Síntesis de Polímeros Autorreparables

Amira González Colado-García¹, Edith Trejo-Vázquez¹, Paula Grijalva-Díaz¹

¹Universidad La Salle México, Facultad de Ciencias Químicas. Ciudad de México, México. amira.gonzalez@lasallistas.org.mx, edith.trejo@lasallistas.org.mx, p.grijalvad@lasallistas.org.mx

Resumen. Los polímeros de cadenas largas son usados ampliamente a través de diferentes industrias. A pesar de ser muy resistentes, una vez dañados, se tienen que reemplazar. Para enfrentar a este problema, se han innovado una nueva clase de polímeros denominada como autorreparables. En este trabajo se busca explorar diferentes maneras de sintetizar algunos de estos polímeros con EVOH Y CMC como los polímeros base y analizar sus diferentes propiedades y aplicaciones a la industria.

Palabras Clave: : Polímeros autorreparables, EVOH, CMC, Espectroscopia IR, EVA.

1 Descripción de la problemática prioritaria abordada

Los polímeros autorreparables están inspirados en la capacidad de los seres vivos para sanar heridas, permitiendo que estos materiales regeneren enlaces cuando se dañan. Este proceso se logra mediante la unión de cadenas poliméricas a través de un puente conector, lo cual permite que el material se repare a sí mismo sin intervención externa [1].

La problemática prioritaria que aborda este proyecto de síntesis de polímeros autorreparables se centra en la energía y el cambio climático. Estos polímeros reducen la necesidad de reemplazar piezas de plástico con frecuencia, disminuyendo así la generación de residuos y contribuyendo al objetivo de Desarrollo Sostenible (ODS) 12: producción y consumo responsables. Este ODS busca garantizar modalidades de consumo y producción sostenibles, algo fundamental para sostener los medios de subsistencia y reducir el impacto ambiental. El área de estudio es diseño y tecnología, ya que el proyecto fue propuesto y formulado por nuestro equipo, en base al conocimiento de grupos funcionales degradables y síntesis de los mismos, relacionándose además con el ODS 9: industria, innovación e infraestructura. Este ODS se enfoca en construir infraestructuras resilientes, promover la industrialización sostenible y fomentar la innovación.

El propósito de estos polímeros es prolongar la vida útil de algunos componentes en los equipos, sin necesidad de retirarlos del servicio en caso de daños por tiempo, uso o defectos. Estos materiales son muy útiles en diversas industrias, incluyendo la aeronáutica, la industria alimentaria, la construcción, y la industria automotriz [1,2]. Además, tienen aplicaciones más cotidianas como en pinturas, impermeabilizantes y otros productos que se benefician de una mayor durabilidad y menor necesidad de mantenimiento. La implementación de estos polímeros no solo ofrece beneficios económicos contribuyendo en una economía circular, sino que también representa un avance significativo hacia la sostenibilidad y la reducción de residuos [3].

2 Objetivo

- 1. Sintetizar polímeros autorreparables a partir de los polímeros etilvinilacetato (EVA) y carboximetilcelulosa (CMC).
- 2. Caracterizar mediante espectroscopía de IR los polímeros sintetizados.
- 3. Corroborar mediante pruebas físicas y químicas la autorreparación de los polímeros sintetizados.

3 Propuesta teórico-metodológica

La primera reacción consistió en la hidrolisis del etil vinil acetato (EVA) para obtener el alcohol etil vinílico (EVOH). Este proceso está representado en el Esquema 1A. Para esta reacción, se utilizó metanol como disolvente y ácido sulfúrico como catalizador. Una vez obtenido el EVOH, se empleó ácido adípico como conector de cadenas poliméricas, tal como se muestra en el esquema 1(B). La siguiente síntesis utiliza a la carboximetilcelulosa (CMC) como polímero base y como conectores se ocuparon distintas aminas, las cuales son: *parafenilendiamina, **etilendiamina y ***ácido cítrico representadas en el esquema 1C; utilizando agua bidestilada como disolvente y ácido sulfúrico como catalizador [2]. vez obtenidos todos los polímeros, se realizaron diversas pruebas mecánicas para evaluar sus propiedades. Estas pruebas incluyeron tanto al polímero de EVOH/ácido adípico como a los polímeros de CMC/parafenilendiamina, CMC/etilendiamina y CMC/ácido cítrico. Los resultados de estas pruebas se resumen en la tabla 1.

4 Discusión de resultados

El polímero de EVOH/Ácido adípico presentaba una apariencia elástica muy húmeda, de color blanco y aglomerado, como se muestra en la figura 2D. Las pruebas de auto reparación realizadas en este polímero no fueron en su totalidad satisfactorias, (Tabla 1). En la prueba de lija, el polímero demostró ser resistente, ya que no desprendía producto, pero no mostró capacidades de autorreparación, dejando visibles las marcas de la lija. En la prueba del cutter, los cortes se unieron parcialmente, pero no completamente. En la prueba de resistencia química, se corroboró que este polímero podría ser adecuado para exteriores, ya que se degradó muy poco en soluciones ácidas y salinas, y no mostró degradación en solución básica. El polímero fluoresció a 365nm debido a la alta cantidad de oxígenos en su estructura, suponemos alto traslape electrónico y en la prueba de estabilidad térmica, las partes más gruesas resistieron la temperatura, mientras que las partes más delgadas se degradaron. Un análisis del espectro de IR (Figura 1C) confirma la presencia del carbonilo (C=O) del puente conector en 1729 cm-1 y las bandas de confirmación del éster en 1010 y 1111 cm-1; importante notar que aún si siguen observando OH en la zona de 3400cm-1 lo cual es debido a que no todos los grupos -OH del polímero EVOH reaccionan y a la presencia de la glicerina añadida.

El polímero de CMC/parafenilendiamina mostró una apariencia flexible y seca, de color negro, como se observa en la figura 2B. Se determinó que la mejor proporción para realizar este polímero es de 0.4% m/m de parafenilendiamina en CMC utilizando en agua bidestilada como medio o disolvente. En las pruebas (Tabla1). En la prueba de lija, el polímero demostró ser resistente sin desprender material. En la prueba de cutter demostró ser muy resistente, solo dejando pequeñas marcas sin penetrar al otro lado. En las pruebas de resistencia química, el polímero solo resistió el medio ácido, mientras que con la solución básica y salina se degradó casi por completo. Esto se

puede explicar a posibles reacciones de hidrolisis del grupo amida formado como conector en presencia de los hidroxilos y cloruros. En la prueba de UV, no se observó ningún tipo de fluorescencia. En la prueba de estabilidad térmica, el polímero perdió un poco de su flexibilidad. Con respecto al espectro de IR obtenido (Figura 1B), se identifican las bandas del OH del ácido carboxílico externo al puente en la zona de los 2500-3500cm-1, sobre esta banda sobresale en 3200cm-1 el NH de la amida del puente conector y en 1660cm-1 el carbonilo de esta amida, La cual también se confirma en con el enlace C-N en 1100cm-1.

El polímero de CMC/etilendiamina presentaba una apariencia de goma muy elástica, de color amarillo, como se muestra en la figura 2A. Se determinó que la mejor proporción para realizar este polímero es de 0.2% m/m de etilendiamina en CMC. Las pruebas realizadas en este polímero dieron los mejores resultados. En las pruebas de fricción con lija y corte con cutter, el polímero presentaba desprendimiento de producto y se rompía, pero después de realizar las pruebas térmicas, el polímero ya no desprendía producto con la fricción de lija ni se lograba romper con el cutter. En las pruebas UV, el polímero fluorescía en ondas bajas, corroborando la teoría de que, a mayor disponibilidad de pares de electrones, mayor traslape y relajación de los mismos, pero después de realizar las pruebas térmicas, además de volverse más rígido, también perdió parte de su fluorescencia. En las pruebas químicas, el polímero casi se disolvió en su totalidad en las soluciones salinas y básicas, mientras que resistió mejor el medio ácido, quedando ¾ sin degradar.

5 Conclusiones y perspectivas futuras

A partir de las diversas metodologías, se corroboró la síntesis y caracterización por IR de 4 distintos tipos de polímeros con características estructurales de autorreparables. De los polímeros sintetizados y estudiados, resultaron tener mejor auto reparación aquellos a base de CMC y cadenas alifáticas como conectores, ya que su propiedad más elástica los hizo más resistentes a pruebas de lija y cúter.

Se corroboró qué dependiendo el tipo de base polimérica, el polímero final tiene propiedades variables en cuanto a elasticidad y dureza.

Se lograron estudiar las propiedades básicas de los polímeros autorreparables con las pruebas de lija, cutter, UV, química y térmica.

El uso de estos polímeros es comprometedor debido a la durabilidad y la integridad estructural, por ejemplo, debido a las propiedades estudiadas y el tipo de propiedades físicas observadas se propone utilizarlos como agentes que recubran superficies tanto metálicas o concretos para aumentar su tiempo de vida. Con respecto a la viabilidad económica, se puede decir que es muy factible, ya que las materias primas utilizadas las cuales son el CMC, ácido cítrico y EVA se consiguen fácilmente y a bajos costos.

6 Agradecimientos

Se agradece a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad La Salle, México por proveernos de todos los materiales, reactivo, espacios y equipos que hicieron posible el desarrollo de este proyecto. De igual manera se le agradece a la Dra. Elizabeth Reyes López por su constante guía y apoyo durante todo el desarrollo de este proyecto. Su experiencia y sus valiosas sugerencias fueron esenciales para el éxito de esta investigación. Asimismo, se le agradece a la Mtra. Sara Betsabé Morales Luna por su rol como asesor.

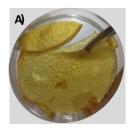
7 Referencias

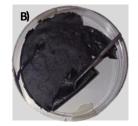
- 1. Xiao-Jing Guo, Meng-Chen Huang, & Hui-Di Wang. (2024). Mechanically stable superhydrophobic coating of crosslinked polymer composite with self-healing ability.
- 2. Zheng, W. J., Gao, J., Wei, Z., Zhou, J., & Chen, Y. M. (2015). Facile fabrication of self-healing carboxymethyl cellulose hydrogels. European Polymer Journal/European Polymer Journal, 72, 514–522. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.06.013
- 3. Pandey, S. K., Mishra, S., Ghosh, S., Rohan, R., & Maji, P. K. (2024). Self-healing polymers for aviation applications and their impact on circular economy. Polymer Engineering and Science, 64(3), 951. https://o-doi-org.bibliotecails.tec.mx/10.1002/pen.26616

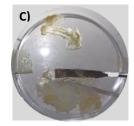
Figura 1: (A) Reacción de hidrólisis de EVA para la formación de EVOH, (B) Polimerización del EVOH con ácido adípico, (C) polimerización de CMC con C.1) Parafenilendiamina, C.2) Etilendiamina C.3) Ácido cítrico

Tabla 1. Pruebas Físicas y Químicas

Prueba Polímero	Fricción de lija	Cortar con cúter	Resistencia química	UV	Estabilidad térmica
CMC/Parafenilendiamina	Resiste sin desprender producto	Apenas se logran percibir las marcas	Se disolvió casi en su to- talidad en la solución de NaCl y en la de NaOH y resistió 50% en H ₂ SO ₄	No Fluórese	Resistente al 90%
CMC/Etilendiamina	Húmedo se desprende producto, después de las pruebas térmicas no se daña	Húmedo se rompe pro- ducto, después de las pruebas térmicas no se rompe.	Se disolvió casi en su to- talidad en la solución de NaCl a la mitad en NaOH y resistió ¾ en H ₂ SO ₄	Fluórese en onda baja	Perdió su elasticidad y fluorescencia
CMC/Ácido Cítrico	Resiste sin desprender producto	Apenas se logran percibir las marcas	Se disolvió casi en su to- talidad en la solución de NaCl y en la de NaOH y resistió ¾ en H ₂ SO ₄	Ligeramente	Se volvió más rígido
EVOH/Ácido Adípico	Resiste sin desprender producto	Se hicieron incisiones profundas	Se disolvió el polímero en la solución de H₂SO₄ Y NaCl	Fluórese en onda alta	En la parte más gruesa logro resistir tempera- tura, en la parte más delgada se degrado







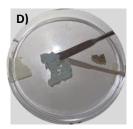


Figura 2. (A) Polímero de CMC/Etilendiamina, (B) polímero de CMC/Parafenilendiamina, (C) polímero de CMC/Ácido Cítrico, (D) polímero EVOH/Ácido Adípico.

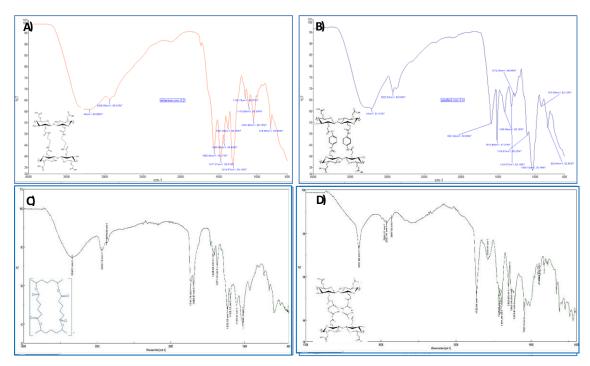


Figura 3. (A) Espectro IR polímero CMC/Etilendiamina, (B) Espectro IR polímero CMC/Parafenilendiamina, (C) Espectro IR polímero EVOH/Ácido Adípico, (D) Espectro IR polímero CMC/Ácido Cítrico.