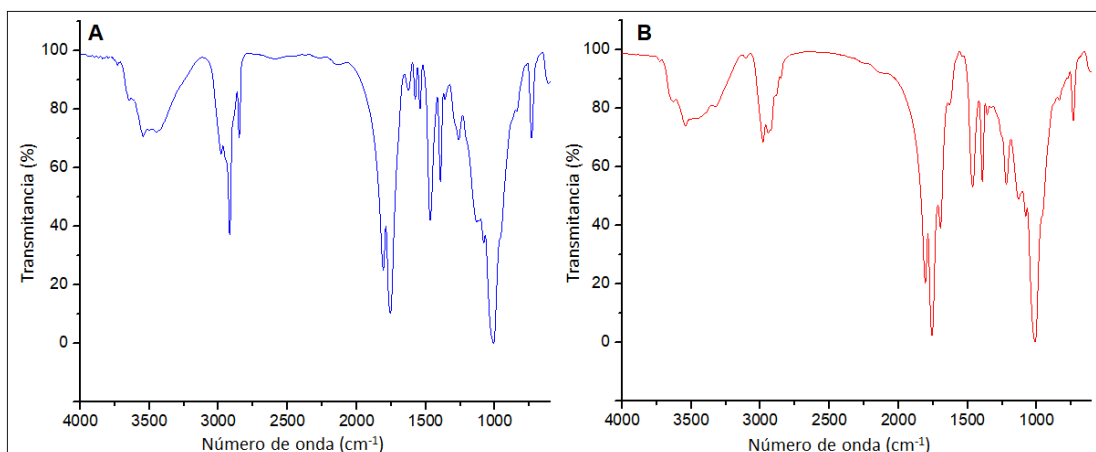


Figura 20. Espectros infrarrojos para PSO₂MA (A) y PCNMA (B) pirolizados a 400°C.

A partir de los espectros anteriores se confirma la completa desaparición de las bandas vibracionales de los grupos funcionales sulfona y nitrilo, reforzando la idea de que los grupos laterales de estos polímeros son eliminados durante esta primera etapa de degradación. Sin embargo, debido a la naturaleza aleatoria de la degradación térmica de los materiales poliméricos[86,87], no se descarta la ocurrencia de otros procesos degradativos tales como fragmentación de otras estructuras presentes en la unidad monomérica o inicio de otros procesos tales como la despolimerización del material, dando una

posible explicación a las diferencias porcentuales encontradas entre el valor teórico y experimental[88]. Por otra parte, la segunda etapa de degradación se atribuiría a la descomposición del residuo formado *in-situ* luego de la primera etapa de degradación. La razón por la cual en ambos polímeros esta etapa ocurre a similares temperaturas, podría deberse a que el residuo proveniente de la primera etapa, en ambos casos, sea similar en estructura-propiedad y, por lo tanto, presenten comportamiento similar frente a su degradación térmica. La idea anterior encuentra apoyo al analizar la Figura 20, en donde se aprecia que ambos espectros de los residuos son muy similares.

A través de la técnica calorimetría diferencial de barrido (Figura 21), se determina que ambos polimetacrilatos son materiales amorfos cuyas temperaturas de transición vítrea (T_g) poseen valores de 89 °C y 92 °C para PCNMA y PSO₂MA, respectivamente.

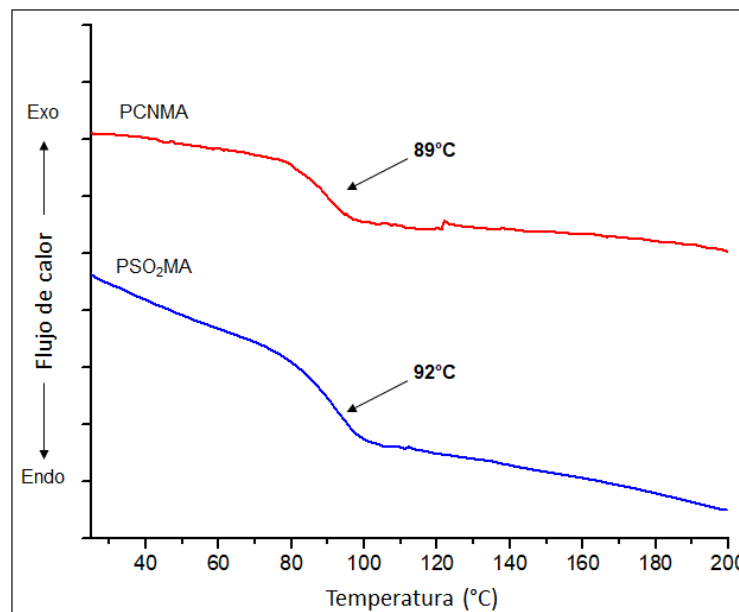


Figura 21. Medidas de calorimetría diferencial de barrido para los polimetacrilatos PSO₂MA y PCNMA.

Es bien sabido que el incremento del largo de las cadenas laterales en polimetacrilatos, conduce a una considerable disminución en los valores de T_g que estos sistemas poliméricos exhiben[89]. Es así como, mientras el poli(metil metacrilato) posee un valor de T_g alrededor de 100 °C, los polimetacrilatos poli(n-propil metacrilato) y poli(n-butil metacrilato) muestran valores de T_g correspondientes a 35 y 19 °C, respectivamente[89,90]. Estos dos últimos polímeros pueden ser considerados como análogos a PCNMA y PSO₂MA, con la excepción de que no presentan en su estructura entidades de elevado momento dipolar. Por lo tanto, los valores mayores de T_g que tanto PCNMA como PSO₂MA presentan respecto de poli(n-propil metacrilato) y poli(n-butil metacrilato), podrían deberse a interacciones de tipo dipolo-dipolo intra e intercaterarias producto de la presencia de los grupos sulfona y nitrilo en sus estructuras poliméricas.

III.1.3. CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA DE PSO₂MA Y PCNMA.

En la Figura 22, se presentan los resultados obtenidos para las medidas isócronas de los polimetacrilatos preparados a través de polimerización radicalaria convencional.

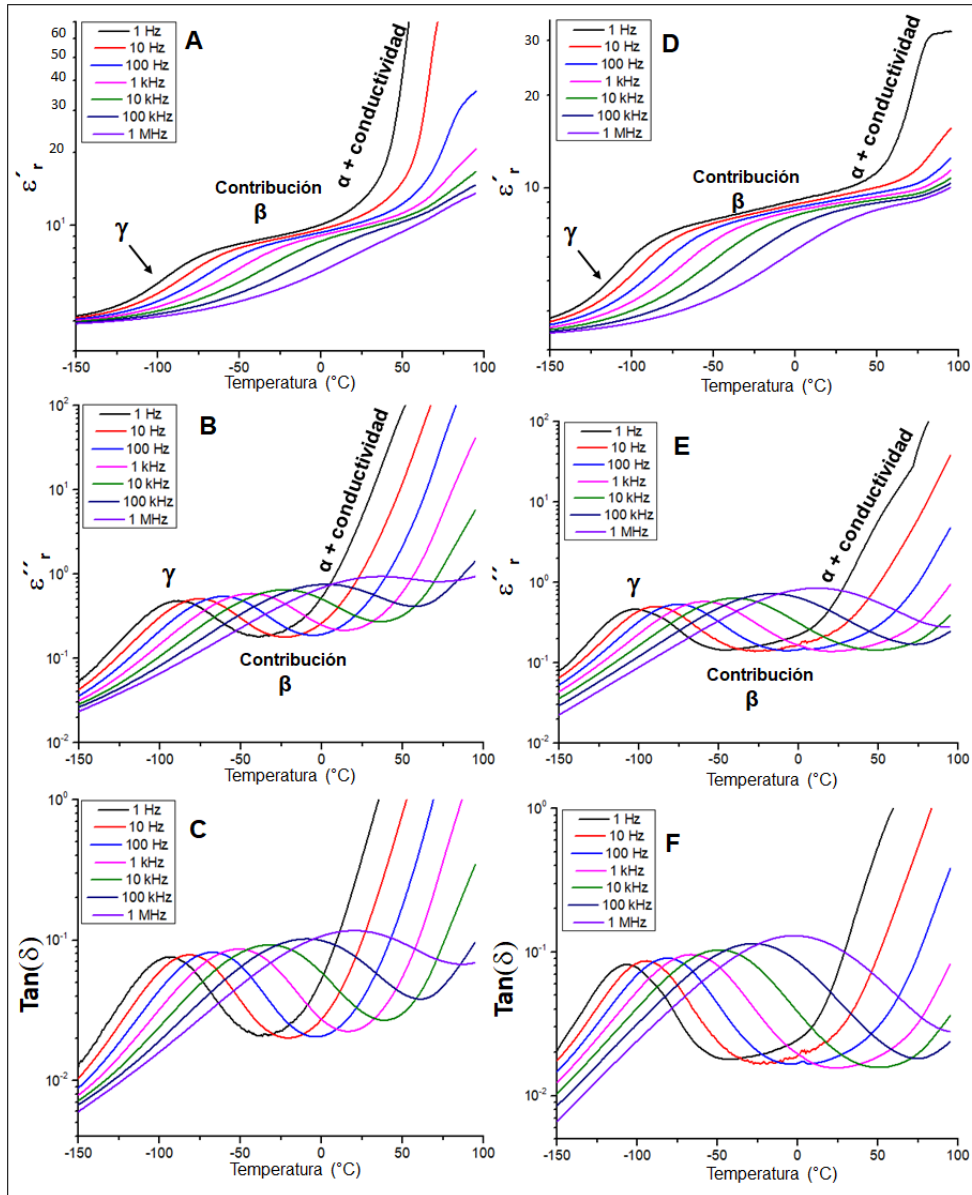


Figura 22. Medidas isócronas de ϵ_r' , ϵ_r'' y $\text{Tan}(\delta)$ para PSO₂MA (A, B, C) y PCNMA (D, E, F).

Es importante mencionar que las propiedades dieléctricas de PSO₂MA ya han sido previamente publicadas por Wei *et al.*[51]. Sin embargo, este polímero vuelve a ser estudiado en este trabajo principalmente por dos razones: 1) demostrar que la metodología utilizada en la preparación de las muestras es adecuada para realizar los ensayos dieléctricos y 2) poder realizar un estudio comparativo más completo respecto del efecto que podría tener el tipo de grupo funcional en las propiedades dieléctricas de los polimetacrilatos y poliitaconatos. En relación con el primer punto, Wei *et al.*[51] reporta valores de ϵ'_r a temperatura ambiente alrededor de 11,4 a 1 Hz y 10,5 a 1 kHz, mientras que en el presente trabajo se obtienen valores de 12,7 y 10,0 a 1 Hz y 1 kHz, respectivamente. Además, en ambos trabajos se obtienen valores similares para Tan (δ), cercanos a 0,02. El mayor valor de ϵ'_r obtenido a 1 Hz en este trabajo podría deberse a una mayor cantidad de impurezas iónicas presentes en el material. Esto se demuestra a partir del notable incremento observado en los valores de ϵ'_r y ϵ''_r a temperaturas superiores a 25 °C, con valores muy por encima a los detectados para los sistemas PCNMA, PSO₂MeiT y PCNMeiT (ver Figuras 22 y 56). Es bien sabido que el aumento de la temperatura durante mediciones dieléctricas realizadas a bajas frecuencias favorece al movimiento de los iones presentes, permitiendo que el mecanismo de polarización iónica contribuya al incremento de los valores de ϵ'_r y ϵ''_r [41,44,51,91,92]. Lo anterior es una de las razones por la cual usualmente se reportan los valores de constante dieléctrica a 1 kHz, en donde se minimiza la contribución iónica. Por todo lo anterior, y comparando los resultados de ambos trabajos a 1 kHz y 25 °C, se puede concluir que la metodología utilizada para preparar las muestras y realizar las mediciones dieléctricas es adecuada.

Continuando con el análisis de resultados, en las Figuras 22 A y D, se muestra como en ambos polimetacrilatos el valor de ϵ'_r aumenta conforme se incrementa la temperatura del sistema. Esto se debería a que, a medida que aumenta la temperatura, distintos movimientos moleculares comienzan a activarse y aportar a la polarización del material. Tanto en PSO₂MA como en

PCNMA pueden identificarse dos zonas en las cuales ocurre un aumento abrupto en sus valores de ϵ'_r . La primera de ellas se observa a bajas temperaturas (≈ -100 °C) y, basados en trabajos anteriores, correspondería al intervalo de temperaturas en el cual los grupos funcionales sulfona y nitrilo comienzan a activarse y moverse en la dirección del campo eléctrico, generando un incremento en la polarización del material[49–51,58]. La segunda región tiene lugar a altas temperaturas y se relaciona con los primeros movimientos que las cadenas poliméricas comienzan a experimentar a medida que la temperatura del sistema se acerca a la T_g del material. En estas condiciones, además de los movimientos locales de los grupos sulfona y nitrilo, el movimiento de las cadenas poliméricas favorece a una mejor orientación de estos y activa el movimiento de aquellos grupos que en el estado vítreo poseían una mayor restricción de movilidad debido a factores estéricos[51]. Otro fenómeno que en estas condiciones contribuye al incremento de ϵ'_r , corresponde a la aparición de la conductividad iónica en donde, debido a la mayor movilidad de las cadenas poliméricas, se favorece la difusión de impurezas de naturaleza iónica a través del material[41,44,51,91]. Por todo lo anterior, el incremento observado para ϵ'_r en esta segunda región es de mayor magnitud. Por otro lado, es importante notar que en el intervalo de temperaturas comprendido entre ambas regiones previamente analizadas, se evidencia un leve aumento pero constante de ϵ'_r el cual podría atribuirse a la activación de otras especies moleculares, además de los grupos sulfona y nitrilo, presentes en estos polímeros. Existen numerosos estudios que destacan el comportamiento dieléctrico que posee el grupo carbonilo presente en la estructura de diversos polimetacrilatos, en donde su rotación logra aportar de manera significativa a la polarización de estos materiales[73,74,77,78]. Basado en lo anterior, Wei *et al.*[51] atribuye el aumento de ϵ'_r en este intervalo de temperaturas a la posible contribución del grupo carbonilo presente en PSO₂MA y por lo tanto, debido a su similitud estructural, se argumentaría de igual manera para el caso de PCNMA. Con el

objetivo de analizar el comportamiento del grupo carbonilo en este intervalo de temperaturas, se estudió la respuesta dieléctrica del poli(metil metacrilato) (PMMA) el cual destaca por ser un polimetacrilato cuya única especie dipolar presente correspondería al grupo carbonilo. Estos resultados se exponen en la Figura 23.

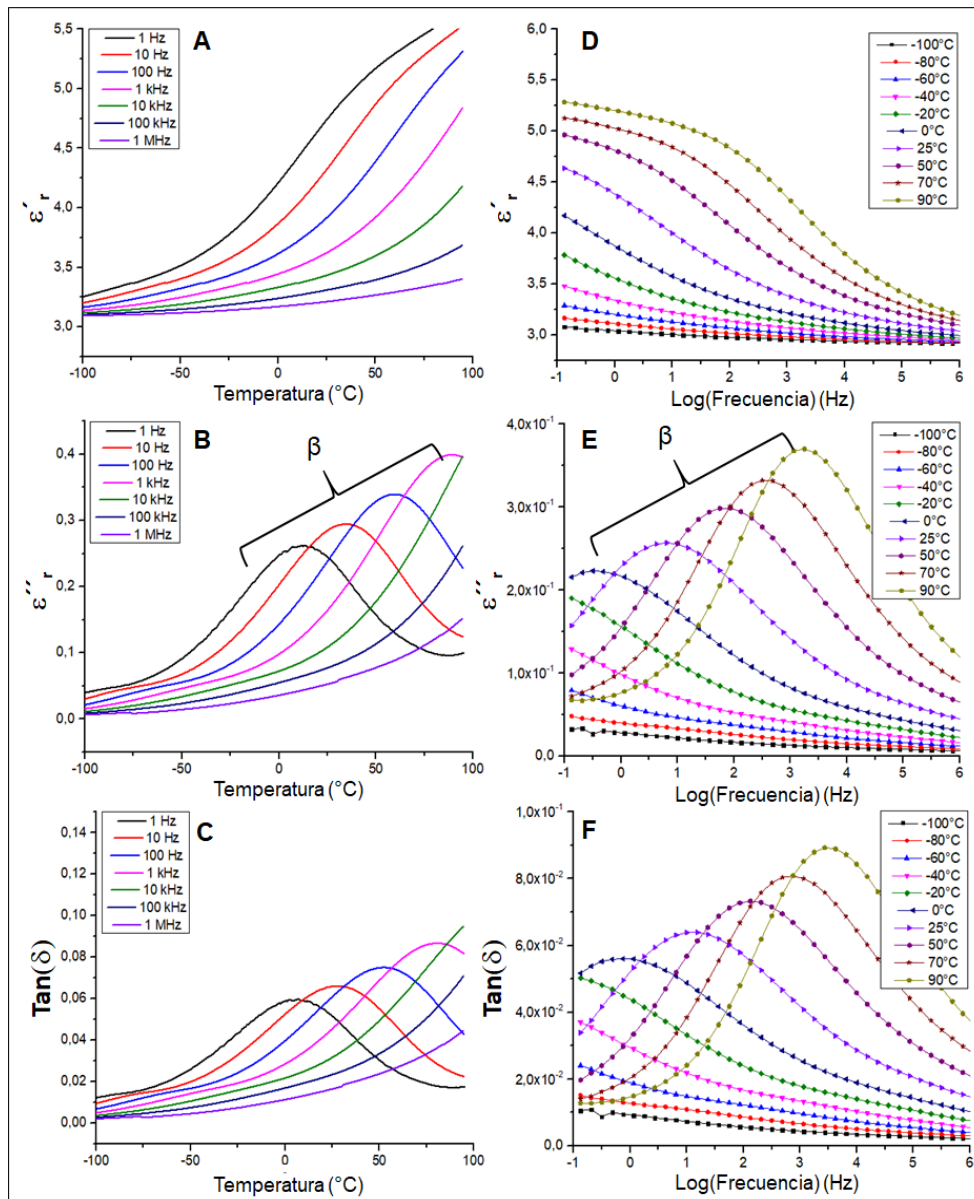


Figura 23. Medidas isócronas (A, B, C) e isotérmicas (D, E, F) de ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$ para PMMA.

Las medidas isócronas expuestas en la Figura 23, permiten observar el aumento de ϵ'_r para PMMA con el incremento de la temperatura del sistema. Además, se detecta que a partir de la temperatura $-50\text{ }^\circ\text{C}$ el aumento de ϵ'_r ocurre abruptamente, temperatura que coincide con la aparición de los picos de relajación visualizados en los gráficos de ϵ''_r (Figura 23 B) y que representan movimientos moleculares de entidades dipolares presentes en el material, en este caso, los grupos carbonilos. Es decir, alrededor de los $-50\text{ }^\circ\text{C}$, los movimientos de los grupos carbonilos comienzan a ser activos y como resultado, la polarización del material polimérico y su ϵ'_r comienzan a aumentar. Del mismo modo, las medidas isotérmicas permiten concluir el mismo resultado. Por lo tanto, a partir de la información entregada previamente, se podría considerar que la contribución de los grupos carbonilos en PSO₂MA y PCNMA ocurre en el intervalo de temperaturas intermedio a ambas zonas detectadas en las Figuras 22 A y D, donde ϵ'_r crece abruptamente.

Una vez analizado el comportamiento de la constante dieléctrica con la temperatura para ambos polimetacrilatos, con ayuda de los gráficos de ϵ''_r vs T (Figura 22 B y E) se pueden asignar las distintas relajaciones observadas a fenómenos y entidades dipolares presentes en las estructuras poliméricas. Se observa como el incremento de ϵ'_r detectado a bajas temperaturas en las Figuras 22 A y D, coincide con la visualización de un pico de relajación en el mismo intervalo de temperaturas en las Figuras 22 B y E de ambos polímeros. Esta relajación, identificada como γ , se asigna al movimiento de sulfonas y nitrilos en PSO₂MA y PCNMA, respectivamente. Por otra parte, los movimientos moleculares relacionados con el fenómeno de transición vítrea son identificados como transiciones α , por lo tanto, el incremento del valor ϵ''_r detectado a altas temperaturas en ambos polímeros se debería a la contribución mixta entre la relajación α y conductividad iónica. Finalmente, la posible contribución de los grupos carbonilos a la variación de ϵ'_r y ϵ''_r

observada entre las relajaciones γ y α , se asigna como β . En la Figura 24 se resume la asignación de las relajaciones dieléctricas detectadas con sus respectivas estructuras moleculares.

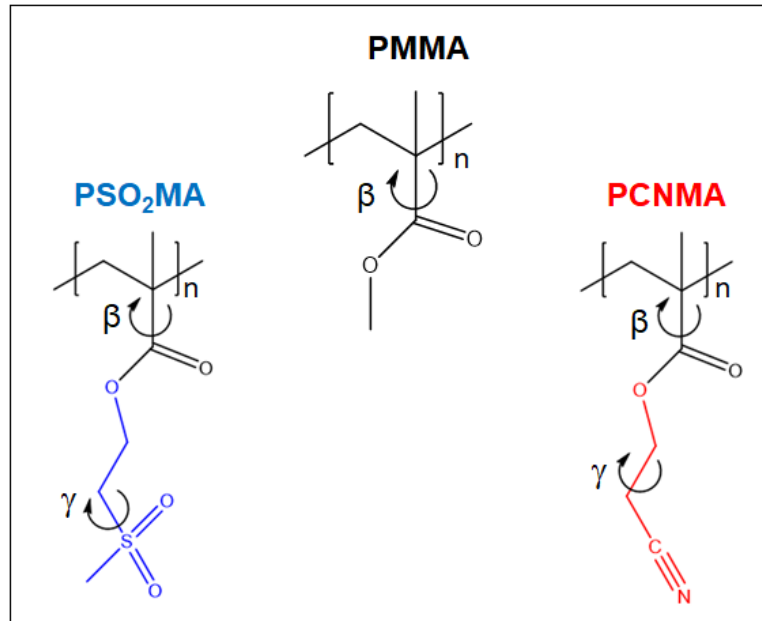


Figura 24. Asignación de relajaciones a movimientos moleculares de estructuras dipolares presentes en PMMA, PSO₂MA y PCNMA.

En la Tabla 6 se muestran los resultados de ϵ'_r y $\text{Tan}(\delta)$ obtenidos para ambos polimetacrilatos a temperatura ambiente.

Tabla 6. Valores de ϵ'_r y $\text{Tan}(\delta)$ para PSO₂MA y PCNMA.

	ϵ'_r (1 Hz)	ϵ'_r (1 kHz)	$\text{Tan}(\delta)$ (1 kHz)
PSO ₂ MA	12,7	10,0	0,020
PCNMA	9,8	9,0	0,016

A partir de los resultados expuestos en la Tabla 6, se determina que ambos polímeros poseen valores de ϵ'_r por sobre el promedio de la mayoría de los materiales poliméricos comerciales y cercanos, e incluso superiores, respecto de otros materiales dieléctricos de naturaleza polimérica previamente publicados[42,45–48,50,51,55]. Además, los valores obtenidos para Tan (δ) permite considerar a estos polímeros, como materiales con valores de factor de pérdidas razonablemente bajos[25,26,51].

Atribuir los valores mayores de ϵ'_r que presenta PSO₂MA frente a PCNMA al mayor momento dipolar del grupo sulfona, correspondería a una conclusión apresurada y no necesariamente del todo correcta puesto que, si bien el momento dipolar es un factor importante por considerar, también lo son la densidad dipolar y la cantidad de dipolos capaces de moverse durante el fenómeno de polarización. Por lo que se hace necesario estudiar estos últimos dos factores para evaluar con mayor certeza que entidad dipolar, sulfonas o nitrilos, es más efectiva al momento de incrementar la constante dieléctrica de un material. Con el motivo de estudiar la densidad dipolar y el porcentaje de dipolos móviles de ambos sistemas, la Tabla 7 muestra los valores de densidad e índice de refracción para PSO₂MA y PCNMA.

Tabla 7. Valores de densidad e índice de refracción para PSO₂MA y PCNMA.

	Densidad (g/cm ³)	Índice de refracción (<i>n</i>)
PSO ₂ MA	1,39	1,5251
PCNMA	1,22	1,5024

Respecto de la densidad dipolar, definida como el número de dipolos presentes por unidad de volumen en el material, utilizando el valor de densidad de ambos polímeros y conociendo el peso molecular de sus unidades

monoméricas respectivas, se calculan valores de $4,36 \times 10^{27}$ y $5,28 \times 10^{27}$ (N° monómeros/m³) para las densidades monoméricas de PSO₂MA y PCNMA, respectivamente. Finalmente, como cada monómero posee una entidad dipolar de tipo sulfona o nitrilo, estos valores corresponderían a las densidades dipolares.

Por otra parte, para calcular la proporción de entidades dipolares móviles, se puede hacer uso de la ecuación de Onsager (ecuación 5) aplicada a dipolos con completa libertad de rotación[20,41,55]:

$$\frac{(\epsilon'_{\text{Onsager}} - \epsilon_{\infty})(2\epsilon'_{\text{Onsager}} + \epsilon_{\infty})}{\epsilon'_{\text{Onsager}}(\epsilon_{\infty} + 2)^2} = \frac{N\mu^2}{9\epsilon_0 K_B T} \quad (5)$$

En donde N , μ , K_B , ϵ_0 y T corresponden a los valores de la densidad monomérica (N° monómeros/m³), momento dipolar (4,2 D y 3,9 D para sulfonas y nitrilos, respectivamente), constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), permitividad del vacío ($8,85 \times 10^{-12}$ C²/(Nm²)) y la temperatura absoluta. Por otra parte, ϵ_{∞} es el valor de la permitividad inducida, definida como la constante dieléctrica que solo considera las contribuciones de los mecanismos de polarización electrónico y atómico del material, es decir[41]:

$$\epsilon_{\infty} = \epsilon_{\text{electrónica}} + \epsilon_{\text{atómica}} \quad (6)$$

Por lo que para calcular el valor de ϵ_{∞} se hace necesario conocer los valores de $\epsilon_{\text{electrónica}}$ y $\epsilon_{\text{atómica}}$. A partir de la teoría electromagnética de Maxwell, se obtiene la relación[55,93]:

$$n^2 = \epsilon_{\text{electrónica}} \quad (7)$$

La cual permite relacionar el índice de refracción de un material con su valor de constante dieléctrica electrónica. Por otra parte, para materiales poliméricos se estima que $\epsilon_{\text{atómica}}$ corresponde alrededor de un 20 % del valor de $\epsilon_{\text{electrónica}}$, por lo tanto[47]:

$$\epsilon_{\infty} = \epsilon_{\text{electrónica}} + \epsilon_{\text{atómica}} = n^2 + 0,2n^2 \quad (8)$$

De este modo, utilizando la ecuación 8 y conociendo los índices de refracción de los polímeros en estudio (Tabla 7), se puede calcular el valor de la permitividad inducida (ϵ_{∞}) cuyos valores son 2,8 y 2,7 para PSO₂MA y PCNMA, respectivamente. Finalmente, la temperatura escogida para utilizar la ecuación de Onsager corresponde a -50 °C (223 K), cuya elección se basa en el análisis de las mediciones isócronas para ϵ''_r de ambos polímeros (Figura 22 B y E). En dichas mediciones se observa que a -50 °C los movimientos moleculares de los grupos sulfona y nitrilo (relajaciones γ) se encuentran completamente activos y la polarización del material se atribuiría principalmente a ellos. Por el contrario, a temperaturas superiores se espera que la contribución de otras especies dipolares, como por ejemplo grupos carbonilos, comiencen a aportar a la polarización y dificulten el cálculo de resultados.

Por lo tanto, haciendo uso de la información entregada en los párrafos anteriores, la ecuación de Onsager entrega valores para $\epsilon'_{\text{Onsager}}$ de 42,5 y 41,7 pertenecientes a PSO₂MA y PCNMA, respectivamente. Estos valores corresponderían a la constante dieléctrica hipotética, a -50 °C, que estos polimetacrilatos expondrían si todos sus dipolos moleculares fuesen capaces

de moverse al participar en el fenómeno de polarización. De esta manera, comparándolo con el valor experimental de la constante dieléctrica obtenido bajo condiciones de -50 °C y 1 Hz, se podría estimar el porcentaje de dipolos que lograrían moverse dentro del material. No obstante, el valor experimental de ϵ'_r contempla tanto la contribución dipolar como la electrónica y atómica:

$$\epsilon'_r = \epsilon_{\text{dipolar}} + \epsilon_{\text{electrónica}} + \epsilon_{\text{atómica}} = \epsilon_{\text{dipolar}} + \epsilon_{\infty} \quad (9)$$

Por lo que a partir de la ecuación 9, se establece que el valor de constante dieléctrica que considera únicamente la contribución dipolar se obtiene restando ϵ_{∞} al valor de la constante dieléctrica:

$$\epsilon_{\text{dipolar}} = \epsilon'_r - \epsilon_{\infty} \quad (10)$$

Utilizando los valores experimentales de ϵ'_r a -50 °C y 1 Hz para PSO₂MA y PCNMA (8,4 y 7,9, respectivamente) y los previamente calculados para ϵ_{∞} (2,8 y 2,7, respectivamente), se obtienen valores de $\epsilon_{\text{dipolar}}$ 5,6 para PSO₂MA y 5,2 para PCNMA. Sin embargo, con el objetivo de corregir posibles contribuciones de especies carbonílicas, a estos valores se les resta el parámetro $\epsilon_{\text{dipolar}}$ perteneciente a PMMA ($\epsilon_{\text{dipolar}}^{\text{PMMA}}$), el cual puede ser calculado a partir de las ecuaciones 8 y 10, conociendo el índice de refracción de PMMA (1,4933) y su valor de ϵ'_r a -50 °C y 1 Hz (3,2). El valor obtenido para $\epsilon_{\text{dipolar}}^{\text{PMMA}}$ corresponde a 0,52. Por consiguiente, utilizando la ecuación 11 se obtienen valores de 13 % y 12 % para el porcentaje de dipolos móviles presentes en PSO₂MA y PCNMA, respectivamente.

$$\left(\frac{\epsilon'_{\text{dipolar}} - \epsilon_{\text{dipolar}}^{\text{PMMA}}}{\epsilon'_{\text{Onsager}} - \epsilon_{\infty}} \right) \times 100 = \text{dipolos móviles (\%)} \quad (11)$$

Por lo tanto, considerando los factores: momento dipolar, densidad dipolar y porcentaje de dipolos móviles, se podría especular que, aun cuando PSO₂MA presenta menor cantidad de dipolos respecto de PCNMA, el mayor momento dipolar de los grupos sulfona en comparación a los grupos nitrilos y el levemente superior porcentaje de entidades móviles presentes en PSO₂MA, permitirían comprender la mayor constante dieléctrica que PSO₂MA exhibe respecto de PCNMA.

Con el objetivo de complementar el estudio dieléctrico de estos sistemas, en la Figura 25 se representan las medidas isotérmicas de los parámetros ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$ obtenidos para ambos polimetacrilatos. Por simple inspección de las Figuras 25 A y D, se observa un aumento en el valor de ϵ'_r a medida que se incrementa la temperatura de medición y se disminuye la frecuencia de oscilación del campo eléctrico. El aumento debido al incremento de temperatura, al igual que en las mediciones isócronas, se debe a que un aumento en la energía térmica del sistema permite activar los distintos movimientos de las estructuras dipolares presentes en el material. Por otra parte, la disminución de ϵ'_r con el aumento de la frecuencia de oscilación del campo externo, tiene relación con la frecuencia natural de oscilación que los dipolos presentes en el material poseen[92,94]. Cuando la frecuencia del campo es menor a esta frecuencia, los dipolos logran seguir el ritmo del campo eléctrico orientándose y contribuyendo de manera eficiente a la polarización del sistema. Por el contrario, cuando la frecuencia de oscilación del campo es mayor a la frecuencia de oscilación de los dipolos estos, al no poder seguir el ritmo del campo, no logran orientarse adecuadamente y la polarización del sistema, junto con ϵ'_r , disminuyen.

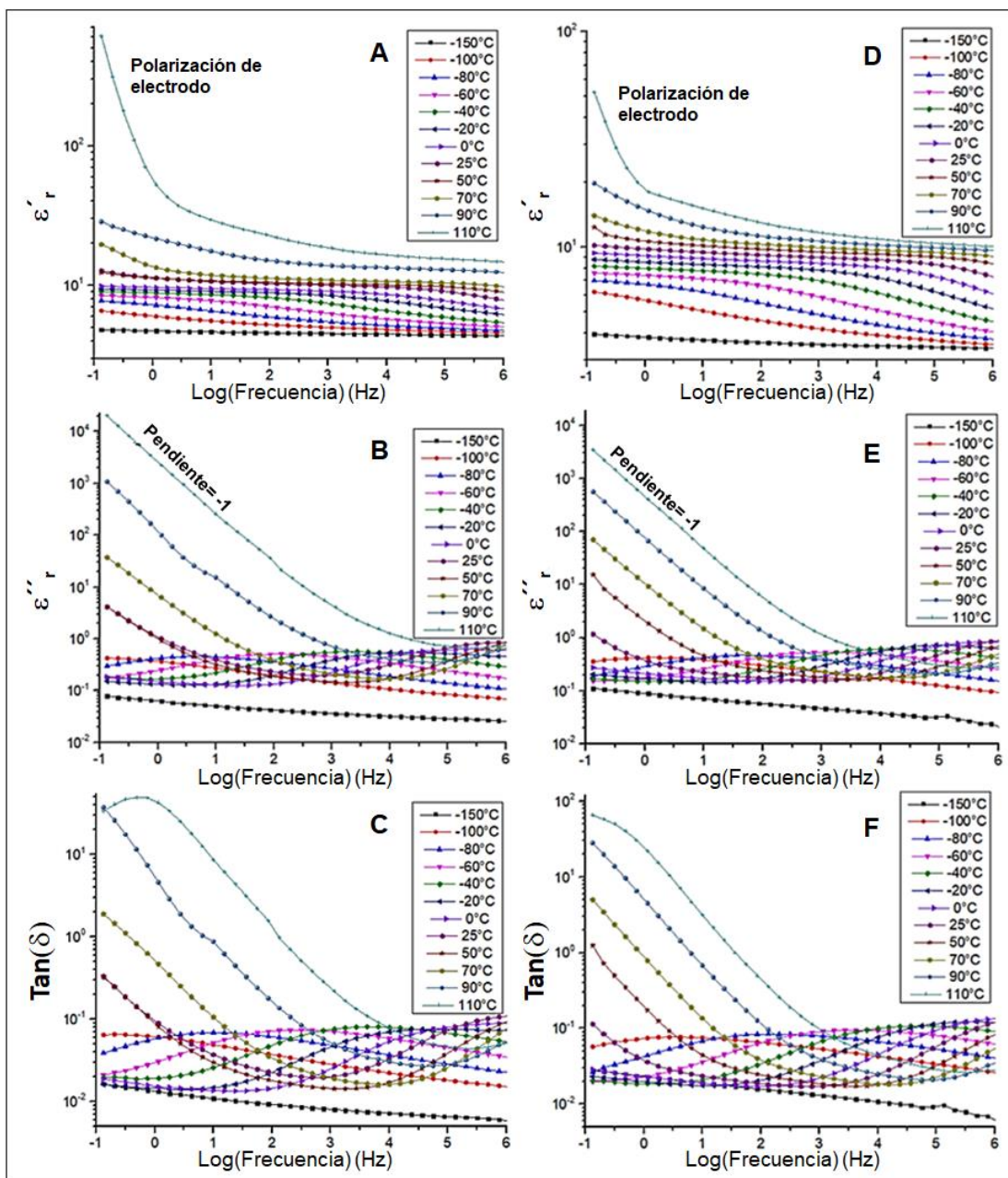


Figura 25. Medidas isotérmicas de ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$ para PSO_2MA (A, B, C) y PCNMA (D, E, F).

Con relación al comportamiento de ϵ''_r en las medidas isotérmicas se observa, a temperaturas cercanas y superiores a la T_g del material, un notorio aumento en su valor a medida que se disminuye la frecuencia de trabajo. Esto se

atribuye a la generación de los movimientos asociados al fenómeno de transición vítrea y a la contribución de las especies iónicas presentes en el material. En las Figuras 25 A y D se observa que a 110 °C (temperatura por encima de T_g de ambos polímeros) y bajas frecuencias, existe un incremento abrupto en el valor de ϵ'_r . Esto se denomina fenómeno de polarización de electrodos en el cual, debido a la gran movilidad que poseen los iones bajo estas condiciones, existe una acumulación de estos en la interface electrodo-polímero que aumenta la polarización del sistema[91,94]. La conductividad iónica presente en estas condiciones se corrobora a partir del valor -1 calculado para la pendiente de la gráfica de ϵ''_r a 110°C[94]. Por el contrario, a bajas temperaturas, se logran detectar en ambos polímeros relajaciones de menor intensidad atribuidas a los movimientos locales de entidades dipolares. A modo de facilitar su visualización y realizar una caracterización más completa, en la Figura 26 A y D se representan las curvas de ϵ''_r obtenidas en las medidas isotérmicas a bajas temperaturas.

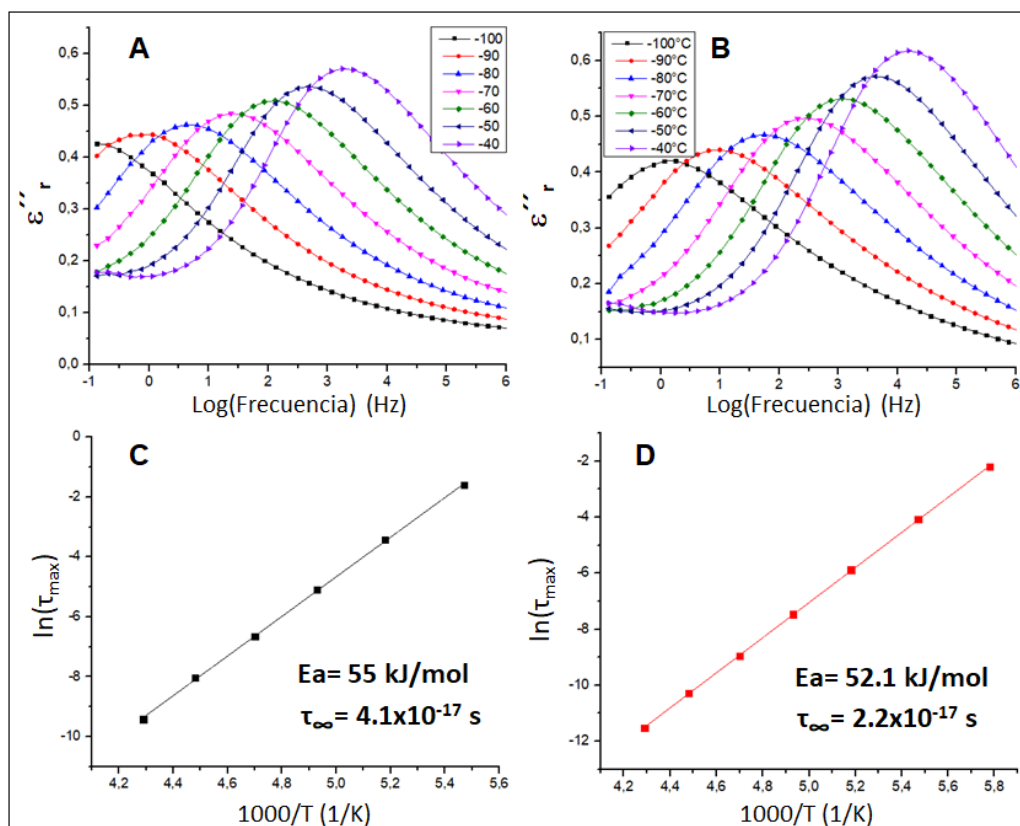


Figura 26. Medidas isotérmicas de ϵ_r'' a bajas temperaturas y ajustes lineales de tipo Arrhenius para PCNMA (A-C) y PSO₂MA (B-D).

A partir de medidas isotérmicas realizadas para ϵ_r'' entre -100 y 0 °C, se logran detectar picos de relajación los cuales estarían asignados a los movimientos de los grupos sulfona y nitrilo en PSO₂MA y PCNMA, respectivamente. Esta asignación se basa en el hecho experimental de que, en este intervalo de temperaturas, los grupos carbonilos presentes en polimetacrilatos aún no contribuirían a la polarización[51]. A partir de las Figuras 26 A y B, se puede observar el desplazamiento de los máximos de relajación hacia mayores frecuencias a medida que se incrementa la temperatura de medición. Este fenómeno tiene relación con el incremento en la velocidad de movimiento que los grupos funcionales presentan a mayores temperaturas[91,94]. Considerando la dependencia entre la frecuencia de los máximos de relajación

y la temperatura, los datos pueden ser ajustados bajo un comportamiento de tipo Arrhenius[41,51] (ecuación 12), obteniéndose las energías activación de ambos grupos funcionales.

$$\ln(\tau_{m\acute{a}x}) = \ln(\tau_{\infty}) + \left(\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (12)$$

En donde $\tau_{m\acute{a}x} = \left(\frac{1}{2\pi f_{m\acute{a}x}}\right)$ corresponde al tiempo de relajación de la entidad dipolar obtenido a partir de la frecuencia del máximo del pico de relajación, K_B es la constante de Boltzmann, E_a es la energía de activación, τ_{∞} corresponde al tiempo de relajación a temperatura infinita y T la temperatura absoluta del sistema. Las Figuras 26 C y D muestran las representaciones Arrhenius de ambos sistemas, junto con los valores de E_a calculados. Si bien ambos valores de E_a caen bajo el mismo orden de magnitud, se observa que el perteneciente al sistema que posee grupos sulfona es mayor respecto del que presenta grupos nitrilos. Esto indicaría que los movimientos realizados por las entidades sulfonas requieren de mayor energía para iniciarse. Lo anterior podría estar relacionado con su mayor momento dipolar, en comparación al grupo nitrilo, que generaría un grado de interacción mayor entre grupos sulfonas y/o con otras estructuras dipolares (carbonilos) que habría que vencer para iniciar sus movimientos. De todas formas, ambos grupos funcionales poseen energías de activación considerablemente inferiores a las reportadas, por ejemplo, para las especies carbonílicas en polimetacrilatos[51] (82 kJ/mol), por lo que pueden ser consideradas como entidades con adecuada movilidad molecular.

Es importante notar que, si los valores obtenidos para τ_{∞} en ambos polimetacrilatos son transformados en unidades de frecuencia ($f_{\infty} = \frac{1}{2\pi\tau_{\infty}}$), estos resultan ser superiores con respecto a las típicas frecuencias

vibracionales de estructuras moleculares ($\approx 10^{14}$ - 10^{11} Hz)[94]. Este comportamiento es observado recurrentemente durante el análisis de procesos de relajación secundarios en polímeros, como resultan ser las relajaciones γ de estos sistemas. Arandia *et al.*[95] reportaron que estos altos valores de frecuencia podrían ser indicativos, desde una perspectiva molecular, de movimientos más complejos que las entidades dipolares deben realizar para lograr orientarse y alcanzar su posición de equilibrio bajo un campo eléctrico, y no a simples saltos entre dos posiciones de equilibrio separadas por una barrera de energía potencial. Adicionalmente, Viciosa *et al.*[96] reportaron que para relajaciones con valores de τ_{∞} inferiores a 10^{-13} s (llamado tiempo de Debye), el estado de transición se caracteriza por presentar valores de entropía de activación positivos, lo que apoya la hipótesis de movimientos moleculares más complejos. Basados en la información anterior, y considerando los valores de τ_{∞} obtenidos para las relajaciones γ de PSO₂MA y PCNMA, resulta interesante obtener el valor de parámetros termodinámicos de los movimientos moleculares de estas entidades dipolares. Para ello, los mismos valores experimentales de $\tau_{m\acute{a}x}$ y temperatura utilizados previamente en los gráficos de Arrhenius, son ajustados bajo el formalismo de Eyring (ecuación 13)[41,96], permitiendo la evaluación de los términos entrópicos (ΔS^{\ddagger}) y entálpicos (ΔH^{\ddagger}) asociados a las relajaciones γ :

$$\ln(T \tau_{m\acute{a}x}) = \ln\left(\frac{\hbar}{K_B}\right) - \left(\frac{\Delta S^{\ddagger}}{K_B}\right) + \left(\frac{\Delta H^{\ddagger}}{K_B T}\right) \quad (13)$$

En donde \hbar y K_B son las constantes de Planck y Boltzmann, respectivamente. La Figura 27 muestra un adecuado ajuste de los resultados experimentales bajo la relación de Eyring, a partir de los cuales son calculados los valores ΔH^{\ddagger} y ΔS^{\ddagger} para PSO₂MA y PCNMA.

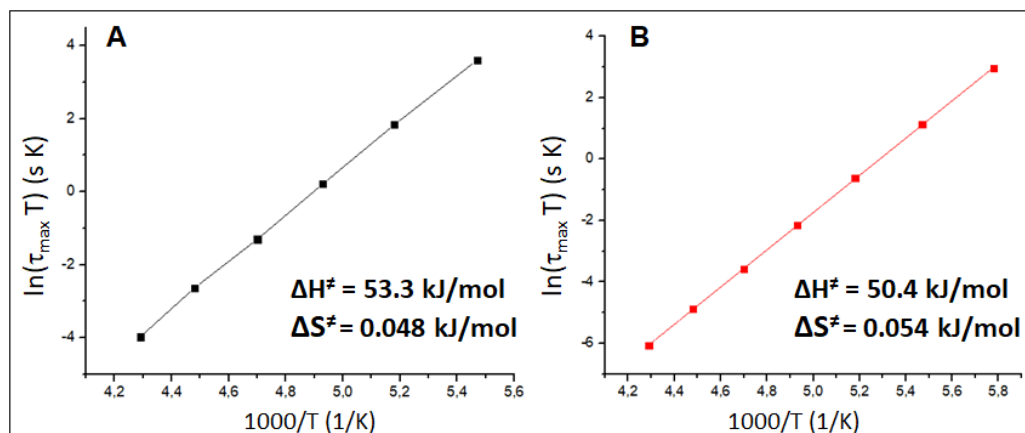


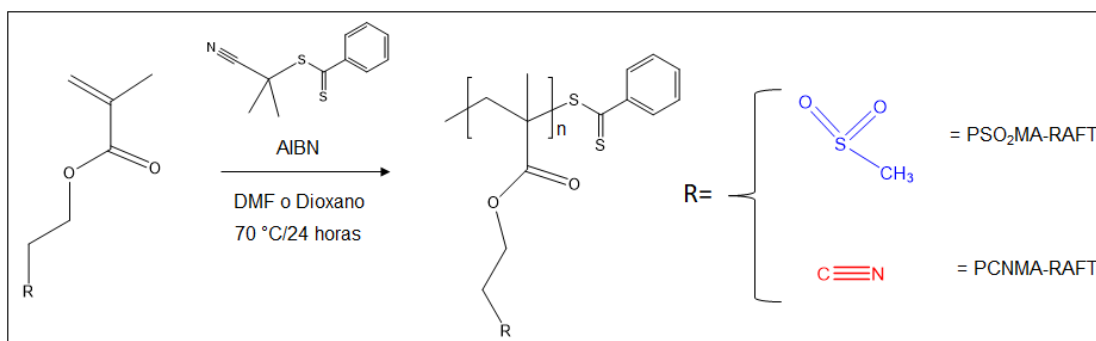
Figura 27. Ajustes lineales de tipo Eyring para PSO₂MA (A) y PCNMA (B).

Respecto del parámetro entálpico se puede observar que este término es, para ambos polímeros, alrededor de un 3 % más bajo que los valores de E_a obtenidos mediante Arrhenius, sin embargo, siguen la misma tendencia. Por lo tanto, la discusión entregada con respecto a las diferencias de energías de activación entre sulfonas y nitrilos encuentra respaldo en ambos ajustes. Por otra parte, ambos polimetacrilatos exhiben valores positivos para el término entrópico siendo mayor en el polimetacrilato conteniendo grupos nitrilos. Mayores valores de ΔS^\ddagger son asociados a movimientos más complejos y estados más “desordenados” requeridos para lograr el estado polarizado. Para polímeros conteniendo grupos sulfona, la simple rotación del enlace C – S permitiría la reorientación del momento dipolar de este grupo funcional mientras que, debido a la geometría lineal del grupo nitrilo, es fácil comprender que para lograr una reorientación efectiva de su momento dipolar se deben involucrar movimientos de los enlaces C – C adyacentes a la estructura CN. Por lo tanto, el valor mayor de ΔS^\ddagger obtenido para PCNMA podría ser atribuido a un estado de transición más “desordenado” que involucra movimientos de un mayor número de enlaces.

Finalmente, es importante mencionar que, si bien no es la única variable por considerar, aparentemente la presencia de grupos funcionales con mayor momento dipolar en polimetacrilatos permite la obtención de materiales con mayor constante dieléctrica. Esta tendencia, como se verá más adelante, se repite en el caso de los poliitaconatos.

III.1.4. EFECTO DEL PESO MOLECULAR E INDICE DE POLIDISPERSIDAD EN EL COMPORTAMIENTO TÉRMICO Y DIELECTRICO.

Con el objetivo de estudiar y corroborar el efecto del peso molecular y la polidispersidad sobre las propiedades térmicas y dieléctricas de estos sistemas poliméricos, se sintetizaron mediante polimerización RAFT los polimetacrilatos PSO₂MA y PCNMA siguiendo el protocolo previamente reportado por Fujii *et al.*[80]. El Esquema 3 expone la ruta sintética para la obtención de estos polímeros.



Esquema 3. Síntesis de PSO₂MA-RAFT y PCNMA-RAFT a través de polimerización radicalaria RAFT.

La polimerización radicalaria RAFT, a diferencia de la polimerización radicalaria convencional, permite obtener materiales poliméricos cuyos valores de índice de polidispersidad son considerados relativamente bajos

(usualmente inferiores a 1,4)[97]. Esto fue corroborado exitosamente a partir de los valores expuestos en la Tabla 8, en la cual se puede apreciar que los polimetacrilatos obtenidos utilizando esta técnica, poseen valores de índice de polidispersidad muy por debajo en comparación a los valores previamente expuestos (Tabla 4) para PSO₂MA y PCNMA sintetizados de manera convencional.

Tabla 8. Pesos moleculares y valores de índice de polidispersidad (I.P.D) para los distintos PSO₂MA-RAFT y PCNMA-RAFT sintetizados.

	Mn (g/mol)	I.P.D
PSO ₂ MA-RAFT ₁	7,10x10 ⁴	1,18
PSO ₂ MA-RAFT ₂	3,94x10 ⁴	1,12
PCNMA-RAFT	3,25x10 ⁴	1,23

En las Figuras 28 y 29 se muestran los espectros ¹H-RMN y ¹³C-RMN para los polímeros PSO₂MA-RAFT₁ y PCNMA-RAFT. En estos espectros se puede apreciar que, al igual que para los polímeros obtenidos de manera convencional, se lograron asignar todas las señales presentes en los espectros. Además, debido a que tanto los polímeros obtenidos mediante RAFT, como aquellos sintetizados convencionalmente poseen idéntica unidad monomérica, sus espectros ¹H-RMN y ¹³C-RMN presentan las mismas señales con similares desplazamientos químicos. La principal diferencia se evidencia en los espectros de protones, en los cuales entre 8,00 y 7,00 ppm se observan tres señales atribuidas a los protones aromáticos provenientes del agente RAFT utilizado en la polimerización[97]. La detección de estas señales en los espectros de ambos polímeros permite confirmar que el agente RAFT se encuentra formando parte de los terminales de un número importante de

cadena polimérica. Teniendo en cuenta lo anterior y considerando los bajos valores de polidispersidad obtenidos, se podría confirmar que la polimerización mediante RAFT se llevó a cabo de manera exitosa en estos sistemas.

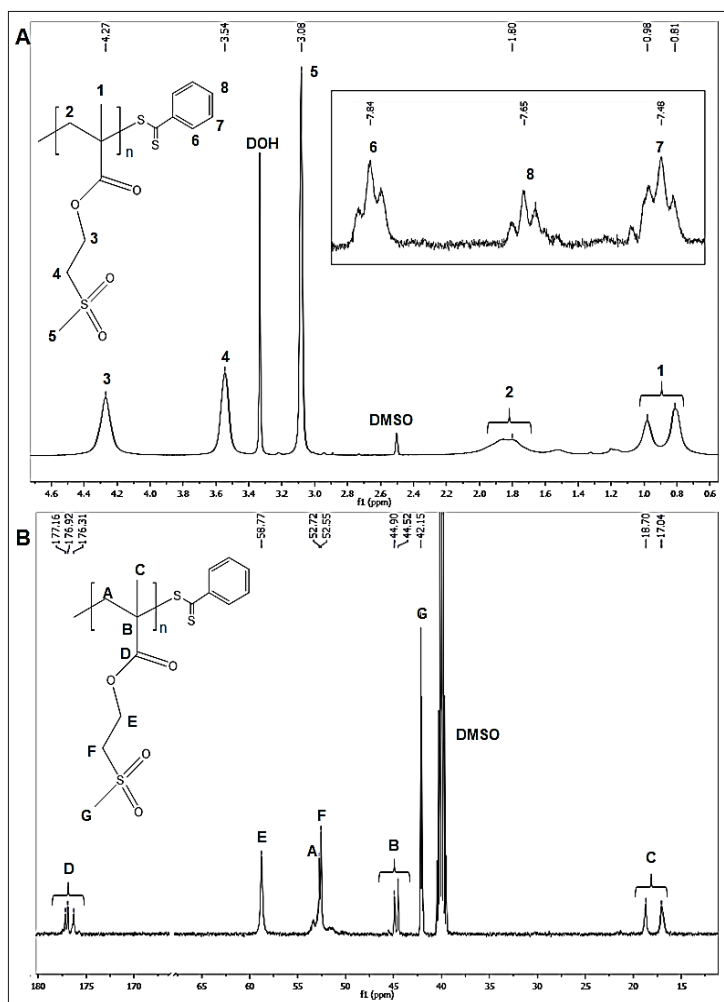


Figura 28. Espectros ¹H-RMN (A) y ¹³C-RMN (B) para PSO₂MA-RAFT₁ obtenidos en DMSO-d₆.

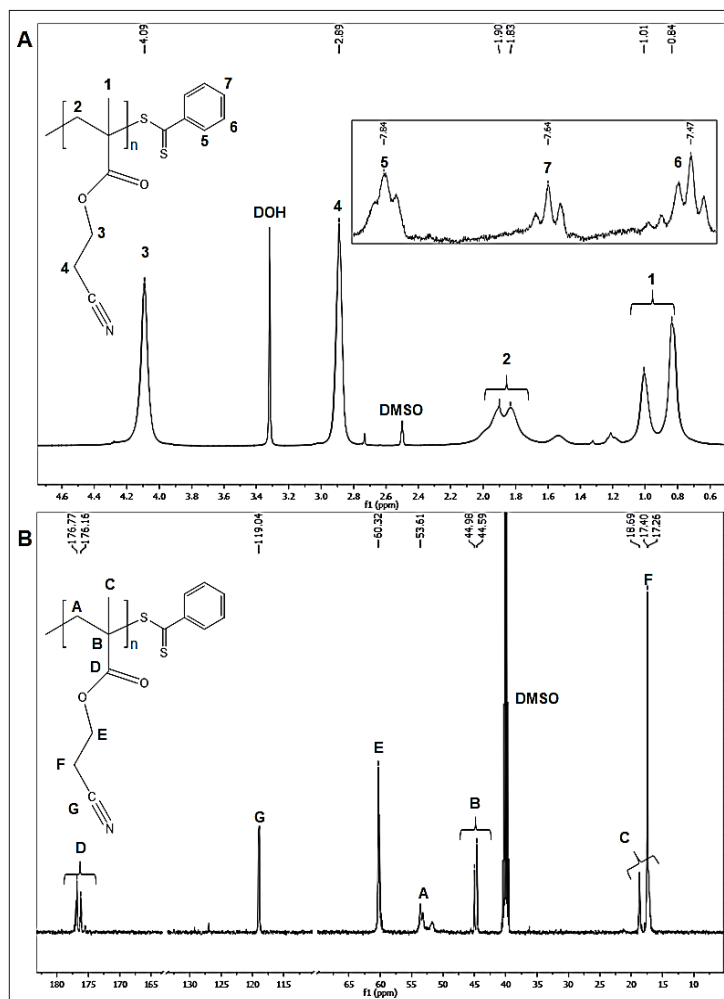


Figura 29. Espectros ¹H-RMN (A) y ¹³C-RMN (B) para PCNMA-RAFT₁ obtenidos en DMSO-d₆.

La caracterización térmica de estos sistemas comienza analizando los termogramas de descomposición mostrados en la Figura 30. Se observa que estos polímeros sintetizados mediante RAFT presentan perfiles de degradación similares a sus pares sintetizados mediante polimerización radicalaria convencional. Sin embargo, a partir de los valores expuestos en la Tabla 9, las diferencias observadas entre polímeros del mismo tipo podrían ser

atribuidas a los efectos que posee el peso molecular en el comportamiento térmico del material.

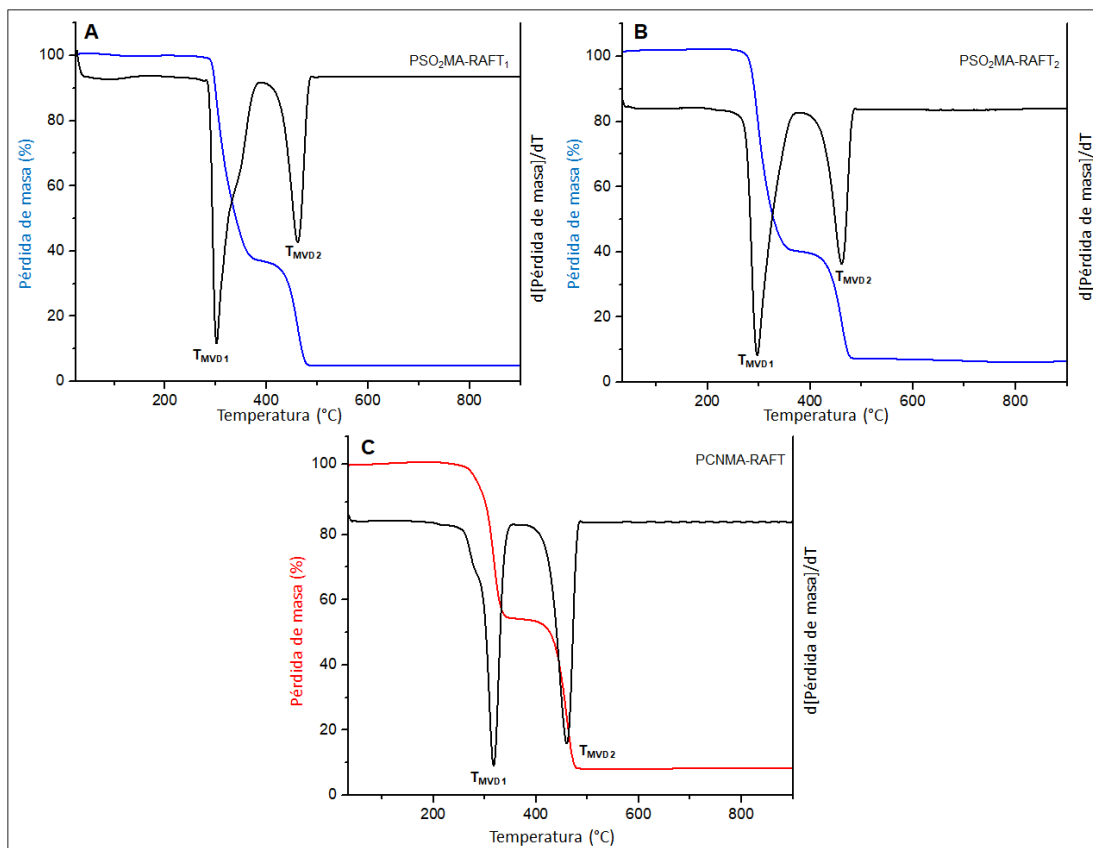


Figura 30. Termogramas de descomposición y análisis diferencial para los polimetacrilatos PSO₂MA-RAFT₁ (A), PSO₂MA-RAFT₂ (B) y PCNMA-RAFT (C).

Tabla 9. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T_i), temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_{MVD}) y residuo de pirólisis (R) para polimetacrilatos obtenidos mediante polimerización RAFT.

	T_i (°C)	T_{MVD1} (°C)	T_{MVD2} (°C)	R (%)
PSO ₂ MA-RAFT ₁	295	301	461	4,9
PSO ₂ MA-RAFT ₂	283	297	461	6,4
PCNMA-RAFT	282	317	461	8,4

Analizando en primer lugar el comportamiento de los polímeros PSO₂MA-RAFT₁ y PSO₂MA-RAFT₂, se encuentra la tendencia de que, a mayor peso molecular, se observa un aumento en los valores de T_i y, por lo tanto, en la estabilidad térmica de los sistemas. Sin embargo, al comparar estos resultados con los obtenidos para PSO₂MA, nos encontramos con valores de T_i y T_{MVD1} inferiores, aun cuando este polímero presenta un valor mayor de M_n . Una posible explicación a lo anterior recae en el valor considerablemente mayor para los índices de polidispersidad obtenidos en los sistemas sintetizados convencionalmente. Por lo tanto, aunque PSO₂MA posea un M_n mayor, su elevado índice de polidispersidad indicaría que una parte no despreciable de la muestra presenta pesos moleculares tanto mayores como menores y, debido a esto, su comportamiento térmico no debería ser comparado frente a sistemas poliméricos de distinto peso molecular, pero de baja polidispersidad. La misma discusión sirve como argumento en el análisis comparativo entre PCNMA y PCNMA-RAFT. Finalmente, es importante mencionar que PSO₂MA-RAFT₁, PSO₂MA-RAFT₂ y PCNMA-RAFT comienzan a degradarse a temperaturas por encima de 250 °C.

La Figura 31 muestra las medidas de calorimetría diferencial de barrido obtenidas para los polimetacrilatos obtenidos mediante polimerización RAFT. Como se puede apreciar en los resultados, todos los polímeros muestran un comportamiento amorfo y se logran detectar sus respectivas temperaturas de transición vítrea. El valor de T_g de un polímero es dependiente de diversos factores, dentro de los cuales destaca el peso molecular del sistema[87,98,99]. Experimentalmente se ha demostrado que un incremento del peso molecular conlleva un aumento del valor de T_g en donde, a partir de determinado valor de peso molecular (propio para cada polímero), el valor de T_g se mantiene prácticamente invariante. La idea anterior hace referencia a la relación establecida por Flory y Fox[98]. A partir de lo anterior, vemos que entre PSO₂MA, PSO₂MA-RAFT₁ y PSO₂MA-RAFT₂, no se observa una importante diferencia entre sus valores de T_g , aun cuando la diferencia entre sus pesos moleculares es importante. Esto podría deberse a que, para estos polimetacrilatos, el peso molecular a partir del cual deja de aumentar notablemente el valor de T_g , está por debajo de los valores de M_n obtenidos. Por el contrario, se observa que PCNMA posee un valor de T_g 7 °C mayor que PCNMA-RAFT, lo que podría justificarse por su mayor peso molecular.

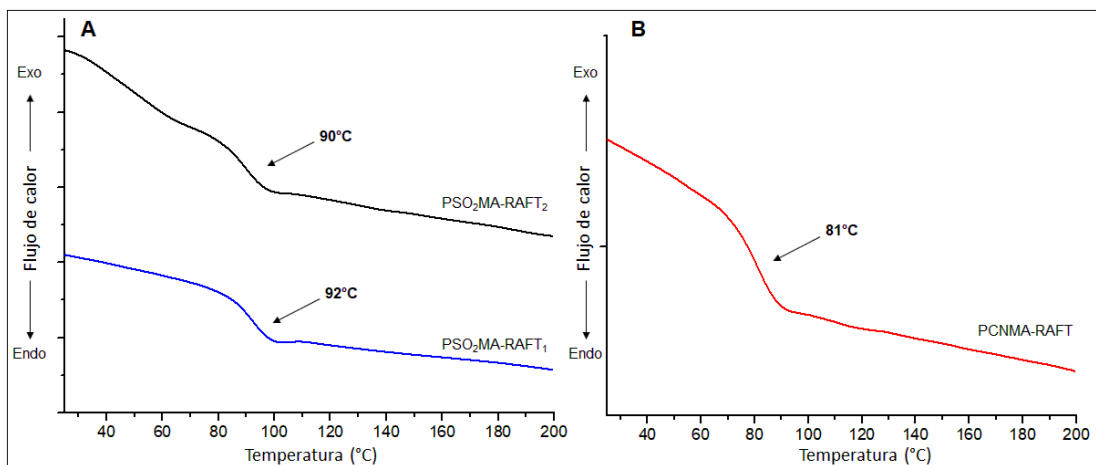


Figura 31. Medidas de calorimetría diferencial de barrido para los polimetacrilatos PSO₂MA (A) y PCNMA (B) obtenidos mediante polimerización RAFT.

A continuación, en la Figura 32, se muestran los resultados obtenidos para las propiedades dieléctricas de los polimetacrilatos sintetizados mediante polimerización RAFT. A partir de estos resultados se busca estudiar y evaluar el posible efecto, que tanto el peso molecular como el índice de polidispersidad de estos sistemas, podría tener en los valores de ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$.

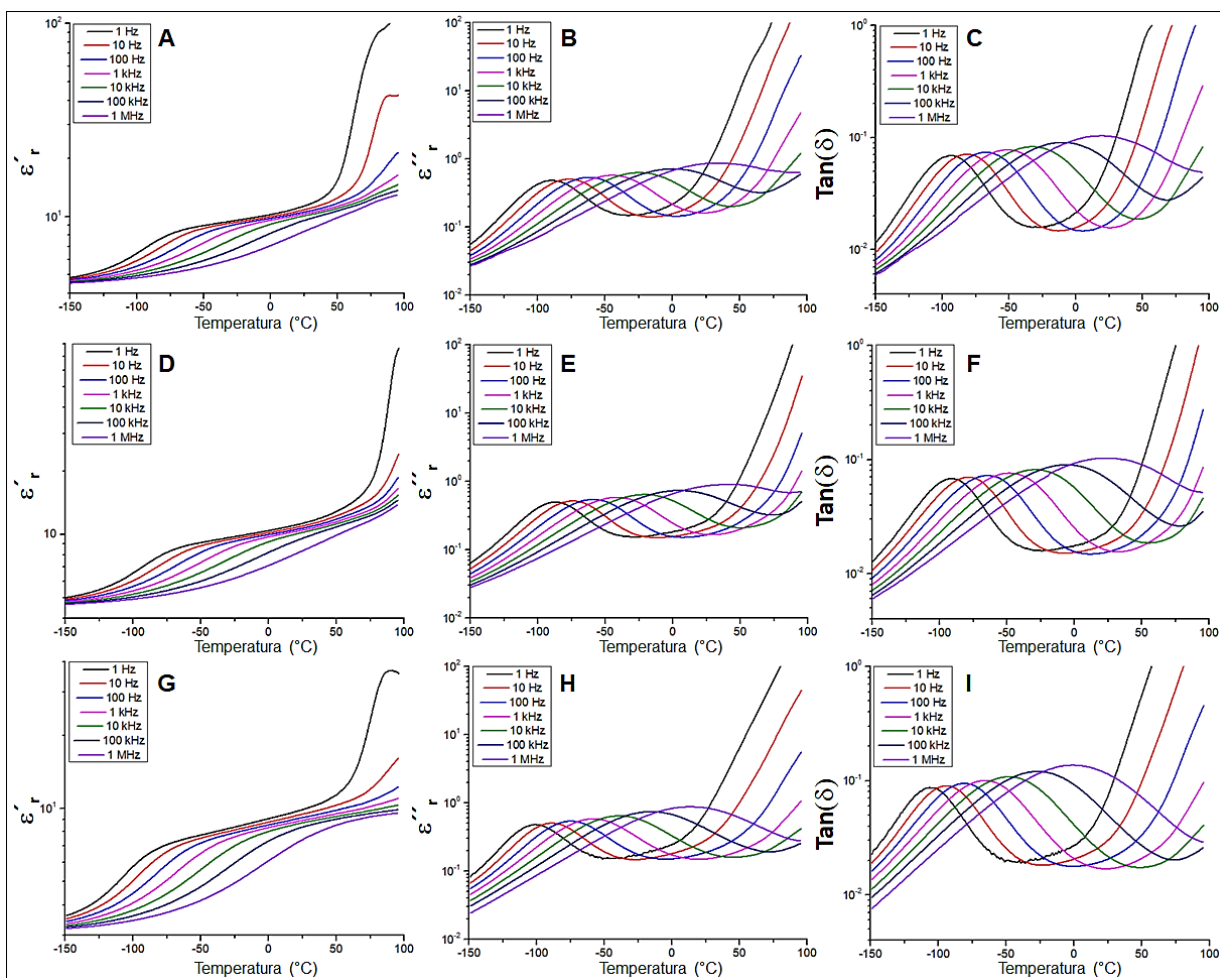


Figura 32. Medidas isócronas de ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$ para $\text{PSO}_2\text{MA-RAFT}_1$ (A, B, C), $\text{PSO}_2\text{MA-RAFT}_2$ (D, E, F) y PCNMA-RAFT (G, H, I).

En atención a los resultados expuestos en la Figura 32, y comparándolos con aquellos previamente analizados en la Figura 22, se observa que el comportamiento de ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$ tanto de los sistemas obtenidos mediante RAFT como aquellos obtenidos de manera convencional es prácticamente idéntico. Al igual que para PSO_2MA y PCNMA , las gráficas de $\text{PSO}_2\text{MA-RAFT}_1$, $\text{PSO}_2\text{MA-RAFT}_2$ y PCNMA-RAFT permiten identificar variaciones de ϵ'_r y ϵ''_r , permitiendo asignarlas a las mismas especies moleculares. Complementando lo anterior, en la Tabla 10 se muestran los resultados de ϵ'_r

y Tan (δ) para estos sistemas indicando, además, sus pesos moleculares e índices de polidispersidad.

Tabla 10. Valores de ϵ'_r y Tan(δ) a 25 °C para polimetacrilatos obtenidos mediante polimerización RAFT. Adicionalmente se indican sus valores de Mn y I.P.D.

	ϵ'_r (1 Hz)	ϵ'_r (1 kHz)	Tan(δ) (1 kHz)	Mn (g/mol)	I.P.D
PSO ₂ MA-RAFT ₁	11,3	10,3	0,016	7,10x10 ⁴	1,18
PSO ₂ MA-RAFT ₂	11,3	10,5	0,016	3,94x10 ⁴	1,12
PCNMA-RAFT	9,9	8,9	0,017	3,25x10 ⁴	1,23

La comparación entre los valores expuestos en las Tablas 6 y 10 permite confirmar que, al menos para estos sistemas de polimetacrilatos, la variación tanto del peso molecular como del índice de polidispersidad, no afectan significativamente a los valores de ϵ'_r y Tan(δ) obtenidos. Wei *et al.*[51] ya había propuesto la idea de que los fenómenos de polarización en materiales poliméricos eran poco influenciados por las variaciones en su peso molecular, pero sin presentar pruebas experimentales, por lo que estos resultados avalan dicha afirmación. Se espera que este comportamiento sea extrapolable a otros tipos de polímeros como, por ejemplo, poliitaconatos.

III.2. ESTUDIO DE COPOLÍMEROS.

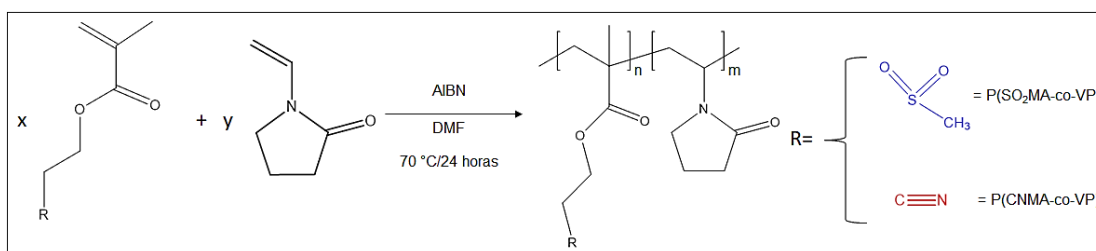
Habiendo caracterizado y analizado las propiedades térmicas y dieléctricas de PSO₂MA y PCNMA, se busca generar mediante la copolimerización de los monómeros metacrílicos, materiales con valores de T_g incrementados respecto de estos homopolímeros. El objetivo de esto sería retrasar en la escala de temperatura la aparición de la relajación α y con ella, la conductividad iónica, permitiendo obtener materiales dieléctricos con intervalos de temperaturas más amplios en donde se comporten como *dipolar glass polymers*.

III.2.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COPOLÍMEROS.

La caracterización estructural tanto de los copolímeros sintetizados en este trabajo de tesis se llevó a cabo a través de FT-IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN. Los pesos moleculares e índices de polidispersidad fueron determinados mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) y sus composiciones monoméricas fueron determinadas, dependiendo del sistema, utilizando análisis elemental o ¹H-RMN.

III.2.1.1. Copolímeros Poli(2-cianoetil metacrilato-co-N-vinil-2-pirrolidona) (P(CNMA-co-VP)) y Poli(2-(metilsulfonil)etil metacrilato-co-N-vinil-2-pirrolidona) (P(SO₂MA-co-VP)).

La obtención de los copolímeros P(CNMA-co-VP) y P(SO₂MA-co-VP) con distintas composiciones fue llevada a cabo mediante polimerización radicalaria convencional en disolución. El Esquema 4 muestra la ruta sintética utilizada en la preparación de estos copolímeros.



Esquema 4. Síntesis de copolímeros P(SO₂-VP) y P(CN-VP) a través de polimerización radicalaria convencional.

La Tabla 11 resume los valores obtenidos para la composición de las mezclas monoméricas previo a la polimerización y la composición monomérica de los copolímeros sintetizados.

Tabla 11. Valores de composición de mezclas monoméricas junto con la composición, peso molecular e índice de polidispersidad (I.P.D) para los distintos copolímeros sintetizados.

	Composición de metacrilato (% m/m) en mezcla monomérica	Composición de metacrilato (% mol) en mezcla monomérica	Composición de metacrilato (% mol) en copolímero	Mn (g/mol)	I.P.D
P(CNMA-co-VP)1	20	17	22 ^a	1,06x10 ⁵	1,37
P(CNMA-co-VP)2	40	34	41 ^a	1,17x10 ⁵	1,56
P(CNMA-co-VP)3	60	54	59 ^a	8,01x10 ⁴	1,67
P(CNMA-co-VP)4	80	78	88 ^a	9,76x10 ⁴	1,40
P(SO ₂ MA-co-VP)1	20	13	46 ^b	1,47x10 ⁵	1,50
P(SO ₂ MA-co-VP)2	40	28	54 ^b	1,32x10 ⁵	1,44
P(SO ₂ MA-co-VP)3	60	46	66 ^b	1,72x10 ⁵	1,39
P(SO ₂ MA-co-VP)4	80	70	79 ^b	1,82x10 ⁵	1,42
P(SO ₂ MA-co-VP)5	90	84	95 ^b	1,24x10 ⁵	1,43

^a Composiciones obtenidas a través de espectroscopia ¹H-RMN.

^b Composiciones obtenidas a través de análisis elemental.

Para los sistemas conteniendo unidades metacrílicas CNMA se logran obtener copolímeros cuyas composiciones concuerdan, con leves desviaciones, con

las composiciones de sus mezclas monoméricas iniciales. Sin embargo, como tendencia, la composición de unidades CNMA en los copolímeros es mayor que la presente en la mezcla de reacción. Por otra parte, para aquellos copolímeros conteniendo unidades metacrílicas SO₂MA se observa que, las composiciones de las unidades SO₂MA en los copolímeros son superiores al 45 % aun cuando en la mezcla de alimentación la composición de metacrilato es de un 13 y 28 % (ver Tabla 11, P(SO₂MA-co-VP) 1 y 2). Para mezclas de monómeros con porcentajes mayores al 46 % de SO₂MA, se mantiene la tendencia a generar copolímeros con mayor composición de metacrilato, pero las desviaciones respecto a la composición de la mezcla inicial disminuyen. Estos resultados coinciden con el comportamiento observado previamente en la copolimerización de otros distintos pares de monómeros metacrilato/*N*-vinil-2-pirrolidona en los cuales, como tendencia, los copolímeros obtenidos son más ricos en unidades metacrílicas incluso para aquellos obtenidos a partir de mezclas monoméricas con mayor contenido de *N*-vinil-2-pirrolidona[62,63,100]. La explicación a estos resultados recae en las diferentes reactividades que poseen los distintos monómeros ya que, como ha sido reportado previamente, la *N*-vinil-2-pirrolidona destaca como un monómero de menor reactividad frente a otros tales como acrilatos, metacrilatos, estirenos, etc[97]. Por lo tanto, las unidades metacrílicas de mayor reactividad frente a *N*-vinil-2-pirrolidona, tenderán a ser adicionadas de manera más efectiva por los extremos radicalarios de las cadenas poliméricas en crecimiento.

Además, en la Tabla 11 se resumen los pesos moleculares e índices de polidispersidad medidos para los distintos copolímeros, en donde se puede evidenciar que todos poseen valores alrededor del mismo orden de magnitud.

A continuación, en la Figura 33, se exponen los espectros infrarrojos para PVP_{55K} y los diferentes copolímeros P(CNMA-co-VP) y P(SO₂MA-co-VP) obtenidos.

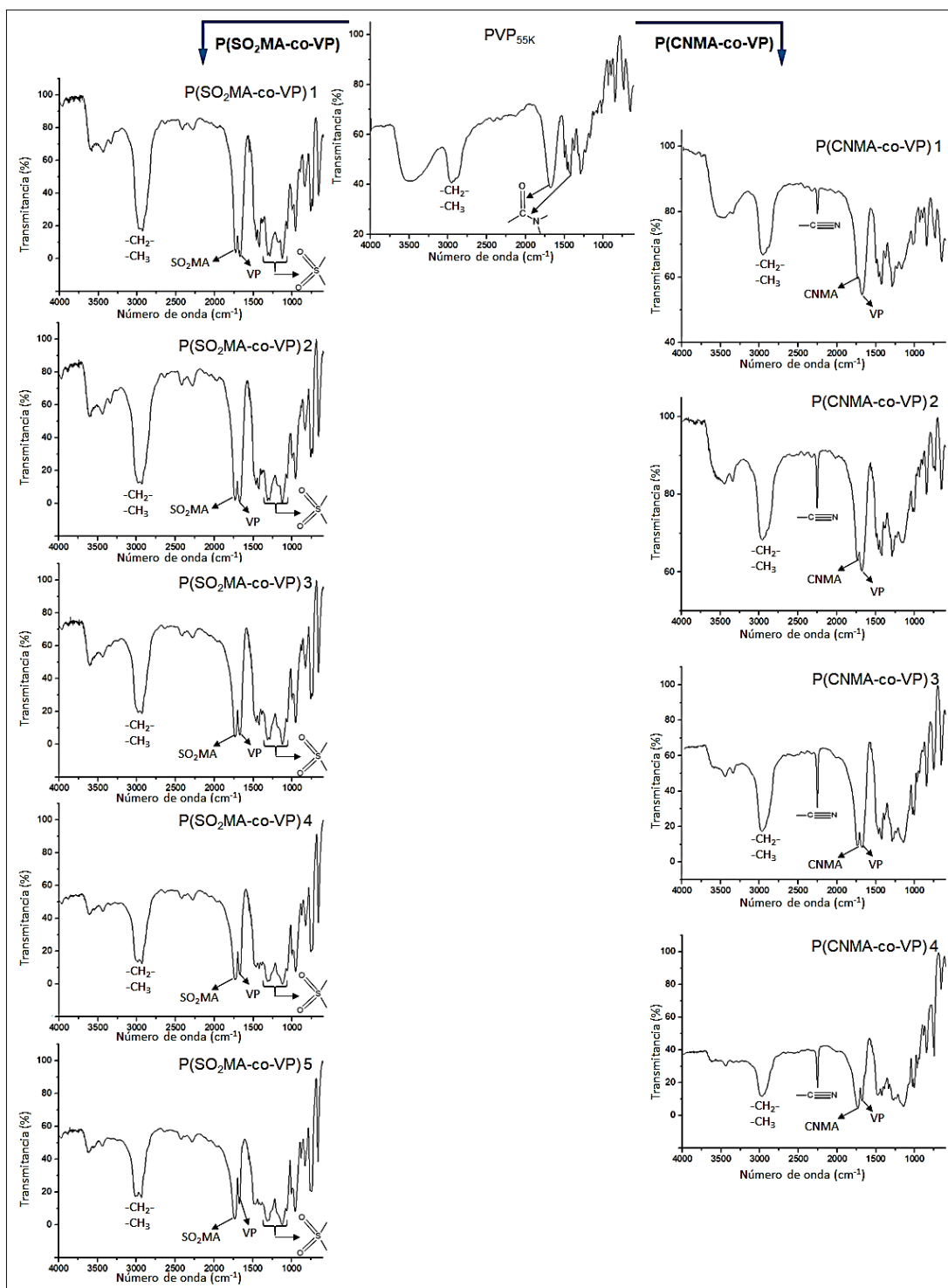


Figura 33. Espectros infrarrojos obtenidos para PVP_{55K} (arriba-centro) y los copolímeros P(SO₂MA-co-VP) (izquierda) y P(CNMA-co-VP) (derecha) de distintas composiciones.

A partir del espectro infrarrojo de PVP_{55k} mostrado en la Figura 33 y los ya previamente analizados para PSO₂MA y PCNMA (ver Figura 16), se procede al estudio de los espectros obtenidos para los copolímeros de distinta composición tanto para P(CNMA-co-VP) como P(SO₂MA-co-VP). En primer lugar, cabe destacar que todos los copolímeros P(CNMA-co-VP) poseen en sus espectros la señal característica de la vibración del grupo nitrilo. De igual modo, en todos los espectros de los copolímeros P(SO₂MA-co-VP) se identifican las bandas vibracionales del grupo sulfona. Por lo tanto, todos los copolímeros sintetizados, tanto P(CNMA-co-VP) como P(SO₂MA-co-VP), poseen en su estructura los grupos funcionales nitrilo y sulfona, respectivamente. Por otra parte, en todos los espectros se logran identificar las señales correspondientes a las vibraciones de los grupos carbonilos presentes tanto en unidades metacrílicas como en unidades *N*-vinil-2-pirrolidona. Adicionalmente, la relación entre sus intensidades sirve como análisis cualitativo al momento de determinar que copolímero presenta mayor o menor composición, por ejemplo, de unidades metacrilato.

A modo de completar la caracterización estructural de los copolímeros la Figura 34 muestra el espectro ¹H-RMN para PVP_{55k}.

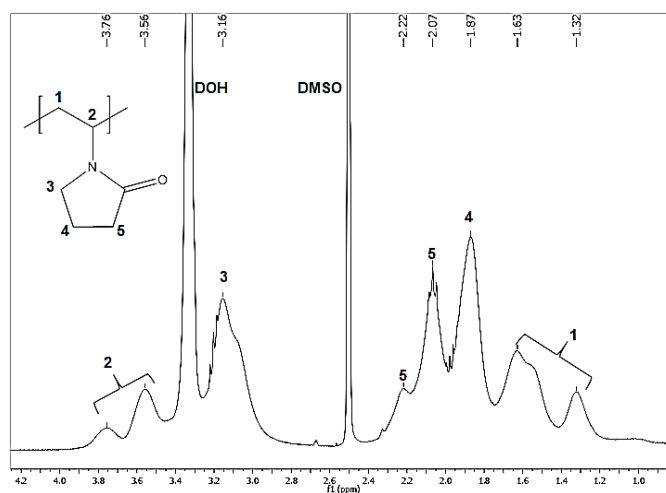


Figura 34. Espectro ¹H-RMN de PVP_{55k} obtenido en DMSO-d₆.

En el espectro anterior, todas las señales detectadas logran ser asignadas a protones presentes en la estructura polimérica[101]. Esta información, en conjunto con los espectros de protones previamente analizados para PCNMA y PSO₂MA, permitió identificar y asignar las distintas señales presentes en los espectros ¹H-RMN de los distintos copolímeros P(CNMA-co-VP) y P(SO₂MA-co-VP), cuyos espectros de protones se muestran en las Figuras 35 y 36, respectivamente.

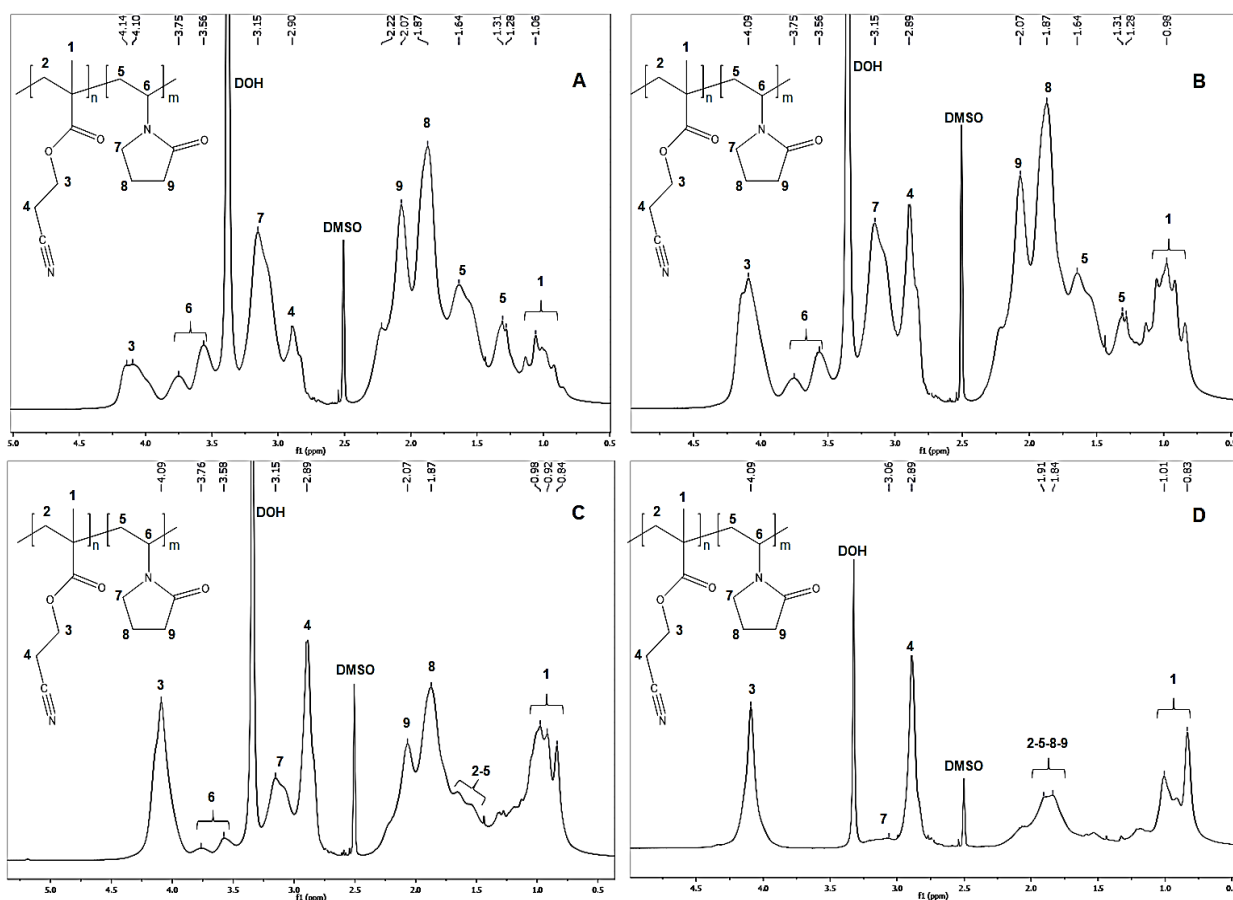


Figura 35. Espectros ¹H-RMN para los copolímeros P(CNMA-co-VP)1 (A), P(CNMA-co-VP)2 (B), P(CNMA-co-VP)3 (C) y P(CNMA-co-VP)4 (D) obtenidos en DMSO-d₆

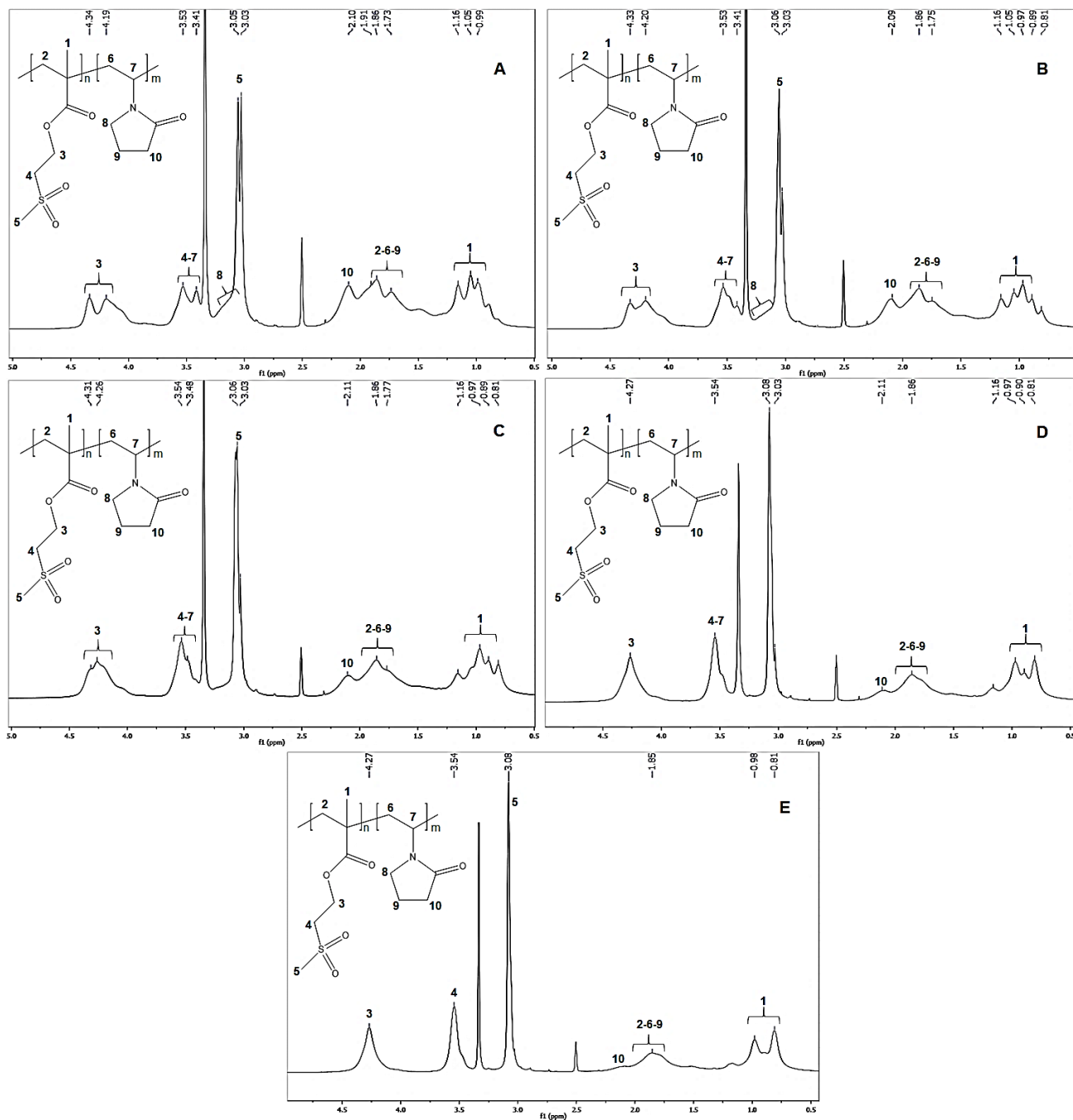


Figura 36. Espectros ^1H -RMN para los copolímeros P(SO₂MA-co-VP)1 (A), P(SO₂MA-co-VP)2 (B), P(SO₂MA-co-VP)3 (C), P(SO₂MA-co-VP)4 (D) y P(SO₂MA-co-VP)5 (E) obtenidos en DMSO-d₆.

A partir de las Figuras 35 y 36 se pueden apreciar las distintas señales atribuidas a la presencia de los distintos tipos de monómeros. Además, se muestra una clara variación en sus intensidades, la cual es altamente dependiente de la composición del copolímero. Por lo tanto, se confirma la estructura deseada de los distintos copolímeros sintetizados.

III.2.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE COPOLÍMEROS.

III.2.2.1. Copolímeros P(CNMA-co-VP).

En la Figura 37 se muestran los perfiles de degradación térmica y su análisis diferencial para los polímeros PVP_{55K}, PCNMA y los copolímeros P(CNMA-co-VP) de distinta composición. Por otra parte, en la Tabla 12 se resumen los valores de los parámetros de degradación térmicos más relevantes, dentro de los cuales se destaca las temperaturas de inicio de descomposición (T_i) cuyos valores, a excepción de P(CNMA-co-VP) 2 y 3, están por sobre 250 °C.

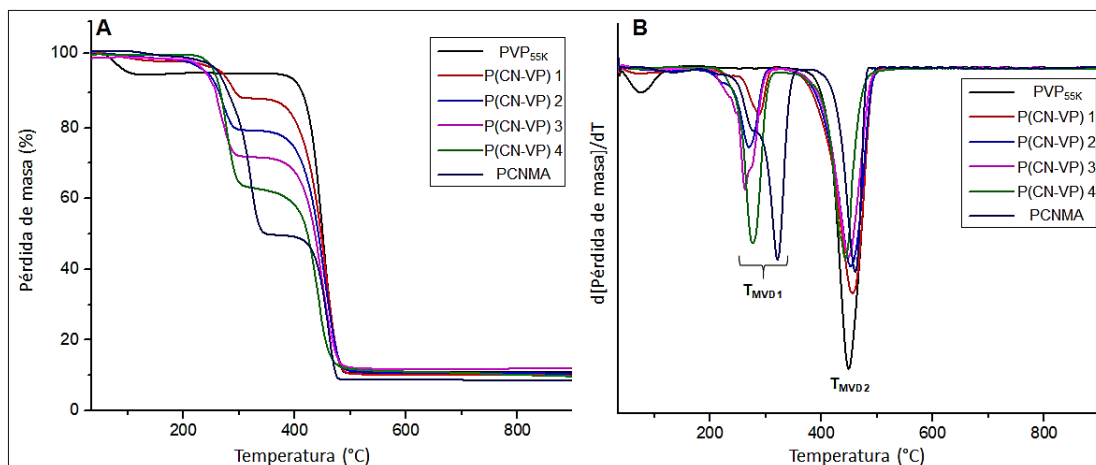


Figura 37. Termogramas de descomposición (A) y análisis diferencial (B) para PVP_{55K}, PCNMA y los copolímeros P(CNMA-co-VP) de distinta composición.

Comenzando la discusión de estos sistemas se hace necesario, en una primera instancia, analizar el comportamiento térmico de los homopolímeros. Tal como se observa en la Figura 37, mientras PCNMA presenta un perfil de degradación compuesto por dos etapas, PVP_{55K} degrada en una sola etapa, ignorando la pérdida de masa observada alrededor de 100 °C que es atribuida a la pérdida de agua presente en el material debido a su naturaleza higroscópica. Es importante notar que las temperaturas de máxima velocidad de descomposición tanto para la segunda etapa de PCNMA como para la degradación de PVP_{55K}, ocurren en el mismo intervalo de temperaturas. La información anterior es de gran utilidad al momento de estudiar la degradación térmica de los copolímeros en estudio. Tal como era de esperarse, todos los copolímeros presentan perfiles de degradación similares en los cuales se identifican principalmente dos etapas. Por simple inspección de los termogramas de PCNMA y PVP_{55K}, la segunda etapa de degradación presente en los copolímeros podría consistir en la volatilización de residuos provenientes tanto de unidades CNMA como *N*-vinil-2-pirrolidona, mientras que la primera etapa podría relacionarse, al igual que en PCNMA, al desprendimiento y volatilización de los grupos laterales presentes en las unidades metacrílicas. Basado en lo anterior, es interesante observar los cambios en los valores de T_{MVD1} y T_{MVD2} de los copolímeros respecto de los homopolímeros conforme varía la composición de los sistemas. Esto se debería a la modificación del entorno químico de los enlaces presentes en la estructura, producto de la coexistencia de ambas unidades monoméricas.

Tabla 12. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T_i), temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_{MVD}) y residuo de pirólisis (R) para copolímeros P(CNMA-co-VP) sintetizados.

	T_i (°C)	T_{MVD1} (°C)	T_{MVD2} (°C)	R (%)
PVP _{55K}	411	/	449	11
P(CNMA-co-VP)1	278	288	456	10
P(CNMA-co-VP)2	249	270	452	10,5
P(CNMA-co-VP)3	245	262-273	448	11,9
P(CNMA-co-VP)4	256	277	442	9,8
PCNMA	265	320	460	8,5

Por otra parte, la Figura 38 muestra los resultados obtenidos a través de calorimetría diferencial de barrido, a partir de los cuales se extraen los valores de las temperaturas de transición vítrea tanto para los homopolímeros como para los copolímeros sintetizados.

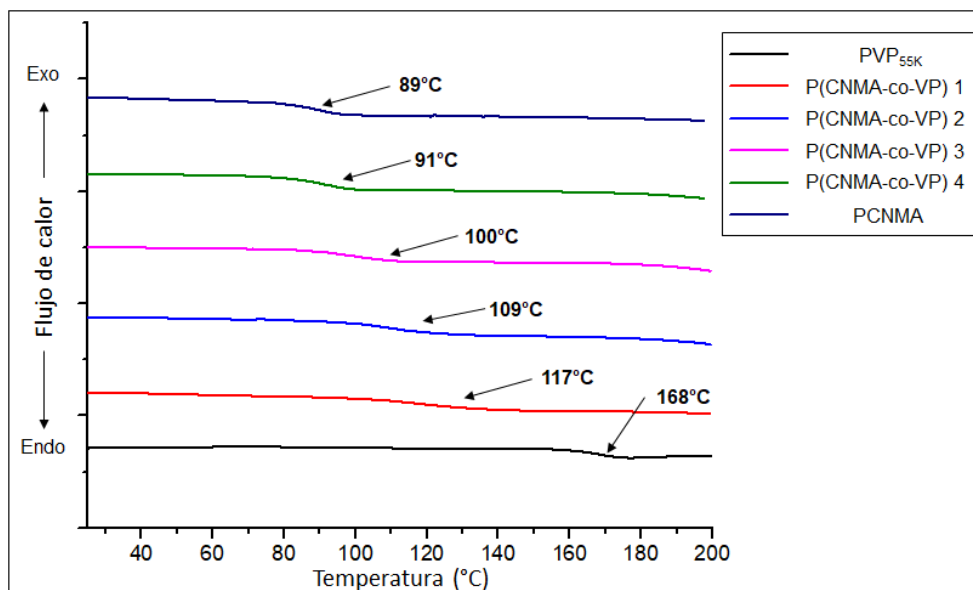


Figura 38. Medidas de calorimetría diferencial de barrido para PVP_{55K}, PCNMA y los copolímeros P(CNMA-co-VP) de distinta composición.

Tal como se observa en la Figura 38, todos los copolímeros presentan un comportamiento amorfo y se detecta una sola temperatura de transición vítrea en el intervalo de temperaturas estudiado. Además, debido a que PVP_{55K} posee un mayor valor de T_g respecto de PCNMA, a medida que los copolímeros presentan una mayor composición de *N*-vinil-2-pirrolidona, se observa un incremento en sus valores de T_g [64]. Por lo tanto, en vista de la importancia que posee el valor de T_g en el comportamiento de los sistemas *dipolar glass polymer*, se espera que este resultado tenga efectos positivos en el comportamiento dieléctrico de estos materiales.

III.2.2.2. Copolímeros P(SO₂MA-co-VP).

En la Figura 39 y la Tabla 13 se exponen los resultados de degradación térmica obtenidos, al igual que en el caso anterior, para los homopolímeros PVP_{55K} y PSO₂MA y los copolímeros P(SO₂MA-co-VP) de distinta composición. Cabe destacar que todos estos materiales poseen temperaturas de inicio de degradación por encima de 250 °C.

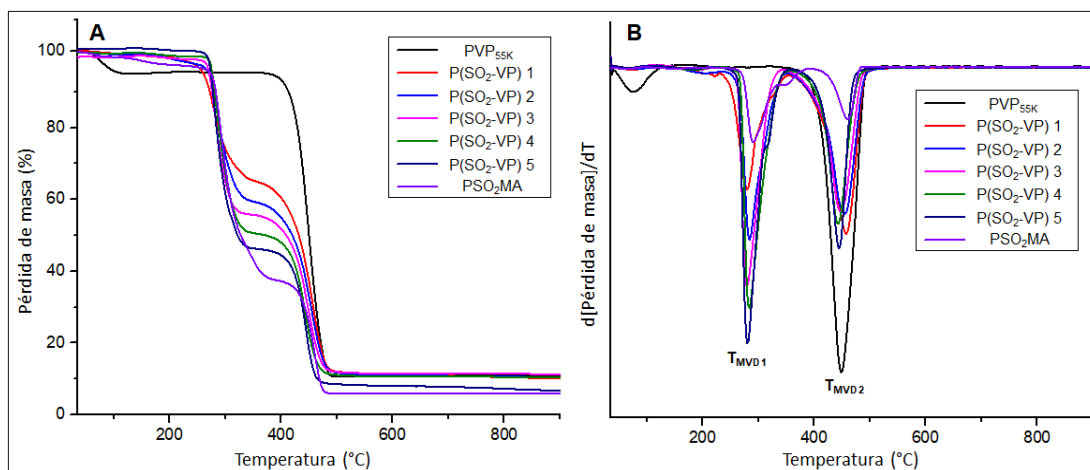


Figura 39. Termogramas de descomposición (A) y análisis diferencial (B) para PVP_{55K}, PSO₂MA y los copolímeros P(SO₂MA-co-VP) de distinta composición.

Tabla 13. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T_i), temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_{MVD}) y residuo de pirólisis (R) para copolímeros P(SO₂MA-co-VP) sintetizados.

	T_i (°C)	T_{MVD1} (°C)	T_{MVD2} (°C)	R (%)
PVP _{55K}	411	/	449	11
P(SO ₂ MA-co-VP) 1	259	280	457	10
P(SO ₂ MA-co-VP) 2	270	284	454	10,5
P(SO ₂ MA-co-VP) 3	272	280	447	11,2
P(SO ₂ MA-co-VP) 4	277	283	443	10,5
P(SO ₂ MA-co-VP) 5	273	280	445	6,9
PSO ₂ MA	280	290	460	5,8

La discusión a partir estos resultados es similar a la anteriormente expuesta para los copolímeros P(CNMA-co-VP). Tal como lo observado para PCNMA, la degradación de PSO₂MA ocurre en dos etapas, en donde la segunda de ellas coincide con la degradación de PVP_{55K} en la escala de temperatura. Por lo tanto, la primera degradación detectada en los copolímeros podría atribuirse al desprendimiento y volatilización de los grupos laterales pertenecientes a las unidades metacrílicas, mientras que la segunda involucraría la volatilización de residuos provenientes tanto de unidades SO₂MA como *N*-vinil-2-pirrolidona. Sin embargo, en relación a los valores T_{MVD1} , es importante mencionar que la variación existente en el valor medido para los copolímeros, respecto de PSO₂MA, es notablemente menor que la observada entre los sistemas P(CNMA-co-VP) y PCNMA. Esto podría deberse a un posible mayor grado de

interacción existente entre las unidades *N*-vinil-2-pirrolidona y CNMA, en comparación al que existiría con unidades SO₂MA.

En relación a la última parte del párrafo precedente, existen reportes basados en calorimetría diferencial de barrido que indican que mezclas obtenidas a partir de los homopolímeros PCNMA y PVP son miscibles[102], hecho experimental demostrado a partir de la obtención de mezclas con un único valor de T_g y, debido a que la miscibilidad en mezclas poliméricas se atribuye a factores entálpicos[103], este resultado daría cuenta de la existencia de interacciones energéticas favorables entre unidades CNMA y *N*-Vinil-2-pirrolidona. En base a lo anterior, y debido a la falta de información bibliográfica, en este trabajo de tesis se estudiaron mediante DSC mezclas poliméricas de distinta composición entre PSO₂MA y PVP_{55K}, con el objetivo de investigar el comportamiento frente a la miscibilidad de este sistema y con ello, evaluar posibles interacciones. Los resultados se exponen en la Figura 40.

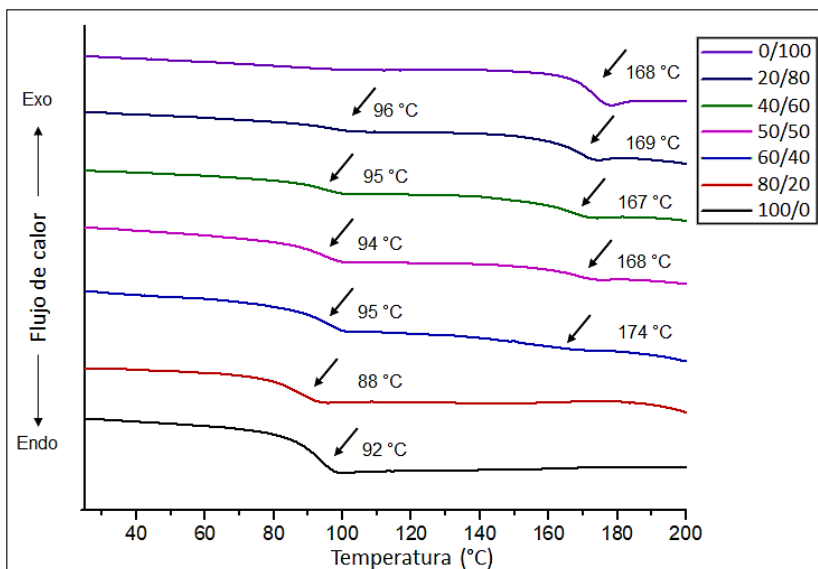


Figura 40. Mediciones de calorimetría diferencial de barrido para mezclas PVP_{55K}/PSO₂MA de distinta composición en peso.

A partir de la Figura 40 se observa, como tendencia, que las mezclas PVP_{55K}/PSO₂MA obtenidas exhiben dos valores de T_g en todo el intervalo de composiciones. Por lo tanto, a diferencia de lo reportado para mezclas PVP/PCNMA, este sistema sería de carácter inmiscible y se esperaría que el grado de interacción entre unidades SO₂MA y *N*-Vinil-2-pirrolidona sea notoriamente inferior respecto del existente entre unidades CNMA y *N*-Vinil-2-pirrolidona. En resumen, comparando el comportamiento de los copolímeros P(SO₂MA-co-VP) frente a P(CNMA-co-VP), el resultado anterior podría dar atisbos acerca del por qué los valores T_{MVD1} en los copolímeros P(CNMA-co-VP) presentan mayor variación con respecto del valor T_{MVD1} en el homopolímero (PCNMA).

Finalmente, en la Figura 41 se muestran los resultados obtenidos a través de calorimetría diferencial de barrido para los copolímeros P(SO₂MA-co-VP). A partir de estos resultados se puede determinar que, al igual que lo observado para los sistemas P(CNMA-co-VP), todos los copolímeros exhiben un comportamiento amorfo y poseen una única T_g , cuyo valor aumenta conforme se incrementa la composición de unidades *N*-vinil-2-pirrolidona en el copolímero.

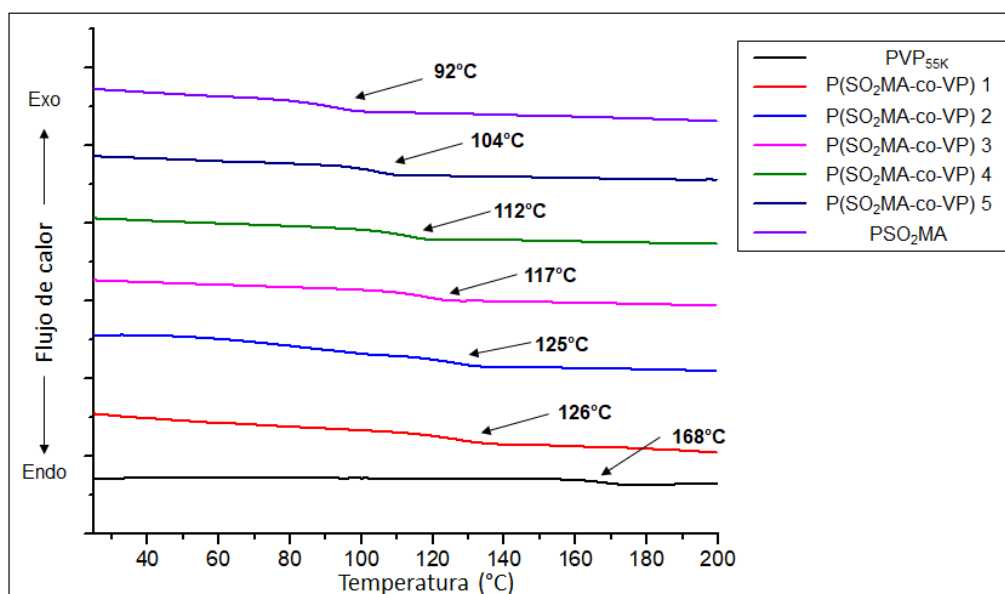


Figura 41. Medidas de calorimetría diferencial de barrido para PVP_{55K}, PSO₂MA y los copolímeros P(SO₂MA-co-VP) de distinta composición.

III.2.3. CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA DE COPOLÍMEROS.

El estudio de las propiedades dieléctrica de estos sistemas fue llevado a cabo mediante el análisis de medidas isócronas. En las Figuras 42 y 43 se muestran los gráficos de ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$ para los copolímeros P(CNMA-co-VP) y P(SO₂MA-co-VP), respectivamente.

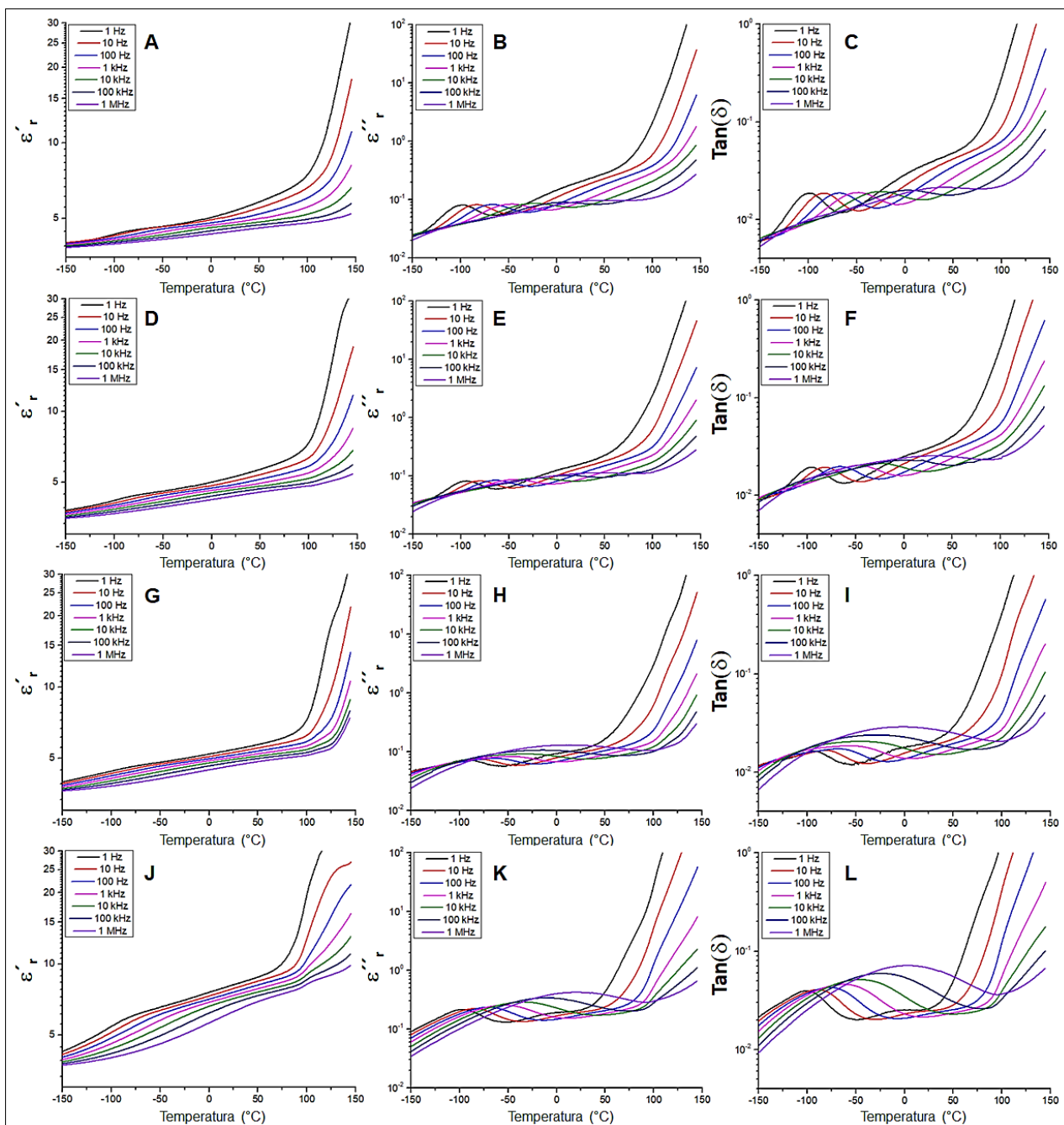


Figura 42. Medidas isócronas de ϵ'_{r} , ϵ''_{r} y $\text{Tan}(\delta)$ para los copolímeros P(CNMA-co-VP)1 (A,B,C), P(CNMA-co-VP)2 (D,E,F), P(CNMA-co-VP)3 (G,H,I) y P(CNMA-co-VP)4 (J,K,L)

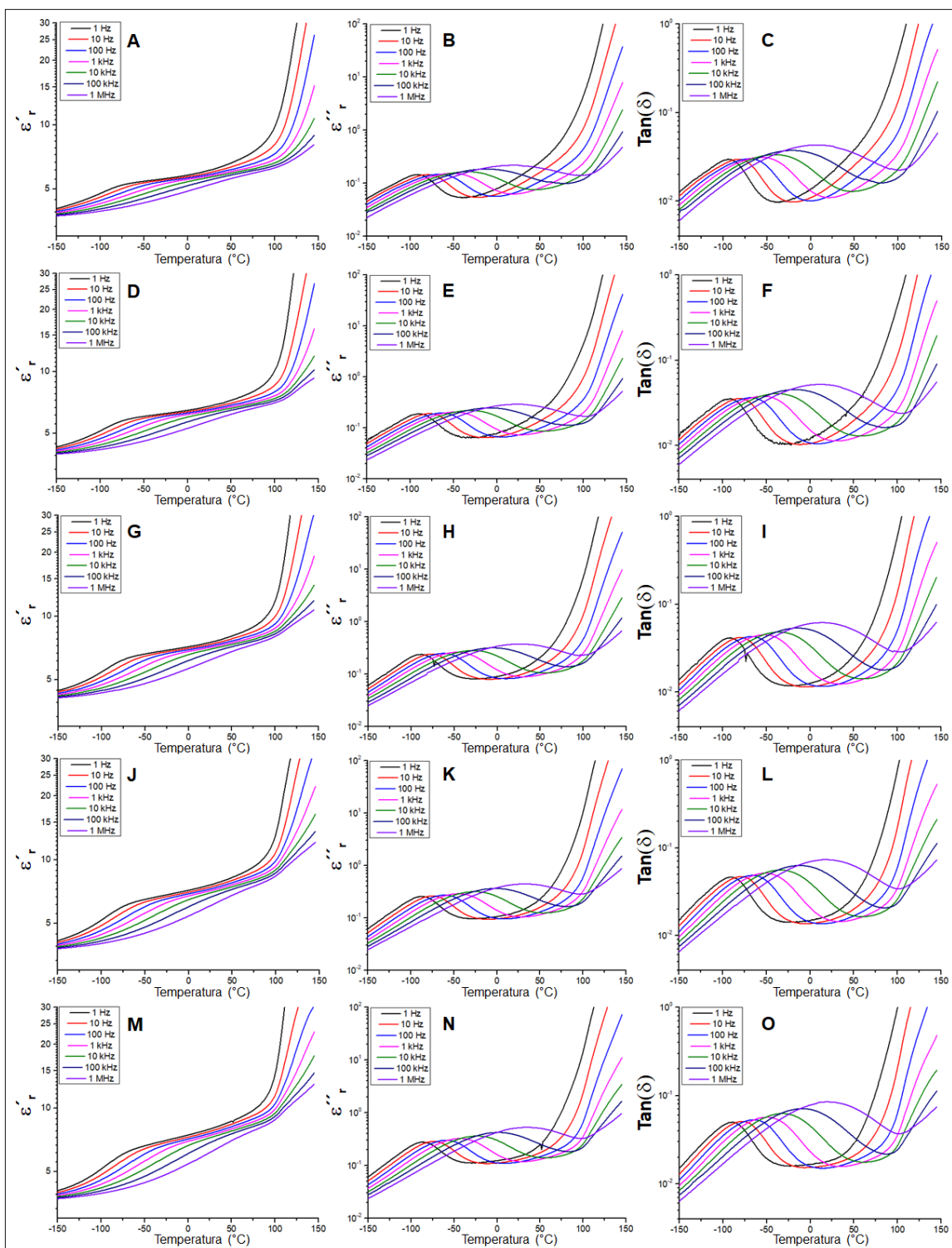


Figura 43. Medidas isócronas de ϵ' , ϵ'' y $\tan(\delta)$ para los copolímeros P(SO₂MA-co-VP)1 (A,B,C), P(SO₂MA-co-VP)2 (D,E,F), P(SO₂MA-co-VP)3 (G,H,I), P(SO₂MA-co-VP)4 (J,K,L) y P(SO₂MA-co-VP)5 (M,N,O)

A partir de estos resultados se puede estudiar comportamiento dieléctrico de estos materiales, en los cuales se observa un aumento en los valores de ϵ'_r conforme aumenta la temperatura. Además, se logra detectar la presencia de relajaciones moleculares en los gráficos de pérdida dieléctrica (ϵ''_r) para todos copolímeros obtenidos. Respecto a lo anterior, y basados en información bibliográfica[104], dado a que los movimientos moleculares asignados a unidades *N*-vinil-2-pirrolidona comienzan a ser activos a partir de -50 °C, las relajaciones detectadas alrededor de -100 °C en ambos tipos de copolímeros podrían atribuirse a la orientación de grupos sulfona y nitrilos en P(SO₂MA-co-VP) y P(CNMA-co-VP), respectivamente. Por otra parte, y tal como se espera, la intensidad de estas relajaciones es mayor en aquellos copolímeros con una composición más rica en unidades metacrílicas. Es importante mencionar que las relajaciones atribuidas al movimiento de los anillos lactama de las unidades *N*-vinil-2-pirrolidona, logran ser detectados exitosamente a partir de -50 °C en los perfiles de pérdida dieléctrica obtenidos a 1 Hz para los copolímeros P(CNMA-co-VP) (Figura 42 B,E,H,K). Finalmente, a temperaturas por sobre los 50 °C se observa un incremento en los valores de ϵ'_r , ϵ''_r y Tan (δ). Esto sería atribuido, tal como fue explicado en la sección III.1.3. (pág. 67), al fenómeno de transición vítrea y, por consecuencia, a la aparición de conductividad iónica[51].

Con el objetivo de resumir la información entregada en las Figuras 42 y 43, en las Tablas 14 y 15 se resumen los valores de ϵ'_r y Tan (δ) para los distintos copolímeros sintetizados.

Tabla 14. Valores de ϵ'_r y $\text{Tan}(\delta)$ a 25 °C para PVP_{55K}, PCNMA y copolímeros P(CNMA-co-VP) de distinta composición.

	ϵ'_r (1 Hz)	ϵ'_r (1 kHz)	$\text{Tan}(\delta)$ (1 kHz)
PVP _{55K}	5,1	4,3	0,023
P(CNMA-co-VP)1	5,3	4,7	0,019
P(CNMA-co-VP)2	5,3	4,8	0,019
P(CNMA-co-VP)3	5,4	5,0	0,015
P(CNMA-co-VP)4	8,2	7,3	0,022
PCNMA	9,8	9,0	0,016

Tabla 15. Valores de ϵ'_r y $\text{Tan}(\delta)$ a 25 °C para PVP_{55K}, PSO₂MA y copolímeros P(SO₂MA-co-VP) de distinta composición.

	ϵ'_r (1 Hz)	ϵ'_r (1 kHz)	$\text{Tan}(\delta)$ (1 kHz)
PVP _{55K}	5,1	4,3	0,023
P(SO ₂ MA-co-VP)1	6,1	5,8	0,011
P(SO ₂ MA-co-VP)2	6,8	6,4	0,011
P(SO ₂ MA-co-VP)3	7,5	7,1	0,013
P(SO ₂ MA-co-VP)4	7,6	7,1	0,015
P(SO ₂ MA-co-VP)5	8,0	7,4	0,016
PSO ₂ MA*	11,3	10,3	0,016

* Valores correspondientes al polímero PSO₂MA-RAFT₁

A partir de los resultados previamente expuestos, se puede observar la tendencia a aumentar el valor de la constante dieléctrica de estos materiales a medida que aumenta la composición de unidades CNMA y SO₂MA. Esto era de esperarse debido a que el homopolímero PVP_{55K}, en comparación a ambos polimetacrilatos, presenta valores menores de ϵ'_r . Sin embargo, resulta interesante comprender el porqué de este resultado, considerando que el momento dipolar de la unidad *N*-vinil-2-pirrolidona es alrededor de 4,1 D [61], cuyo valor es incluso mayor al momento dipolar de las estructuras nitrilo. Una potencial explicación tendría que ver con una menor movilidad que estas unidades monoméricas presentan debido a su estructura cíclica. Por lo tanto, debido a restricciones de tipo estérico, las estructuras carbonílicas presentes en sus monómeros, no logran contribuir de manera eficiente a la polarización de PVP_{55K}.

Con el propósito de visualizar de manera más fácil la dependencia de ϵ'_r en relación a la composición de los copolímeros, la Figura 44 muestra la evolución de este parámetro con el incremento del porcentaje de unidades metacrílicas en los sistemas P(CNMA-co-VP) y P(SO₂MA-co-VP).

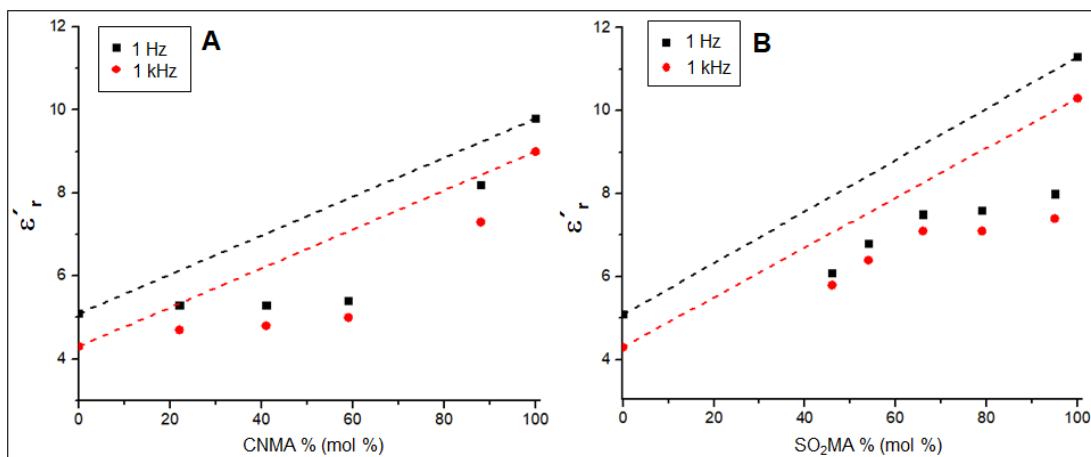


Figura 44. Representación gráfica de la dependencia de ϵ'_r con la composición de unidades metacrílicas para P(CNMA-co-VP) (A) y P(SO₂MA-co-VP) (B).

En primer lugar, es importante mencionar que respecto de la dependencia de ϵ'_r con la composición, todos los copolímeros presentan desviaciones del comportamiento ideal señalado por las líneas punteadas. Estas desviaciones podrían atribuirse a la existencia de interacciones químicas entre las entidades dipolares presentes en los materiales. Por otra parte, se evidencia que el incremento de los valores de ϵ'_r respecto del valor de PVP_{55K}, conforme aumenta la composición de unidades metacrílicas, es más pronunciado en los copolímeros P(SO₂MA-co-VP). Lo anterior podría deberse a que, en estos copolímeros, el menor valor de composición para unidades metacrilato corresponde a un 46%, mientras que en los copolímeros P(CNMA-co-VP) es un 22%. Siguiendo la misma línea de discusión y destacando que, aun cuando los copolímeros P(CNMA-co-VP)₁, P(CNMA-co-VP)₂ y P(CNMA-co-VP)₃ poseen claras diferencias en sus composiciones, sus valores de ϵ'_r son muy similares. Esto no se observa en los sistemas P(SO₂MA-co-VP) y podría acusar la presencia de importantes interacciones entre las unidades CNMA y *N*-vinil-2-pirrolidona, que no se dan de igual manera con las unidades SO₂MA, lo que estaría en concordancia con la discusión desarrollada en la sección III.2.2.2 (pág. 107) a partir de la caracterización térmica de estos sistemas. Lo anterior podría significar que, en los sistemas P(CNMA-co-VP), la presencia de estas interacciones entre ambas unidades monoméricas condiciona a los movimientos de los grupos nitrilo, afectando su contribución a la polarización del material. Por otro lado, se observa que el copolímero P(CNMA-co-VP)₄ presenta un valor de ϵ'_r bastante por encima de los demás indicando, posiblemente, que a partir de determinado porcentaje de unidades *N*-vinil-2-pirrolidona estas interacciones disminuyen su efecto. De todas formas, y considerando lo anteriormente expuesto, cabe destacar que todos los copolímeros sintetizados poseen valores razonablemente bajos de Tan(δ) y valores superiores al promedio de polímeros convencionales-comerciales (2-4) [25,26]. Además, con excepción de P(CNMA-co-VP) 1 y 2, todos exhiben valores de ϵ'_r por sobre 5.

No hay que olvidar que la principal motivación por la cual incluir unidades *N*-vinil-2-pirrolidona, es generar un material polimérico conteniendo grupos funcionales de elevado momento dipolar, pero con valores de T_g incrementados respecto de los polimetacrilatos (homopolímeros). El objetivo de esto es retardar, en la escala de temperatura, la aparición de la relajación α y el fenómeno de conductividad iónica, de manera de aumentar el intervalo de temperaturas en las cuales estos materiales puedan trabajar sin elevados factores de pérdidas. En las secciones III.2.2.1 y III.2.2.2, se demostró que la presencia de unidades *N*-vinil-2-pirrolidona permite aumentar progresivamente los valores de T_g , conforme aumenta el % de estas unidades en los copolímeros. A partir de lo anterior, en la Figura 45, se observa como todos copolímeros (con mayor T_g respecto de los homopolímeros PSO₂MA y PCNMA), logran desplazar hacia mayores temperaturas la aparición de la relajación α y el fenómeno de conductividad iónica.

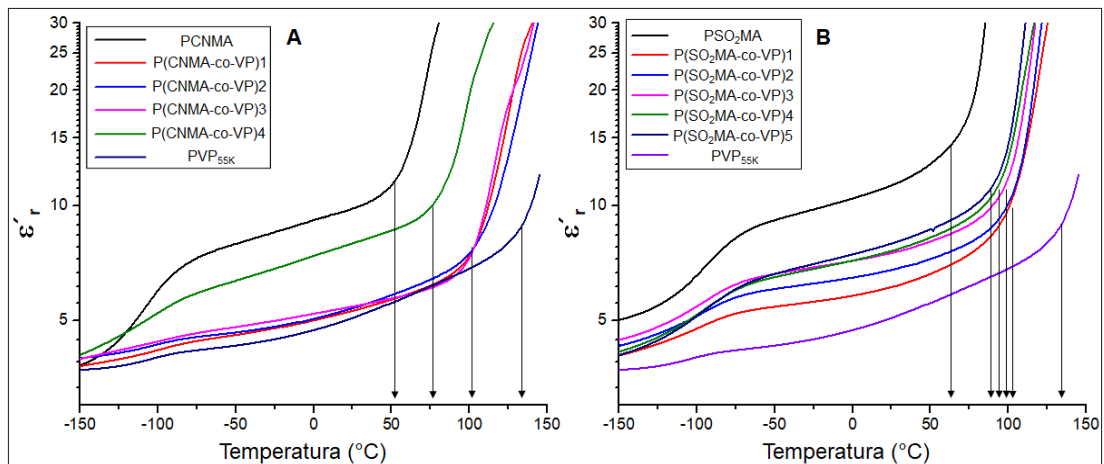


Figura 45. Representaciones isócronas de ϵ_r' a 1 Hz para copolímeros P(CNMA-co-VP) (A) y P(SO₂MA-co-VP) (B).

III.3. ESTUDIO DE POLIITACONATOS PARTE 1: EFECTO DEL GRUPO DIPOLAR EN EL COMPORTAMIENTO DIELECTRICO.

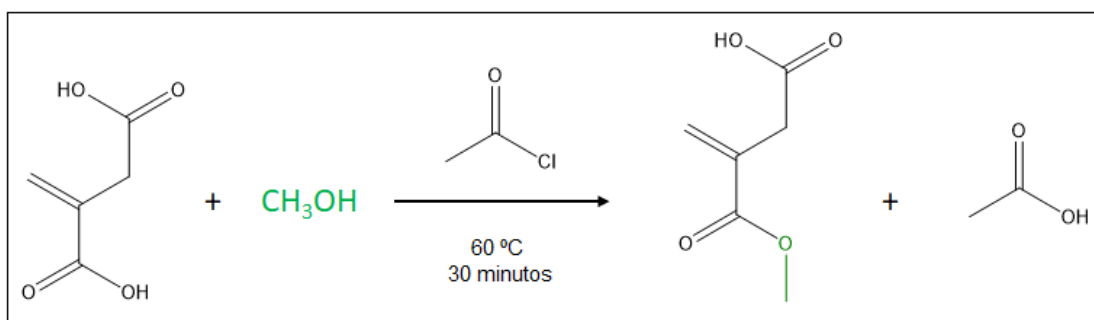
A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir del estudio de homopolímeros del tipo poliitaconato. Habiéndose demostrado que sistemas de polimetacrilatos logran exhibir adecuadas propiedades dieléctricas y, teniendo en consideración que tanto polimetacrilatos como poliitaconatos forman parte de la misma familia polimérica, surge como motivación de la presente sección estudiar la posibilidad de que homopolímeros del tipo poliitaconato logren exponer propiedades dieléctricas adecuadas. Además, con el objetivo de realizar un estudio comparativo con los polimetacrilatos PSO₂MA y PCNMA, se sintetizaron poliitaconatos conteniendo grupos sulfona y nitrilos como entidades de elevado momento dipolar.

III.3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PSO₂MeI, PCNMeI Y SUS MONÓMEROS RESPECTIVOS.

La caracterización estructural tanto de los monómeros itacónicos como sus polímeros respectivos se llevó a cabo a través de FT-IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN. Además, para el caso de los polímeros, los pesos moleculares e índices de polidispersidad fueron determinados mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC).

III.3.1.1. Ácido mono metil itacónico (MMeI).

La síntesis de MMeI se llevó a cabo siguiendo metodologías previamente reportadas[105]. El Esquema 5 resume la ruta sintética utilizada.



Esquema 5. Síntesis de MMel a partir de ácido itacónico.

En este trabajo de tesis MMel cumple la función de ser un intermediario en el procedimiento sintético, mediante el cual serán preparados monómeros itacónicos que contengan sulfonas y nitrilos como entidades de alto momento dipolar. En la Figura 46 se expone el espectro infrarrojo obtenido para este compuesto.

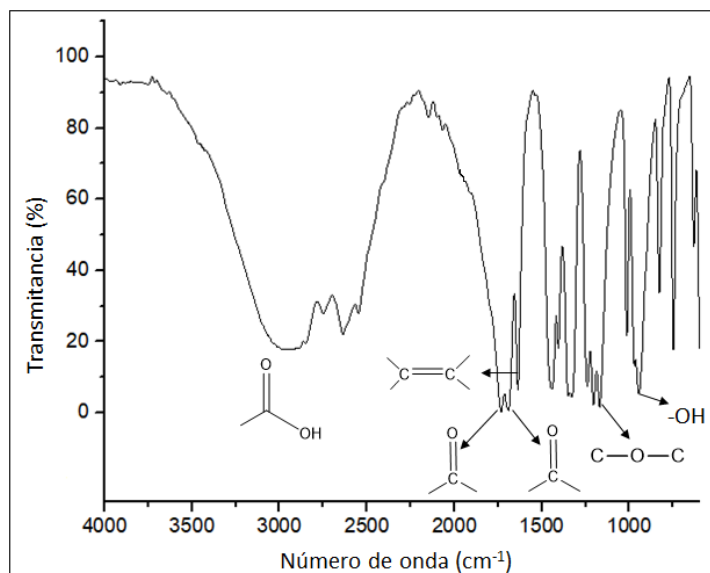
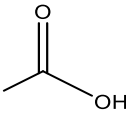
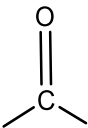
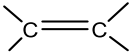


Figura 46. Espectro infrarrojo de MMel.

El análisis del espectro infrarrojo de MMel permite asignar algunas de las principales bandas vibracionales con los grupos funcionales presentes en la molécula. La primera señal identificada corresponde a aquella intensa y de considerable ancho que abarca el intervalo desde 3200 cm^{-1} hasta 2400 cm^{-1} aproximadamente. Esta banda es indicativa de la presencia de ácidos carboxílicos en la muestra, debido a que se atribuye a la vibración de dímeros formados a partir de los $-\text{OH}$ presentes en este grupo funcional y que interactúan a través puentes de hidrógeno, en donde también existe participación de moléculas de agua. Continuando con la asignación, centradas en 1732 cm^{-1} y 1692 cm^{-1} se observan dos señales que serían atribuidas a especies carbonílicas[106]. La primera correspondería al carbonilo que forma parte del grupo éster formado durante la reacción, mientras que la segunda señal se asigna a la estructura carbonílica que está formando parte del ácido carboxílico libre. El conjunto de señales compuesto por las tres previamente asignadas permitiría demostrar efectivamente que el compuesto MMel es un mono-éster y, por lo tanto, posee un ácido carboxílico libre y disponible para ser modificado en reacciones posteriores. Luego, a menor número de onda, se identifican señales atribuidas a vibraciones de enlaces doble $\text{C} = \text{C}$, estiramiento del enlace $\text{C} - \text{O}$ del grupo éster y flexiones del enlace $\text{O} - \text{H}$ presente en el grupo ácido carboxílico[106]. En la Tabla 16 se muestran los valores para los desplazamientos de las principales vibraciones de los grupos funcionales presentes.

Tabla 16. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en MMel. Valores en número de onda (cm^{-1}).

				$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	$-\text{OH}$
MMel	3200 - 2400	1732 y 1692	1637	1205 y 1167	946

Finalmente, en la Figura 47 se muestran los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN obtenidos en los cuales se realizó la asignación completa de las señales detectadas, permitiendo confirmar la correcta estructura de MMel.

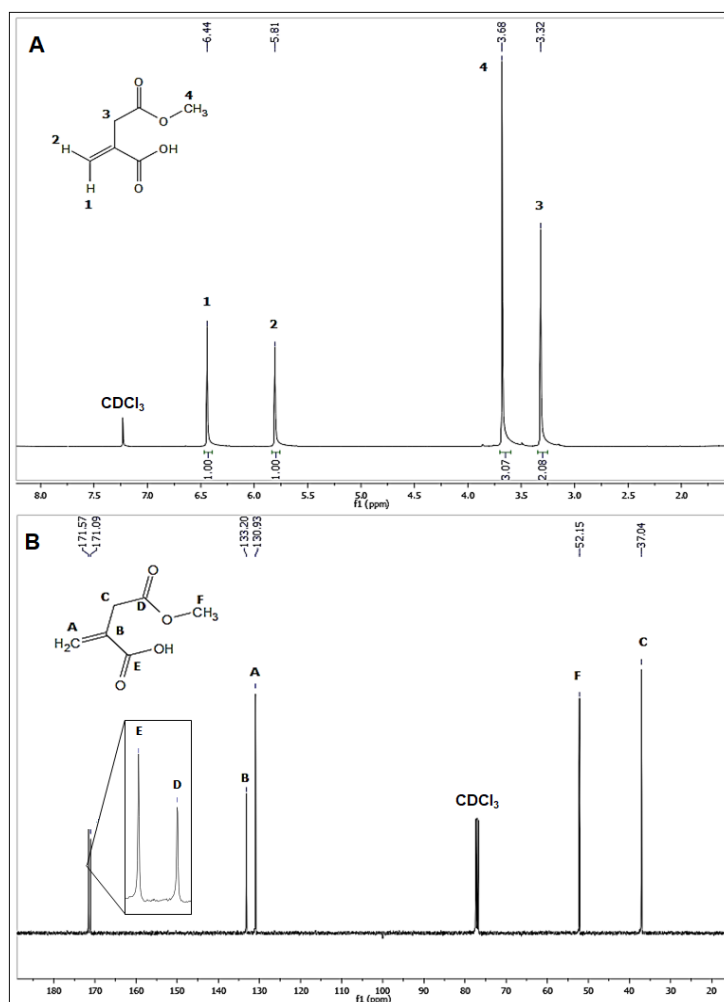
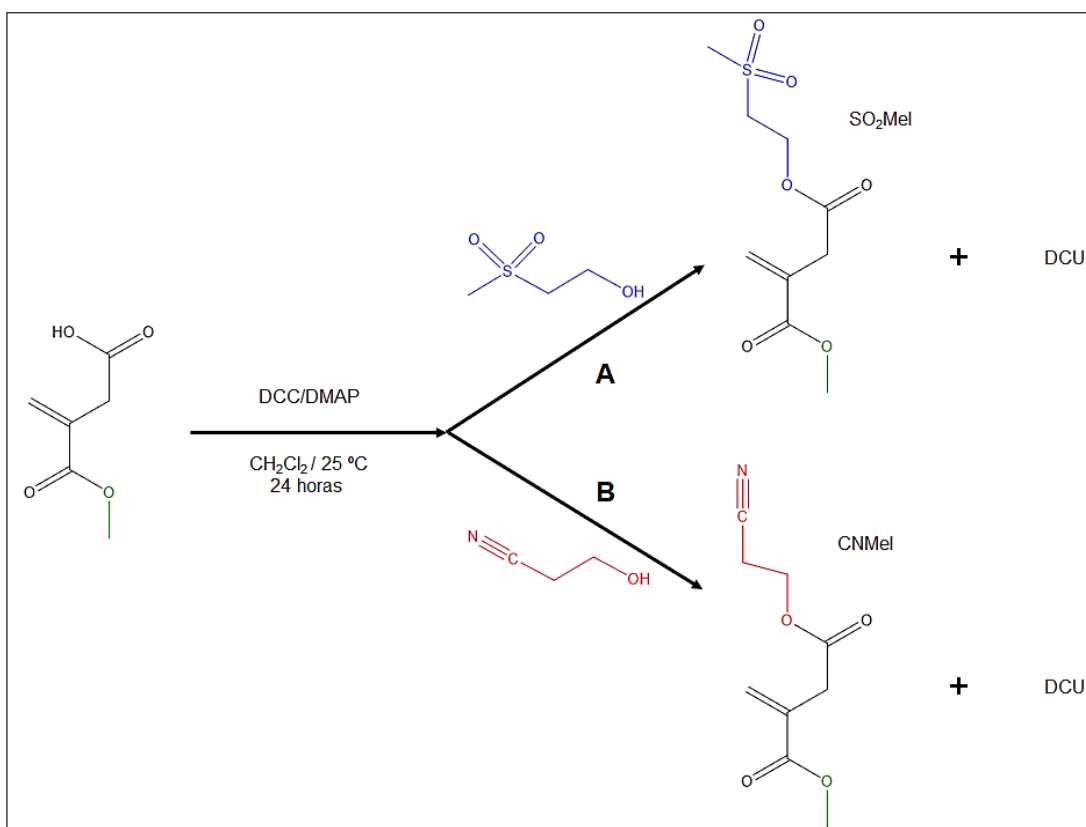


Figura 47. Espectros ^1H -RMN (A) y ^{13}C -RMN (B) para MMel obtenidos en CDCl_3 .

III.3.1.2. 2-(metilsulfonil)etil metil itaconato (SO₂MeI) y 2-cianoetil metil itaconato (CNMeI).

La síntesis de estos monómeros itacónicos del tipo di-éster mixto se llevó a cabo siguiendo la metodología de Steglich[107], reaccionando el mono-éster MMel con 2-(metilsulfonil)etanol o 2-cianoetanol para la obtención de SO₂MeI y CNMeI, respectivamente. El Esquema 6 muestra la ruta sintética para la preparación de ambos monómeros.



Esquema 6. Ruta sintética para la obtención de los monómeros SO₂MeI (A) y CNMeI (B).

En la Figura 48 se muestran los espectros infrarrojos de ambos itaconatos obtenidos. Además, en la Tabla 17, se indican los valores de los

desplazamientos para las principales bandas vibracionales de los grupos funcionales presentes en ambas estructuras.

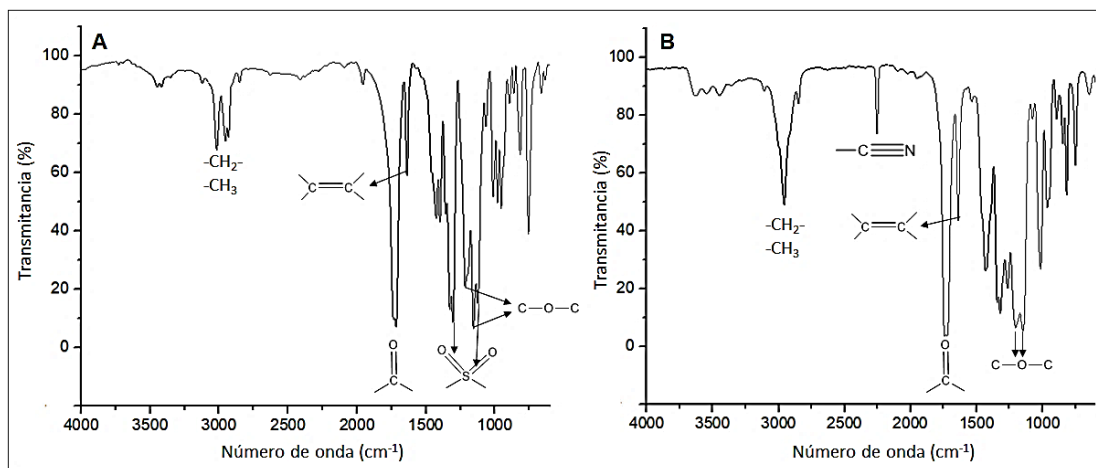

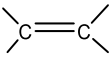
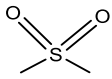


Figura 48. Espectros infrarrojos de para SO₂MeI (A) y CNMeI (B).

Una de las primeras evidencias de que la esterificación tuvo lugar, es la desaparición de la señal intensa y amplia presente en el espectro de MMel y que era atribuida a la presencia del grupo ácido carboxílico. Adicionalmente, debido a su desaparición, las señales asignadas a vibraciones C – H en estructuras -CH₂- y CH₃ logran ser detectadas en ambos espectros. Bandas vibracionales centradas en 1735 cm⁻¹ y 1731 cm⁻¹ son relacionadas con estructuras carbonílicas presentes en SO₂MeI y CNMeI, respectivamente. En estos espectros, a diferencia con MMel, no se logra detectar dos señales, debido a que ambas estructuras carbonílicas están formando parte de grupos éster y, por lo tanto, poseen valores cercanos de desplazamiento. Continuando con la asignación de bandas, en ambos espectros se logra identificar la señal correspondiente al estiramiento del doble enlace C – C y también las señales atribuidas a la vibración de los enlaces C – O presentes en los grupos éster de ambos monómeros. En particular, en el espectro de SO₂MeI se logran identificar las bandas vibracionales características del grupo funcional

sulfona[51,80]. Del mismo modo, en el espectro infrarrojo de CNMeI, se logra detectar la señal característica del grupo nitrilo[72,80].

Tabla 17. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en SO₂MeI y CNMeI. Valores en número de onda (cm⁻¹).

	-CH ₂ - -CH ₃			c-o-c	-C≡N	
SO ₂ MeI	3018 y 2934	1735	1638	1215 y 1156	/	1304 y 1124
CNMeI	2959	1731	1639	1204 y 1147	2254	/

Complementando los resultados obtenidos a través de la espectroscopia infrarroja, el análisis de los espectros ¹H-RMN y ¹³C-RMN mostrados en las Figuras 49 y 50, permitió la asignación completa de todas las señales detectadas. Por lo tanto, se confirma la estructura deseada de los monómeros SO₂MeI y CNMeI.

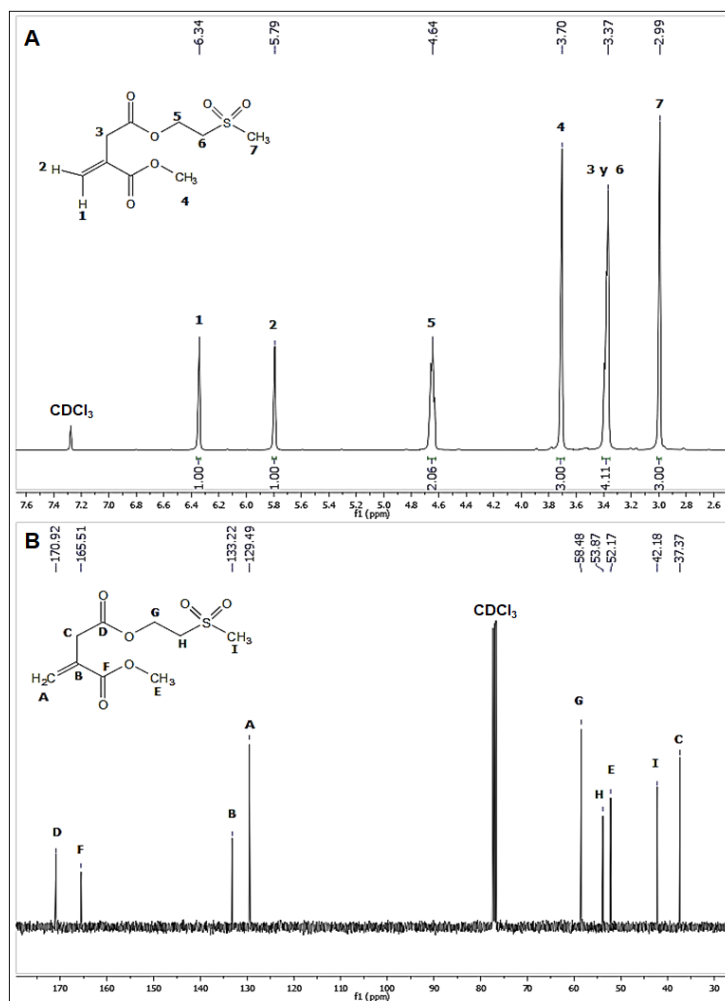


Figura 49. Espectros ^1H -RMN (A) y ^{13}C -RMN (B) para SO_2MeI obtenidos en CDCl_3 .

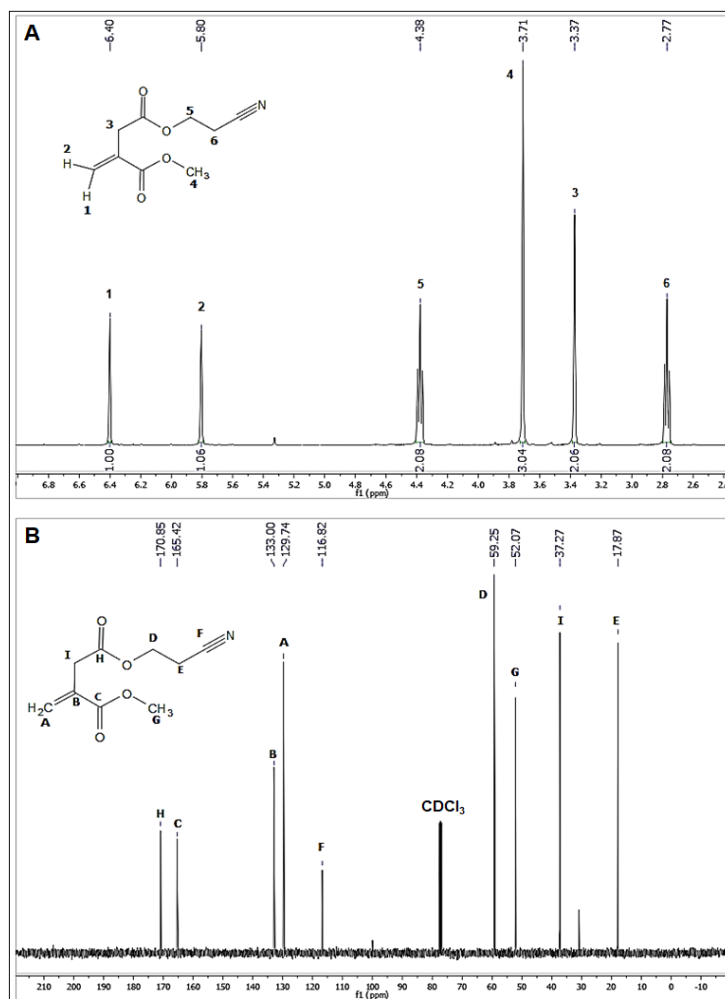
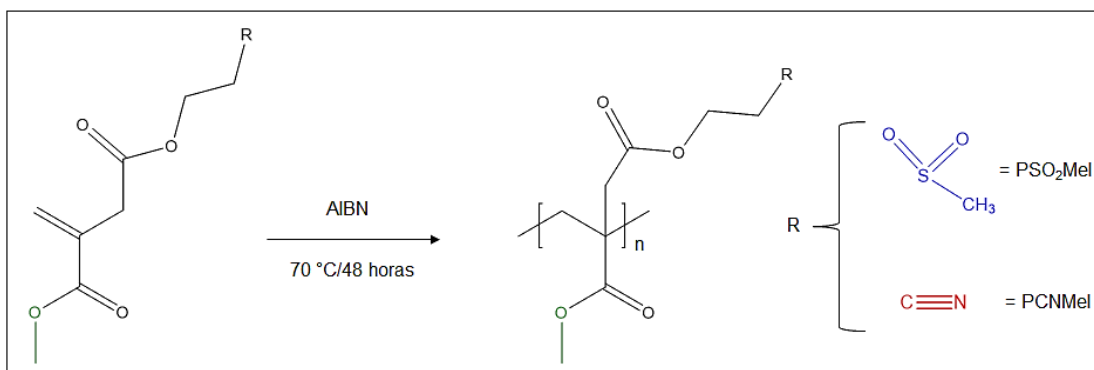


Figura 50. Espectros ^1H -RMN (A) y ^{13}C -RMN (B) para CNMeI obtenidos en CDCl_3 .

III.3.1.3. Poli(2-(metilsulfonyl)etil metil itaconato) (PSO₂MeI) y Poli(2-cianoetil metil itaconato) (PCNMeI) sintetizados mediante polimerización radicalaria convencional en masa.

El Esquema 7 expone la ruta de síntesis para los poliitaconatos PSO₂MeI y PCNMeI, los cuales fueron preparados a través del método polimerización radicalaria convencional en masa, utilizando como fuente de radicales AIBN.



Esquema 7. Síntesis de poliitaconatos PSO₂Me y PCNMe a través de polimerización radicalaria convencional en masa.

En la Figura 51 se muestran los espectros infrarrojos obtenidos para ambos poliitaconatos. En estos espectros se señalan las bandas vibracionales atribuidas a la presencia de ciertos grupos funcionales presentes en las estructuras de los polímeros. En ambos espectros se identifican las vibraciones de los enlaces C – H presentes en los grupos CH₂ y CH₃, los estiramientos de los grupos carbonilos y la banda vibracional característica del enlace C – O presente en los grupos éster[106,108]. Además, no se logra detectar la banda vibracional del doble enlace C – C, lo que se debería al proceso de polimerización. En particular, se demuestra la presencia del grupo sulfona en PSO₂Me a través de la identificación de las bandas vibracionales características de este grupo funcional, las cuales aparecen centradas a 1313 cm⁻¹ y 1129 cm⁻¹. De igual manera, la señal centrada en 2255 cm⁻¹ en el espectro de PCNMe permite demostrar la presencia del grupo nitrilo en su estructura. Como complemento a la discusión anterior, en la Tabla 18 son indicados los desplazamientos para las bandas vibracionales principales detectadas en los espectros de ambos poliitaconatos.

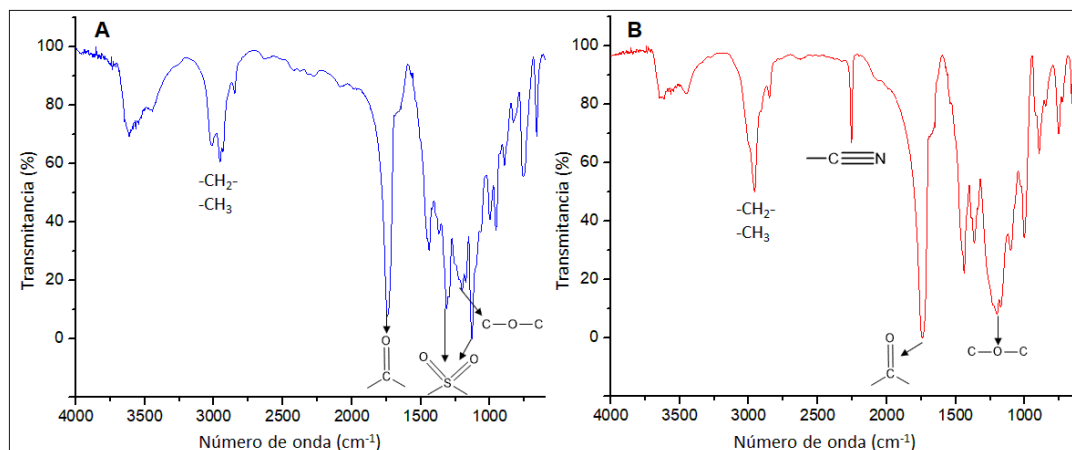

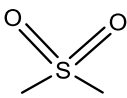


Figura 51. Espectros infrarrojos para los polímeros PSO₂MeI (A) y PCNMeI (B).

Tabla 18. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en los poliitaconatos PSO₂MeI y PCNMeI. Valores en número de onda (cm⁻¹).

	-CH ₂ - -CH ₃		C—O—C	-C≡N	
PSO ₂ MeI	3013 y 2955	1742	1175	/	1313 y 1129
PCNMeI	2958	1742	1173	2255	/

Las Figuras 52 y 53 exponen los espectros ¹H-RMN y ¹³C-RMN de ambos poliitaconatos. Respecto al análisis ¹H-RMN, tanto para PSO₂MeI como PCNMeI, se logran asignar las señales de los protones pertenecientes a los grupos laterales de ambos polímeros. Es importante mencionar que el aspecto de las señales para los protones 1 y 3 (baja intensidad y considerable amplitud) de ambos polímeros dificulta su visualización en los espectros. Esto podría encontrar respuesta debido al fenómeno de tacticidad[106,108]. Sin embargo,

a través del análisis ^{13}C -RMN, todos los carbonos presentes en las estructuras poliméricas lograron ser asignados a las distintas señales observadas en los espectros, permitiendo confirmar la estructura de ambos polímeros. Al igual que lo observado en los espectros de protones, debido a fenómenos de tacticidad, los carbonos B, C, D y E exhiben desdoblamiento de sus señales. Este fenómeno ha sido estudiado ampliamente en otros trabajos de investigación[109].

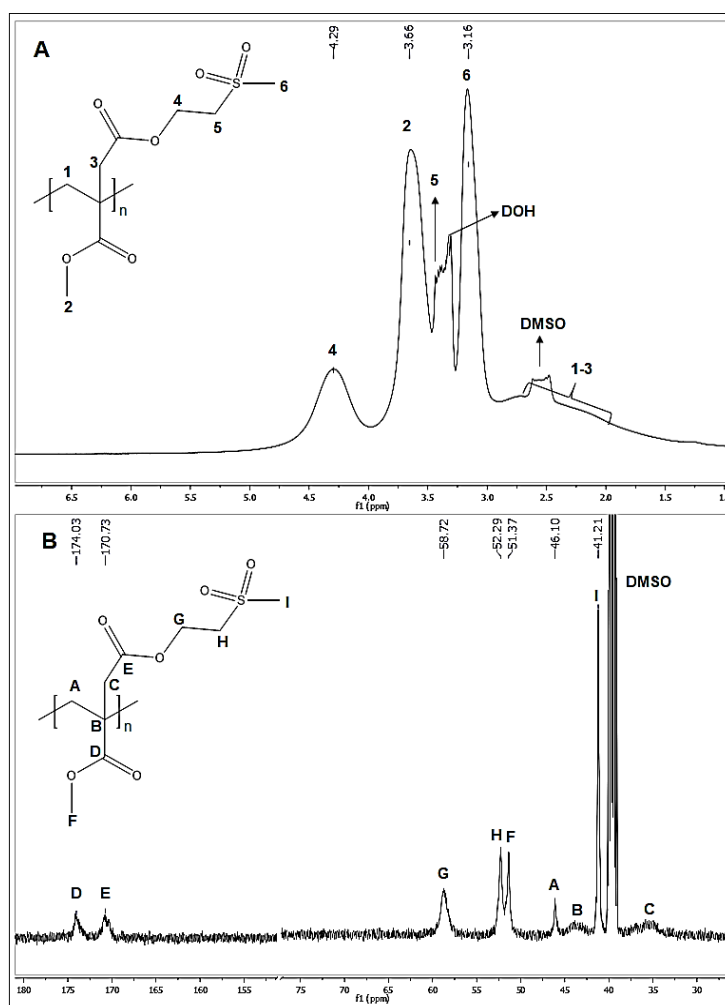


Figura 52. Espectros ^1H -RMN (A) y ^{13}C -RMN (B) para PSO₂Mel obtenidos en DMSO-d₆.

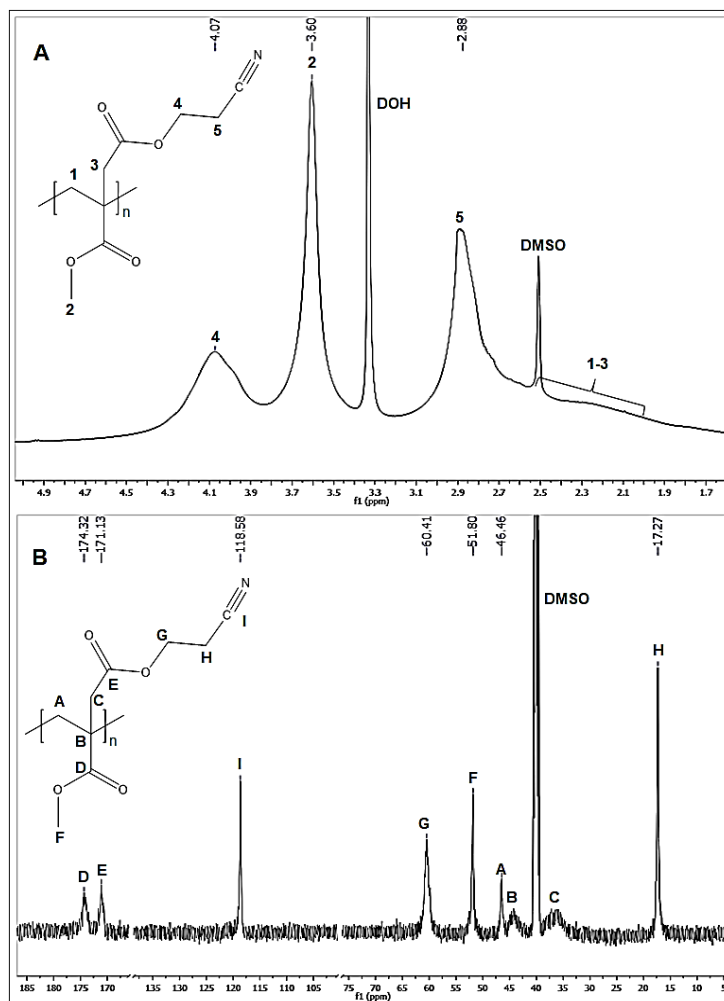


Figura 53. Espectros ^1H -RMN (A) y ^{13}C -RMN (B) para PCNMeI obtenidos en DMSO- d_6 .

Finalmente, en la Tabla 19 se muestran los resultados de los pesos moleculares e índices de polidispersidad para PSO₂MeI y PCNMeI. Resulta interesante que los valores de Mn obtenidos para ambos poliitaconatos sean notablemente mayores respecto de los valores para PSO₂MA y PCNMA, aun cuando en todos los casos la relación [Monómero]/[AIBN] utilizada en la síntesis fue la misma. Una posible explicación a lo observado podría atribuirse a la metodología de polimerización empleada en la obtención de los

poliitaconatos. El fenómeno de autoaceleración, también conocido como efecto Trommsdorff [98], es detectado comúnmente en los procesos de polimerización en masa en donde ocurre un aumento en la velocidad de polimerización y, por lo tanto, simultáneamente un aumento del peso molecular. Esto se debe a un incremento repentino de la viscosidad del medio, limitando el desplazamiento de las cadenas poliméricas a través del medio. Esto favorece más a la adición de monómeros a los terminales de cadenas debido a que los monómeros, al difundir más fácil por el medio, logran generar una concentración de equilibrio en torno a los macroradicales en crecimiento. Adicionalmente a lo anterior, el aumento de la viscosidad trae consigo una disminución de la velocidad para las reacciones de terminación[98,99].

Tabla 19. Pesos moleculares y valores de índice de polidispersidad (I.P.D) para PSO₂MeI y PCNMeI.

	Mn (g/mol)	I.P.D
PSO ₂ MeI	2,47x10 ⁶	2,00
PCNMeI	2,21x10 ⁶	2,16

Considerando los resultados obtenidos a través de FT-IR, RMN y SEC, se corrobora la correcta obtención de ambos materiales de naturaleza polimérica conteniendo los grupos funcionales deseados.

III.3.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE PSO₂MeI Y PCNMeI.

A partir de los resultados expuestos en la Figura 54 y la Tabla 20, se puede observar que ambos poliitaconatos poseen temperaturas de inicio de descomposición superiores a 250 °C, según lo cual, ambos pueden ser

considerados como materiales con adecuada estabilidad térmica para aplicaciones en el campo de los dieléctricos[27].

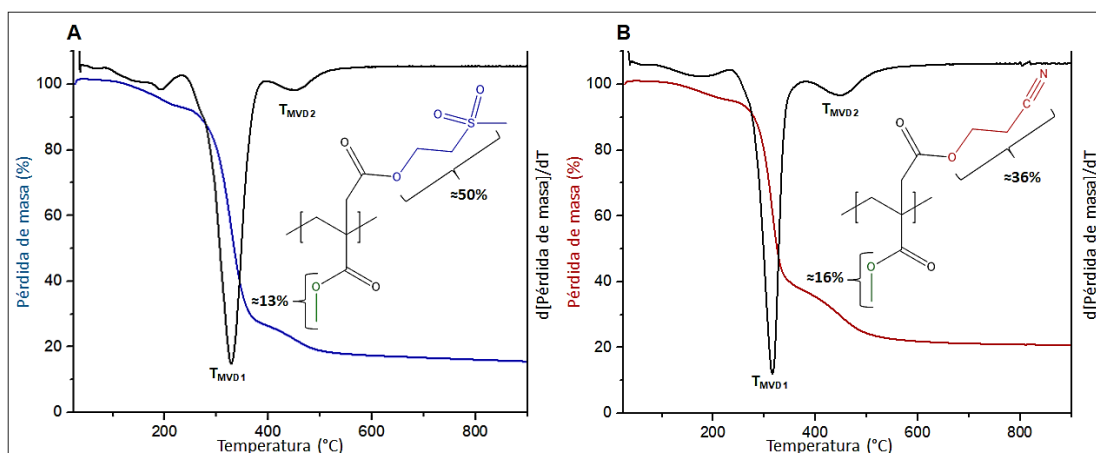


Figura 54. Termogramas de descomposición y análisis diferencial para los poliitaconatos PSO₂MeI (A) y PCNMeI (B).

Tabla 20. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T_i), temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_{MVD}) y residuo de pirólisis (R) para PSO₂MeI y PCNMeI.

	T_i (°C)	T_{MVD1} (°C)	T_{MVD2} (°C)	R (%)
PSO ₂ MeI	277	328	450	15,5
PCNMeI	279	316	449	20,8

Se observa que, tanto PSO₂MeI como PCNMeI, presentan perfiles de degradación similares en los que se detectan dos etapas de degradación. Sin embargo, en la primera de estas etapas (T_{MVD1}), ocurre el mayor porcentaje de pérdida de material (80 % y 71 % para PSO₂MeI y PCNMeI, respectivamente). Debido al resultado anterior, la asignación de estas etapas a la degradación

de determinadas estructuras en estos poliitaconatos, no pudo ser realizada con el mismo nivel de detalle que para PSO_2MA y PCNMA .

La contribución másica porcentual de los grupos laterales a la unidad monomérica de ambos poliitaconatos corresponde a un 63 % para PSO_2Mel y un 52 % para PCNMel (ver estructuras adjuntas en la Figura 54), valores que son menores al porcentaje de pérdida de masa medido en la primera etapa de descomposición de ambos sistemas. Por lo tanto, asignar esta etapa principalmente a la degradación de los grupos laterales, sin considerar otros procesos tales como la despolimerización del material y/o fragmentación aleatoria de enlaces, no sería correcto[87]. Por otra parte, una segunda etapa de degradación se observa en ambos termogramas, pero su contribución a la pérdida de masa es muy inferior respecto de la primera (4 % y 8 % para PSO_2Mel y PCNMel , respectivamente). En analogía a lo estudiado en los sistemas de polimetacrilatos, esta segunda etapa podría corresponder a la degradación del residuo pirolizado obtenido luego de la primera etapa de degradación.

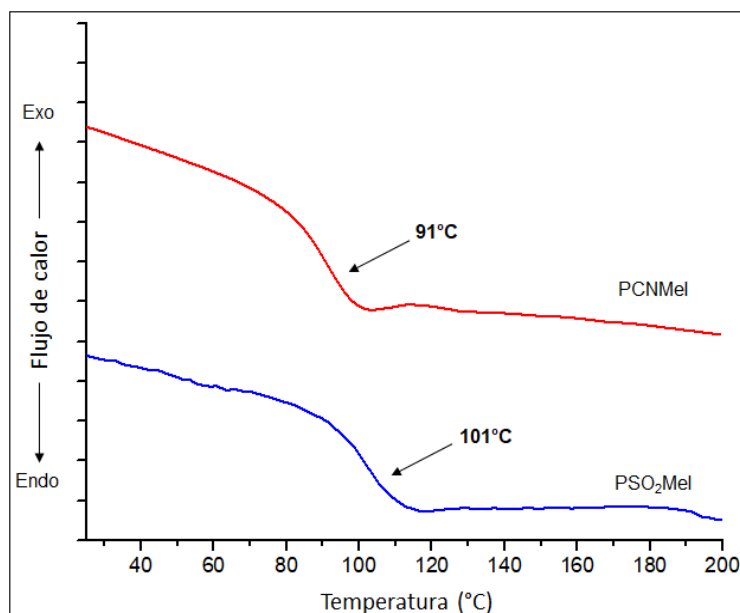


Figura 55. Medidas de calorimetría diferencial de barrido para los poliitaconatos PSO_2Mel y PCNMel .

Respecto de las medidas de calorimetría diferencial de barrido, la Figura 55 expone los resultados obtenidos para ambos poliitaconatos. Se determina que ambos sistemas se comportan como materiales amorfos, cuyos valores de T_g corresponden a 91 °C y 101 °C para PCNMeI y PSO₂MeI, respectivamente. Comparando estos resultados con los correspondientes polimetacrilatos sintetizados en este trabajo, se observa que aquellos polímeros que contienen grupos sulfonas en su estructura poseen mayores valores de T_g respecto de aquellos que poseen grupos nitrilo. Esto podría deberse al mayor momento dipolar del grupo sulfona que permitiría generar interacciones dipolo-dipolo intra e intercatenarias de mayor fuerza[51,55]. Además, y en relación a la aparente importancia que interacciones dipolares podrían tener sobre la T_g de estos materiales, ambos poliitaconatos exhiben valores de T_g mayores en comparación a los polímeros poli(n-propil metil itaconato) ($T_g \approx 63$ °C) y poli(n-butil metil itaconato) ($T_g \approx 42$ °C)[105], los cuales podrían ser considerados como especies análogas a PCNMeI y PSO₂MeI, respectivamente, pero sin la presencia de entidades de elevado momento dipolar.

III.3.3. CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA DE PSO₂MeI Y PCNMeI.

En la Figura 56 se exponen las medidas dieléctricas isócronas de los poliitaconatos conteniendo grupos sulfona y nitrilo, a partir de las cuales se puede analizar el comportamiento de los parámetros ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$.

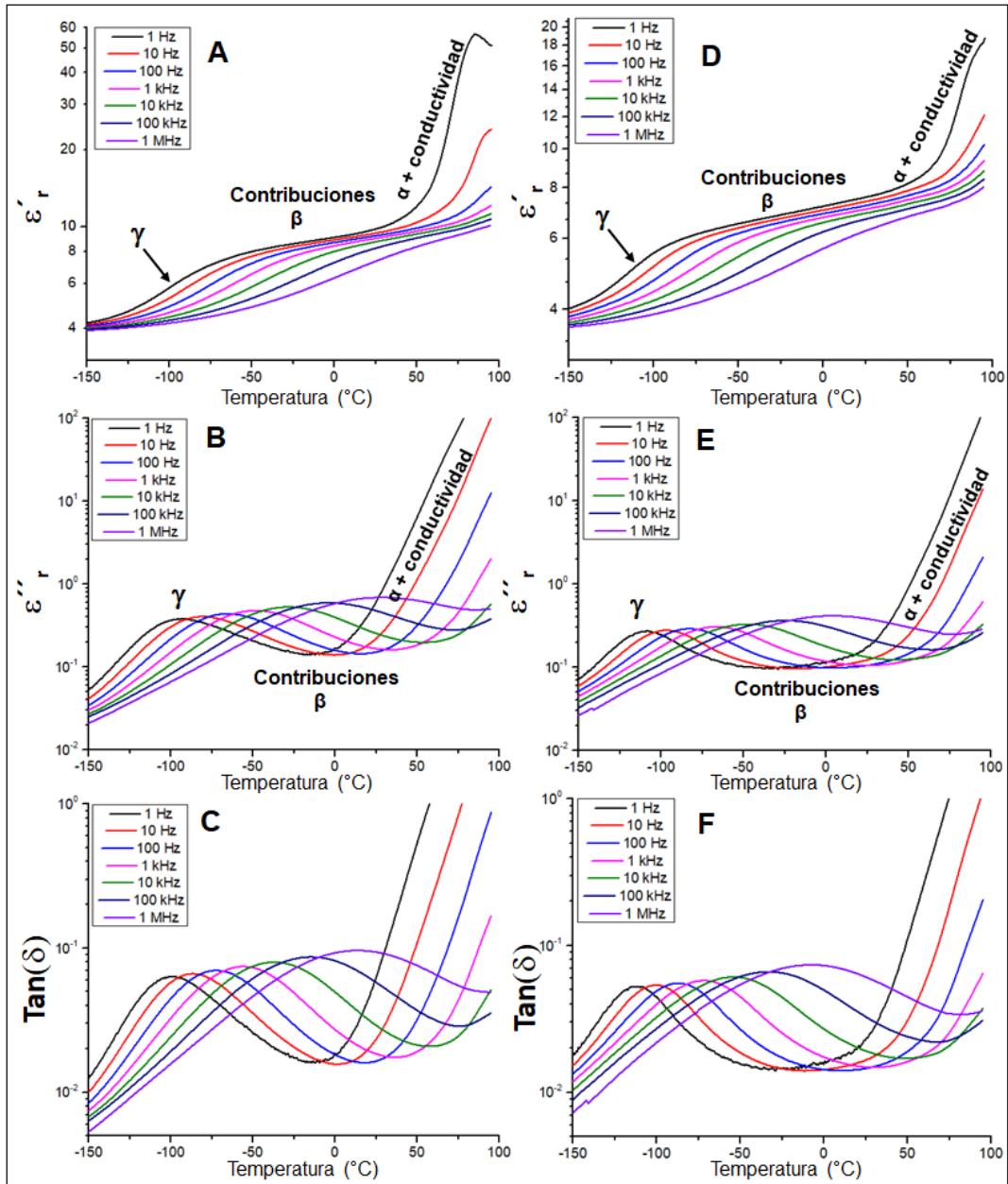


Figura 56. Medidas isócronas de ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$ para PSO₂MeI (A, B, C) y PCNMeI (D, E, F).

A partir de la Figura anterior, llama la atención la similitud que poseen estos resultados con aquellos obtenidos para PSO₂MA y PCNMA. Al igual que lo observado en el análisis de los polimetacrilatos, tanto PSO₂MeI como PCNMeI, presentan un incremento de ϵ'_r con la temperatura, marcado por dos regiones en las cuales se registra un aumento notorio en su valor. La primera región tiene lugar alrededor de -100 °C, mientras que la segunda ocurre a temperaturas por sobre los 50 °C. Estos aumentos en los valores de ϵ'_r , también son visualizados en los perfiles de pérdida dieléctrica de ambos poliitaconatos (Figura 56 B y E), a través de picos de relajación detectados en los mismos intervalos de temperatura. En analogía a los sistemas polimetacrilatos, mientras que el aumento de ϵ'_r y ϵ''_r observado a altas temperaturas podría asignarse a una relajación α relacionada con el fenómeno de transición vítrea y posteriormente a la contribución de la conductividad iónica, el incremento de ϵ'_r y ϵ''_r observado a bajas temperaturas no debería asignarse únicamente al movimiento de grupos sulfonas y nitrilos, sin antes conocer el comportamiento de los grupos carbonilos presentes en el esqueleto de estos poliitaconatos. Por lo tanto, así como el poli(metil metacrilato) (PMMA) ha sido utilizado como referencia en estudios dieléctricos de polimetacrilatos[51], el poli(dimetil itaconato) (PDMeI) será utilizado como referencia en el estudio de los presentes poliitaconatos. Genix *et al.*[110] demostró que el comportamiento dieléctrico de ambas estructuras carbonílicas presentes en poliitaconatos difiere de manera significativa, llegando a exhibir picos de relajación diferentes en las medidas dieléctricas isócronas. El movimiento del grupo carbonilo que se encuentra separado por una unidad metilénica de la cadena principal, presenta un pico de relajación centrado alrededor de -110 °C y, en dicho trabajo, fue asignado como relajación $\beta_{RÁPIDA}$, mientras que la estructura carbonílica unida directamente a la cadena polimérica presenta un pico de relajación asignado como β_{LENTA} , que comienza a detectarse a partir de los -50 °C. Esto fue corroborado en el presente

proyecto de tesis, a través de mediciones isócronas e isotérmicas realizadas a PDMel (ver Figura 57).

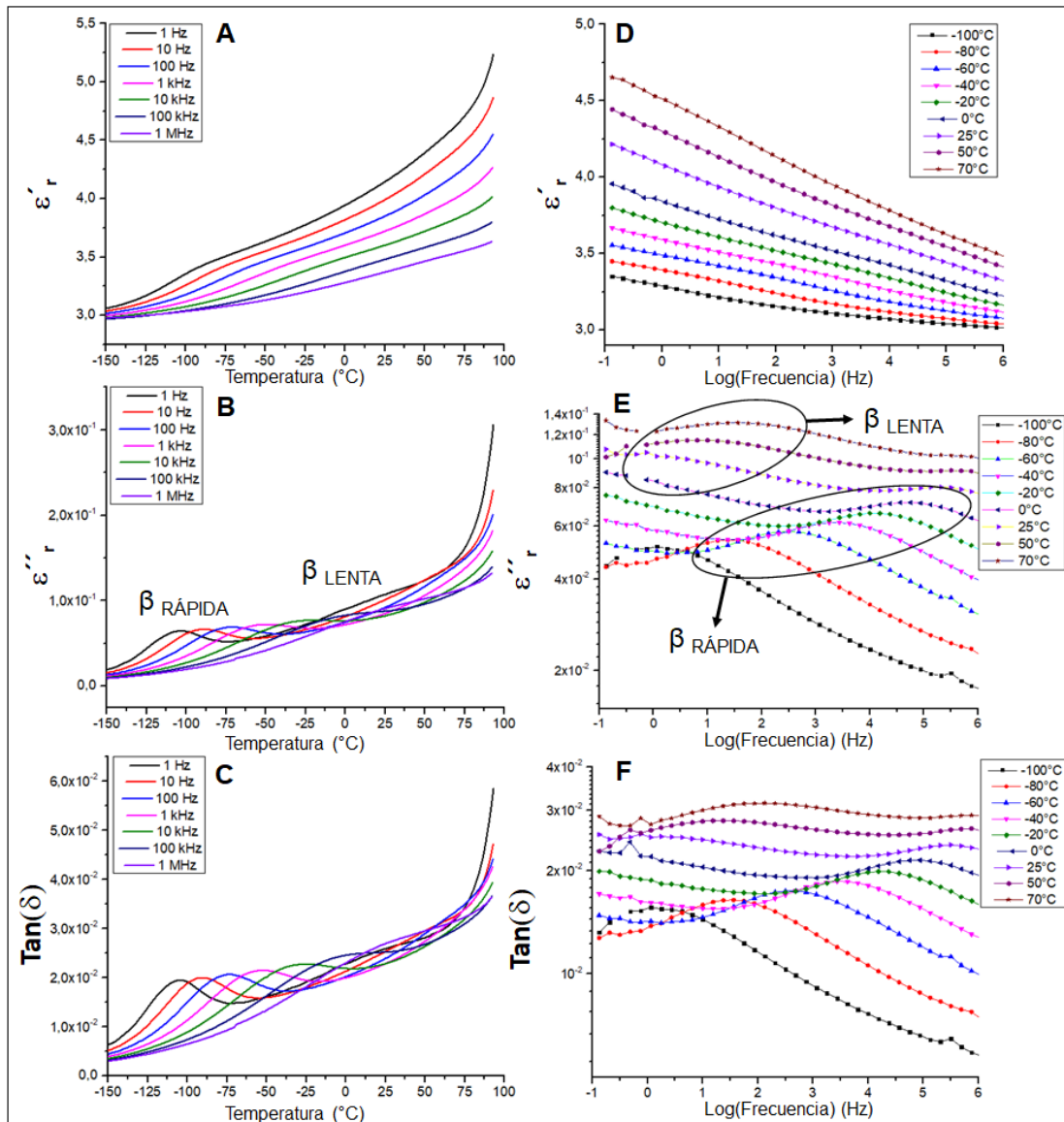


Figura 57. Medidas isócronas (A,B,C) e isotérmicas (D,E,F) de ϵ' , ϵ'' y $\tan(\delta)$ para PDMel.

Por lo tanto, en atención a lo anteriormente expuesto, los picos de relajación observados a bajas temperaturas en PSO₂Mel y PCNMel consistirían en

contribuciones tanto de grupos carbonilos como de sulfonas o nitrilos, dependiendo del polímero estudiado. Sin embargo, a juzgar por el considerable menor valor de ϵ'_r que PDMel posee a $-100\text{ }^\circ\text{C}$ (3,3 a 1 Hz) respecto del expuesto por PSO₂MeI y PCNMeI (5,8 y 5,6 a 1 Hz, respectivamente), se podría considerar que el movimiento tanto de sulfonas como nitrilos son los protagonistas en dichos procesos de relajación y por lo tanto, al igual que para PSO₂MA y PCNMA, serían asignados como relajaciones γ . Además, el valor notoriamente inferior de intensidad que presenta el máximo de la relajación $\beta_{\text{RÁPIDA}}$ en la Figura 57 B, en comparación al que poseen las relajaciones γ de ambos poliitaconatos (Figura 56 B y E), apoyaría la suposición anterior. Finalmente, el incremento de ϵ'_r observado en el intervalo de temperaturas comprendido entre las relajaciones γ y α , podría asociarse a las contribuciones que las especies carbonílicas aportan a la polarización del material (contribuciones β). En la Figura 58 se resume la asignación de las relajaciones dieléctricas detectadas con sus respectivas estructuras moleculares.

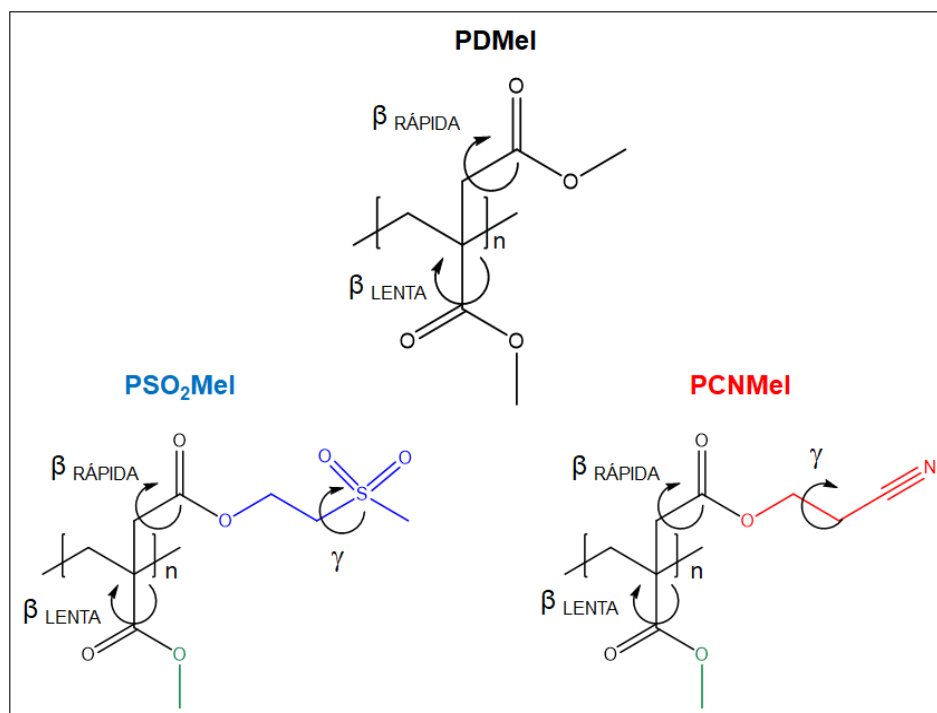


Figura 58. Asignación de relajaciones a movimientos moleculares de estructuras dipolares presentes en PDMel, PSO₂MeI y PCNMeI.

En la Tabla 21 se muestran los resultados de ϵ'_r y Tan (δ) obtenidos para ambos poliitaconatos a temperatura ambiente.

Tabla 21. Valores de ϵ'_r y Tan(δ) obtenidos a 25 °C para PSO₂MeI y PCNMeI.

	ϵ'_r (1 Hz)	ϵ'_r (1 kHz)	Tan (δ) (1 kHz)
PSO ₂ MeI	9,8	9,0	0,019
PCNMeI	7,6	7,1	0,015

A partir de los resultados expuestos en la Tabla 21, se determina que ambos materiales presentan valores de ϵ'_r por sobre el promedio de la mayoría de los materiales poliméricos comerciales e incluso superiores a otros materiales dieléctricos de naturaleza polimérica recientemente reportados. Además, los valores obtenidos para Tan (δ) permite considerar a estos polímeros, como medios dieléctricos con valores de factor de pérdidas razonablemente bajos.

Al igual que lo observado para los sistemas polimetacrilicos, el poliitaconato que contiene grupos sulfona exhibe una constante dieléctrica superior respecto de su par conteniendo grupos nitrilo. Como ya se vio previamente, este resultado no debe ser solamente atribuido al mayor momento dipolar que el grupo sulfona posee frente al grupo nitrilo, sino que también, es necesario considerar la densidad dipolar del material y la movilidad que poseen las entidades dipolares. Por lo tanto, de manera análoga a como fue realizado para los sistemas polimetacrilatos, utilizando la información entregada en la Tabla 22, se calculará la densidad dipolar y evaluará el porcentaje de las entidades dipolares móviles en los polímeros PSO₂MeI y PCNMeI.

Tabla 22. Valores de densidad e índice de refracción para los poliitaconatos PSO₂MeI y PCNMeI.

	Densidad (g/cm ³)	Índice de refracción (<i>n</i>)
PSO ₂ MeI	1,37	1,5194
PCNMeI	1,32	1,5033

A partir de los valores de densidad de ambos polímeros y considerando el peso molecular de sus unidades monoméricas respectivas, valores de $3,30 \times 10^{27}$ y $4,03 \times 10^{27}$ (N°monómeros/m³) fueron calculados para las densidades

monoméricas de PSO₂MeI y PCNMeI. Finalmente, como cada monómero posee una estructura dipolar de tipo sulfona o nitrilo, estos valores corresponderían a las densidades dipolares.

En relación al cálculo del % de dipolos móviles, previo al uso de la ecuación de Onsager (ecuación 5), fueron determinados los valores de ϵ_{∞} a través de la ecuación 8 y sus índices de refracción, obteniéndose resultados de 2,8 y 2,7 para PSO₂MeI y PCNMeI, respectivamente. Con respecto a la temperatura escogida para realizar los cálculos, esta se determinó que fuera -50 °C basado en los mismos argumentos previamente expuestos en la sección III.1.3. (pág. 73). En base a la información anterior, y haciendo uso de la ecuación de Onsager, se calcularon valores para $\epsilon'_{\text{Onsager}}$ de 32,2 para ambos poliitaconatos. Por último, utilizando los valores de ϵ'_r a -50 °C y 1 Hz de ambos polímeros (8,0 para PSO₂MeI y 6,5 para PCNMeI), la ecuación 10 entrega valores $\epsilon_{\text{dipolar}}$ para PSO₂MeI y PCNMeI de 5,2 y 3,8, respectivamente.

Finalmente, el cálculo de los dipolos móviles para estos poliitaconatos se lleva a cabo mediante el uso de la ecuación 14:

$$\left(\frac{\epsilon'_{\text{dipolar}} - \epsilon_{\text{dipolar}}^{\text{PDMel}}}{\epsilon'_{\text{Onsager}} - \epsilon_{\infty}} \right) \times 100 = \text{dipolos móviles (\%)} \quad (14)$$

La derivación de esta ecuación sigue la misma lógica que la previamente utilizada en el caso de los polimetacrilatos (ecuación 11), con la particularidad de que, para sustraer las contribuciones de los grupos carbonilos al parámetro $\epsilon_{\text{dipolar}}$ de ambos poliitaconatos, se reemplaza el término $\epsilon_{\text{dipolar}}^{\text{PMMA}}$ por $\epsilon_{\text{dipolar}}^{\text{PDMel}}$. Considerando el índice de refracción de PDMel (1,4893) y su constante dieléctrica de 3,6 obtenida a -50 °C y 1 Hz, el uso de las ecuaciones 8 y 10 permite determinar un valor de $\epsilon_{\text{dipolar}}^{\text{PDMel}}$ igual a 0,94. Es así como la ecuación 14 entrega valores de 14 % y 10 % para PSO₂MeI y PCNMeI, respectivamente.

Por lo tanto, y al igual que lo observado para los polimetacrilatos PSO₂MA y PCNMA, los factores: momento dipolar, densidad dipolar y cantidad de dipolos móviles, permiten determinar que, aun cuando PSO₂MeI presenta una menor cantidad de dipolos que PCNMeI, el mayor momento dipolar que los grupos sulfona poseen respecto a los grupos nitrilos y el mayor porcentaje de dipolos móviles que presenta PSO₂MeI, permitirían comprender la mayor constante dieléctrica que este sistema exhibe respecto de PCNMeI. Este resultado, en conjunto con el obtenido para los polimetacrilatos, permitiría establecer que el uso de grupos sulfona como entidad dipolar sería una estrategia más efectiva al momento de generar materiales dieléctricos poliméricos con elevada constante dieléctrica.

Continuando con la caracterización dieléctrica de estos materiales, en la Figura 59 se muestran las mediciones isotérmicas para los parámetros ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$ de ambos poliitaconatos.

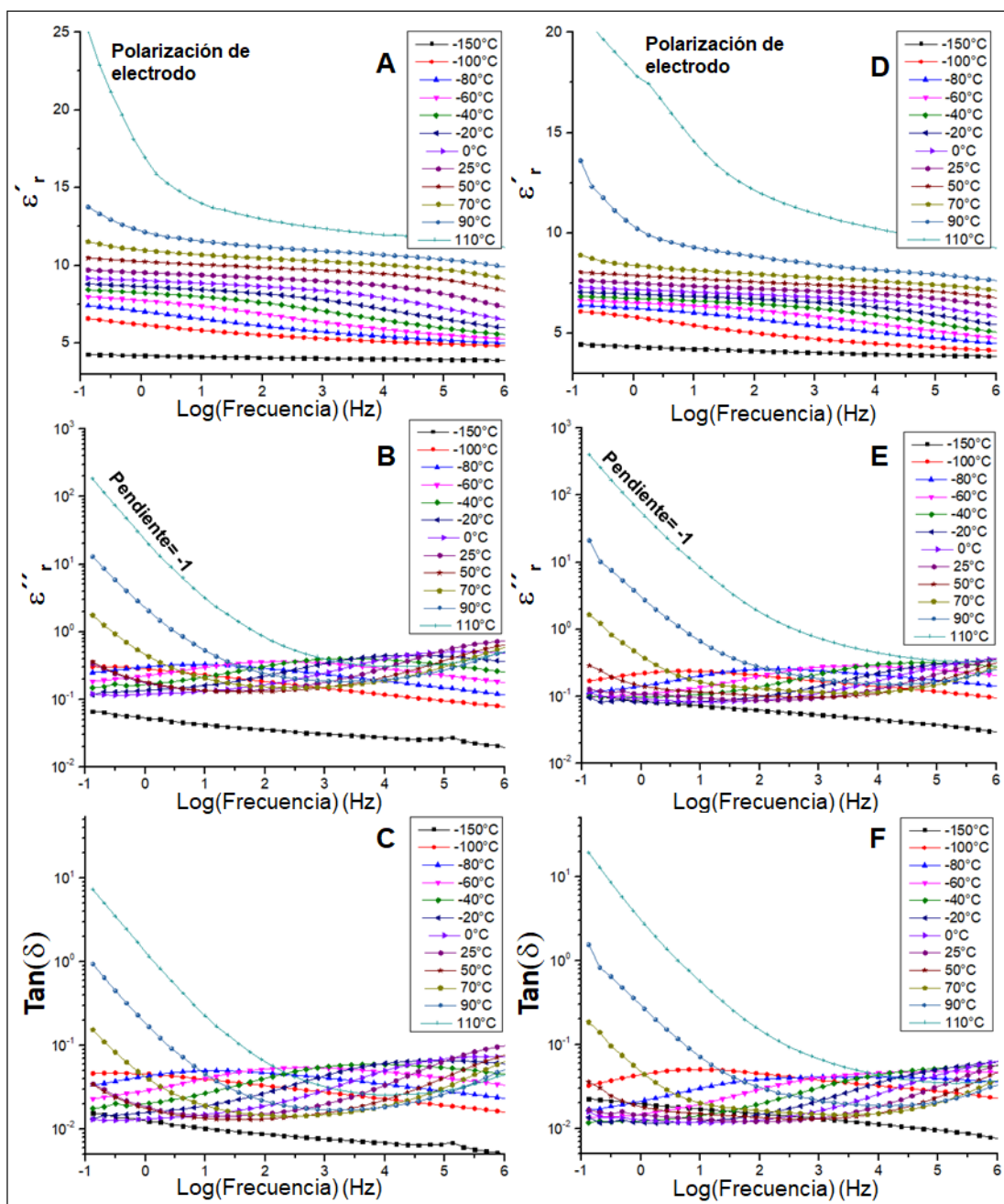


Figura 59. Mediciones isotérmicas de ϵ'_r , ϵ''_r y Tan(δ) para PSO₂MeI (A,B,C) y PCNMeI (D,E,F).

Se observa que el comportamiento mostrado por PSO₂MeI y PCNMeI es similar al expuesto por los polimetacrilatos previamente analizados y, por lo

tanto, una descripción similar de estos resultados puede ser encontrada en la sección III.1.3. (pág. 75-77) del presente escrito. Con el objetivo de optimizar la información provista por los ensayos isotérmicos mostrados previamente, en la Figura 60, se representan solamente aquellas mediciones de ϵ''_r obtenidas a bajas temperaturas.

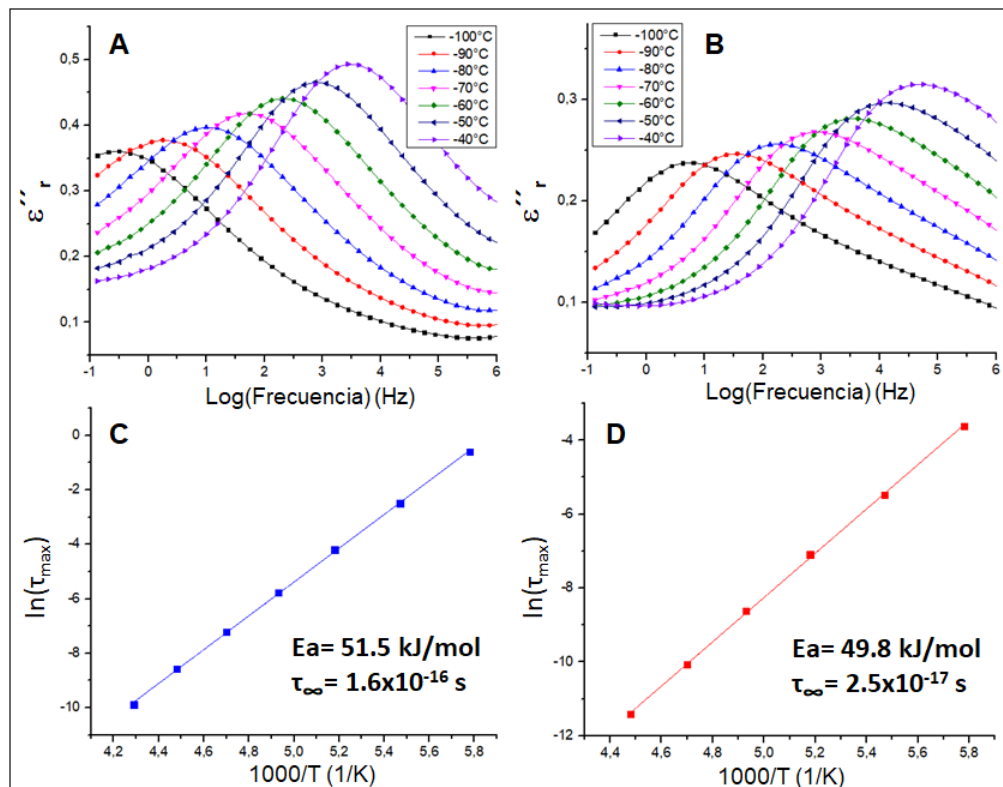


Figura 60. Medidas isotérmicas de ϵ''_r a bajas temperaturas y ajustes lineales de tipo Arrhenius para PSO₂Mel (A-C) y PCNMel (B-D).

En base a los resultados mostrados en la Figura 60, se pueden identificar claramente las relajaciones dieléctricas γ asociadas, tal como se discutió previamente, principalmente al movimiento de grupos sulfonas o nitrilos, dependiendo del poliitaconato bajo estudio. Se observa, en ambos casos, un desplazamiento del máximo hacia frecuencias mayores, conforme se aumenta la temperatura del sistema. Haciendo uso de esta información, se ajustan

estos resultados bajo un comportamiento de tipo Arrhenius (Figura 60 C y D), a partir del cual se obtienen las energías de activación (E_a) para el movimiento tanto de sulfonas (51,5 KJ/mol) como nitrilos (49,8 kJ/mol) presentes en estos polímeros. Estos valores de E_a siguen la tendencia observada en los polimetacrilatos en donde, nuevamente, aquellos materiales que contienen grupos sulfonas muestran relajaciones γ de mayor energía de activación. Este resultado, al igual que en caso anterior, podría ser argumentado en base a un mayor grado de interacciones en los que estos grupos funcionales, en comparación a los nitrilos, participan dentro de la estructura polimérica. Adicionalmente, los valores de E_a obtenidos para estos poliitaconatos son inferiores a los calculados para los polimetacrilatos, permitiendo argumentar que la matriz polimérica de estos poliitaconatos impone menores restricciones energéticas al movimiento de estos grupos.

Con respecto a los valores τ_∞ obtenidos, nuevamente nos encontramos con cifras inferiores a 10^{-13} s. Por lo anterior, y con el afán de realizar un estudio comparativo con los sistemas polimetacrilatos, se aplicó de manera análoga la relación de Eyring a estos poliitaconatos. Los ajustes lineales se muestran en la Figura 61.

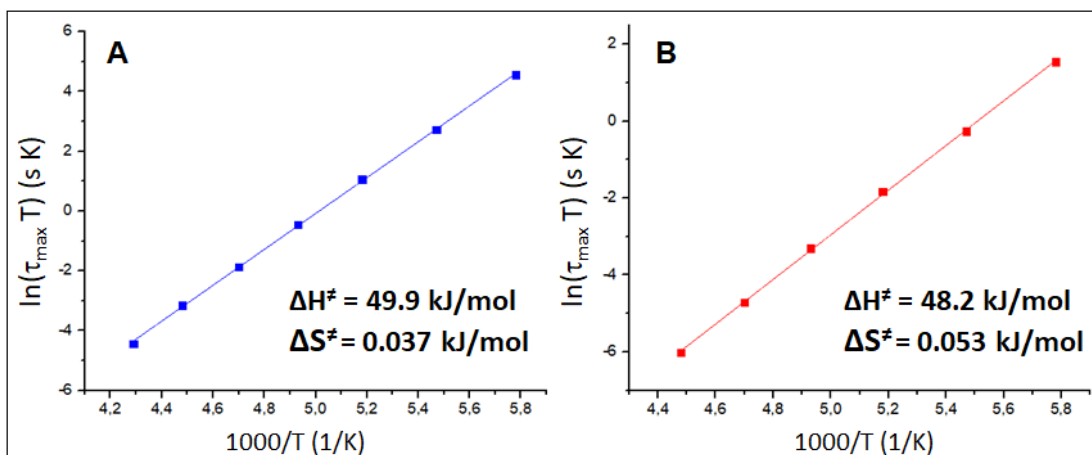


Figura 61. Ajustes lineales tipo Eyring para PSO₂MeI (A) y PCNMeI (B).

Al igual que lo observado para los polímeros PSO₂MA y PCNMA, los términos entálpicos calculados para ambos poliitaconatos son inferiores en valor a las E_a obtenidas a través de Arrhenius. No obstante, ambos parámetros siguen la misma tendencia, en donde el menor valor de E_a y ΔH[‡] lo exhibe PCNMeI. Respecto del término entrópico (ΔS[‡]), se repite el mismo resultado obtenido para polimetacrilatos, en donde el poliitaconato conteniendo entidades dipolares del tipo nitrilo, expone mayor valor de ΔS[‡] respecto del sistema que posee grupos sulfona. La explicación a este resultado sería la misma a la entregada durante la caracterización de los polimetacrilatos.

III.4. ESTUDIO DE POLIITACONATOS PARTE 2: EFECTO DEL NÚMERO DE GRUPOS DIPOLARES EN EL COMPORTAMIENTO DIELECTRICO.

En base a los resultados discutidos en la sección anterior se demuestra que, poliitaconatos conteniendo grupos de elevado momento dipolar, logran exponer adecuadas propiedades dieléctricas. Esto sirve de motivación para seguir incursionando en el estudio de estos sistemas aplicados en el campo de los dieléctricos.

Una de las particularidades que presenta el esqueleto polimérico de los poliitaconatos, es la doble funcionalidad que posee su estructura monomérica. Esta característica permite realizar y combinar distintos tipos de modificaciones químicas, con el objetivo de estudiar los efectos producidos sobre determinadas propiedades del material. En esta sección, aprovechando esta doble funcionalidad, se evaluará el efecto que tiene la adición de una segunda especie dipolar sobre la polarización del material. En base a lo anterior, se presentan los resultados de las propiedades dieléctricas obtenidos para PDCNI y se comparan con los pertenecientes al poliitaconato PCNMeI. El análisis comparativo con PCNMeI se fundamenta basado en que ambos materiales son derivados poliitacónicos que contienen la misma entidad dipolar

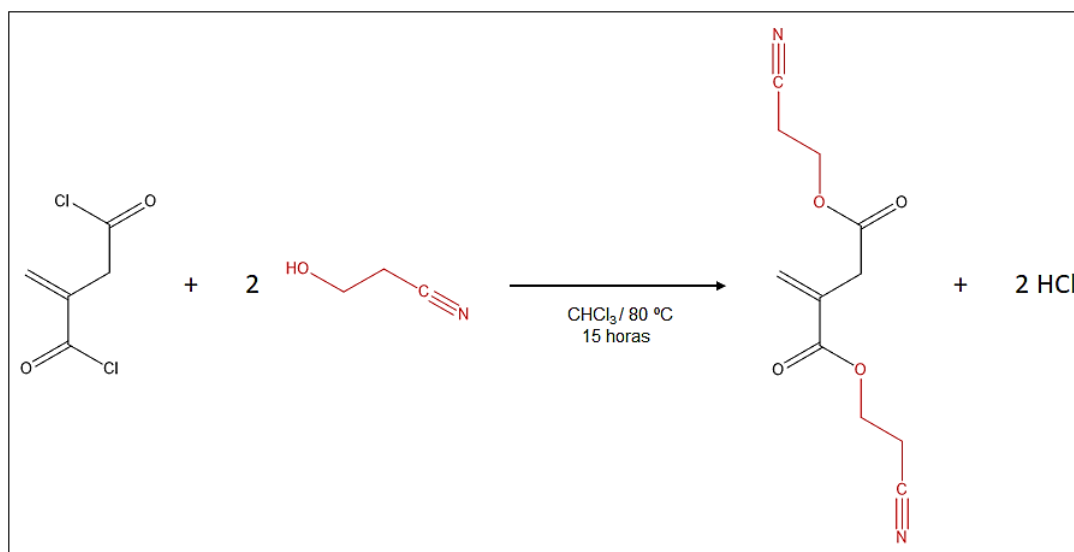
(grupos nitrilos), pero difieren en el número de estas entidades presentes en el material.

III.4.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PDCNI Y SU MONÓMERO.

La caracterización estructural tanto del monómero DCNI como su polímero PDCNiT se llevó a cabo a través de FT-IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN. Además, mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), fueron determinados el pesos molecular e índice de polidispersidad de PDCNI.

III.4.1.1. Síntesis del monómero itacónico Bis(2-cianoetil) itaconato (DCNI).

La síntesis del di-éster DCNI se llevó a cabo de manera exitosa reaccionando el dicloruro de ácido, cloruro de itaconiloílo, con el alcohol 2-cianoetanol. El Esquema 8 expone la ruta sintética utilizada.



Esquema 8. Ruta sintética para la obtención del monómero DCNI.

En la Figura 62 se expone el espectro infrarrojo de DCNI en el cual se logran detectar las bandas vibracionales características de los grupos funcionales presentes en el monómero. Al igual que en casos previos, las principales señales observadas corresponden al estiramiento C – H de las porciones alifáticas, la vibración de estructuras carbonílicas, el estiramiento vibracional del doble enlace C – C, la doble señal para la vibración de los enlaces C – O presentes en los grupos éster de la molécula y la banda vibracional característica del grupo nitrilo centrada en 2254 cm^{-1} [72,81,106]. Adicionalmente, en la Tabla 23 se indican los valores de los desplazamientos para estas señales.

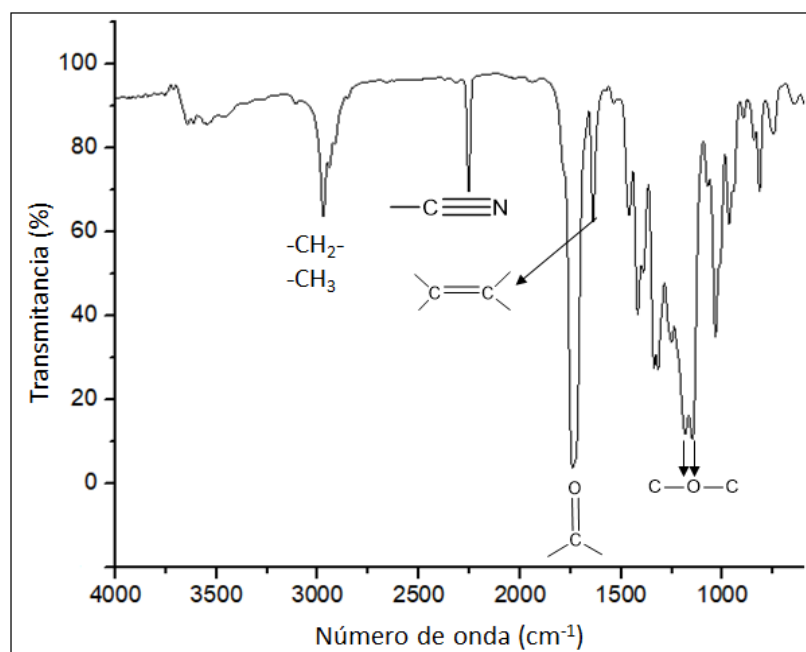

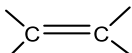


Figura 62. Espectro infrarrojo obtenido para el monómero DCNI.

Tabla 23. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en DCNI. Valores en número de onda (cm^{-1}).

	-CH ₂ - -CH ₃			C—O—C	—C≡N
DCNI	2973	1735	1640	1184 y 1149	2254

A modo de completar la caracterización estructural de DCNI, la Figura 63 muestra los espectros ¹H-RMN y ¹³C-RMN en los cuales se llevó a cabo la asignación completa de las señales observadas, permitiendo corroborar de manera positiva la estructura del monómero deseado.

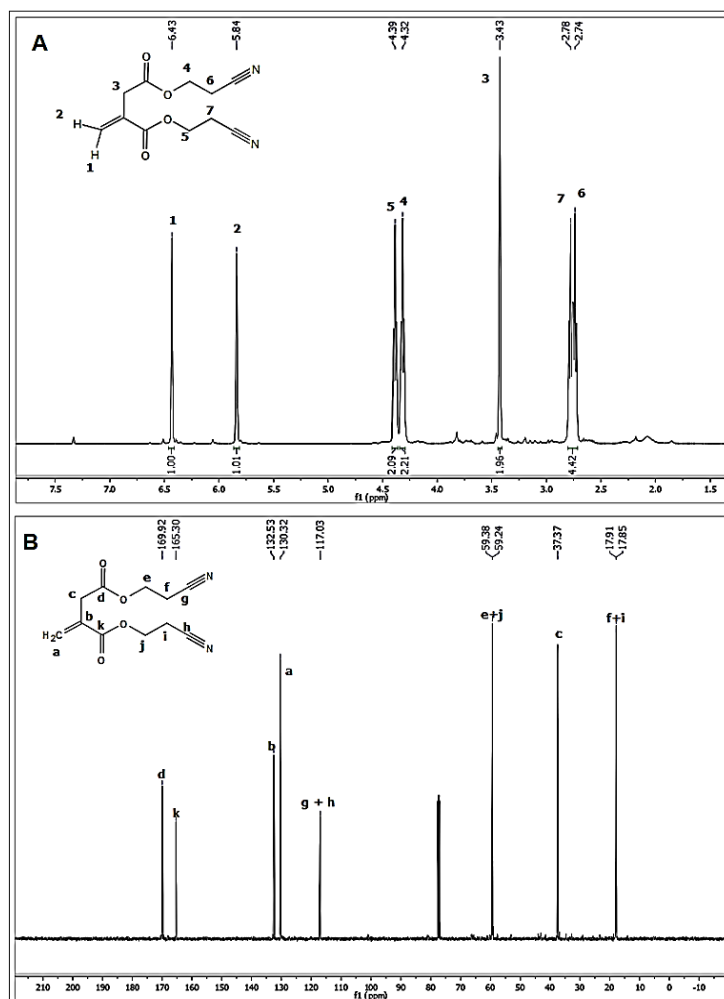
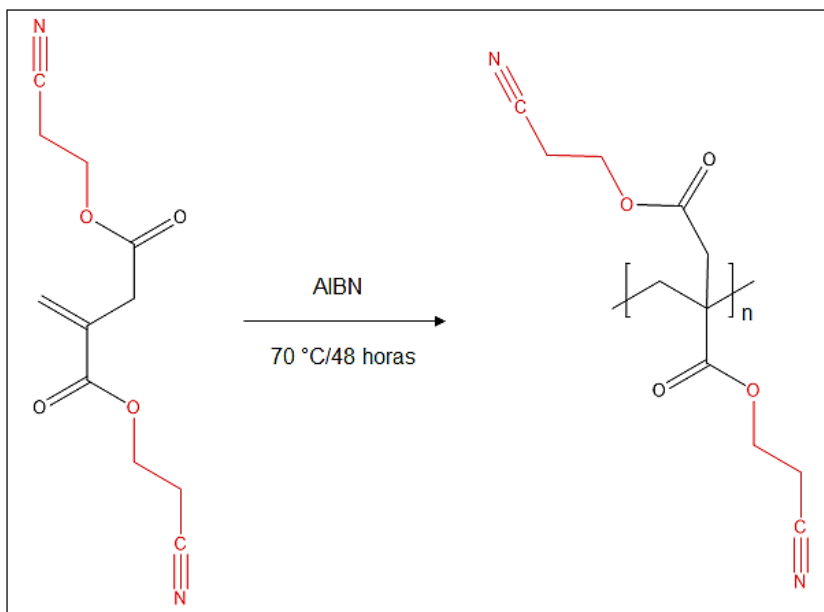


Figura 63. Espectros ^1H -RMN (A) y ^{13}C -RMN (B) para DCNI obtenidos en CDCl_3 .

III.4.1.2. Poli(bis(2-cianoetil) itaconato) (PDCNI) sintetizado mediante polimerización radicalaria convencional en masa.

En el Esquema 9 se representa la ruta sintética para la obtención del poliitaconato PDCNI.



Esquema 9. Síntesis de PDCNI a través de polimerización radicalaria convencional en masa.

A través del análisis del espectro infrarrojo de PDCNI (Figura 64) se logran identificar las bandas vibracionales características de los principales grupos funcionales presentes en su estructura molecular. Al igual que para los poliitaconatos anteriores, las vibraciones de los grupos CH₂, CH₃, carbonilos y ésteres son identificadas en el espectro. Además, al igual que en casos anteriores, la presencia del grupo funcional nitrilo es confirmada a través de la banda vibracional centrada en 2254 cm⁻¹. La Tabla 24 muestra los desplazamientos para las principales bandas vibracionales identificadas en el espectro infrarrojo.

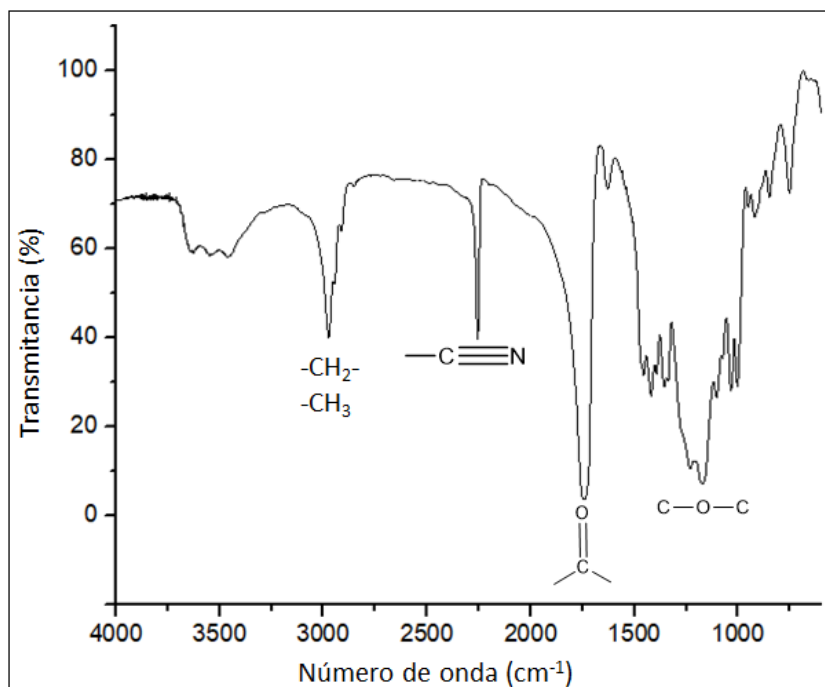



Figura 64. Espectro infrarrojo de PDCNI.

Tabla 24. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en PDCNI. Valores en número de onda (cm^{-1}).

	-CH ₂ - -CH ₃		C-O-C	-C≡N
PDCNI	2974	1742	1172	2255

Continuando con la caracterización estructural de PDCNI, en la Figura 65 se exponen los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, cuyo análisis permitió identificar y asignar todas las señales observadas. Por lo tanto, a través de FT-IR y RMN se corrobora la estructura química de PDCNI.

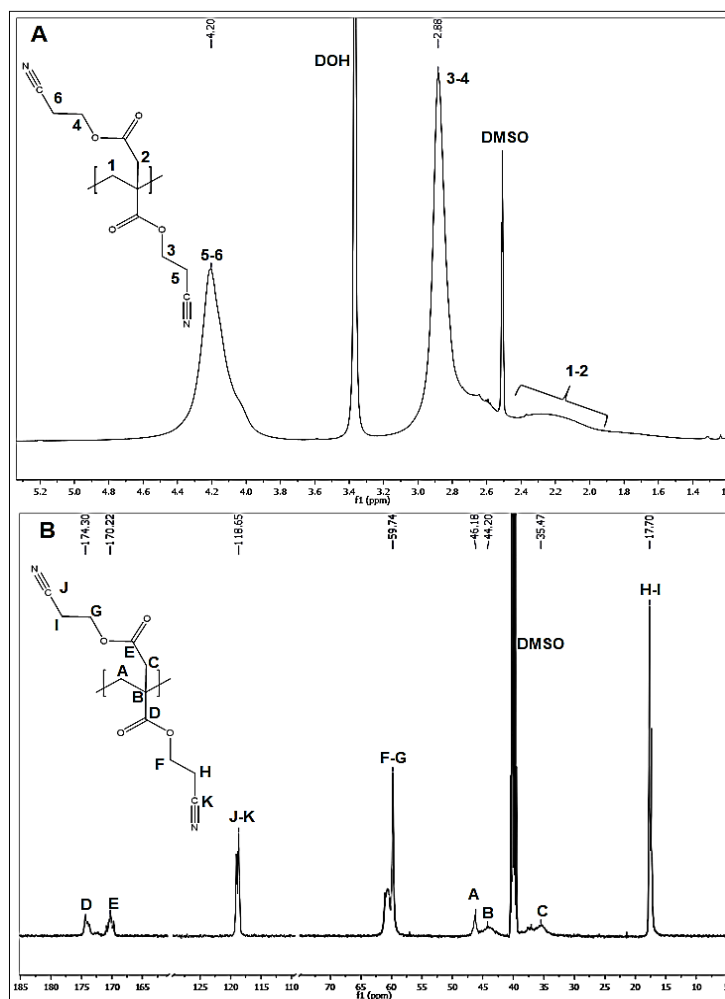


Figura 65. Espectros ¹H-RMN (A) y ¹³C-RMN (B) para PDCNI obtenidos en DMSO-d₆.

Finalmente, en la Tabla 25, se muestran los resultados obtenidos para el peso molecular y el índice de polidispersidad del poliitaconato PDCNI.

Tabla 25. Peso molecular y valor de índice de polidispersidad (I.P.D) para PDCNI.

	Mn (g/mol)		I.P.D	
PDCNI	6,38x10 ⁵	7,1x10 ³	1,98	2,27

A diferencia de lo observado para los polímeros previamente sintetizados, PDCNI exhibe una distribución de pesos moleculares del tipo bimodal, lo cual se debe a un hecho experimental. Bajo las mismas condiciones experimentales de polimerización (0,5 mol % de AIBN, 70 °C y 48 horas), mientras que PSO₂MeI y PCNMeI polimerizan relativamente con adecuados porcentajes de conversión, se encontró que PDCNI no lograba superar el 10 %. Un bajo porcentaje de conversión conlleva el desaprovechamiento de una cantidad importante de monómero y, al mismo tiempo, la obtención de una baja cantidad de polímero que dificultaría la caracterización completa del material. Luego de diversos intentos fallidos para mejorar la conversión monomérica se encontró que, manteniendo la temperatura y tiempo de reacción iniciales (70 °C y 48 horas), pero agregando una segunda porción de AIBN (0,5 mol% respecto de la cantidad inicial de monómero) transcurridas las primeras 24 horas de reacción, se logró un 54 % de conversión y con ello, una cantidad óptima de polímero para llevar a cabo su caracterización.

III.4.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE PDCNI.

En la Figura 66 y Tabla 26 se muestran los resultados obtenidos a través del análisis termogravimétrico del polímero PDCNI. Este polímero presenta una temperatura de inicio de descomposición por encima de 250 °C y un perfil de degradación similar a los poliitaconatos previamente estudiados.

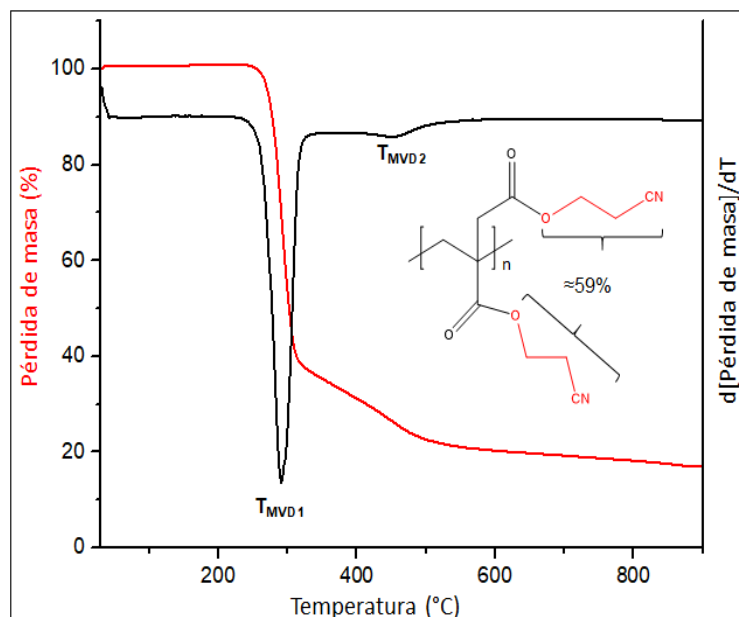


Figura 66. Termograma de descomposición y análisis diferencial para PDCNI.

Tabla 26. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T_i), temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_{MVD}) y residuo de pirólisis (R) para PDCNI.

	T_i (°C)	T_{MVD1} (°C)	T_{MVD2} (°C)	R (%)
PDCNI	267	291	449	17

Tal como lo observado para PSO_2MeI y $PCNMeI$, el termograma de PDCNI permite identificar dos etapas de degradación caracterizadas por las temperaturas T_{MVD1} y T_{MVD2} . En la primera etapa de degradación se observa un porcentaje de pérdida de masa equivalente a un 78 %, mientras que a la segunda etapa se le atribuye un valor de 5 %. Realizando el mismo análisis anterior, es posible atribuir la pérdida de masa observada en la primera etapa a la volatilización de diversas especies formadas por distintos mecanismos de

degradación que ocurren simultáneamente en la escala de temperatura. Dichos mecanismos podrían corresponder a la ruptura de los grupos laterales del polímero, fragmentación aleatoria de la estructura polimérica y/o procesos de despolimerización[86,87]. Por otra parte, la segunda etapa podría corresponder a la degradación del material pirolizado obtenido luego de la primera etapa.

Por otra parte, en la Figura 67, se muestra el resultado obtenido a través de calorimetría diferencial de barrido para PDCNI. Este polímero presenta un comportamiento de material amorfo con un valor de T_g de 81 °C. Tomando como comparación al poliitaconato PCNMeI (sección III.3.2. pág. 131) , el valor menor de T_g que presenta PDCNI era de esperarse, posiblemente, a un incremento en el volumen libre dentro de la estructura debido al reemplazo del grupo metilo por un segundo grupo 2-cianoetoxi [111].

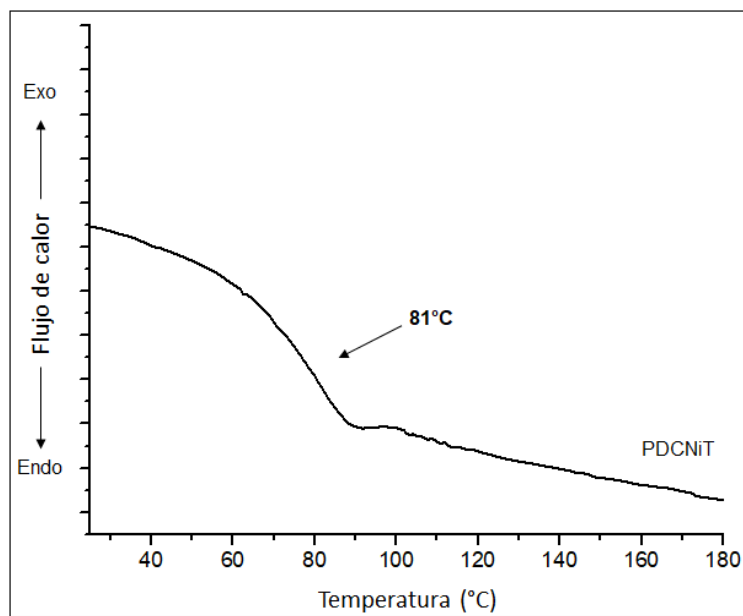


Figura 67. Medida de calorimetría diferencial de barrido para PDCNI.

Sin embargo, considerando el valor notoriamente inferior de T_g reportado para el polímero poli(di n-propil itaconato) ($T_g = 25\text{ }^\circ\text{C}$), el cual correspondería a un sistema de estructura análoga a PDCNI pero sin la presencia de grupos nitrilos[105], resulta evidente el efecto que poseen las entidades de elevado momento dipolar en el valor de T_g de estos materiales.

III.4.3. CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA DE PDCNI.

En la Figura 68, se muestran las mediciones isócronas e isotérmicas de las propiedades dieléctricas (ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$) para PDCNI.

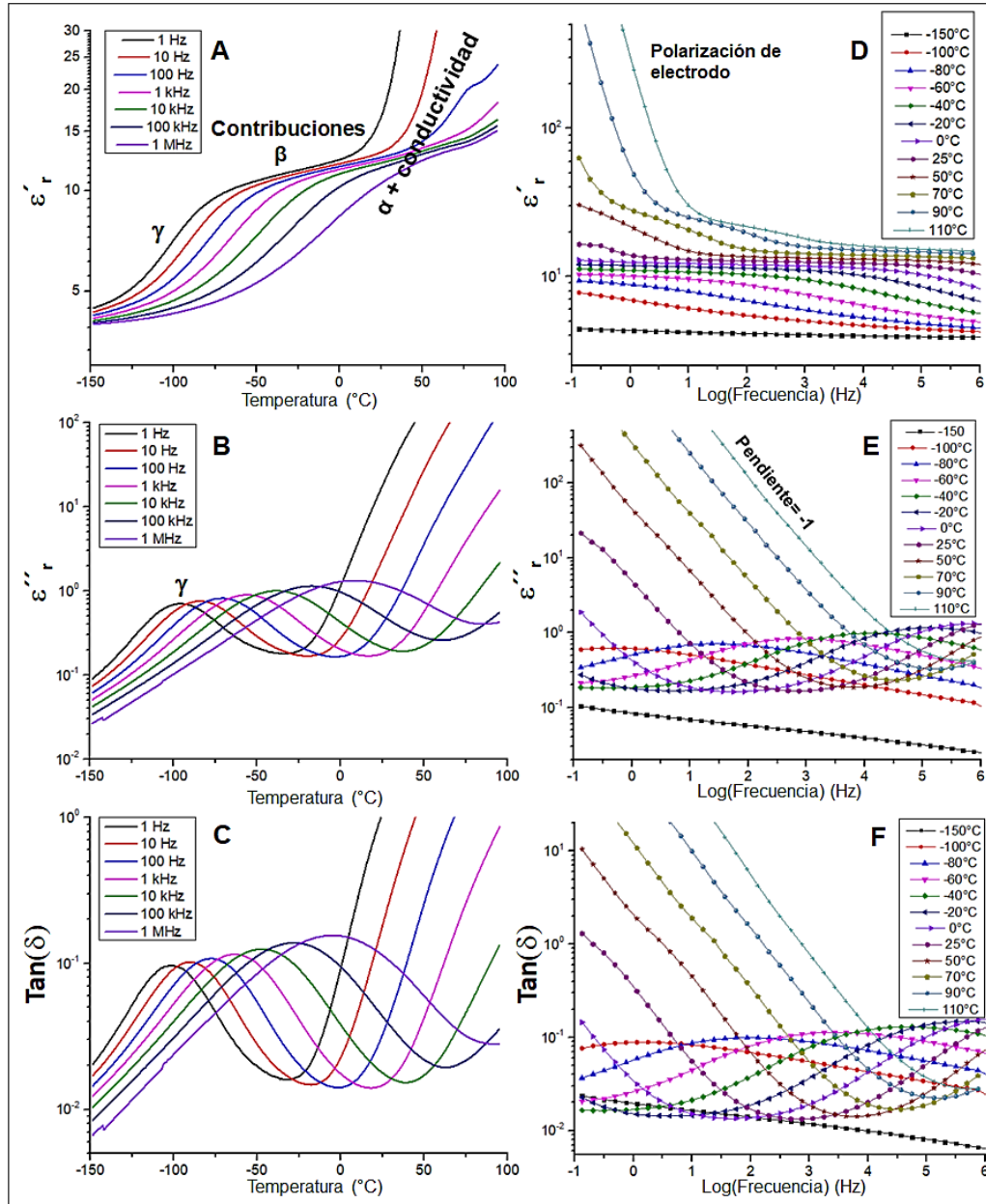


Figura 68. Medidas isócronas (A, B, C) e isotérmicas (D, E, F) de ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$ para PDCNI.

A partir del análisis de las medidas isócronas (Figura 68 A, B y C), se observa un comportamiento muy similar al mostrado anteriormente por PSO₂MeI y PCNMeI. Debido a lo anterior, se estima que la discusión realizada previamente para la asignación de las relajaciones observadas en estos poliitaconatos, podría aplicarse nuevamente para PDCNI (Figura 69). Sin embargo, llama la atención para este material, que la aparición de la relajación α y el fenómeno de conductividad iónica ocurre a temperaturas incluso por debajo de 25 °C y, por lo tanto, bastante inferiores en comparación a lo observado en PSO₂MeI y PCNMeI (ver Figura 56). Esto es corroborado también a partir de las mediciones isotérmicas (Figura 68 D, E y F), en las cuales, a partir de las mediciones llevadas a cabo a 25 °C, se observa el aumento característico de los valores ϵ'_r , ϵ''_r y Tan (δ) atribuidos al fenómenos de transición vítrea y conductividad iónica[51,94].

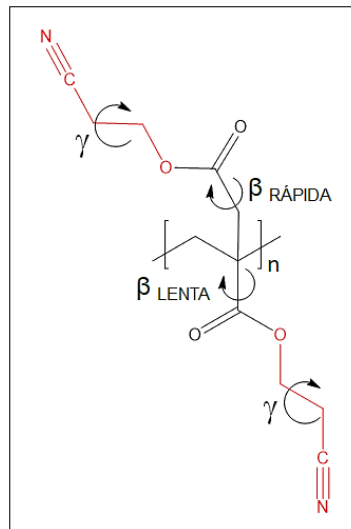


Figura 69. Asignación de relajaciones a movimientos moleculares de estructuras dipolares presentes PDCNI.

Lo expuesto en el párrafo anterior se debería al menor valor de T_g , obtenido a través de calorimetría diferencial de barrido, que presenta PDCNI respecto de, por ejemplo, PCNMeI. Sin embargo, considerando los resultados de las isócronas pertenecientes a PCNMeI, vemos que la diferencia existente entre

su valor de T_g (91 °C) y la temperatura a la cual comienza a ser visible la relajación α a 1 Hz (≈ 59 °C), es bastante menor a la observada en PDCNI ($T_g=81$ °C, relajación $\alpha \approx 15$ °C). Una posible explicación a este resultado experimental podría estar relacionada con la distribución bimodal de pesos moleculares que este poliitaconato posee. Siguiendo la idea anterior, aquellas regiones del material compuestas mayoritariamente por cadenas que forman parte de la distribución de menor peso molecular, comenzarían a experimentar movimientos a temperaturas por debajo de la T_g registrada, los cuales debido a la alta sensibilidad que presenta la espectroscopía dieléctrica, serían detectados en las mediciones dieléctricas.

Continuando con la caracterización dieléctrica de PDCNI, en la Tabla 27 se exponen los valores referidos a ϵ'_r y $\text{Tan}(\delta)$. Cabe mencionar para esta parte de la discusión, que el análisis comparativo respecto a PCNMeI se basó en los valores de ϵ'_r obtenidos a 1 kHz. Lo anterior se debe a que, tal como se observó anteriormente, el valor de ϵ'_r para PDCNI medido a 25 °C y 1 Hz posee contribuciones provenientes de la relajación α , no así el obtenido para PCNMeI. Además, en base a los resultados obtenidos en la sección III.1.4. (pág. 91), se estima que la distribución de peso molecular bimodal de este polímero no debería afectar de gran manera a las propiedades dieléctricas que este polímero expone.

Tabla 27. Valores de ϵ'_r y $\text{Tan}(\delta)$ obtenidos a 25 °C para PDCNI.

	ϵ'_r (1 Hz)	ϵ'_r (1 kHz)	$\text{Tan}(\delta)$ (1 kHz)
PDCNI	16,5	12,3	0,015

A partir de la Tabla 27, se determina que PDCNI presenta un valor de ϵ'_r por sobre el promedio de la mayoría de los materiales poliméricos comerciales y previamente publicados y un valor considerado razonablemente bajo para el

factor de pérdidas[26,42,44–48,50,51,55,112]. Incluso, su valor lo posiciona por encima de los polimetacrilatos, copolímeros y poliitaconatos obtenidos en este trabajo de tesis. Este resultado se debería a la presencia de un segundo grupo dipolar, el cual permite aumentar la densidad dipolar del material y, con ello, la polarización que este sistema exhibe al exponerse bajo un campo eléctrico. Tomando en consideración que el valor ϵ'_r informado previamente para PCNMeiT es 7,1, resulta efectiva la posibilidad de llevar a cabo una segunda modificación sobre la unidad monomérica de los poliitaconatos, al momento de diseñar nuevos materiales dieléctricos.

Considerando que tanto PCNMeI como PDCNI poseen la misma entidad dipolar, parece intuitivo atribuir el mayor valor de ϵ'_r que presenta PDCNI a su mayor densidad dipolar, la cual es atribuida a la presencia de un segundo grupo nitrilo en la estructura monomérica. Sin embargo, y tal como se ha analizado previamente, el estudio sobre la movilidad que estas estructuras dipolares poseen dentro del material resulta ser un factor importante por considerar en el estudio de estos sistemas.

Tabla 28. Valores de densidad e índice de refracción para PDCNI.

	Densidad (g/cm ³)	Índice de refracción (n)
PDCNI	1,32	1,5118

Utilizando el valor de densidad expuesto en la Tabla 28 para el polímero PDCNI, se obtiene un valor de densidad monomérica de $3,34 \times 10^{27}$ (N° dipolos/m³) a partir del cual, debido a la presencia de dos unidades nitrilos por monómero, se calcula un valor de densidad dipolar igual a $6,68 \times 10^{27}$. Por lo tanto, se demuestra numéricamente la mayor densidad dipolar que PDCNI presenta en comparación a PCNMeI (sección III.3.3, pág. 138). Por otra parte, repitiendo el procedimiento utilizado anteriormente para los sistemas PSO₂MeI

y PCNMeI, el uso de la ecuación 14 permite obtener un valor de 14% para PDCNiT. Por lo tanto, en comparación a PCNMeI, el poliitaconato PDCNI además de poseer un considerable mayor valor de densidad dipolar, cuenta con una mayor proporción de entidades dipolares capaces de moverse durante la polarización del material.

Continuando con el estudio dieléctrico de PDCNI, en la Figura 70 se presentan las mediciones isotérmicas de ϵ'' , llevadas a cabo a bajas temperaturas. En estos resultados se logra detectar y analizar el comportamiento de la relajación γ , la cual es protagonizada por el movimiento de los grupos nitrilos presentes en el material polimérico. Al igual que en los casos anteriores, la dependencia entre el tiempo de relajación y la temperatura es ajustada bajo un comportamiento tipo Arrhenius, a partir del cual se calcula la energía de activación relacionada al movimiento de las entidades dipolares.

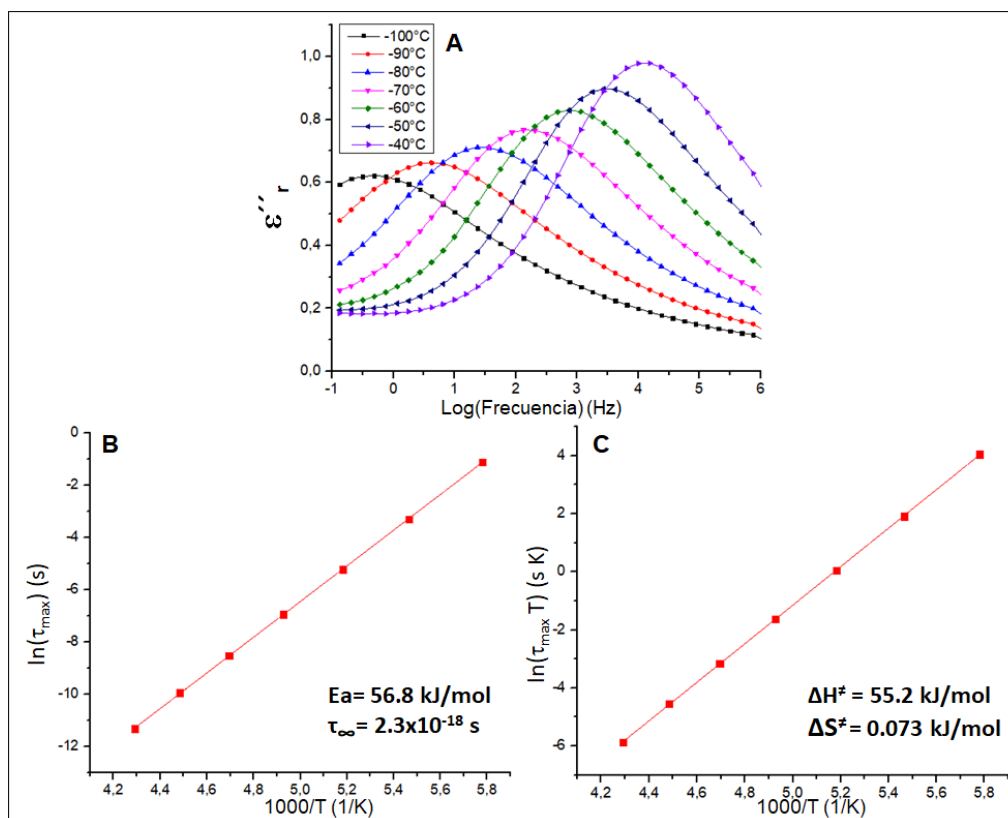


Figura 70. Medidas isotérmicas de ϵ_r'' a bajas temperaturas (A) y ajustes lineales de tipo Arrhenius (B) y Eyring (C) para PDCNI.

En la Figura 70 B, se observa un adecuado ajuste lineal de los resultados experimentales, el cual permite obtener un valor para E_a de 56,8 kJ/mol. Este valor, si bien es mayor al calculado para PCNMeI, sigue siendo considerablemente menor al calculado para la especie carbonílica en PMMA[51]. Este valor superior para PDCNI respecto de PCNMeI, podría estar influenciado por el incremento en la cantidad de dipolos presentes en la estructura polimérica, generando un mayor número de interacciones entre los mismos grupos nitrilos y/o con otras estructuras dipolares presentes, las que deben ser vencidas para que estas entidades dipolares puedan comenzar sus movimientos.

En relación al uso de la ecuación de Eyring (Figura 70 C), se observa un adecuado ajuste lineal de los resultados. La comparación de los parámetros entálpicos entre PDCNI y PCNMeI, sigue la misma tendencia de los resultados de E_a obtenidos mediante los ajustes de Arrhenius. Por otra parte, el valor mayor de ΔS^\ddagger calculado para PDCNI, podría atribuirse a la segunda entidad dipolar presente en su unidad monomérica, la cual contribuiría a generar un estado de transición con un grado de desorden mayor respecto del sistema PCNMeI.

III.5. ESTUDIO DE POLIITACONATOS PARTE 3: EFECTO DE LA T_g EN EL COMPORTAMIENTO DIELECTRICO.

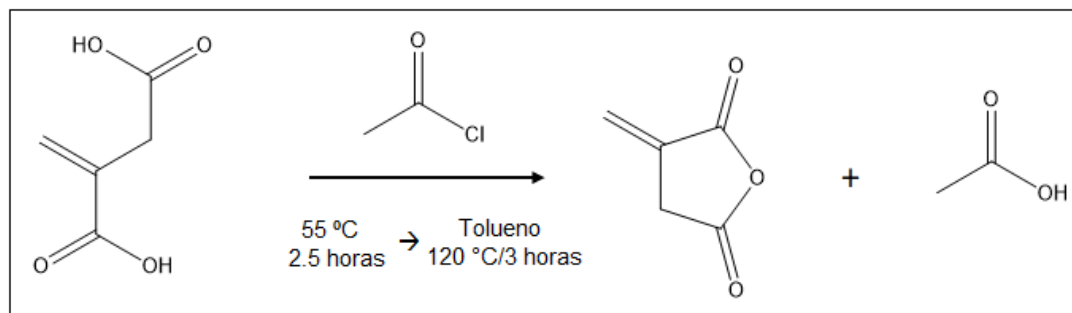
En la sección anterior, mediante el estudio del poliitaconato PDCNI, se demostró que la adición de una segunda entidad dipolar a la estructura polimérica aumenta considerablemente la polarización del material, hecho que se traduce en mayores valores de constante dieléctrica. Sin embargo, al mismo tiempo, se evidenció un menor valor de T_g que termina acotando el intervalo de temperaturas en las cuales este material puede trabajar con bajos factores de pérdidas, debido al fenómeno de conductividad iónica. La situación anterior sirve de motivación para la presente sección, en la cual se busca la obtención de poliitaconatos conteniendo grupos de elevado momento dipolar, pero a su vez, con valores de T_g incrementados. Para lograr esto, se plantea nuevamente hacer uso de la doble funcionalidad que posee la unidad monomérica del ácido itacónico para adicionar, por un lado, grupos nitrilos como entidades dipolares y por el otro, grupos cicloalcanos voluminosos cuyo objetivo sería rigidizar al sistema polimérico obtenido.

III.5.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PCNmNORI, PCNNORI, PCNmADAI Y SUS RESPECTIVOS MONÓMEROS.

La caracterización estructural de los monómeros y polímeros obtenidos se llevó a cabo a través de FT-IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN. Además, mediante cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), fueron determinados para todos los polímeros sus pesos moleculares e índices de polidispersidad.

III.5.1.1. Anhídrido itacónico (AnI).

La síntesis de AnI fue llevada a cabo siguiendo el procedimiento previamente reportado por *Galanti et al.*[113] el cual se representa en el Esquema 10. Al igual que MMeI, AnI cumple la función de ser un intermediario en el procedimiento sintético, mediante el cual serán preparados otros monómeros itacónicos fundamentales para el desarrollo de este trabajo de investigación.



Esquema 10. Ruta sintética para la obtención de AnI a partir de ácido itacónico.

El espectro infrarrojo de AnI se muestra en la Figura 71, en la cual se señalan las principales bandas vibracionales. Dentro de estas, destacan aquellas pertenecientes a especies anhídridos de ácidos detectadas como dos señales centradas en 1851 cm^{-1} y 1769 cm^{-1} , las que corresponderían a vibraciones de estructuras carbonílicas que estarían formando parte del grupo anhídrido.

Además, a menor número de onda, se asignan las señales centradas en 1231 cm^{-1} y 1015 cm^{-1} a la vibración del enlace C – O – C. En la Tabla 29 se indican los desplazamientos para las principales bandas vibracionales.

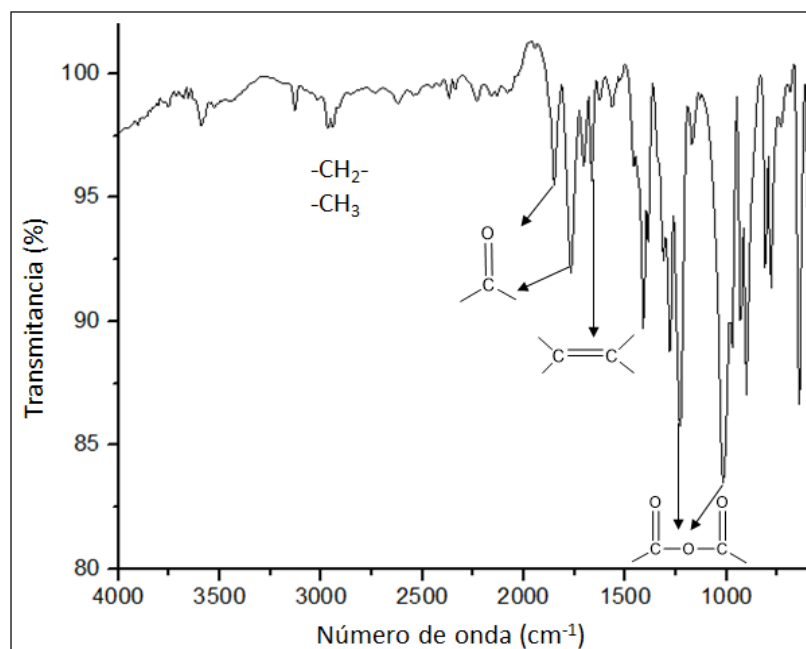


Figura 71. Espectro infrarrojo de Anl.

Tabla 29. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en Anl. Valores en número de onda (cm^{-1}).

	-CH ₂ - -CH ₃			
Anl	2969 – 2942	1851 y 1769	1665	1231 y 1015

En la Figura 72 se exponen los espectros ¹H-RMN y ¹³C-RMN obtenidos, a partir de los cuales se lograron asignar todas las señales detectadas, permitiendo corroborar la obtención exitosa de Anl.

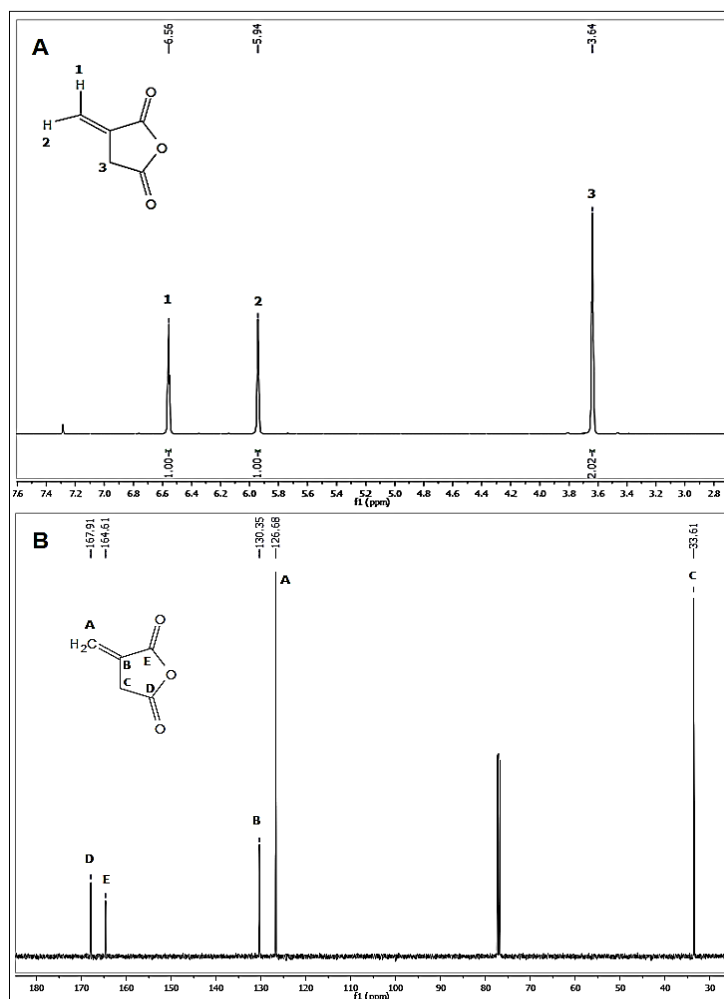
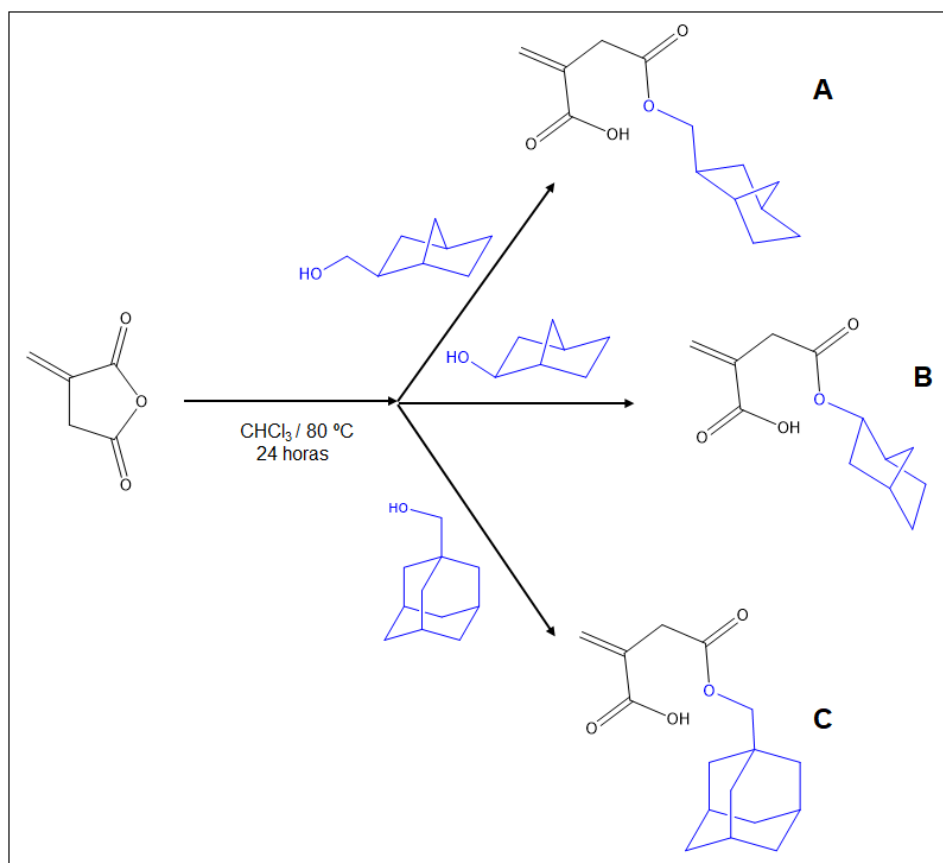


Figura 72. Espectros $^1\text{H-RMN}$ (A) y $^{13}\text{C-RMN}$ (B) para AnI obtenidos en CDCl_3 .

III.5.1.2. Ácido mono metilnorbnil itacónico (MmNORI), ácido mono norbornil itacónico (MNORI) y ácido mono metiladamantil itacónico (MmADAI).

La síntesis de los mono-ésteres itacónicos conteniendo grupos cicloalcanos fue llevada a cabo reaccionando AnI con el alcohol cicloalquilo respectivo. El Esquema 11 resume la ruta sintética utilizada.



Esquema 11. Ruta sintética para la obtención de MmNORI (A), MNORI (B) y MmADAI (C).

La Figura 73 muestran los espectros infrarrojos obtenidos para MmNORI, MNORI y MmADAI, en los cuales se logra apreciar una importante similitud con el espectro perteneciente a MMeI (Figura 46), debido a que todos corresponden a estructuras del tipo mono-éster.

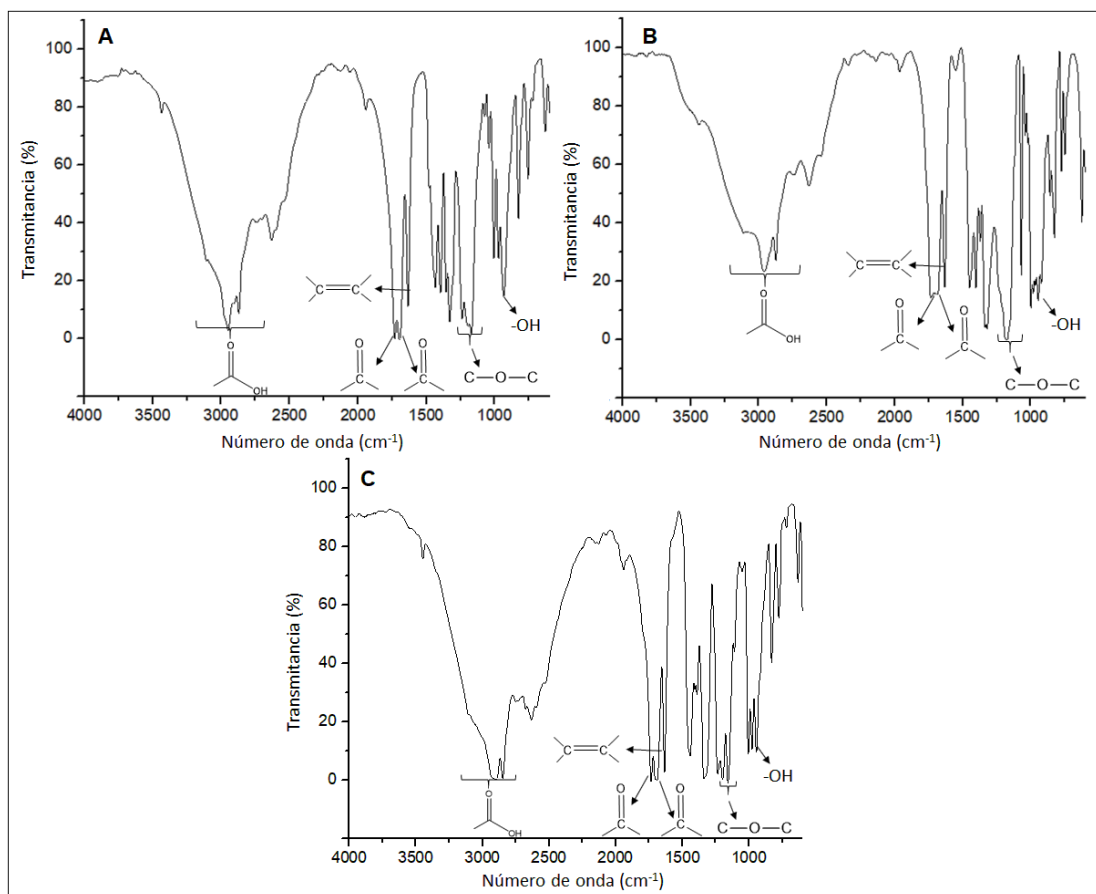
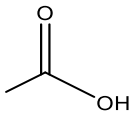

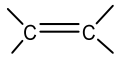
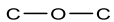


Figura 73. Espectros infrarrojos de MmNORI (A), MNORI (B) y MmADAI (C).

Dado que las tres estructuras son similares, estas especies presentan espectros infrarrojos parecidos, dentro de los cuales se logran identificar: una señal intensa y amplia correspondiente a la vibración de los dímeros – OH de los grupos ácidos carboxílicos que abarca el intervalo 3200 – 2400 cm⁻¹, una doble señal atribuida a los carbonilos que forman parte del grupo éster y del ácido carboxílico libre, una banda vibracional atribuida al estiramiento del doble enlace C – C, las vibraciones atribuidas al enlace C – O de los grupos éster y ácido presentes en la molécula y finalmente la flexión de la estructura – O – H que forma parte del ácido carboxílico. El análisis de bandas previamente realizado permite constatar la presencia del grupo funcional ácido

carboxílico en las estructuras de MmNORI, MNORI y MmADAI, el cual es importante para llevar a cabo posteriores modificaciones químicas. Por último, y a diferencia de los observado en el espectro de MMeI, en los espectros de la Figura 73 se logran detectar señales atribuidas a la presencia de estructuras -CH₂- y CH₃. Esto se debería a la gran contribución que poseen los grupos cicloalcanos a la porción alifática de estos compuestos. En la Tabla 30 se exponen los valores de desplazamiento para las vibraciones de los grupos funcionales antes mencionados.

Tabla 30. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en MmNORI, MNORI y MmADAI. Valores en número de onda (cm⁻¹).

		-CH ₂ - -CH ₃				-OH
MmNORI	3200 - 2400	2951 y 2871	1731 y 1697	1634	1238 y 1170	932
MNORI	3200 - 2400	2948 y 2869	1735 y 1676	1632	1174	943
MmADAI	3200 - 2400	2915 y 2846	1735 y 1696	1633	1236, 1197 y 1156	945

Finalmente, en las Figuras 74 y 75 se muestran los espectros ¹H-RMN y ¹³C-RMN obtenidos para MmNORI, MNORI y MmADAI, en los cuales se logró realizar la asignación completa de las señales detectadas, permitiendo confirmar la estructura de estas moléculas.

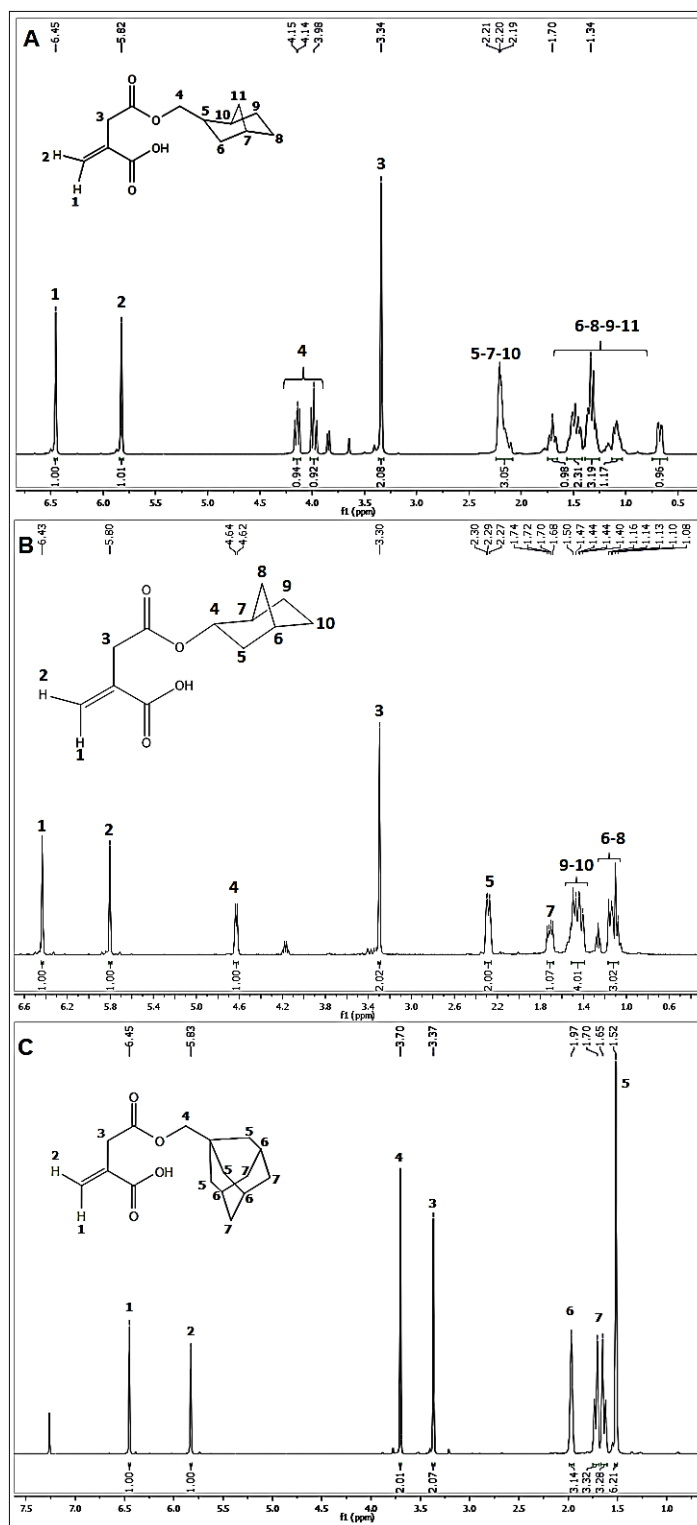


Figura 74. Espectros ^1H -RMN para MmNORI (A), MNORI (B) y MmADAI (C) obtenidos en CDCl_3 .

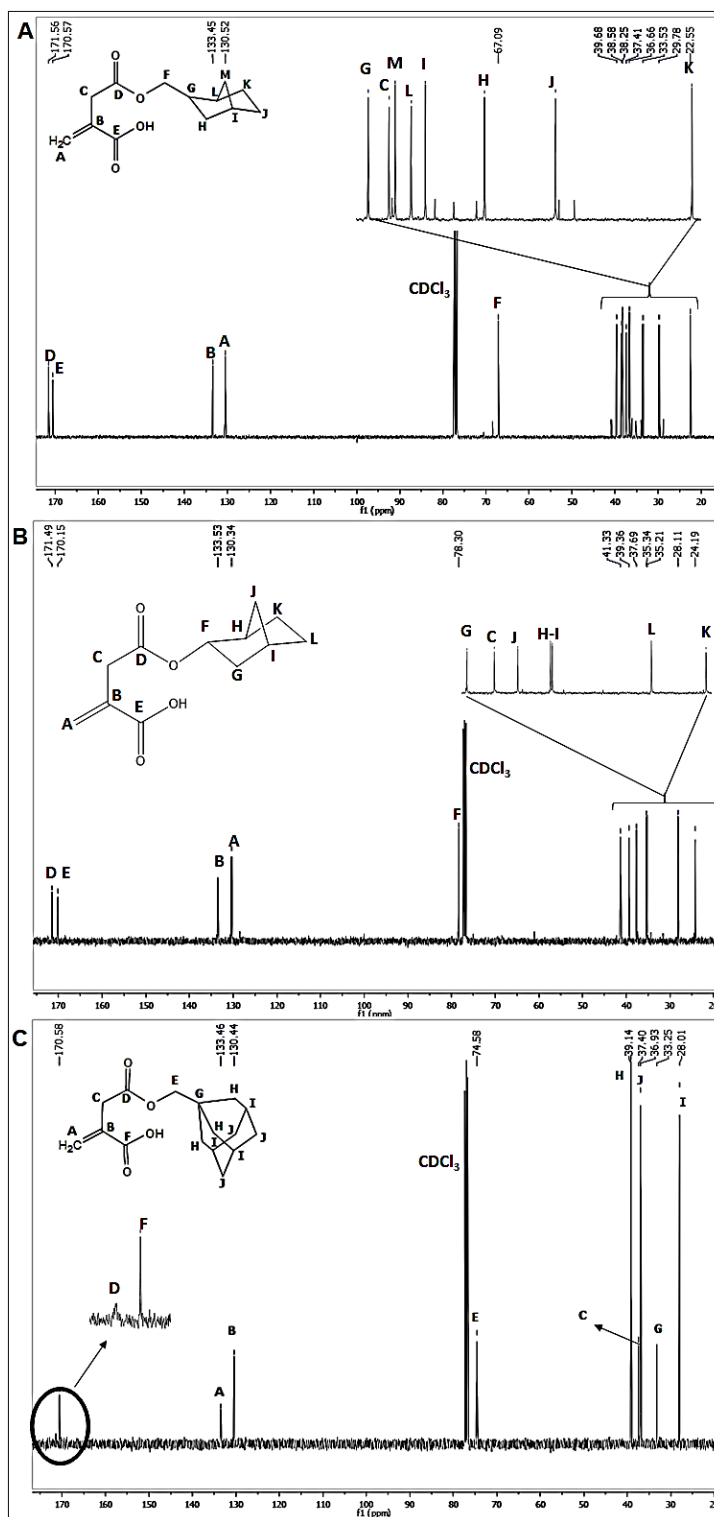
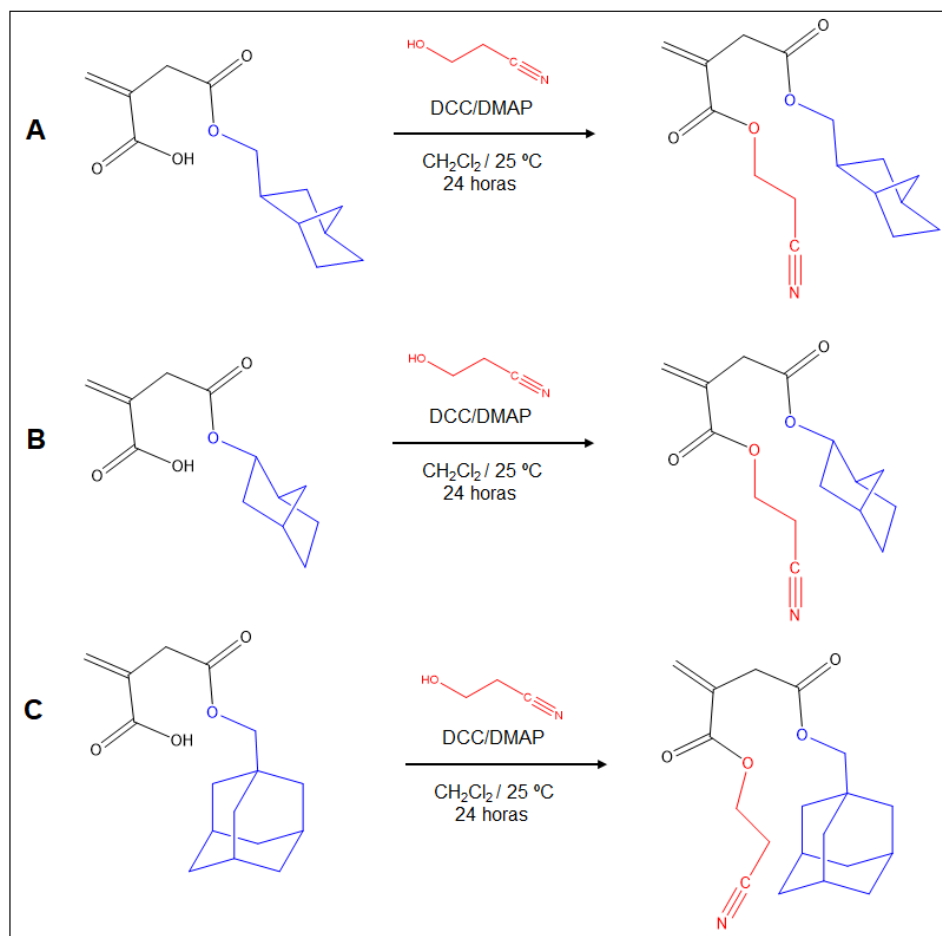


Figura 75. Espectros ^{13}C -RMN para MmNORI (A), MNORI (B) y MmADAI (C) obtenidos en CDCl_3 .

III.5.1.3. 2-cianoetil metilnorbornil itaconato (CNmNORI), 2-cianoetil norbornil itaconato (CNNORI) y 2-cianoetil metiladamantil itaconato (CNmADAI).

La síntesis de estos monómeros se realizó utilizando la metodología de Steglich para la esterificación de ácidos carboxílicos[107]. Las esterificaciones tuvieron lugar entre el alcohol 2-cianoetanol y los distintos mono-ésteres (MmNORI, MNORI y MmADAI) previamente obtenidos. El Esquema 12 expone la estrategia sintética para la obtención de los di-ésteres CNmNORI, CNNORI y CNmADAI.



Esquema 12. Ruta sintética para la obtención de los monómeros CNmNORI (A), CNNORI (B) y CNmADAI (C).

En la Figura 76 se muestran con espectros infrarrojos para los tres compuestos sintetizados, mientras que en la Tabla 31 se exponen los valores de desplazamiento para las bandas vibracionales de los principales grupos funcionales señalados en los espectros.

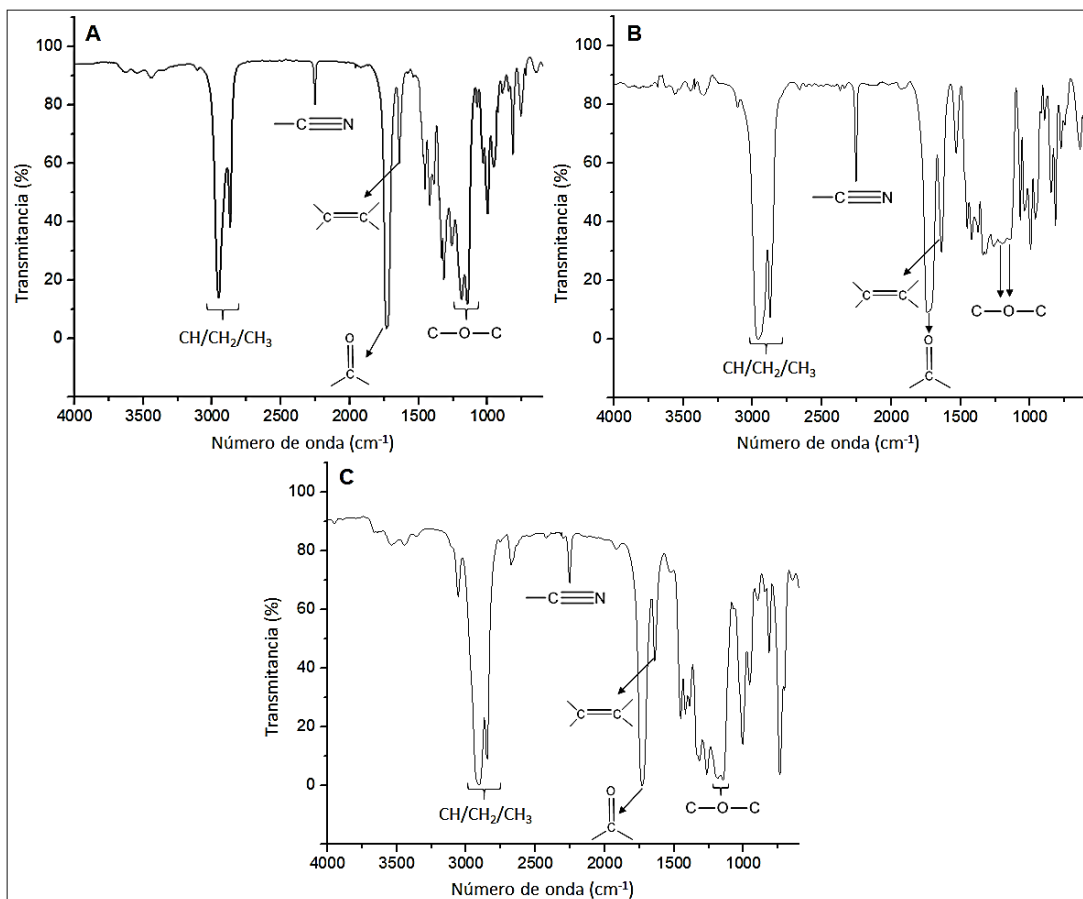

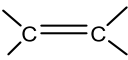


Figura 76. Espectros infrarrojos obtenidos para CNmNORI (A), CNNORI (B) y CNmADAI (C).

A partir de la Figura 76 se puede verificar que, a diferencia de los espectros de sus precursores (Figura 73), las bandas asociadas a la presencia del grupo ácido carboxílico desaparecen. La observación previa, en conjunto con la aparición de la banda vibracional del grupo nitrilo, permiten determinar que la esterificación se llevó a cabo de manera exitosa. Adicionalmente, llama la

atención la intensidad de las bandas asociadas a las vibraciones de los enlaces C – H presentes en estructuras CH, CH₂ y CH₃, la cual se debería a la presencia de las estructuras cicloalquílicas que aumentan considerablemente la proporción de la porción alifática en estos monómeros. Finalmente, en los espectros también son detectadas las señales pertenecientes a la vibración del doble enlace C – C y del enlace C-O presente en los grupos éster.

Tabla 31. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en CNmNORI, CNNORI y CNmADAI. Valores en número de onda (cm⁻¹).

	CH/CH ₂ /CH ₃	$\text{—C}\equiv\text{N}$			C—O—C
CNmNORI	2953 y 2870	2254	1731	1640	1189 y 1146
CNNORI	2979 y 2874	2255	1725	1639	1197 y 1148
CNmADAI	2911 y 2850	2254	1730	1639	1188 y 1147

En las Figuras 77 y 78 se lleva a cabo el análisis de asignación de señales en los espectros ¹H-RMN y ¹³C-RMN de los monómeros CNmNORI, CNNORI y CNmADAI. Todas las señales fueron asignadas de manera efectiva confirmando, por lo tanto, las estructuras de los monómeros deseados.

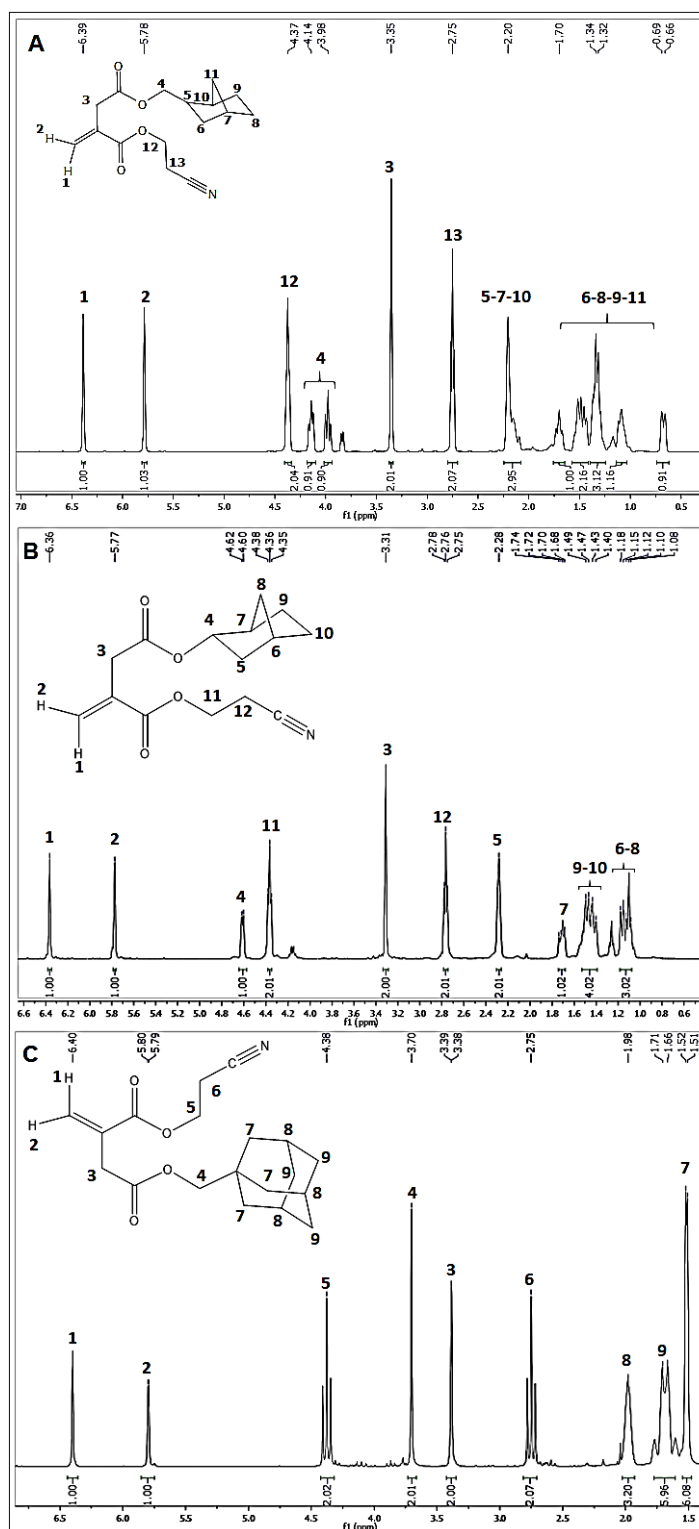


Figura 77. Espectros ^1H -RMN para CNmNORI (A), CNNORI (B) y CNmADAI (C) obtenidos en CDCl_3 .

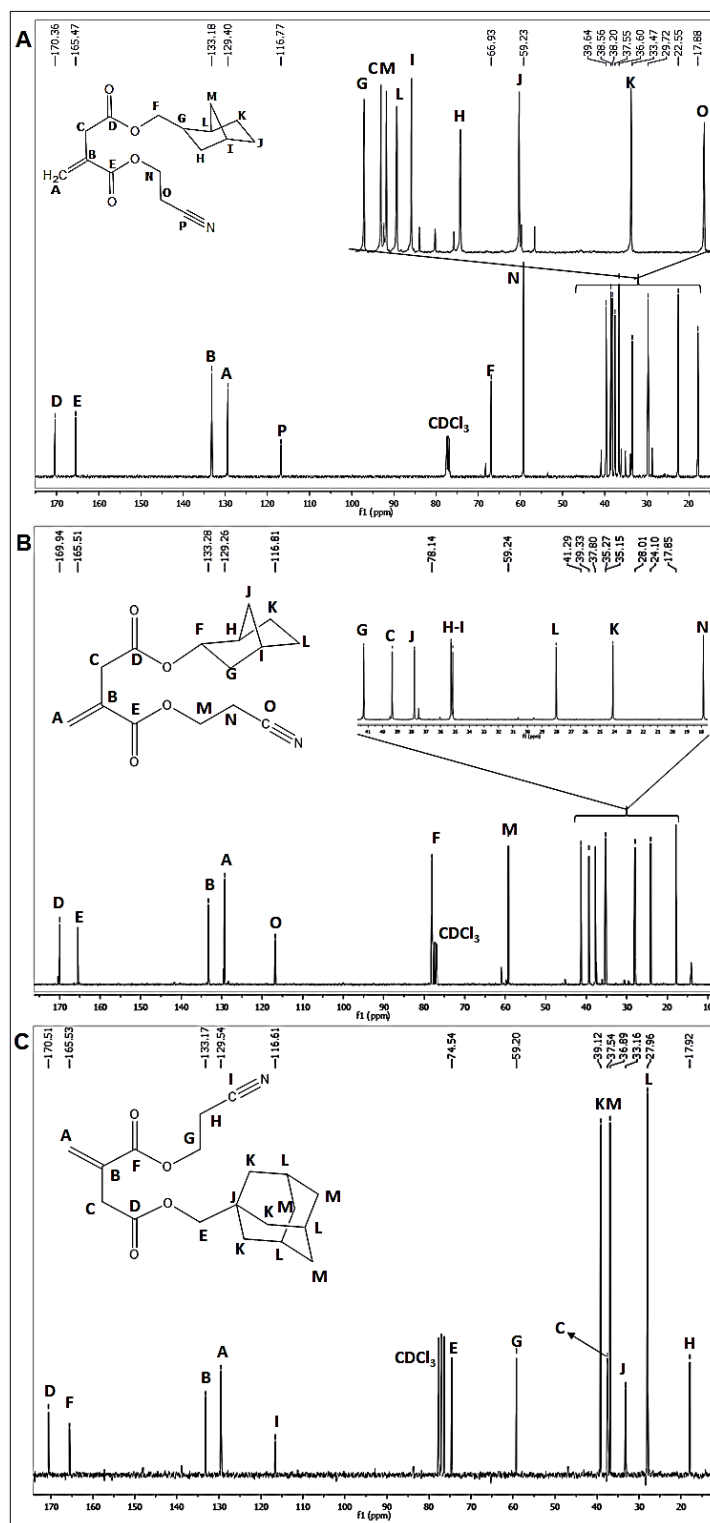
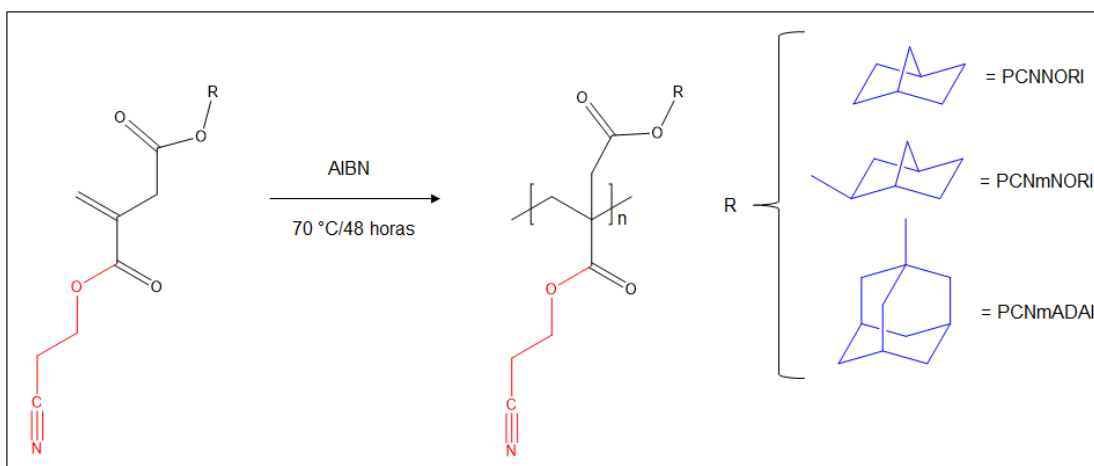


Figura 78. Espectros ^{13}C -RMN para CNmNORI (A), CNNORI (B) y CNmADAI (C) obtenidos en CDCl_3 .

III.5.1.4. Poli(2-cianoetil metilnorbornil itaconato) (PCNmNORI), Poli(2-cianoetil norbornil itaconato) (PCNNORI) y Poli(2-cianoetil metiladamantil itaconato) (PCNmADAI) sintetizados mediante polimerización radicalaria convencional en masa.

En el Esquema 13 se representa la síntesis, mediante polimerización en masa, de los polímeros PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI. Estos poliitaconatos destacan por poseer en su estructura, por un lado, grupos nitrilos como entidades de alto momento de dipolar y, por otra parte, cicloalcanos de estructura norbornano y adamantano que actúan como grupos laterales voluminosos.



Esquema 13. Síntesis de PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI a través de polimerización radicalaria convencional en masa.

La Figura 79 expone los espectros infrarrojos obtenidos para los tres poliitaconatos. Se puede apreciar una gran similitud entre los espectros, debido a la evidente semejanza estructural que estos polímeros presentan. Al igual que en los casos analizados previamente, se pueden identificar en los espectros las señales asociadas a estructuras características presentes en el

esqueleto de poliitaconatos. Estas señales corresponden a las bandas vibracionales de los grupos CH, CH₂, CH₃, carbonilos y del enlace C – O presente en los grupos éster. Además, a través de la banda vibracional centrada en 2255 cm⁻¹ [81], se demuestra la presencia de la estructura nitrilo en todos los sistemas. Es importante hacer notar que, al igual a lo observado en los espectros FT-IR de los monómeros (Figura 76), la presencia de los cicloalcanos en la estructura polimérica se demuestra por la gran intensidad que poseen de las señales asociadas a las vibraciones de los enlaces C – H. En particular, en el espectro correspondiente a PCNmADAI (Figura 79 C), se observa una señal centrada en 2677 cm⁻¹ (marcada con *) correspondiente a vibraciones de algunos enlaces C – H presentes en las estructuras cíclicas del tipo adamantano [114]. Como complemento a estos resultados, la Tabla 32 muestra los desplazamientos para las principales bandas vibracionales identificadas en los espectros.

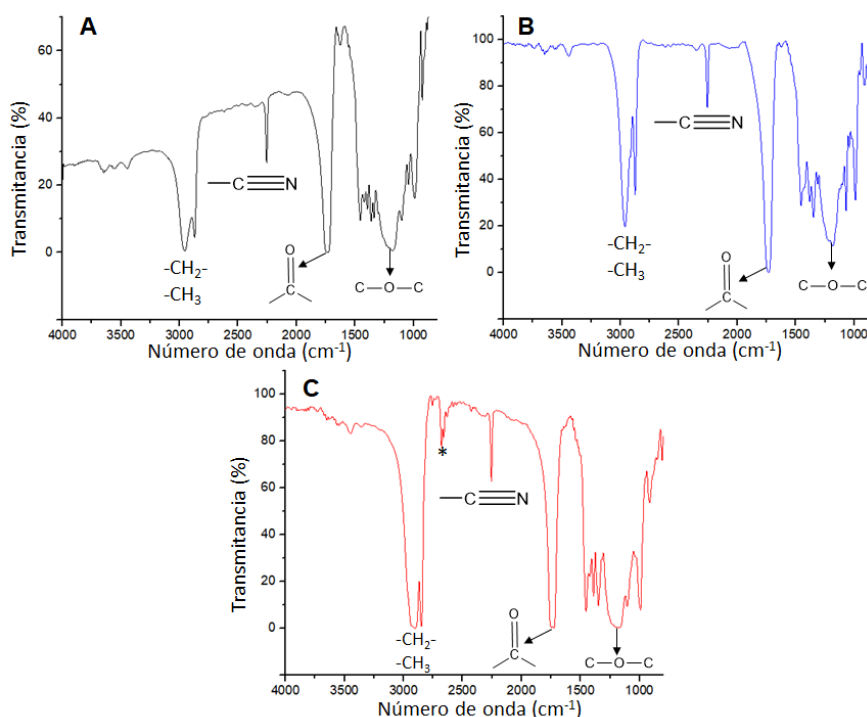



Figura 79. Espectros infrarrojos de PCNmNORI (A), PCNNORI (B) y PCNmADAI (C).

Tabla 32. Vibraciones de los principales grupos funcionales presentes en los poliitaconatos PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI. Valores en número de onda (cm^{-1}).

	-CH ₂ - -CH ₃		C—O—C	—C≡N
PCNmNORI	2956 y 2870	1736	1184	2255
PCNNORI	2959 y 2873	1734	1184	2255
PCNmADAI	2911 y 2848	1737	1177	2255

Las Figuras 80 y 81 exponen los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN obtenidos para PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI, a partir de cuyo análisis se logró identificar y asignar las distintas señales presentes en los espectros. Debido al alto contenido alifático de estos polímeros, existe un alto grado de solapamiento entre las señales detectadas a campo alto en los espectros de protones. Lo anterior dificulta la visualización de las señales de protones pertenecientes a la cadena principal de los poliitaconatos. Sin embargo, a través del estudio de los espectros ^{13}C -RMN, se logran asignar gran parte de las señales tanto para la cadena principal de los polímeros como para sus grupos laterales. Es así como, complementando la información obtenida a partir de los espectros FT-IR y RMN, se corrobora la estructura química de los polímeros PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI.

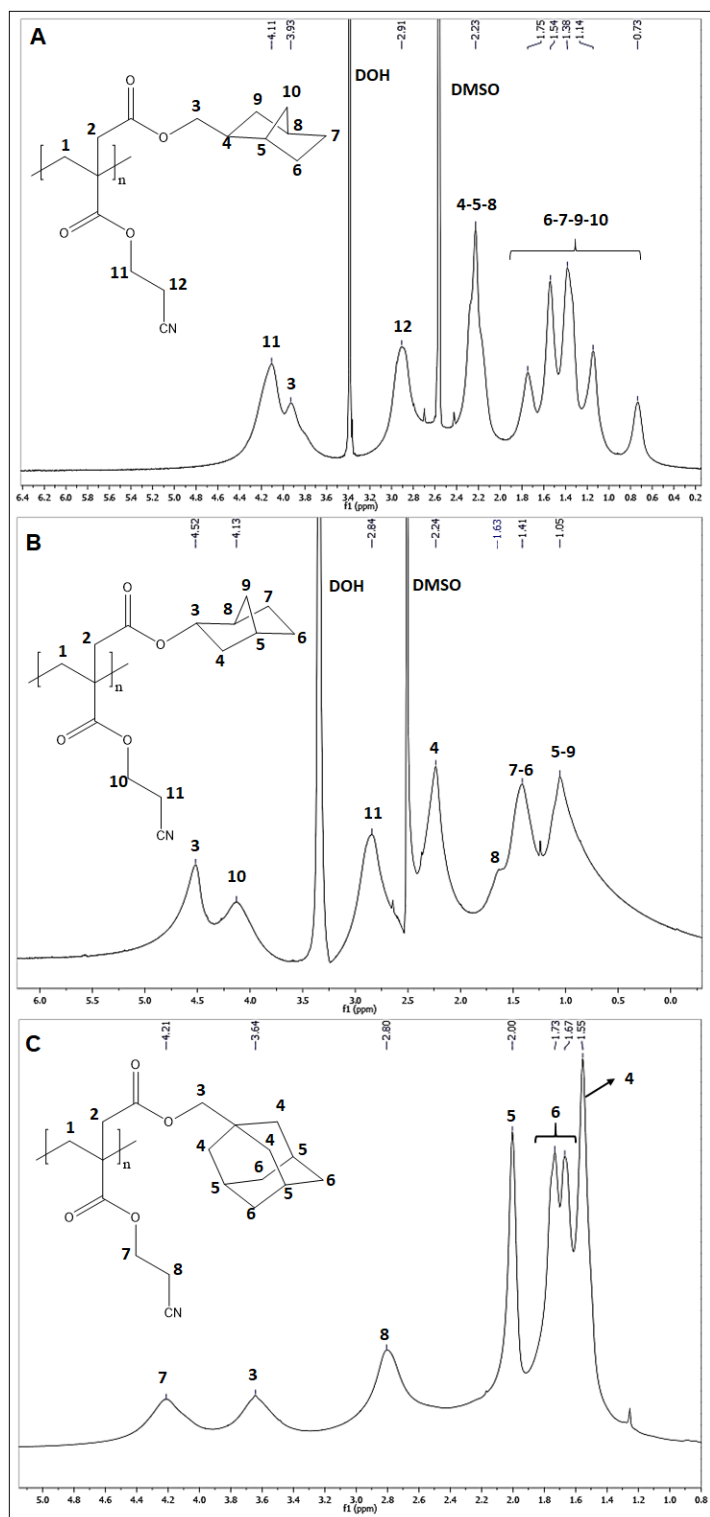


Figura 80. Espectros ^1H -RMN para PCNmNORI (A), PCNNORI (B) obtenidos en DMSO-d_6 y para PCNmADAI (C) obtenido en CDCl_3 .

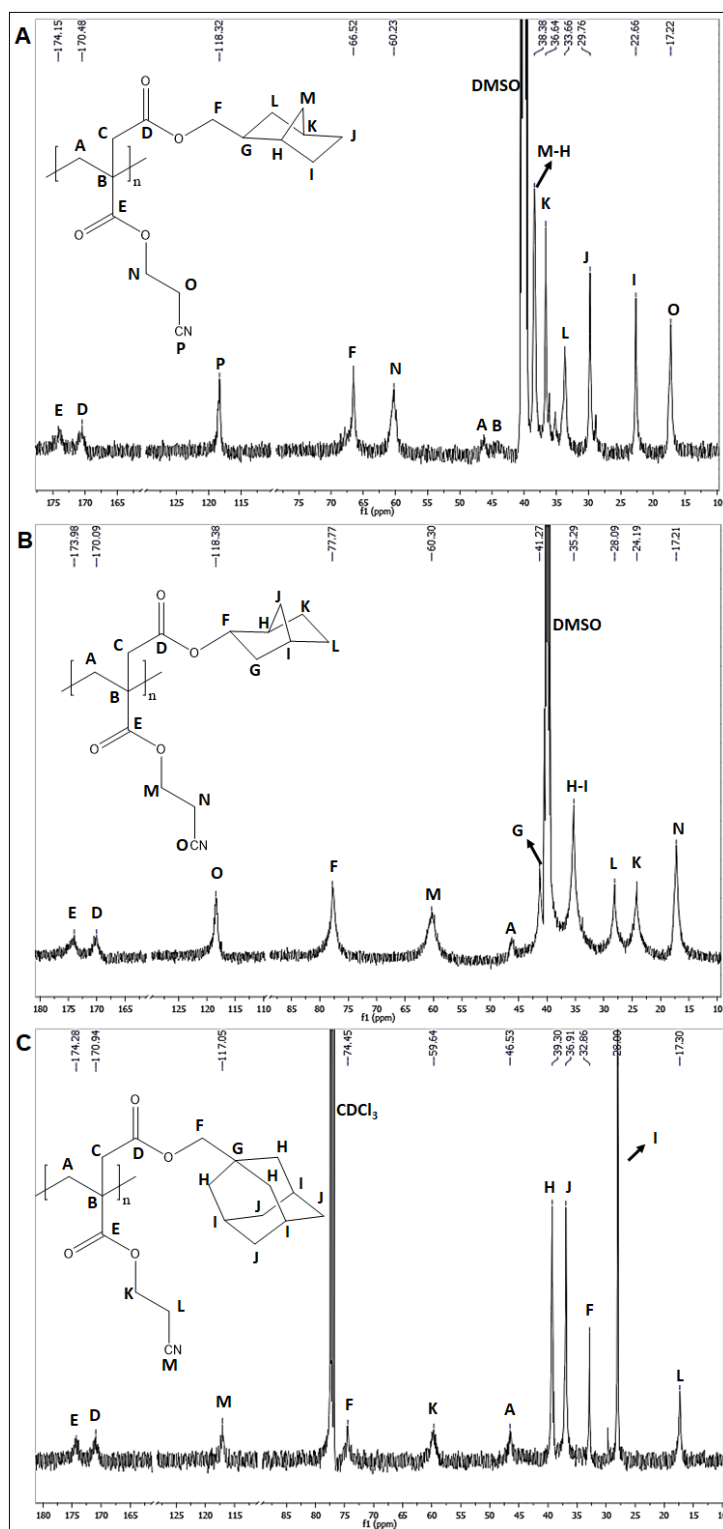


Figura 81. Espectros ^{13}C -RMN para PCNmNORI (A), PCNNORI (B) obtenidos en DMSO- d_6 y para PCNmADAI (C) obtenido en CDCl_3 .

Finalmente, en la Tabla 33, se muestran los resultados de los pesos moleculares e índices de polidispersidad medidos para los tres poliitaconatos.

Tabla 33. Pesos moleculares y valores de índice de polidispersidad (I.P.D) para PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI.

	Mn (g/mol)	I.P.D
PCNmNORI	1,45x10 ⁴	1,73
PCNNORI	5,02x10 ⁴	1,65
PCNmADAI	3,22x10 ⁴	1,75

III.5.2. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE PCNmNORI, PCNNORI Y PCNmADAI.

A partir de los resultados mostrados en la Figura 82 y la Tabla 34, se determina que todos los poliitaconatos conteniendo grupos voluminosos presentan temperaturas de inicio de descomposición por encima de 250 °C, por lo que pueden ser considerados como materiales con adecuada resistencia térmica en el campo de aplicaciones para dieléctricos. Adicionalmente, se observa que estos polímeros son los que presentan los valores de T_i más altos respecto de los materiales poliméricos estudiados previamente en este trabajo de tesis.

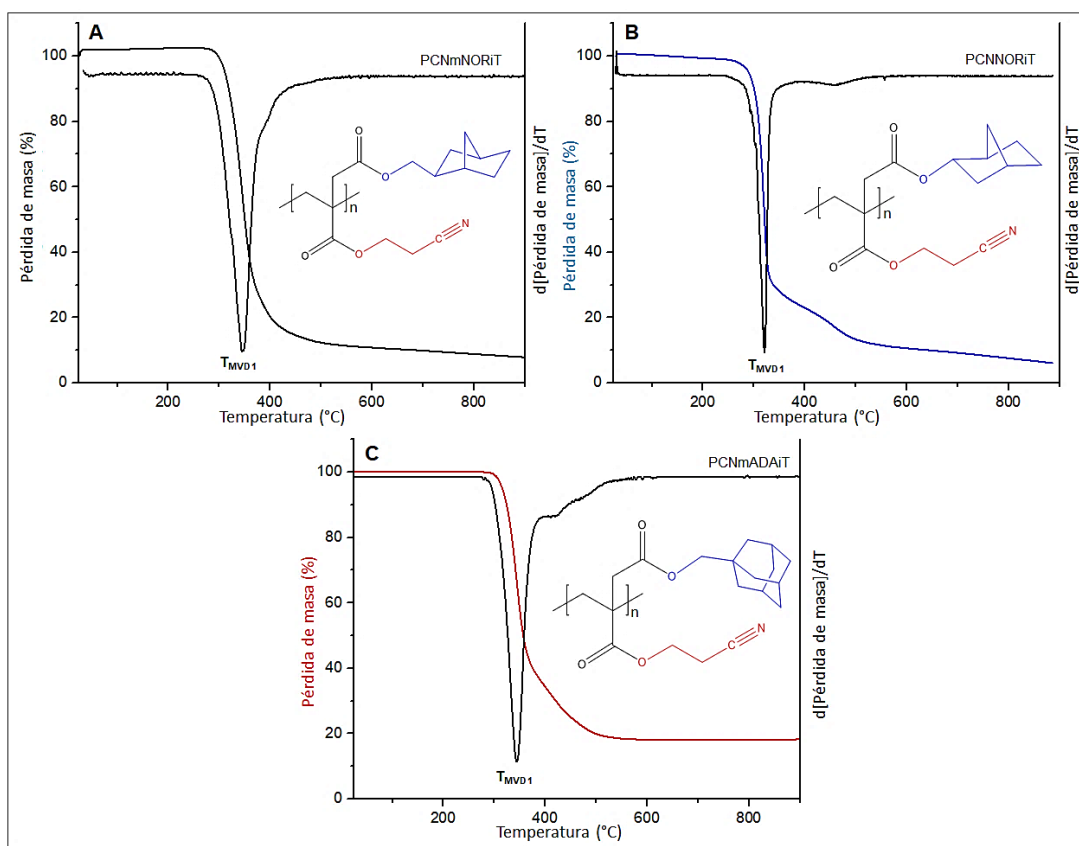


Figura 82. Termogramas de descomposición y análisis diferencial para los poliitaconatos PCNmNORI (A), PCNNORI (B) y PCNmADAI (C).

Tabla 34. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T_i), temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_{MVD}) y residuo de pirólisis (R) para PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI.

	T_i (°C)	T_{MVD1} (°C)	R (%)
PCNmNORI	306	346	7,9
PCNNORI	291	324	6,1
PCNmADAI	316	344	18

De manera similar, el estudio térmico de estos poliitaconatos muestra termogramas de descomposición similares a los analizados para PSO_2MeI , PCNMeI y PDCNI . En estos resultados se detecta una degradación llevada a cabo principalmente en una etapa en donde, en analogía a lo previamente observado para los otros poliitaconatos, se atribuye a un solapamiento de distintos fenómenos degradativos en la escala de temperatura (degradación de grupos laterales, fragmentación aleatoria de estructuras y procesos de despolimerización [86,87]). Por otra parte, en las Figuras 82 B y C, se observa una segunda pérdida de masa que tiene lugar a temperaturas mayores respecto de la primera etapa de degradación, lo que podría corresponder a la descomposición del residuo pirolizado obtenido luego de la primera etapa.

Finalizando la caracterización térmica de estos polímeros, en la Figura 83 se exponen los resultados obtenidos a través de calorimetría diferencial de barrido para PCNmNORI , PCNNORI y PCNmADAI . Se demuestra que la presencia de grupos cicloalcanos voluminosos en las estructuras de estos poliitaconatos permiten obtener valores de T_g por sobre a los homopolímeros de tipo polimetacrilato y poliitaconato obtenidos en este trabajo de investigación y, particularmente, los sistemas PCNNORI y PCNmADAI exponen los mayores valores de T_g respecto de los homopolímeros y copolímeros sintetizados. Estos resultados permiten demostrar que la presencia de estos grupos cicloalcanos tienen un efecto notorio en el aumento de la rigidez de estos sistemas poliméricos [115] y es de esperar que repercutan de manera positiva en el comportamiento dieléctrico de estos materiales.

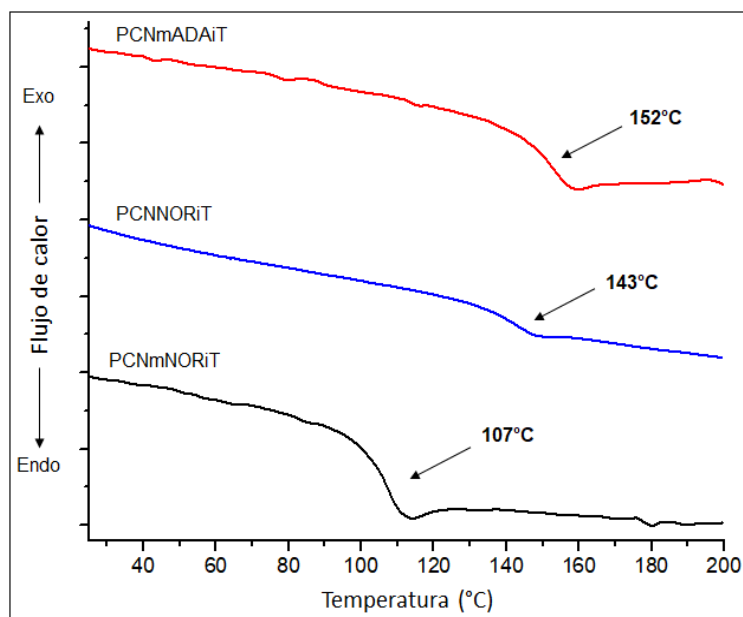


Figura 83. Medidas de calorimetría diferencial de barrido para los poliitaconatos PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI.

III.5.3. CARACTERIZACIÓN DIELECTRICA DE PCNmNORI, PCNNORI Y PCNmADAI.

En la Figura 84, se representan las medidas isócronas de los parámetros ϵ'_r , ϵ''_r y $\text{Tan}(\delta)$ obtenidos para los poliitaconatos PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI.

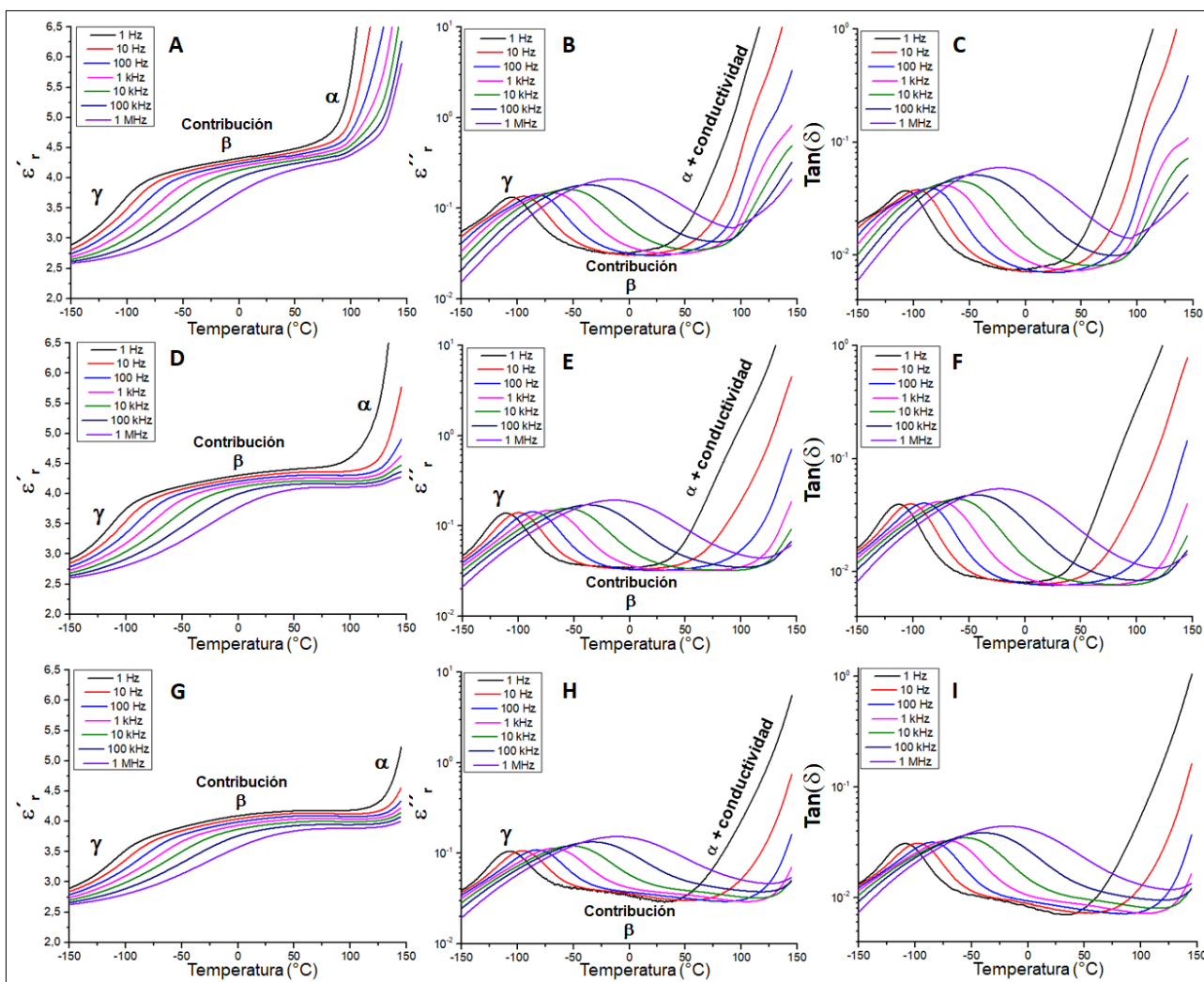


Figura 84. Medidas isócronas de ϵ_r' , ϵ_r'' y $\text{Tan}(\delta)$ para PCNmNORI (A, B, C), PCNNORI (D, E, F) y PCNmADAI (G, H, I).

Los perfiles de las propiedades dieléctricas mostradas en la Figura 84, comparten importantes similitudes con los expuestos previamente para los poliitaconatos PSO_2MeI , PCNMel y PDCNI. Lo anterior permite, al igual que para el caso de PDCNI, basarse en la discusión realizada previamente para PSO_2MeI y PCNMel y así, asignar las distintas relajaciones observadas en las medidas isócronas de estos polímeros a determinados grupos moleculares. De esta manera, en analogía a los sistemas anteriores, las relajaciones

identificadas como γ en la Figura 84, se corresponderían con el movimiento de los grupos nitrilos presentes en estos polímeros. En las temperaturas posteriores a la relajación γ , el leve incremento de ϵ'_r , se podrían atribuir posiblemente a la contribución que las estructuras carbonílicas protagonizan a través de sus movimientos, asignados como relajaciones β . Finalmente, el notorio incremento de las propiedades dieléctricas a temperaturas por sobre los 50 °C, se corresponderían con el inicio del fenómeno de transición vítrea, el cual es asignado como relajación α . En relación a la información anterior, la Figura 85 muestra la asignación para los movimientos moleculares detectados en esta serie de poliitaconatos.

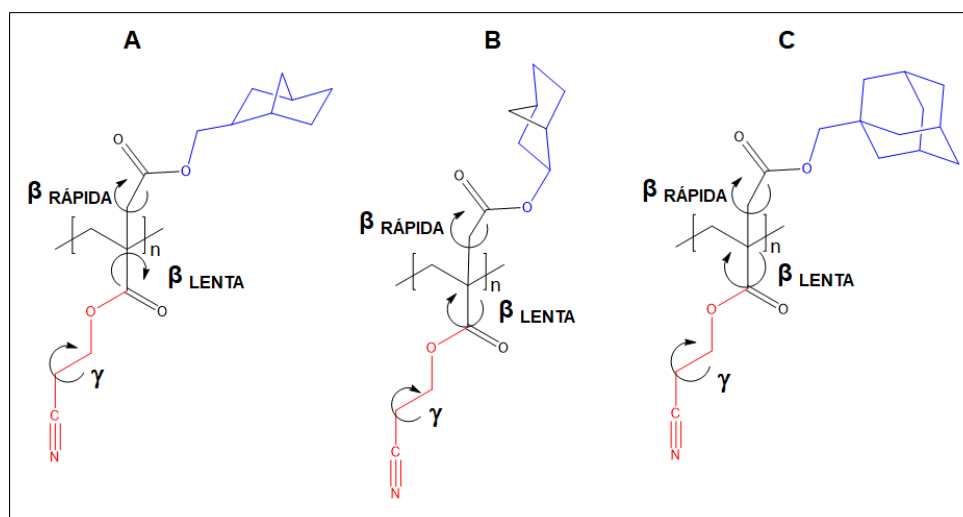


Figura 85. Asignación de relajaciones a movimientos de estructuras dipolares presentes en PCNmNORI (A), PCNNORI (B) y PCNmADAI (C).

En la Tabla 35 se muestran los resultados obtenidos para los valores de ϵ'_r y $\text{Tan}(\delta)$ de estos materiales.

Tabla 35. Valores de ϵ'_r y $\text{Tan}(\delta)$ obtenidos a 25 °C para PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI.

	ϵ'_r (1 Hz)	ϵ'_r (1 kHz)	$\text{Tan}(\delta)$ (1 kHz)
PCNmNORI	4,4	4,3	0,008
PCNNORI	4,4	4,2	0,008
PCNmADAI	4,2	4,0	0,009

Como primera observación, es importante mencionar que los valores de constante dieléctrica obtenidos para esta serie de poliitaconatos, corresponden a los más bajos reportados en este trabajo de tesis. Sin embargo, si bien se encuentran levemente por encima del promedio para materiales poliméricos (2-4), sus propiedades permiten posicionarlos al nivel, e incluso por encima de algunas poliimididas, policarbonatos y poliéteres de naturaleza aromática reportados previamente y que contienen grupos funcionales de elevado momento dipolar[46–48,55]. Por otra parte, así como éstos poliitaconatos exhiben las menores constantes dieléctricas, también poseen los menores valores de factores de pérdidas ($\text{Tan}(\delta)$) dentro de los materiales sintetizados en esta tesis, exponiendo valores por debajo de 0,01.

Una de las razones por las cuales los valores de ϵ'_r y $\text{Tan}(\delta)$ para estos polímeros son inferiores al resto, estaría relacionado con la menor densidad dipolar que estos polímeros poseen debido al alto peso molecular de sus unidades monoméricas. Experimentalmente fueron determinadas las densidades de los tres polímeros PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI, cuyo valor para todos los casos fue de 1,12 g/cm³. Por lo tanto, a modo de ejemplo, si la densidad medida para PCNmNORI es 1,12 g/cm³ y el peso molecular de su monómero CNmNORI es igual a 291 g/mol, el cálculo del número de

monómeros por unidad de volumen equivaldría al número de dipolos por unidad de volumen (densidad dipolar). Este cálculo entrega un valor de $2,3 \times 10^{21}$ dipolos/cm³ para este poliitaconato. Por otra parte, y utilizándolo nuevamente como referencia, PCNMel tiene un valor de densidad dipolar igual a $4,0 \times 10^{21}$ dipolos/cm³. Por lo tanto, vemos como PCNMel posee casi el doble de dipolos por unidad de volumen respecto de PCNmNORI, permitiendo comprender el por qué, aun cuando ambos sistemas poseen la misma entidad dipolar, mientras el primero exhibe un valor de ϵ'_r igual a 7,1 a 1 kHz, el segundo posee un valor de 4,3 registrado a 1 kHz. Resumiendo la idea anterior, la baja densidad de dipolos que los poliitaconatos conteniendo grupos voluminosos poseen, deriva en una menor polarización por unidad de volumen que se refleja en un menor valor de ϵ'_r . Además, el hecho de que existan menos dipolos por unidad de volumen disminuye el roce molecular generado durante el movimiento de estas entidades bajo el campo eléctrico lo que implica una menor energía disipada (menor valor de Tan (δ)).

Respecto del cálculo de la porción de dipolos móviles en estos poliitaconatos, debido a problemas experimentales no fue posible medir los índices de refracción de estos polímeros y, por lo tanto, para calcular los parámetros $\epsilon'_{\text{Onsager}}$ y $\epsilon_{\text{dipolar}}$, se tuvo que recurrir a la obtención teórica de los valores ϵ_{∞} a través de la relación Lorentz-Lorenz[22,47] (ecuación 15):

$$R_M = \frac{(\epsilon_{\text{electrónica}}^2 - 1)M}{(\epsilon_{\text{electrónica}}^2 + 2)d} \quad (15)$$

Esta ecuación permite estimar teóricamente $\epsilon_{\text{electrónica}}$ a partir del valor de refracción molar (R_M) del polímero, el peso molecular de su unidad monomérica (M) y la densidad del material (d). El valor R_M de un polímero puede ser aproximado como la suma de los valores de refracción molar de

todos los enlaces que conforman la estructura de la unidad monomérica, dichos valores se encuentran tabulados y reportados en bibliografía[22,116]. La Tabla 36 resume los valores R_M y $\epsilon_{\text{electrónica}}$ obtenidos para PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI.

Tabla 36. Valores de refracción molar (R_M) y constante dieléctrica electrónica para los poliitaconatos PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI.

	PCNmNORI	PCNNORI	PCNmADAI
R_M	72,3	67,6	84,1
$\epsilon_{\text{electrónica}}$	2,2	2,1	2,2

Con el afán de respaldar el uso de la relación Lorentz-Lorenz, se calculó el valor teórico de $\epsilon_{\text{electrónica}}$ para PCNMA y PCNMel, y se comparó con el valor $\epsilon_{\text{electrónica}}$ obtenido a través del uso del índice de refracción (ecuación 8) de estos materiales. En ambos casos se obtuvieron diferencias inferiores al 2 y 1 % para PCNMA y PCNMel, respectivamente, por lo que el uso de esta relación se considera adecuado para estimar los valores $\epsilon_{\text{electrónica}}$ de estos poliitaconatos.

Por lo anterior, el uso de los valores $\epsilon_{\text{electrónica}}$ de la Tabla 36 en la ecuación 8 permite la obtención de los valores ϵ_{∞} 2,59; 2,56 y 2,63 para PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI, respectivamente. Es así como utilizando estos valores de ϵ_{∞} y repitiendo el procedimiento previamente utilizado para polimetacrilatos y poliitaconatos, la ecuación de Onsager (ecuación 5) entrega valores $\epsilon'_{\text{Onsager}}$ de 19,5; 20,1 y 17,7 para PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI, respectivamente. La temperatura escogida para estos cálculos fue de -65 °C, basados en la inspección de las medidas isócronas de ϵ''_r medidas a 1 Hz (Figura 84 B, E, H). A esta temperatura, los movimientos

dipolares relacionados con la relajación γ se encuentran completamente activos y la polarización del material puede ser atribuida principalmente al movimiento de los grupos nitrilos.

Por otra parte, haciendo uso de la ecuación 10, y considerando los valores de ϵ'_r 4,1; 4,1 y 3,8 medidos a $-65\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 Hz para PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI, respectivamente, se obtiene el parámetro $\epsilon_{\text{dipolar}}$ perteneciente a cada uno de estos poliitaconatos.

Finalmente, el cálculo de los porcentajes de movilidad a través de la ecuación 14 debe considerar el parámetro $\epsilon_{\text{dipolar}}^{\text{PDMel}}$, cuyo valor de 0,94 fue previamente determinado en la sección III.3.3. (pág. 139). Sin embargo, este valor debe ser corregido debido a la diferencia existente entre la densidad que presenta PDMel ($1,31\text{ g/cm}^3$) y los tres poliitaconatos ($1,12\text{ g/cm}^3$). Por lo que, si por simplicidad de cálculo asumimos que la movilidad de los grupos carbonilos en PDMel no varía notoriamente con la densidad, podríamos suponer una proporción lineal entre el valor $\epsilon_{\text{dipolar}}^{\text{PDMel}}$ y el valor de densidad del material. En base a la idea anterior, si PDMel tuviera una densidad de $1,12\text{ g/cm}^3$, exhibiría un valor hipotético de $\epsilon_{\text{dipolar}}^{\text{PDMel}}$ igual a 0,80. Este resultado encuentra lógica basado en que un menor valor de densidad conlleva a un menor número de grupos carbonilos por unidad de volumen y, por lo tanto, se espera que la polarización del material por acción de estas especies dipolares disminuya. Este mismo procedimiento fue aplicado a los polimetacrilatos y poliitaconatos estudiados en las secciones previas de este escrito, advirtiéndose que la corrección de los parámetros $\epsilon_{\text{dipolar}}^{\text{PMMA}}$ y $\epsilon_{\text{dipolar}}^{\text{PDMel}}$, en dichos casos, no modifica los valores de porcentajes de dipolos móviles obtenidos. Esto se debería a que la diferencia de densidades respecto de PMMA, para el caso de PSO₂MA y PCNMA, y respecto de PDMel para PSO₂MeI, PCNMeI y PDCNI, no repercute de manera importante en estos cálculos.

Precisado lo anterior, los porcentajes de movilidad calculados a partir de la ecuación 14 para PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI fueron 6 %, 6 % y 5 %, respectivamente, por lo que sus valores inferiores de ϵ'_r respecto de PCNMeI podrían ser atribuidos, además de sus menores densidades dipolares, al menor porcentaje de dipolos móviles que existen dentro de estas estructuras poliméricas.

A modo de complementar la discusión de estos materiales, en la Figura 86 se exponen las medidas isotérmicas de ϵ''_r realizada para estos polímeros.

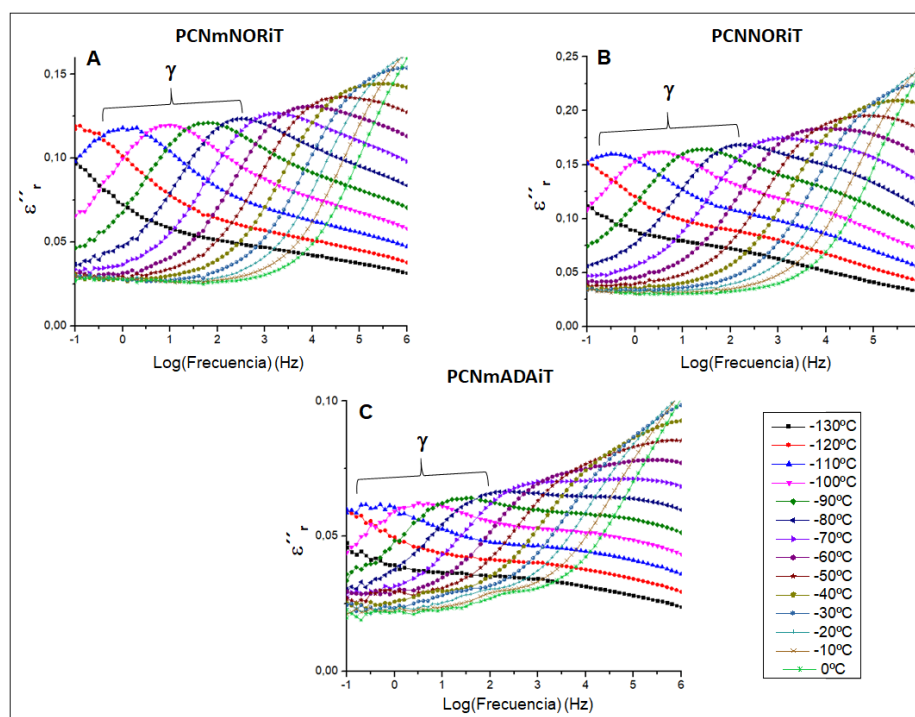


Figura 86. Medidas isotérmicas de ϵ''_r a bajas temperaturas para PCNmNORI (A), PCNNORI (B) y PCNmADAI (C).

En todos los casos logran detectarse relajaciones moleculares que, a juzgar por el intervalo de temperatura en el cual ocurren, serían atribuidas a los movimientos de grupos nitrilos (relajación γ). Tal como se ha realizado para los polímeros anteriores, el ajuste de estos resultados bajo un comportamiento

tipo Arrhenius permite la obtención del valor de energía de activación de estos movimientos moleculares. Estos resultados se representan en la Figura 87.

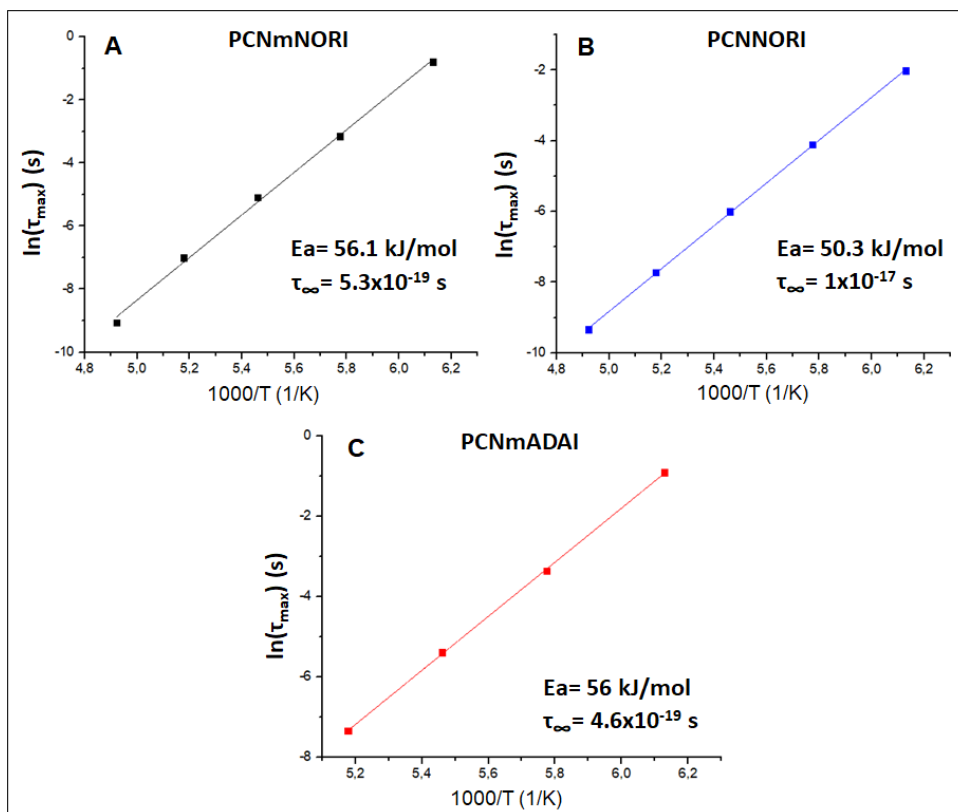


Figura 87. Ajustes lineales del comportamiento tipo Arrhenius para PCNmNORI (A), PCNNORI (B) y PCNmADAI (C).

La Figura 87 muestra un adecuado ajuste de los datos experimentales obtenidos para los tres polímeros, permitiendo obtener las energías de activación respectivas. Se observa como todos los valores de E_a son cercanos a los obtenidos para los polimetacrilatos y poliitaconatos previamente analizados y, por lo tanto, resultan ser inferiores al valor reportado para el movimiento de grupos carbonilos en PMMA. Por consiguiente, los grupos nitrilos presentes en PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI pueden ser considerados como entidades dipolares de elevada movilidad. Sin embargo,

llama la atención el menor valor de E_a que expone PCNNORI respecto de PCNmNORI y PCNmADAI. Esta diferencia podría estar relacionada con la presencia de la estructura $-CH_2-$ que separa al grupo cicloalcano del grupo éster en los polímeros PCNmNORI y PCNmADAI. Con respecto al argumento anterior, mientras que en PCNNORI la estructura norbornano está enlazada directamente al grupo éster, los grupos voluminosos en PCNmNORI y PCNmADAI se encuentran separados de la funcionalidad éster por medio de esta unidad metilénica. La presencia de esta estructura podría conferir un mayor grado de rotación libre a los grupos norbornano y adamantano en PCNmNORI y PCNmADAI, tal como se intenta esquematizar en la Figura 88 A y B. Es así como, debido a esta mayor libertad rotacional, estos grupos voluminosos podrían adoptar distintas orientaciones dentro del material polimérico en estado sólido, disminuyendo el espacio disponible y, por lo tanto, afectando estéricamente al movimiento de los grupos nitrilo durante el proceso de polarización (ver Figura 88 C y D), reflejándose en una mayor barrera de energía potencial (E_a) que estas entidades dipolares deben superar para moverse.

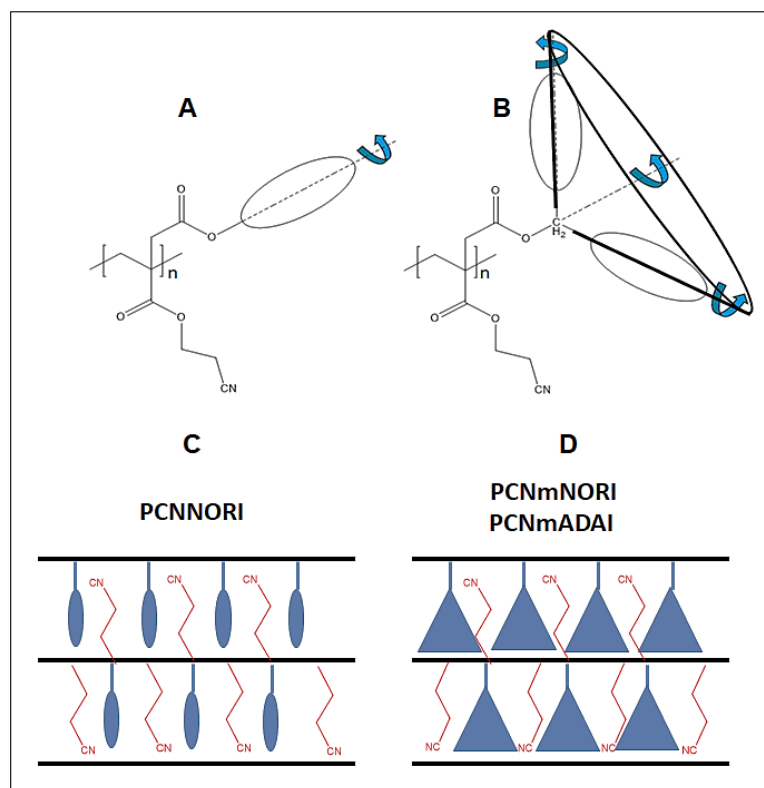


Figura 88. Efecto de la unidad metilénica en la distribución espacial de grupos voluminosos (A y B) y su repercusión estérica al movimiento de nitrilos (C y D).

Finalmente, en la Figura 89, se comparan los perfiles dieléctricos de ϵ'_r y $\text{Tan}(\delta)$ obtenidos a 1 Hz para PCNMeI, PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI, demostrando el efecto que posee el incremento de la T_g en el comportamiento dieléctrico de estos materiales. Se observa como aquellos poliitaconatos con valores mayores de T_g , logran retrasar considerablemente en la escala de temperaturas la aparición de la relajación α y, como consecuencia, el fenómeno de conductividad iónica. Por lo tanto, la presencia de grupos capaces de rigidizar la estructura polimérica permite incrementar considerablemente los intervalos de temperaturas en los cuales estos materiales logran trabajar con bajos factores de pérdidas (Figura 89 B). Es decir, se logra incrementar el intervalo de temperaturas en donde se comportan como materiales del tipo *dipolar glass polymers*.

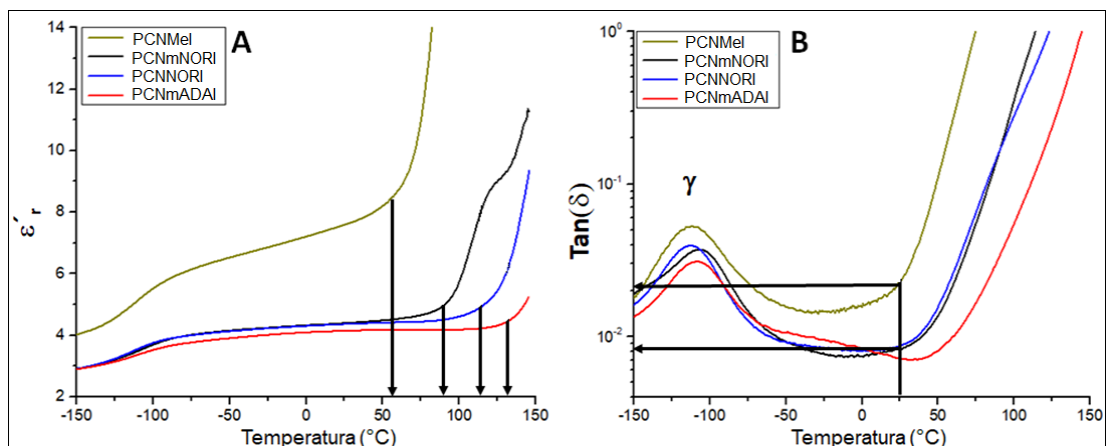


Figura 89. Representaciones isócronas de ϵ' y $\text{Tan}(\delta)$ a 1 Hz para los poliitaconatos PCNMeI, PCNmNORI, PCNNORI y PCNmADAI.

III.6. ESTUDIOS DE MEZCLAS QUITOSANO/NANOCRISTALES DE CELULOSA.

III.6.1. CARACTERIZACIÓN DE NANOCRISTALES DE CELULOSA MODIFICADOS CON GRUPOS NITRILO (CN-CNC).

En primer lugar, mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), se demuestran las dimensiones nanométricas que presentan los nanocristales de celulosa (CNC) suministrados por el laboratorio *“Biorefinery Processes Research”*. El análisis de la Figura 90 permite determinar que los cristales poseen un largo promedio de 350 ± 153 nm y un ancho promedio de 33 ± 13 nm, por lo que a partir de este segundo valor se confirma su naturaleza nanométrica. Sin embargo, es importante mencionar la existencia de estructuras que exceden las dimensiones nanométricas tanto en largo como en ancho, pero su bajo número en ningún caso les permite ser consideradas como representativas de la muestra.

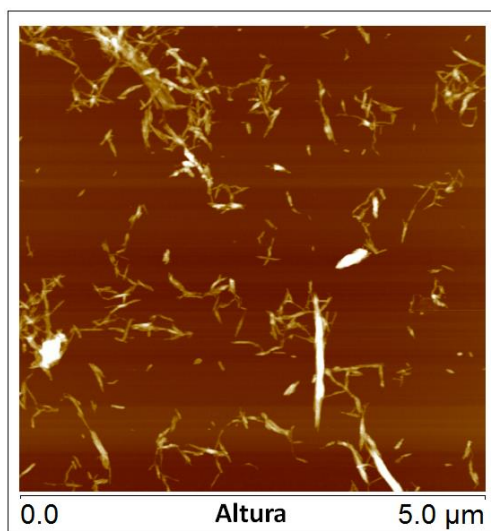
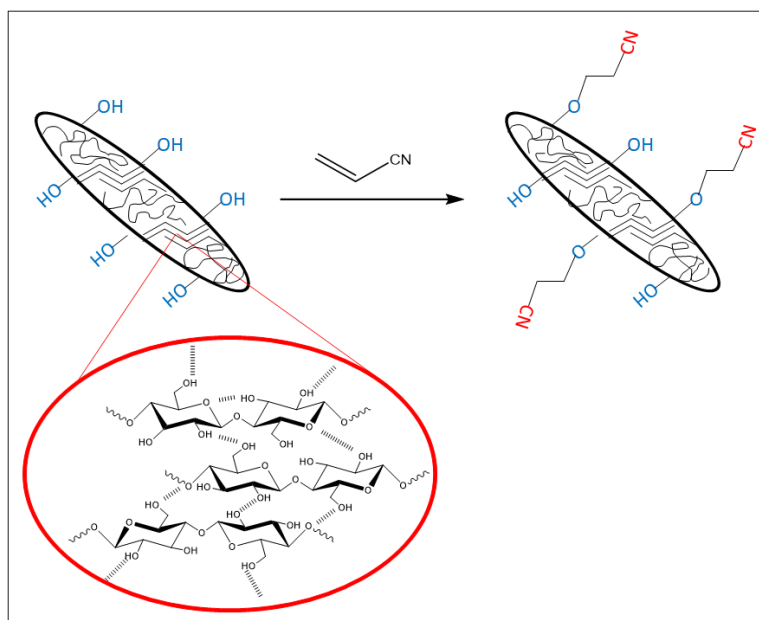


Figura 90. Imagen de altura obtenida a través de AFM de nanocristales de celulosa sin modificar (CNC).

Una vez determinada la dimensionalidad nanométrica de estos cristales, se procede a su modificación mediante la reacción de cianoetilación, la cual se encuentra representada en el Esquema 14.



Esquema 14. Cianoetilación de nanocristales de celulosa (CNC) utilizando acrilonitrilo.

La adición de grupos nitrilos en los CNC se demostró en primer lugar mediante FT-IR. En la Figura 91, se exponen los espectros infrarrojos de CNC sin modificar (negro) y nanocristales modificados con grupos nitrilo (CN-CNC, rojo).

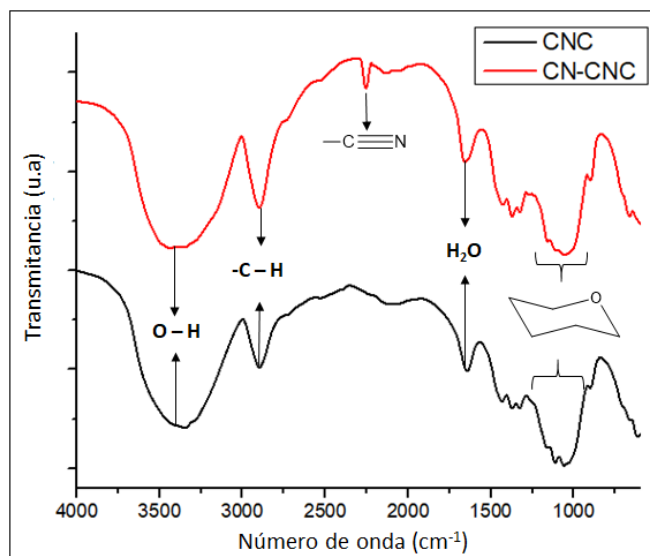


Figura 91. Espectros infrarrojos para nanocristales de celulosa sin modificar (CNC) y modificados con grupos nitrilos (CN-CNC).

Analizando en primer lugar el espectro de los CNC, se detectan bandas vibracionales características de estos materiales. Centrada en 3350 cm^{-1} se observa la banda del estiramiento para el enlace O – H, presente en los grupos hidroxilos de la celulosa. La banda en 2870 cm^{-1} , puede ser atribuida a las vibraciones de los enlaces C – H presentes en la estructura, mientras que la señal detectada en el intervalo $1649 - 1634\text{ cm}^{-1}$, según reportes previos, se asignaría a vibraciones de tipo flexión de enlaces O – H presentes en trazas de agua ocluida[117]. Finalmente, la banda de ancho e intensidad considerable centrada en 1054 cm^{-1} es asignada a las vibraciones de los anillos piranosa que forman parte de la estructura monomérica de la celulosa[117–120]. En base a lo anterior, el espectro infrarrojo obtenido para

los nanocristales modificados permite identificar las mismas bandas vibracionales previamente expuestas y, adicionalmente, se detecta la aparición de una nueva banda centrada en 2250 cm^{-1} que daría cuenta de la presencia de grupos nitrilos en su estructura[72].

A modo de complementar y corroborar la presencia de estas entidades dipolares, espectros de resonancia magnética nuclear de carbono para estas estructuras fueron medidos antes y posteriormente a la reacción de cianoetilación. Los resultados se muestran en la Figura 92.

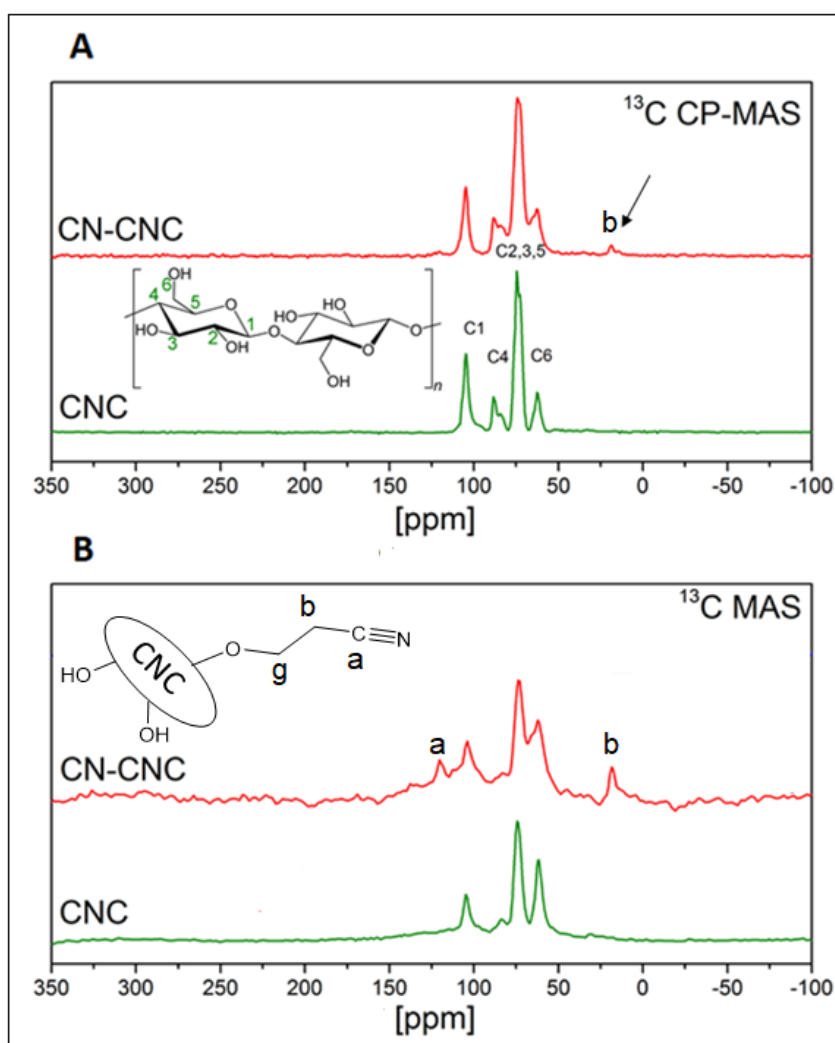


Figura 92. Espectros de resonancia magnética nuclear de carbono ^{13}C CP-MAS (A) y ^{13}C MAS para CNC y CN-CNC.

La Figura 92 A muestra el espectro ^{13}C CP-MAS tanto para CNC como para CN-CNC. Este tipo de medición permite identificar únicamente aquellos carbonos que se encuentran enlazados a átomos de hidrógeno. El espectro obtenido para CNC permite asignar efectivamente aquellas señales pertenecientes a los carbonos presentes en la celulosa, confirmando la correcta estructura y la pureza de los nanocristales obtenidos. Por otro lado, el espectro obtenido para CN-CNC, permite nuevamente identificar las señales atribuidas al esqueleto de la celulosa y, además, una nueva señal en 18,5 ppm que podría pertenecer al carbono "b" proveniente de la estructura 2-cianoetoxi. Debido a que el carbono presente en estructuras nitrilo no posee átomos de hidrógeno enlazados, estos no serían visibles en los espectros ^{13}C CP-MAS. Debido a lo anterior, en la Figura 92 B se exponen los espectros ^{13}C MAS para CNC y CN-CNC, en los cuales se podría demostrar la presencia de grupos nitrilos, a partir de las señales detectables de sus carbonos mediante esta técnica. El espectro de CN-CNC de la Figura 92 B permite identificar una nueva señal en 118 ppm asignada como "a", cuyo desplazamiento químico es característico de grupos nitrilos[121]. Por lo tanto, a través de FT-IR y RMN, se demuestra la modificación con grupos nitrilos sobre los nanocristales de celulosa. Adicionalmente, a través de difracción de rayos X, se determinaron los índices de cristalinidad para CNC y CN-CNC, cuyos valores fueron 76.2 y 75.5, respectivamente. Si bien se observa una disminución en este índice posterior a la modificación química, este cambio se considera despreciable y, por lo tanto, se permite intuir que la cristalinidad de estas entidades permanece prácticamente invariante. En base al resultado anterior, se podría argumentar que la modificación química ocurre principalmente en la superficie de estas nanoestructuras. Finalmente, mediante análisis elemental, se determinó un grado de sustitución de grupos nitrilos alrededor de un 15%.

III.6.2. CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS QUITOSANO/CN-CNC.

Una vez demostrada la presencia de grupos nitrilos en los CNC, se procedió a preparar sus mezclas con quitosano. Los porcentajes en masa para la cantidad de CN-CNC en las mezclas fueron 10, 30 y 50%. En la Figura 93 se muestra una imagen de la película flexible obtenida a partir de la mezcla Quitosano:CN-CNC (30%).

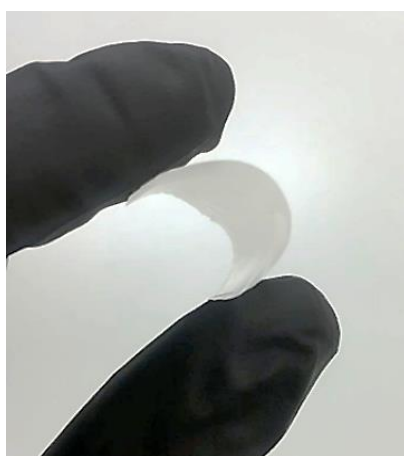


Figura 93. Película obtenida a partir de la mezcla Quitosano/CN-CNC (30%).

La primera parte de la caracterización de estas mezclas fue llevada a cabo mediante espectroscopia de reflectancia total atenuada (ATR), cuyos resultados se muestran en la Figura 94. A partir de la Figura 94 A, se evidencia una gran similitud entre los espectros de las mezclas y quitosano puro, hecho que se vuelve a evidenciar al analizar la Figura 94 C, la cual corresponde a los espectros de los sistemas en un intervalo más acotado (entre 1750 y 500 cm^{-1}). Esto se debería a la gran similitud estructural que poseen ambos biopolímeros, por lo tanto, a partir de estos espectros no se puede obtener información relevante. Sin embargo, en la Figura 94 B, se analizan los espectros de las mezclas y quitosano en el intervalo 2500 – 2000 cm^{-1} con el

objetivo de detectar la banda vibracional de los grupos nitrilos, logrando corroborar su presencia en todas las mezclas obtenidas (banda centrada en 2255 cm^{-1}) y su ausencia en el espectro del quitosano.

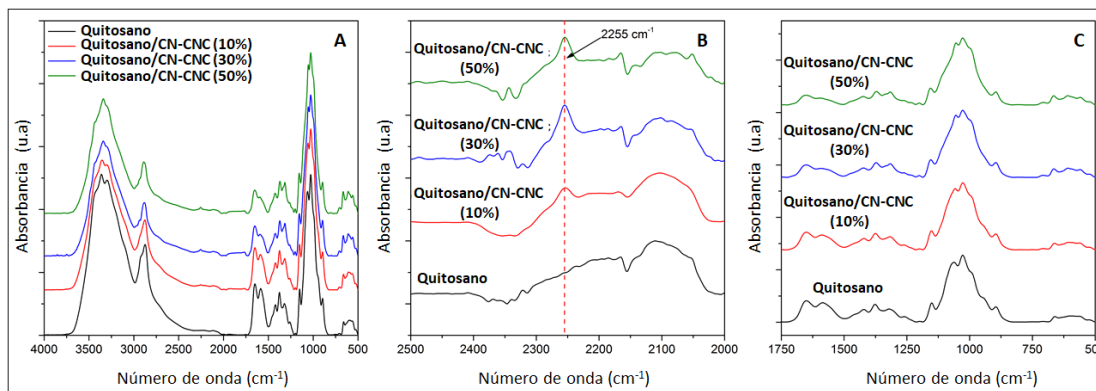


Figura 94. Espectros infrarrojos obtenidos mediante ATR para quitosano y sus mezclas con CN-CNC medidos en los intervalos $4000 - 500\text{ cm}^{-1}$ (A), $2500 - 2000\text{ cm}^{-1}$ (B) y $1750 - 500\text{ cm}^{-1}$ (C).

Con el objetivo de estudiar la morfología de los sistemas obtenidos, las películas de quitosano y sus mezclas fueron sometidas a análisis mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). La Figura 95 muestra las micrografías de fase y altura obtenidas para estos materiales. En particular, el quitosano muestra una morfología considerablemente homogénea en las imágenes de fase y altura. Sin embargo, esta morfología cambia notoriamente en las mezclas con CN-CNC en las cuales, a través de las micrografías de fase, se lograría visualizar la presencia de estos nanocristales. A partir de la Figura 95, se evidencia la correlación entre el número de CN-CNC y la concentración de este componente en la mezcla, además, se observa una distribución adecuada de estas entidades en la matriz de quitosano.

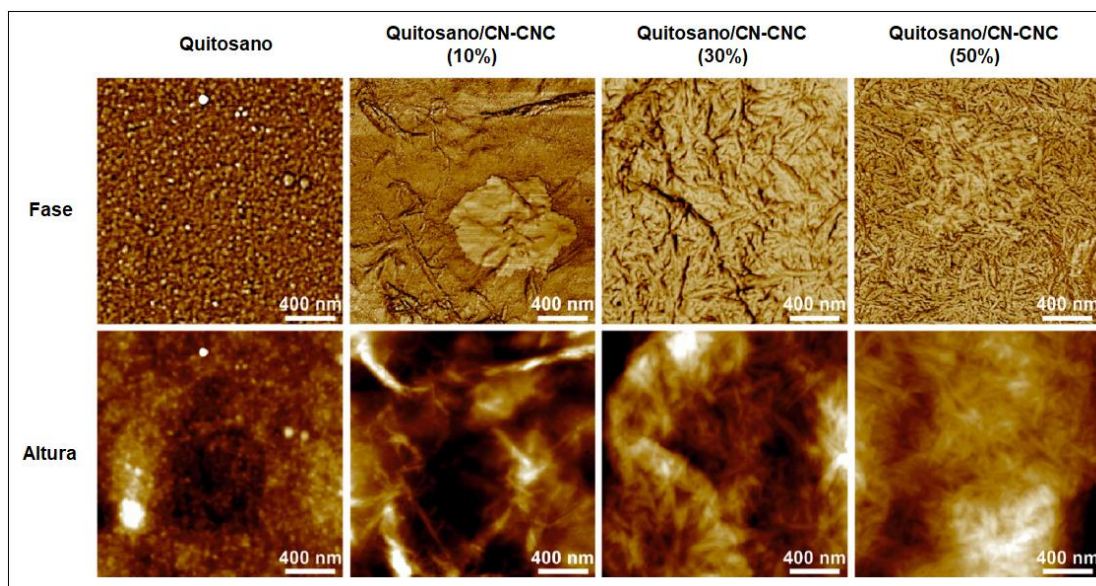


Figura 95. Imágenes de altura y fase obtenidas mediante AFM para quitosano y sus mezclas con CN-CNC.

A través del análisis de la Figura 95, se calculó el ancho promedio para los nanocristales presentes en las mezclas, cuyos resultados se resumen en la Tabla 37.

Tabla 37. Distribución de valores para el ancho promedio de los CN-CNC presentes en las mezclas.

	Quitosano/CN-CNC (10%)	Quitosano/CN-CNC (30%)	Quitosano/CN-CNC (50%)
Ancho (nm)	35,29 ± 9,16	36,82 ± 7,63	38,65 ± 9,36

A partir de los resultados de la Tabla 37, se puede apreciar que los valores son muy similares en todas las mezclas y, adicionalmente, están en muy buen

acuerdo con los valores de anchos promedios calculados para los nanocrisales sin modificar expuestos previamente en esta discusión. Esto permitiría estimar que, durante la modificación de los CNC y la preparación de las mezclas, sus tamaños permanecen prácticamente invariante. Es importante mencionar que las mediciones de los largos promedios en las mezclas no fueron posible, debido a la dificultad de identificar extremos pertenecientes a un mismo cristal. Por último, se observó un aumento en la rugosidad promedio para las películas delgadas preparadas conforme se aumentó la composición de nanocrisales. Los valores obtenidos fueron de 0,7nm, 7,2 nm, 17,4 nm y 24,8 nm para quitosano, quitosano/CN-CNC (10%), quitosano/CN-CNC (30%) y quitosano/CN-CNC (50%), respectivamente.

Continuando con la caracterización de estos materiales, a través de termogravimetría se estudió la estabilidad térmica para las mezclas, quitosano y CN-CNC (Figura 96).

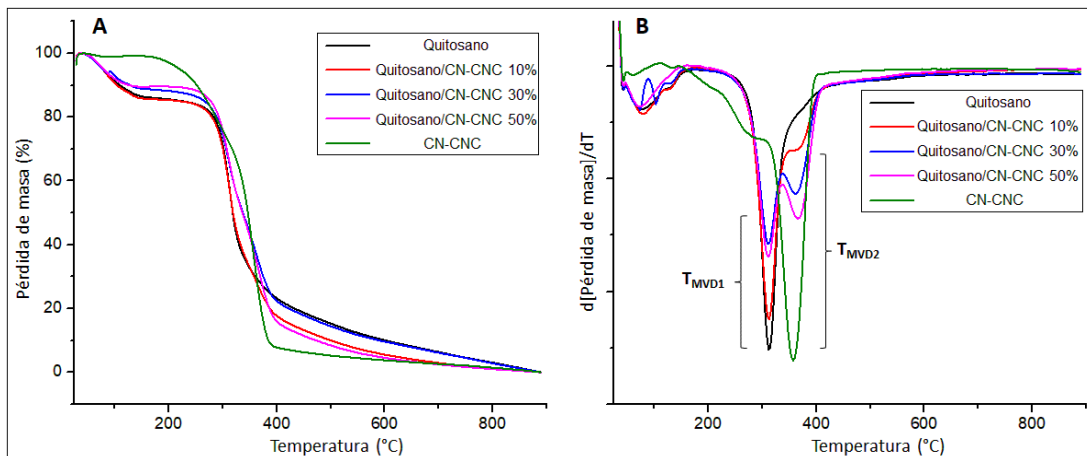


Figura 96. Termogramas de descomposición y análisis diferencial para quitosano, CN-CNC y sus mezclas.

A partir de la Figura 96 A, se observa que tanto quitosano como las mezclas presentan pérdidas de masa en el intervalo de temperaturas comprendido entre 50 °C y 160 °C, esta disminución de masa sería atribuida a la pérdida de

agua adsorbida físicamente y también a aquella ligada fuertemente mediante puentes de hidrógeno[122]. Por lo tanto, sin considerar esta pérdida de masa como procesos degradativos, se calculan las temperaturas de inicio de descomposición y las de máxima velocidad de degradación para estos sistemas (Tabla 38).

Tabla 38. Valores de temperatura de inicio de descomposición (T_i) y temperaturas de máxima velocidad de descomposición (T_{MVD}) para quitosano, CN-CNC y sus mezclas.

	T_i (°C)	T_{MVD1} (°C)	T_{MVD2} (°C)
Quitosano	276	312	/
Quitosano/CN-CNC (10%)	274	311	363
Quitosano/CN-CNC (30%)	272	311	362
Quitosano/CN-CNC (50%)	278	311	367
CN-CNC	230	/	357

A partir de la Tabla 38, se observa que quitosano y todas las mezclas poseen temperaturas de inicio de degradación por sobre 250 °C, por lo que pueden ser considerados como materiales térmicamente estables para aplicaciones en el campo de los dieléctricos[27]. Por otro lado, llama la atención que el valor de T_i para CN-CNC sea 230 °C, pero que en las mezclas no se observe una

pérdida de masa en ese intervalo de temperaturas. Considerando que los valores de T_{MVD2} corresponden a la degradación de los nanocristales, se observa que estos valores son mayores en las mezclas con quitosano, respecto del valor obtenido para los CN-CNC puros. Es decir, aparentemente, la presencia de quitosano aumenta la estabilidad térmica de los nanocristales y, por lo tanto, es probable que el inicio de descomposición de estas estructuras en la mezcla ocurra por encima de 230 °C. Esta variación de los valores T_{MVD2} podría atribuirse a interacciones existentes entre las estructuras de quitosano y los nanocristales, demostrando un grado de compatibilidad importante entre ambos componentes.

Finalmente, en la Figura 97, se muestran los resultados de las propiedades dieléctricas para las mezclas preparadas.

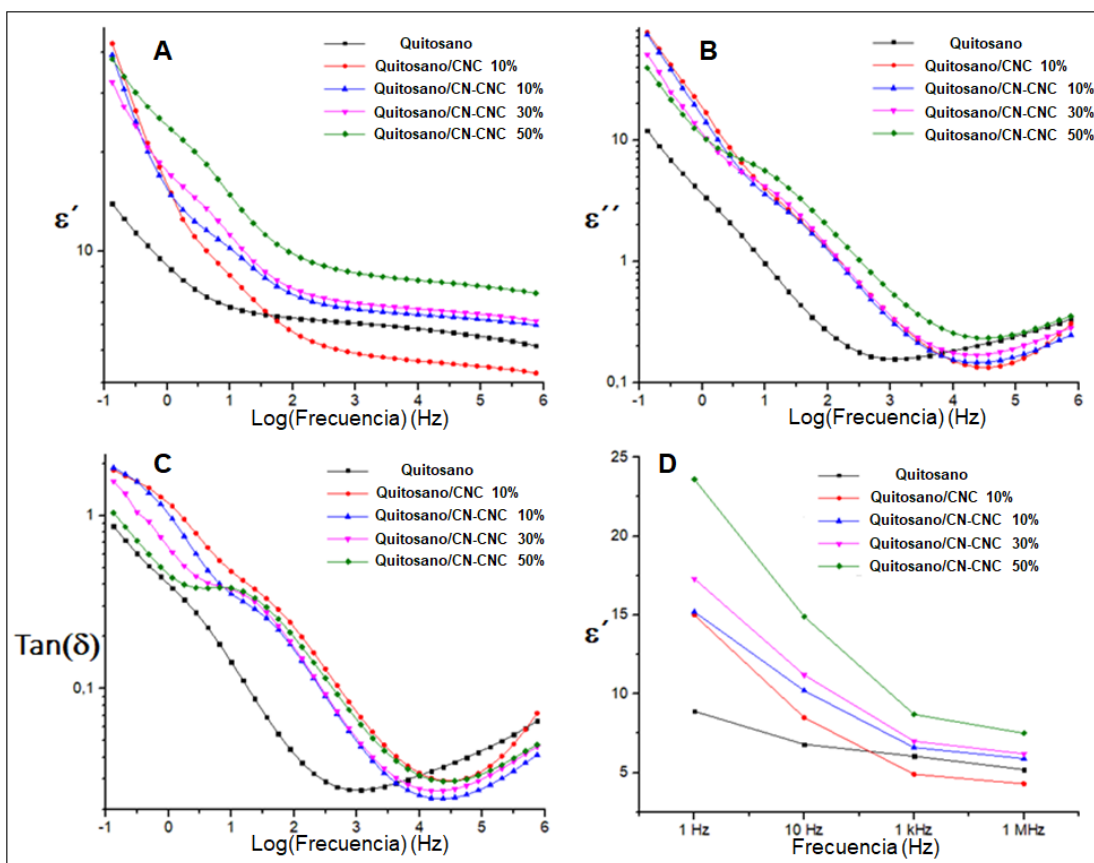


Figura 97. Medidas isotérmicas a 25 °C de ϵ'_r (A), ϵ''_r (B) y $\text{Tan}(\delta)$ (C) para quitosano, mezcla quitosano/CNC y mezclas quitosano/CN-CNC.

Lo primero a mencionar es que, para todos los sistemas, las medidas a bajas frecuencias revelan la aparición de fenómenos de conductividad iónica y polarización de electrodo. Esto se debería a la naturaleza de polielectrolito catiónico que posee el quitosano y también, a la posible presencia de grupos ionizables en los nanocristales producto de su ruta sintética, por lo tanto, la presencia de especies iónicas en concentraciones importantes es altamente probable[123,124]. Es por esto que, para evaluar las propiedades dieléctricas intrínsecas de estos materiales, se estudiarán los valores obtenidos a partir de 1 kHz. Aclarado lo anterior, la Figura 97 A y D, muestran cómo se logra incrementar efectivamente los valores de ϵ'_r para quitosano a través de la adición de nanocristales modificados en donde, para quitosano solo, se

obtienen valores para ϵ'_r de 6 y 5,2, mientras que para la mezcla conteniendo un 50% de CN-CNC se obtienen valores de 8,7 y 8 a 1 kHz y 1 MHz, respectivamente. La Tabla 39 resume los valores de ϵ'_r obtenidos para estos materiales.

Tabla 39. Valores de ϵ'_r a temperatura ambiente para quitosano y sus mezclas con CN-CNC y CNC.

	ϵ'_r (1 kHz)	ϵ'_r (1 MHz)
Quitosano	6,0	5,2
Quitosano/CN-CNC (10%)	6,6	5,9
Quitosano/CN-CNC (30%)	7,0	6,2
Quitosano/CN-CNC (50%)	8,7	8,0
Quitosano/ CNC (10%)	4,9	4,3

La Tabla 39 expone el incremento de los valores de ϵ'_r a medida que crece la composición de CN-CNC en la mezcla. Adicionalmente, con el propósito de demostrar la importancia de los grupos nitrilos, se midieron los valores de ϵ'_r para una mezcla entre quitosano y nanocristales sin modificar (Quitosano/CNC (10%)), dando como resultado valores de constante dieléctrica incluso inferiores a quitosano puro. Por lo tanto, la presencia de entidades de elevado momento dipolar en las mezclas quitosano/CN-CNC serían las responsables del aumento observado para ϵ'_r .

IV. CONCLUSIONES.

A partir de los resultados obtenidos de este proyecto de tesis doctoral, se logran concluir los siguientes puntos:

- Se logró sintetizar y caracterizar estructuralmente monómeros metacrílicos conteniendo nitrilos y sulfonas como grupos funcionales de elevado momento dipolar.
- Mediante polimerización radicalaria convencional y polimerización RAFT, estos monómeros metacrílicos fueron utilizados de manera exitosa en la síntesis de homopolímeros del tipo polimetacrilato conteniendo grupos nitrilos y sulfonas.
- A través del análisis térmico, se concluye que todos los homopolímeros obtenidos del tipo polimetacrilato poseen temperaturas de inicio de degradación por sobre 250 °C, permitiendo ser considerados como materiales térmicamente estables para aplicaciones en el campo de los dieléctricos. Adicionalmente, todos mostraron ser materiales amorfos y se lograron detectar sus temperaturas de transición vítrea.
- Respecto de las propiedades dieléctricas de estos polimetacrilatos, la presencia de grupos nitrilos y sulfonas en estos materiales permite la obtención de valores de ϵ'_r por sobre el promedio de materiales poliméricos convencionales, siendo mayor en los polimetacrilatos que poseen grupos sulfonas, debido a su mayor momento dipolar en comparación con el grupo nitrilo y al mayor porcentaje de dipolos móviles dentro del polímero conteniendo grupos sulfona. Por otra parte, se obtuvieron valores de $\text{Tan}(\delta)$ inferiores a 0.02 permitiendo clasificar a estos polímeros como materiales con bajas pérdidas dieléctricas. Además, se observó que las variaciones en el peso molecular e índices

de polidispersidad en estos materiales, no generan cambios importantes en los valores de ϵ'_r y $\text{Tan}(\delta)$.

- Se lograron asignar estructuras moleculares a las distintas relajaciones observadas durante el estudio dieléctrico de estos sistemas. Además, sus comportamientos fueron caracterizados desde una perspectiva energética.
- Se logró sintetizar mediante polimerización radicalaria convencional copolímeros conteniendo unidades metacrílicas (con grupos sulfonas o nitrilos) y unidades *N*-vinil-2-pirrolidona.
- El análisis térmico de los copolímeros permitió determinar que, a excepción de dos sistemas, todos comienzan a degradar por sobre 250 °C, siendo considerados como materiales térmicamente estables para aplicaciones en el campo de los dieléctricos. Además, todos mostraron ser materiales amorfos y exhibieron temperaturas de transición vítrea, cuyos valores fueron mayores en aquellos sistemas donde la composición de unidades *N*-vinil-2-pirrolidona fue mayor. Por lo tanto, todos los copolímeros presentan valores de T_g mayores respecto de los homopolímeros del tipo polimetacrilato.
- El análisis dieléctrico determinó que todos los copolímeros sintetizados presentan valores de ϵ'_r por sobre el promedio de materiales poliméricos convencionales. Los valores de ϵ'_r aumentan a medida que crece la composición de unidades metacrílicas y, como tendencia, son mayores en aquellos copolímeros que contienen grupos sulfonas. Todos los copolímeros poseen valores de $\text{Tan}(\delta)$ que les permiten ser clasificados como materiales con pérdidas dieléctricas relativamente bajas y, debido

a sus mayores valores de T_g respecto de sus homopolímeros, presentan un intervalo de temperaturas mayor en el cual se comportan como *dipolar glass polymers*.

- Se logró sintetizar y caracterizar estructuralmente 6 nuevos monómeros itacónicos y, a partir de ellos, 6 nuevos poliitaconatos del tipo di-éster y di-éster mixto conteniendo grupos funcionales de elevado momento dipolar.
- El análisis térmico de los homopolímeros del tipo poliitaconato muestra que todos estos materiales poseen temperaturas de inicio de degradación por sobre 250 °C. Por otra parte, todos mostraron ser materiales amorfos con valores de temperaturas de transición vítrea, los cuales logran ser modificados dependiendo de la naturaleza de los grupos laterales presentes en estos polímeros.
- El estudio de las propiedades dieléctricas de los poliitaconatos sintetizados en este trabajo permitió concluir que todos poseen valores de ϵ'_r por sobre el promedio de materiales poliméricos convencionales y, a modo general, valores de $\text{Tan}(\delta)$ que les permiten ser considerados como materiales con pérdidas dieléctricas relativamente bajas. En detalle:

A) Se demuestra que, al igual a lo observado en polimetacrilatos, el poliitaconato que contiene un grupo sulfona en su unidad monomérica exhibe valores mayores de ϵ'_r en comparación al poliitaconato que posee un grupo nitrilo. Demostrando la importancia del valor del momento dipolar del grupo funcional y del porcentaje de dipolos móviles dentro del material.

B) Se demuestra que la adición de una segunda entidad dipolar a la estructura monomérica de poliitaconatos, permite aumentar de manera significativa el valor de ϵ'_r . Esto se debería a que se genera un incremento de la densidad de dipolos en el material.

C) Se demuestra que la adición de cicloalcanos voluminosos a la unidad monomérica de poliitaconatos conteniendo grupos dipolares nitrilos, disminuye notoriamente los valores de ϵ'_r respecto de aquellos poliitaconatos que poseen estas entidades dipolares, pero no grupos cicloalcanos. Esto estaría relacionado con la disminución de la densidad dipolar que estos materiales, al contener unidades monoméricas de mayor peso molecular, presentan. Sin embargo, debido a la presencia de estos grupos voluminosos, estos poliitaconatos exponen los mayores valores de T_g del presente estudio y, debido a esto, los intervalos de temperatura más amplios en los cuales pueden trabajar con bajas pérdidas dieléctricas.

D) Se lograron asignar estructuras moleculares a las distintas relajaciones observadas, y caracterizar su comportamiento desde una perspectiva energética.

- Finalmente, se demuestra que la adición de nanocristales de celulosa modificados con grupos nitrilos a películas de quitosano, permite incrementar el valor de ϵ'_r respecto de quitosano puro. Al mismo tiempo, se obtiene un material flexible, con adecuada estabilidad térmica y fabricado con componentes provenientes de residuos industriales y responsables con el medio ambiente.

V. CONTRIBUCIONES CIENTÍFICAS.

V.1. PUBLICACIONES.

Hasta el momento, esta tesis doctoral ha dado paso a la confección de 5 trabajos publicados en revistas indexadas:

1. Bonarrrd, Sebastián, et al. "Biocomposites with increased dielectric constant based on chitosan and nitrile-modified cellulose nanocrystals." *Carbohydrate polymers* 199 (2018): 20-30.
2. Bonarrrd, Sebastian, et al. "Polyitaconates: A New Family of "All-Polymer" Dielectrics." *ACS applied materials & interfaces* 10.44 (2018): 38476-38492.
3. Bonarrrd, Sebastian, et al. "Synthesis of new poly (itaconate) s containing nitrile groups as high dipolar moment entities for the development of dipolar glass polymers with increased dielectric constant. Thermal and dielectric characterization." *European Polymer Journal* 114 (2019): 19-31.
4. Bonarrrd, Sebastián, et al. "Dipolar Glass Polymers Containing Polarizable Groups as Dielectric Materials for Energy Storage Applications. A Minireview." *Polymers* 11.2 (2019): 317.
5. Bonarrrd, Sebastián, et al. "New poly(itaconate)s with bulky pendant groups as candidates for "all-polymer" dielectrics." *Reactive & Functional Polymers*. 140 (2019): 1-13.

Además, se encuentra bajo preparación una sexta publicación cuyo manuscrito involucra los resultados obtenidos para los copolímeros sintetizados y caracterizados en este proyecto.

V.2. ASISTENCIA A CONGRESOS.

Parte de los resultados de esta tesis doctoral han sido presentados en los siguientes congresos internacionales:

1. 17th International Conference “Polymer and Organic Chemistry” POC 2018. Palavas-Le Flots, **France** (June 2018). **EXPOSICIÓN ORAL.**
2. 3rd International Conference on Smart Materials Technologies (ICSMT 2018), **Moscow, Russia** (June 2018). **EXPOSICIÓN ORAL**
3. 13th International Conference Nanosmat 2018 **Gdansk, Poland** (September 2018). **POSTER**

VI. BIBLIOGRAFÍA

- [1] B.H. Mahan, Termodinámica química elemental, Reverté, 1987.
- [2] S. Glasstone, D. Lewis, K. White, Elementos de química física, (1962).
- [3] J.P. Martínez, Polímeros Conductores. Su Papel en Un Desarrollo Energético Sostenible, Reverte Ediciones SA de CV, 2010.
- [4] L. García-Colín, De la máquina de vapor al cero absoluto (calor y entropía), (1997).
- [5] R. Bermejo, Un futuro sin petróleo, Catarata, 2008.
- [6] <https://www.iea.org/weo2017/>. International Energy Agency, France. último ingreso: 24 de abril, 2019, (n.d.).
- [7] N.J. Jeon, J.H. Noh, W.S. Yang, Y.C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. Il Seok, Compositional engineering of perovskite materials for high-performance solar cells, *Nature*. 517 (2015) 476.
- [8] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, G. Li, A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1446.
- [9] P.E. Keivanidis, T.M. Clarke, S. Lilliu, T. Agostinelli, J.E. Macdonald, J.R. Durrant, D.D.C. Bradley, J. Nelson, Dependence of charge separation efficiency on film microstructure in poly (3-hexylthiophene-2, 5-diyl):[6, 6]-phenyl-C61 butyric acid methyl ester blend films, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 734–738.
- [10] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, J.E. Moser, M.K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, A stable quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte, in: *Mater. Sustain. Energy A Collect. Peer-Reviewed Res. Rev. Artic. from Nat. Publ. Gr., World Scientific*, 2011: pp. 88–93.

- [11] B. O'regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*. 353 (1991) 737.
- [12] <https://www.energy.gov/eere/solar/downloads/research-cell-efficiency-records>. U.S DEPARTMENT OF ENERGY. Último ingreso: 24 de abril, 2019, (n.d.).
- [13] <https://futureenergyweb.es/el-mundo-alcanza-1-000-gw-de-energia-eolica-y-solar/>. FuturENERGY, Spain. Último ingreso: 24 de abril, 2019, (n.d.).
- [14] K. Han, Q. Li, C. Chanthad, M.R. Gadinski, G. Zhang, Q. Wang, A hybrid material approach toward solution-processable dielectrics exhibiting enhanced breakdown strength and high energy density, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 3505–3513.
- [15] Y. Qiao, M.S. Islam, K. Han, E. Leonhardt, J. Zhang, Q. Wang, H.J. Ploehn, C. Tang, Nanomaterials: Polymers Containing Highly Polarizable Conjugated Side Chains as High-Performance All-Organic Nanodielectric Materials (*Adv. Funct. Mater.* 45/2013), *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 5570.
- [16] Q. Li, K. Han, M.R. Gadinski, G. Zhang, Q. Wang, Energy Storage: High Energy and Power Density Capacitors from Solution-Processed Ternary Ferroelectric Polymer Nanocomposites (*Adv. Mater.* 36/2014), *Adv. Mater.* 26 (2014) 6356.
- [17] Q. Li, L. Chen, M.R. Gadinski, S. Zhang, G. Zhang, H.U. Li, E. Iagodkine, A. Haque, L.-Q. Chen, T.N. Jackson, Flexible high-temperature dielectric materials from polymer nanocomposites, *Nature*. 523 (2015) 576.
- [18] Q. Wang, L. Zhu, Polymer nanocomposites for electrical energy storage, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 49 (2011) 1421–1429.
- [19] J.D.B. WILSON, Anthony. *Física*, (2007).

- [20] L. Solymar, D. Walsh, Lectures on the Electrical Properties of Materials (Oxford Science Publications), Oxford University Press, New York, NY (United States), 1993.
- [21] R.A. Serway, J.W. Jewett, Física: electricidad y magnetismo, Cengage Learning, 2016.
- [22] T. Blythe, D. Bloor, Electrical properties of polymers, Cambridge University Press, 2005. doi:10.2277/0521552192.
- [23] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright, Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Cengage learning, 2017.
- [24] P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy, S. Gong, A. Wibowo, H. Gao, H.J. Ploehn, H.-C. Zur Loye, Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage, Materials (Basel). 2 (2009) 1697–1733.
- [25] L. Zhu, Exploring Strategies for High Dielectric Constant and Low Loss Polymer Dielectrics, J. Phys. Chem. Lett. 5 (2014) 3677–3687. doi:10.1021/jz501831q.
- [26] E. Baer, L. Zhu, 50th Anniversary Perspective: Dielectric Phenomena in Polymers and Multilayered Dielectric Films, Macromolecules. 50 (2017) 2239–2256. doi:10.1021/acs.macromol.6b02669.
- [27] Q. Li, F.-Z. Yao, Y. Liu, G. Zhang, H. Wang, Q. Wang, High-Temperature Dielectric Materials for Electrical Energy Storage, Annu. Rev. Mater. Res. (2018).
- [28] J.G. Puente Córdova, M.É. Reyes Melo, B.C. López Walle, V.A. González González, Materiales poliméricos dieléctricos, Ingenierías. 15 (2012) 29–37.
- [29] Y. Qiao, M.S. Islam, X. Yin, K. Han, Y. Yan, J. Zhang, Q. Wang, H.J. Ploehn, C. Tang, Oligothiophene-containing polymer brushes by ROMP

- and RAFT: Synthesis, characterization and dielectric properties, *Polymer (Guildf)*. 72 (2015) 428–435.
- [30] L. Zhu, Q. Wang, Novel ferroelectric polymers for high energy density and low loss dielectrics, *Macromolecules*. 45 (2012) 2937–2954.
- [31] T. Hutter, S.R. Elliott, S. Mahajan, Interaction of metallic nanoparticles with dielectric substrates: effect of optical constants, *Nanotechnology*. 24 (2012) 35201.
- [32] S.K. Saha, Nanodielectrics with giant permittivity, *Bull. Mater. Sci.* 31 (2008) 473–477.
- [33] C.A. Grabowski, H. Koerner, J.S. Meth, A. Dang, C.M. Hui, K. Matyjaszewski, M.R. Bockstaller, M.F. Durstock, R.A. Vaia, Performance of dielectric nanocomposites: Matrix-free, hairy nanoparticle assemblies and amorphous polymer–nanoparticle blends, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 21500–21509.
- [34] D. Musuwathi Ekanath, DESIGN AND FABRICATION OF METAL-POLYMER BASED CORE-SHELL ARTIFICIAL NANODIELECTRICS FOR CAPACITOR APPLICATIONS, (2012).
- [35] Y. Shen, Y. Lin, M. Li, C. Nan, High dielectric performance of polymer composite films induced by a percolating interparticle barrier layer, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1418–1422.
- [36] Y. Cao, P.C. Irwin, K. Younsi, The future of nanodielectrics in the electrical power industry, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 11 (2004) 797–807.
- [37] J. Lu, High dielectric constant polymer nanocomposites for embedded capacitor applications, (2008).
- [38] J. Claude, Y. Lu, Q. Wang, Effect of molecular weight on the dielectric breakdown strength of ferroelectric poly (vinylidene fluoride-

chlorotrifluoroethylene) s, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 212904.

- [39] A.J. Lovinger, Ferroelectric polymers, *Science* (80-.). 220 (1983) 1115–1121.
- [40] J.-K. Tseng, S. Tang, Z. Zhou, M. Mackey, J.M. Carr, R. Mu, L. Flandin, D.E. Schuele, E. Baer, L. Zhu, Interfacial polarization and layer thickness effect on electrical insulation in multilayered polysulfone/poly (vinylidene fluoride) films, *Polymer (Guildf)*. 55 (2014) 8–14.
- [41] K.K. Chi, Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes, North-Holland, 2004.
- [42] Y. Qiao, M.S. Islam, K. Han, E. Leonhardt, J. Zhang, Q. Wang, H.J. Ploehn, C. Tang, Polymers Containing Highly Polarizable Conjugated Side Chains as High-Performance All-Organic Nanodielectric Materials, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 5638–5646.
- [43] Y. Qiao, X. Yin, T. Zhu, H. Li, C. Tang, Dielectric polymers with novel chemistry, compositions and architectures, *Prog. Polym. Sci.* 80 (2018) 153–162.
- [44] S.J. Dünki, E. Cuervo-Reyes, D.M. Opris, A facile synthetic strategy to polysiloxanes containing sulfonyl side groups with high dielectric permittivity, *Polym. Chem.* 8 (2017) 715–724.
- [45] Z. Zhang, D.H. Wang, M.H. Litt, L. Tan, L. Zhu, High-Temperature and High-Energy-Density Dipolar Glass Polymers Based on Sulfonylated Poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide), *Angew. Chemie.* 130 (2018) 1544–1547.
- [46] D.H. Wang, B.A. Kurish, I. Treufeld, L. Zhu, L. Tan, Synthesis and characterization of high nitrile content polyimides as dielectric films for electrical energy storage, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 53 (2015) 422–436.

- [47] I. Treufeld, D.H. Wang, B.A. Kurish, L.-S. Tan, L. Zhu, Enhancing electrical energy storage using polar polyimides with nitrile groups directly attached to the main chain, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 20683–20696.
- [48] J. Wei, X. Meng, X. Chen, Y. Bai, J. Song, N. Yan, L. Zhu, A. Shen, Facile synthesis of fluorinated poly (arylene ether nitrile) and its dielectric properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 46837.
- [49] B.A. Bedekar, Y. Tsujii, N. Ide, Y. Kita, T. Fukuda, T. Miyamoto, Dielectric relaxation of cyanoethylated poly (2, 3-dihydroxypropyl methacrylate), *Polymer (Guildf)*. 36 (1995) 4735–4740.
- [50] Y.-F. Zhu, Z. Zhang, M.H. Litt, L. Zhu, High Dielectric Constant Sulfonyl-Containing Dipolar Glass Polymers with Enhanced Orientational Polarization, *Macromolecules*. 51 (2018) 6257–6266.
- [51] J. Wei, Z. Zhang, J.-K. Tseng, I. Treufeld, X. Liu, M.H. Litt, L. Zhu, Achieving High Dielectric Constant and Low Loss Property in a Dipolar Glass Polymer Containing Strongly Dipolar and Small-Sized Sulfone Groups, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 5248–5257. doi:10.1021/am508488w.
- [52] Y. Qiao, X. Yin, C. Tang, Progress in side-chain thiophene-containing polymers: synthesis, properties and applications, *Sci. China Chem.* 58 (2015) 1641–1650.
- [53] M. Lienhard, I. Rushkin, G. Verdecia, C. Wiegand, T. Apple, L. V Interrante, Synthesis and characterization of the new fluoropolymer poly (difluorosilylenemethylene); an analogue of poly (vinylidene fluoride), *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 12020–12021.
- [54] C.C. Wang, G. Pilania, S.A. Boggs, S. Kumar, C. Breneman, R. Ramprasad, Computational strategies for polymer dielectrics design, *Polymer (Guildf)*. 55 (2014) 979–988.

- [55] J.T. Bendler, D.A. Boyles, C.A. Edmondson, T. Filipova, J.J. Fontanella, M.A. Westgate, M.C. Wintersgill, Dielectric properties of bisphenol A polycarbonate and its tethered nitrile analogue, *Macromolecules*. 46 (2013) 4024–4033. doi:10.1021/ma4002269.
- [56] S. Tasaka, N. Inagaki, S. Miyata, T. Chiba, Electrical properties of cyanoethylated polysaccharides, *Sen'i Gakkaishi*. 44 (1988) 546–550.
- [57] V. Castelvetro, S. Capaccioli, M. Raihane, S. Atlas, Complex Dynamics of a Fluorinated Vinylidene Cyanide Copolymer Highlighted by Dielectric Relaxation Spectroscopy, *Macromolecules*. 49 (2016) 5104–5114. doi:10.1021/acs.macromol.6b00683.
- [58] T. Sato, Y. Tsujii, Y. Kita, T. Fukuda, T. Miyamoto, Dielectric relaxation of liquid crystalline cyanoethylated O-(2, 3-dihydroxypropyl) cellulose, *Macromolecules*. 24 (1991) 4691–4697.
- [59] R.H.M. Van de Leur, An extended analysis of the dielectric properties of poly [(2-cyanoethyl vinyl ether)-co-(vinyl alcohol)], *Polymer (Guildf)*. 35 (1994) 2691–2700.
- [60] M.-S. Zheng, J.-W. Zha, Y. Yang, C.-Q. Li, P. Han, C.-H. Hu, Y.-Q. Wen, Z.-M. Dang, Ductile polymer-based films with ultrahigh permittivity and low dielectric loss, *Polymer (Guildf)*. 130 (2017) 258–266.
- [61] S. Lactams, 20, 1961, *J. Am. Chem. Soc.* 5 (1961) 5–8.
- [62] N. Roka, M. Pitsikalis, N. Roka, *Pure and Applied Chemistry Statistical copolymers of N-vinylpyrrolidone and benzyl methacrylate via RAFT: Monomer reactivity ratios , thermal properties and kinetics of thermal decomposition Monomer reactivity ratios , thermal properties and kinetics of , 1325 (2017)*. doi:10.1080/10601325.2017.1403858.
- [63] N. Roka, O. Kokkorogianni, M. Pitsikalis, *Statistical Copolymers of N - Vinylpyrrolidone and 2- (Dimethylamino) ethyl methacrylate via RAFT: Monomer Reactivity Ratios , Thermal Properties , and Kinetics of*

Thermal Decomposition, (2017) 1–12. doi:10.1002/pola.28763.

- [64] N. Roka, O. Kokkorogianni, M. Pitsikalis, Statistical copolymers of *N*-vinylpyrrolidone and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate via RAFT: Monomer reactivity ratios, thermal properties, and kinetics of thermal decomposition, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 55 (2017) 3776–3787. doi:10.1002/pola.28763.
- [65] M. Rinaudo, Chitin and chitosan: properties and applications, *Prog. Polym. Sci.* 31 (2006) 603–632.
- [66] K.V.H. Prashanth, R.N. Tharanathan, Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential—an overview, *Trends Food Sci. Technol.* 18 (2007) 117–131.
- [67] M.N.V.R. Kumar, A review of chitin and chitosan applications, *React. Funct. Polym.* 46 (2000) 1–27.
- [68] H. Celebi, A. Kurt, Effects of processing on the properties of chitosan/cellulose nanocrystal films, *Carbohydr. Polym.* 133 (2015) 284–293. doi:10.1016/j.carbpol.2015.07.007.
- [69] A. Khan, R.A. Khan, S. Salmieri, C. Le Tien, B. Riedl, J. Bouchard, G. Chauve, V. Tan, M.R. Kamal, M. Lacroix, Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films, *Carbohydr. Polym.* 90 (2012) 1601–1608. doi:10.1016/j.carbpol.2012.07.037.
- [70] N. El Miri, K. Abdelouahdi, M. Zahouily, A. Fihri, A. Barakat, A. Solhy, M. El Achaby, Bio-nanocomposite films based on cellulose nanocrystals filled polyvinyl alcohol/chitosan polymer blend, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 1–13. doi:10.1002/app.42004.
- [71] E. Robles, J. Fernández-Rodríguez, A.M. Barbosa, O. Gordobil, N.L. V Carreño, J. Labidi, Production of cellulose nanoparticles from blue agave waste treated with environmentally friendly processes, *Carbohydr.*

Polym. (2018).

- [72] X. Li, S.H. Goh, Y.H. Lai, S.M. Deng, Synthesis and hydrolysis of β -cyanoethyl ether of poly(vinyl alcohol), *J. Appl. Polym. Sci.* 73 (1999) 2771–2777. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990923)73:13<2771::AID-APP26>3.0.CO;2-#.
- [73] K. Schmidt-Rohr, A.S. Kulik, H.W. Beckham, A. Ohlemacher, U. Pawelzik, C. Boeffel, H.W. Spiess, Molecular Nature of the β Relaxation in Poly (methyl methacrylate) Investigated by Multidimensional NMR, *Macromolecules*. 27 (1994) 4733–4745.
- [74] R. Bergman, F. Alvarez, A. Alegría, J. Colmenero, Dielectric relaxation in PMMA revisited, *J. Non. Cryst. Solids*. 235–237 (1998) 580–583. doi:10.1016/S0022-3093(98)00639-5.
- [75] E. Dudognon, A. Bernès, C. Lacabanne, Low-frequency chain dynamics of poly(n-hexyl methacrylate) by dielectric spectroscopies, *Macromolecules*. 35 (2002) 5927–5931. doi:10.1021/ma012243x.
- [76] H. Lockwenz, M. Beiner, K. Schroter, E. Donth, Influence of Cooperative α Dynamics on Local β Relaxation during the Development of the Dynamic Glass Transition in Poly(n-alkyl methacrylate)s, *Macromolecules*. 29 (1996) 247–253. doi:10.1021/ma9506142.
- [77] J.M.G. Cowie, R. Ferguson, Possible origins of the β -relaxation in poly (methyl methacrylate) and related structures from molecular mechanics calculations, *Polymer (Guildf)*. 28 (1987) 503–508.
- [78] J.L.G. Ribelles, R.D. Callwa, The β Dielectric Relaxation in some Methacrylate Polymers, *J. Polym. Sci.* 23 (1985) 1297–1307. doi:10.1002/pol.1985.180230702.
- [79] K.L. Ngai, T.R. Gopalakrishnan, M. Beiner, Relaxation in poly(alkyl methacrylate)s: Change of intermolecular coupling with molecular structure, tacticity, molecular weight, copolymerization, crosslinking, and

- nanoconfinement, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 7222–7230.
doi:10.1016/j.polymer.2006.06.072.
- [80] S. Fujii, T.J. McCarthy, Sulfone-Containing Methacrylate Homopolymers: Wetting and Thermal Properties, *Langmuir*. 32 (2016) 765–771.
doi:10.1021/acs.langmuir.5b04265.
- [81] F. Arranz, Synthesis of amidoxime-containing modified dextran, *Polymer*. 37 (1996) 4403–4407.
- [82] G.R. Quinting, R. Cai, High-Resolution NMR Analysis of the Tacticity of Poly (n-butyl methacrylate), *Macromolecules*. 27 (1994) 6301–6306.
- [83] R.C. Ferguson, D.W. Ovenall, High resolution NMR analysis of the stereochemistry of poly (methyl methacrylate), *Macromolecules*. 20 (1987) 1245–1248.
- [84] E.F. Mccord, W.L. Anton, L. Wilczek, S.D. Ittel, L.T.J. Nelson, K.D. Raffell, J.E. Hansen, C. Berge, ¹H and ¹³C NMR of PMMA macromonomers and oligomers-end groups and tacticity, in: *Macromol. Symp.*, Wiley Online Library, 1994: pp. 47–64.
- [85] J.M. Cervantes-Uc, J. V Cauich-Rodriguez, W.A. Herrera-Kao, H. Vazquez-Torres, A. Marcos-Fernández, Thermal degradation behavior of polymethacrylates containing amine side groups, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1891–1900.
- [86] W.L. Hawkins, Polymer degradation, in: *Polym. Degrad. Stab.*, Springer, 1984: pp. 3–34.
- [87] Polímeros, J. Areizaga, M. Cortázar, J. Elorza, J. Iruin, Editorial Síntesis, (2002).
- [88] K. Demirelli, M. Coşkun, E. Kaya, A detailed study of thermal degradation of poly (2-hydroxyethyl methacrylate), *Polym. Degrad. Stab.* 72 (2001) 75–80.

- [89] S. Rogers, L. Mandelkern, Glass transitions of the poly-(n-alkyl methacrylates), *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 985–991.
- [90] Y. Grohens, M. Brogly, C. Labbe, M.-O. David, J. Schultz, Glass transition of stereoregular poly (methyl methacrylate) at interfaces, *Langmuir*. 14 (1998) 2929–2932.
- [91] N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*, Wiley New York, 1967.
- [92] R. Boyd, G. Smith, *Polymer dynamics and relaxation*, Cambridge University Press, 2007.
- [93] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, *Fisica - Volumen I - Mecanica, Radiacion y Calor*, (1999).
- [94] J.P. Runt, J.J. Fitzgerald, *Dielectric spectroscopy of polymeric materials*, American Chemical Society, 1997.
- [95] I. Arandia, A. Mugica, M. Zubitur, R. Mincheva, P. Dubois, A.J. Müller, A. Alegría, The complex amorphous phase in poly (butylene succinate-ran-butylene azelate) isodimorphic copolyesters, *Macromolecules*. 50 (2017) 1569–1578.
- [96] M.T. Viciosa, M. Dionisio, R.M. Silva, R.L. Reis, J.F. Mano, Molecular motions in chitosan studied by dielectric relaxation spectroscopy, *Biomacromolecules*. 5 (2004) 2073–2078.
- [97] Sébastien Perrier, 50th Anniversary Perspective : RAFT Polymerization - A User Guide, *Macromolecules*. (2017). doi:10.1021/acs.macromol.7b00767.
- [98] J.M.G. Cowie, V. Arrighi, *Polymers: chemistry and physics of modern materials*, CRC press, 2007.
- [99] A. Ravve, *Principles of polymer chemistry*, Springer Science & Business Media, 2013.

- [100] E. Mitsoni, N. Roka, M. Pitsikalis, Statistical copolymerization of N-vinylpyrrolidone and alkyl methacrylates via RAFT: reactivity ratios and thermal analysis, *J. Polym. Res.* 26 (2019) 118.
- [101] C.M. Adeyeye, E. Barabas, 1361 Alps Road, 22 (1993).
- [102] Y.T. Yeo, S.Y. Lee, S.H. Goh, Miscibility and complexation behavior of poly (cyanomethyl methacrylate) and poly (2-cyanoethyl methacrylate) with tertiary amide polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 55 (1995) 1651–1662.
- [103] I. Katime, C. Cesteros, *Química física macromolecular: II: Disoluciones y estado sólido*, Universidad del País Vasco, Servicio Editorial= Euskal Herriko Unibersitatea ..., 2002.
- [104] B. Redondo-Foj, M. Carsí, P. Ortiz-Serna, M.J. Sanchis, S. Vallejos, F. García, J.M. García, Effect of the Dipole–Dipole Interactions in the Molecular Dynamics of Poly(vinylpyrrolidone)-Based Copolymers, *Macromolecules.* 47 (2014) 5334–5346. doi:10.1021/ma500800a.
- [105] G. Britain, P.P. Lid, Y. Pedram, S. Fk, POLY (ALKYL ITACONATE) S FORMATION OF MIXED ESTERS AND THE PROPERTIES OF THE RESULTING POLYMERS *Polymerization Characterization*, 21 (1985) 227–232.
- [106] P. Sarkar, A.K. Bhowmick, Green Approach toward Sustainable Polymer: Synthesis and Characterization of Poly(myrcene- co -dibutyl itaconate), *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 2129–2141. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01591.
- [107] B. and S.W. Neises, Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids "], 553 (1978) 12–14.
- [108] M. Carrillo, A.M. De Ilarduya, M.L. Arnal, C. Torres, F. López-Carrasquero, Synthesis, characterization and thermal behavior of poly(methyl-n-octadecyl itaconate) a comb-like polymer with crystallizable side chain, *Polym. Bull.* 48 (2002) 59–66.

doi:10.1007/s00289-002-0012-4.

- [109] A. Horta, I. Hernández-Fuentes, L. Gargallo, D. Radić, Microstructure of itaconate polymers containing benzyl groups, *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* 8 (1987) 523–528.
- [110] A.-C. Genix, F. Lauprêtre, Subglass and Glass Transitions of Poly(di- *n*-alkylitaconate)s with Various Side-Chain Lengths: Dielectric Relaxation Investigation, *Macromolecules.* 38 (2005) 2786–2794. doi:10.1021/ma047600t.
- [111] J.M.G. Cowie, V.M.C. Reid, I.J. McEwen, Effect of side chain length on the glass transition of copolymers from styrene with *n*-alkyl itaconimides and with *n*-alkyl itaconimides, *Br. Polym. J.* 23 (1990) 353–357.
- [112] B. Gonzalo, J.L. Vilas, T. Breczewski, M.A. Pérez-Jubindo, M.R. De La Fuente, M. Rodriguez, L.M. León, Synthesis, characterization, and thermal properties of piezoelectric polyimides, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 47 (2009) 722–730.
- [113] M.C. Galanti, A. V Galanti, Kinetic study of the isomerization of itaconic anhydride to citraconic anhydride, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1572–1574.
- [114] R.C. Fort, P.R. Von Schleyer, Adamantane: Consequences of the diamondoid structure, *Chem. Rev.* 64 (1964) 277–300. doi:10.1021/cr60229a004.
- [115] A. Matsumoto, H. Watanabe, T. Otsu, Synthesis and radical polymerization of itaconates containing an adamantyl ester group, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65 (1992) 846–852.
- [116] K.G. Denbigh, The polarisabilities of bonds—I, *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940) 936–948.
- [117] A. Kumar, Y.S. Negi, V. Choudhary, N.K. Bhardwaj, Characterization of

cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste, *J. Mater. Phys. Chem.* 2 (2014) 1–8.

- [118] P. Garside, P. Wyeth, Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy-thread and single fibre analysis by attenuated total reflectance, *Stud. Conserv.* 48 (2003) 269–275.
- [119] M. Le Troedec, D. Sedan, C. Peyratout, J.P. Bonnet, A. Smith, R. Guinebretiere, V. Gloaguen, P. Krausz, Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 39 (2008) 514–522.
- [120] A. Mandal, D. Chakrabarty, Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization, *Carbohydr. Polym.* 86 (2011) 1291–1299.
- [121] F.D. Gunstone, High-resolution ¹³C NMR spectra of long-chain acids, methyl esters, glycerol esters, wax esters, nitriles, amides, alcohols and acetates, *Chem. Phys. Lipids.* 66 (1993) 189–193.
- [122] J. Zawadzki, H. Kaczmarek, Thermal treatment of chitosan in various conditions, *Carbohydr. Polym.* 80 (2010) 395–401. doi:10.1016/j.carbpol.2009.11.037.
- [123] F. Agrebi, N. Ghorbel, A. Ladhar, S. Bresson, A. Kallel, Enhanced dielectric properties induced by loading cellulosic nanowhiskers in natural rubber: Modeling and analysis of electrode polarization, *Mater. Chem. Phys.* 200 (2017) 155–163. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.06.058.
- [124] A. Ladhar, A. Ben Mabrouk, M. Arous, S. Boufi, A. Kallel, Dielectric properties of nanocomposites based on cellulose nanocrystals (CNCs) and poly(styrene-co-2-ethyl hexylacrylate) copolymer, *Polym. (United Kingdom)*. 125 (2017) 76–89. doi:10.1016/j.polymer.2017.07.090.