

OBTENCIÓ D'UN NOU VITRÍMER FOTOCURABLE D'ORIGEN RENOVABLE AMB MECANISME DUAL DE RELAXACIÓ.



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI



Treball de fi de grau

Grau de Química

Tutor professional: Dr. Pere Manel Verdugo

Tutora acadèmica: Dra. Anna Maria Masdeu

Teresa Clèries Torrelles

Juny 2024

Annex 3

Treball de Fi de Grau

AUTORITZACIÓ

per al dipòsit de la memòria del Treball de Fi de Grau
per a la seva avaluació i defensa

Nom de l'alumne/a: Teresa Clèries Torrelles

Títol del TFG: Obtenció d'un nou vitrímer fotocurable d'origen renovable amb mecanisme dual de relaxació

Nom del director/a del treball: Pere Manel Verdugo

Data: 12/06/2024

Signatura:



Nom del/de la tutor/a acadèmic/a (si s'escau):

Data:

Signatura:

Anna Maria
Masdeu
Bultó - DNI
39863272V
(TCAT)

Firmado
digitalmente por
Anna Maria
Masdeu Bultó - DNI
39863272V (TCAT)
Fecha: 2024.06.13
08:58:02 +02'00'

ÍNDIX

RESUM	4
ABSTRACT	4
1. OBJECTIU	5
2. ÀMBIT DE DESENVOLUPAMENT	5
CONFIDENCIALITAT	5
3. INTRODUCCIÓ	5
3.1 [REDACTED]	6
3.2 ELS VITRÍMERS	7
3.3 POLIMERITZACIÓ RADICALÀRIA	9
4. PART EXPERIMENTAL	10
4.1 REACTIUS I DISSOLVENTS UTILITZATS	10
[REDACTED]	
4.2.1 Síntesi del [REDACTED]	11
4.2.2 Síntesi de [REDACTED]	12
4.2.3 Síntesi del [REDACTED]	13
4.2.4 Preparació de les formulacions	13
4.3 TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ	14
4.3.1 Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN)	14
4.3.2 Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)	14
4.3.3 Anàlisi dinàmic mecànic (DMA)	15
4.3.4 Assaig de relaxació de tensions	16
4.3.5 Reologia	17
4.3.6 Anàlisi termogravimètric (TGA)	17
5. RESULTATS I DISCUSSIÓ	19
5.1 SÍNTESI [REDACTED]	19
5.2 OBTENCIÓ DEL MATERIAL	22
5.2.1 Estabilitat tèrmica.	24
5.2.2 Caracterització per IR.	27
5.2.3 Caracterització termodinamomecànica.	27
5.2.4 Caràcter vitrímic.	28
6. CONCLUSIONS	30
6.1 PROPER TREBALLS	32
7. BIBLIOGRAFIA	33
8. ANNEX	35

RESUM

Aquest treball es centra en l'estudi de l'obtenció d'un nou material atractiu i prometedor d'origen renovable de caràcter vitrimèric [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

ABSTRACT

This work focuses on the study of obtaining a new attractive and promising material of renewable origin of vitrimeric nature [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

1. OBJECTIU

L'objectiu principal d'estudi va ser la obtenció d'un polímer metacrilat vitrimèric d'origen renovable i amb possible aplicació en [REDACTED]

2. ÀMBIT DE DESENVOLUPAMENT

Aquest treball s'ha realitzat al centre tecnològic EURECAT, a l'àrea industrial en la Unitat de Tecnologies Químiques, en el marc d'un projecte intern sobre l'obtenció de materials vitrimèrics d'origen natural.

CONFIDENCIALITAT

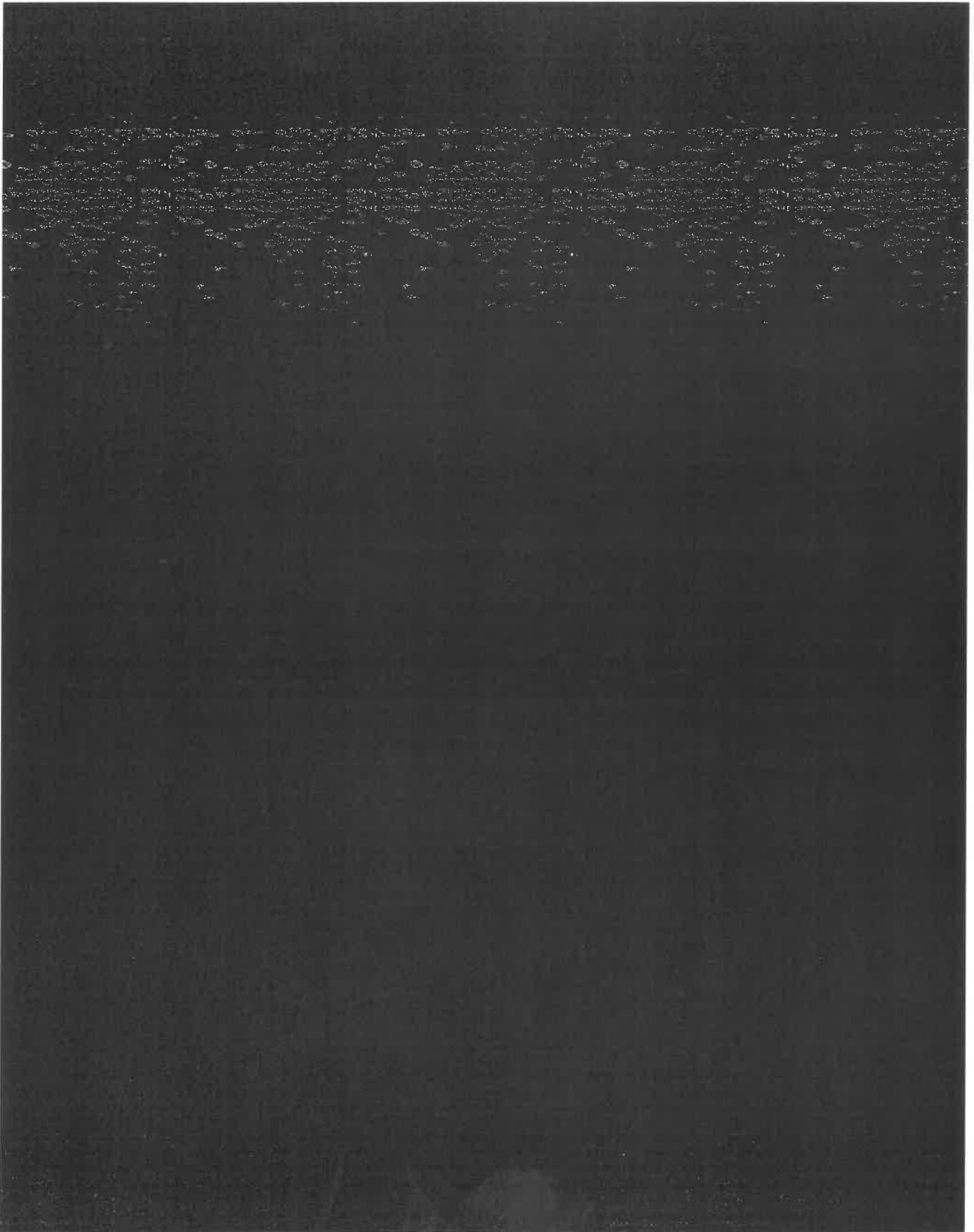
Els resultats d'aquest treball són susceptibles a ser patentats, per la qual, s'ha assignat un acord de confidencialitat entre la Universitat Rovira i Virgili i EURECAT. A més, en la versió pública els resultats, rutes sintètiques i parts sensibles han estat censurats.

3. INTRODUCCIÓ

Els recursos i les reserves de matèries primes d'origen fòssil i mineral (carbó, petroli i gas) del nostre planeta tenen un límit. Segons alguns experts, l'increment constant de la població podria conduir a esgotar aquestes reserves en menys d'un segle, especialment amb un augment previst de la població mundial fins a un 11200 milions de persones.¹

És per això que la biomassa té un rol vital en l'abastament mundial de la població per la fabricació de productes químics orgànics, de química fina i combustible, minimitzant els efectes negatius del canvi climàtic de manera significativa i afavorint la conservació ambiental a llarg termini.²

Tot i així, és important tenir en compte que la matèria prima no ha de competir amb el sector alimentari ja que sinó, es podria produir una reducció en la disponibilitat d'aliments i un augment dels preus d'aquests. Un dels compostos orgànics més prometedors que compleix aquest requisit és la vanil·lina que prové de la lignina, la qual pot provenir de residus vegetals de l'agricultura i forestals.³



A banda de l'obtenció de materials a partir de fonts d'origen renovable, és necessari que aquests siguin reciclables i reutilitzables per a aconseguir una economia circular i una química més verda i sostenible.¹

Estudis recents estan posant el focus en el desenvolupament i investigació de nous materials polimèrics que permetin un reciclatge fàcil, atès que els polímers termoestables tradicionals no ho permeten. Això és degut al fet que la seva estructura molecular es basa en un alt grau d'entrecreuament de les cadenes per mitjà d'enllaços covalents, molt difícils de trencar, formant així una xarxa tridimensional. Tot i que els materials termoestables son de gran interès degut a les seves excel·lents propietats mecàniques, tèrmiques i de resistència al solvents, la impossibilitat de reciclar-los genera un gran problema mediambiental.⁸

Per a abordar aquest tema de gran interès, al 2011 Leibler va desenvolupar uns materials, els quals va anomenar vitrímers, que permeten aquesta reprocessabilitat.⁹

3.2 ELS VITRÍMERS

Els vitrímers són materials polimèrics entrecreuats que en la seva estructura contenen grups funcionals dinàmics capaços de participar en reaccions d'intercanvi amb altres grups de la xarxa. Aquests enllaços covalents dinàmics són reversibles i poden trencar-se i tornar a formar-se sota certes condicions o estímuls, com ara la calor, la llum o canvis de pH.¹⁰

Aquest atribut confereix als vitrímers una combinació única de propietats, ja que posseeixen les qualitats dels materials termoestables, com la durabilitat, resistència mecànica, resistència als solvents i estabilitat química. Però al mateix temps, també presenten les característiques dels termoplàstics, com la capacitat de ser modelables i reciclats. Això és molt difícil en els materials termoestables convencionals, ja que els enllaços covalents d'aquests no són fàcils de trencar,¹¹⁻¹³ com s'ha comentat anteriorment. En la **Figura 1** es representen les característiques dels vitrímers i la comparació amb els termoplàstics i termoestables.

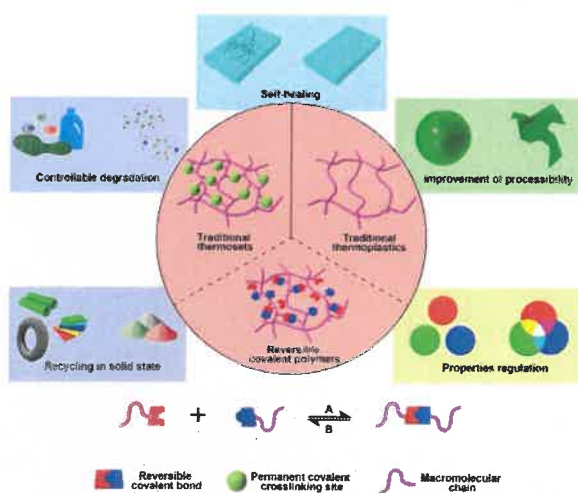
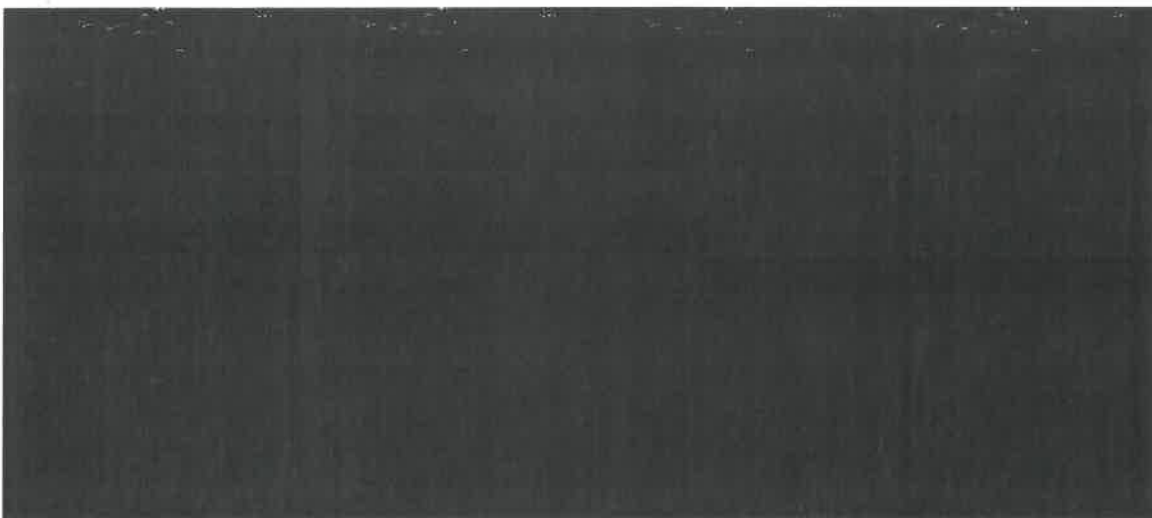


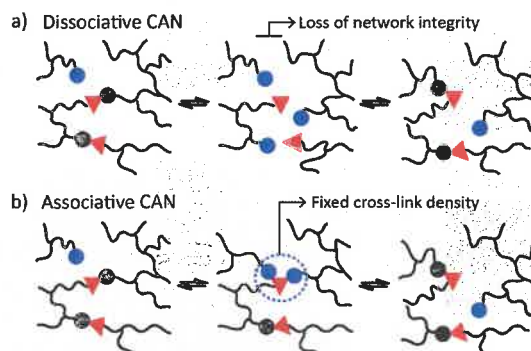
Figura 1. Propietats i estructura dels vitrímers front als termoestables i termoplàstics. Reportat per Zhang z et al.¹⁴

Depenent dels grups presents a la xarxa es poden dur a terme diferents tipus de reaccions, com poden ser la transesterificació, metàtesis d'imes, transalquilació, intercanvi de grups disulfur, o la transcarbamoilació.^{9,10} Algunes d'aquestes reaccions requereixen l'ús d'un catalitzador específic per facilitar el procés. Aquest treball se centra particularment



Existeixen dos tipus de mecanismes d'intercanvi d'enllaços covalents dinàmics, els associatius i els dissociatius.

Pel que fa al mecanisme associatiu, al mateix temps que es trenca l'enllaç original, es forma el nou enllaç. Això implica que es manté la densitat d'entrecreuament, com s'observa en l'Esquema 4, ja que el canvi en l'estructura macromolecular és mínim.¹⁷ Això contribueix a mantenir la integritat estructural del material i permet la seva adaptabilitat i reprocessament. En canvi el mecanisme dissociatiu es caracteritza perquè no es manté constant la densitat d'entrecreuament perquè es trenca l'enllaç original i després es forma un de nou i, per tant, no es manté la integritat estructural del vitrímer.⁹ Els vitrímers es caracteritzen per la seva naturalesa associativa.¹⁸



Esquema 4. Mecanisme d'intercanvi dels enllaços covalent dinàmics. a) Mecanisme dissociatiu. b) Mecanisme associatiu. Reportat per Lucherelli, M et al.¹⁷

[REDACTED]

A més, s'ha demostrat que aquests grups permeten la degradació química del material, tot i que en aquest treball no és un objectiu d'estudi. La degradació del grup [REDACTED]

[REDACTED]

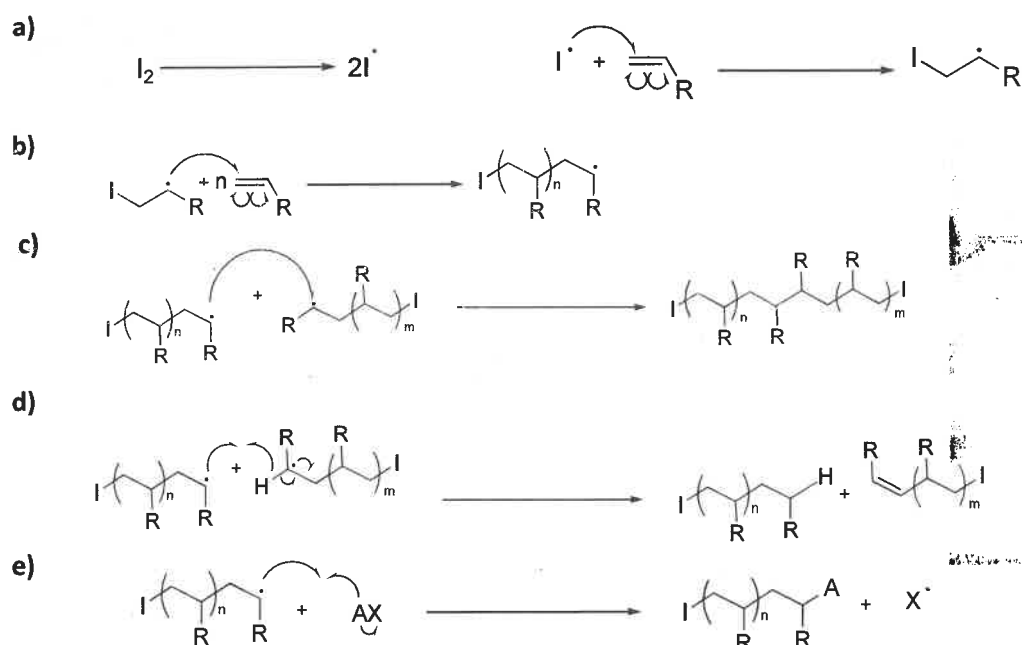
Els vitrímers es poden fer servir com a materials que es poden reprocessar i reciclar, com ara en materials compostos, adhesius reversibles i com a material per la impressió 3D.¹⁰ En aquest estudi es va posar l'atenció en l'obtenció d'un material vitrimèric d'origen renovable per mitjà d'una fotopolimerització i que fos atractiu en [REDACTED]

[REDACTED]

3.3 POLIMERITZACIÓ RADICALÀRIA

La polimerització radicalària lliure es produeix mitjançant tres etapes: la iniciació, la propagació i la terminació. Existeixen dos tipus de polimerització radicalària, la fotopolimerització i la polimerització tèrmica. La característica principal de la fotopolimerització és que l'iniciador fotoquímic és excitat a causa de la radiació UV i al retornar al seu estat fonamental experimenta canvis químics, produint així radicals lliures. Pel que fa a la polimerització tèrmica, l'iniciador pateix una ruptura homolítica per mitjà de l'estímul de la calor i produeix dos radicals lliures.

En la iniciació, l'iniciador pateix una ruptura homolítica i es genera dos radicals. Seguidament ataca al sistema vinílic del monòmer on queda dins de la cadena polimèrica i es forma un radical nou. Comença llavors l'etapa de la propagació on el radical format va propagant amb l'addició de nous monòmers. Quan tot el monòmer s'ha consumit, es produeix l'etapa de terminació on s'obtenen cadenes mortes. La terminació pot ser per combinació, desproporció o transferència de cadena. Pel que fa a la combinació es forma una cadena morta a partir de dos radicals extrems de cadena, en la desproporció un radical abstrau un hidrogen de l'extrem d'una cadena formant així dos cadenes mortes (una saturada i l'altra insaturada) i la transferència de cadena resulta de l'abstracció d'un àtom per un radical i la generació d'una cadena morta i un radical nou.²¹ En l'**Esquema 5** es representa el mecanisme de polimerització radicalària.



Esquema 5. Mecanisme en reaccions de polimerització radicalària. a) Etapa d'iniciació. b) Etapa de propagació. c) Reacció de terminació per combinació. d) Reacció de terminació per desproporció. e) Reacció de terminació per transferència de cadena on AX indica una altra espècie, com el dissolvent o el monòmer..

4. PART EXPERIMENTAL














4.1 REACTIUS I DISSOLVENTS UTILITZATS

A la Taula 1 estan recollides les dades més representatives de toxicitat i puresa dels reactius i dissolvents utilitzats per a la síntesi dels diversos productes.

Taula 1. Dades de toxicitat i puresa dels reactius i dissolvents.

REACTIUS	MW	PURESA	TOXICITAT I MANIPULACIÓ ¹
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]

¹ Explicació de cada pictograma a: <https://echa.europa.eu/regulations/clp/clp-pictograms>

[REDACTED]			
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED] 
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED] 
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]  
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED] 
DISSOLVENTS			
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]  
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]  
[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]    

4.2 DESCRIPCIÓ DELS EXPERIMENTS REALITZATS

4.2.1 *Síntesi* [REDACTED]



Esquema 6 [REDACTED]

Per la síntesi del [REDACTED] es va seguir un procediment descrit a la bibliografia (Esquema 6 [REDACTED])

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[Redacted text]

[Redacted text]

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, TMS, δ ppm): [Redacted text]

¹³C-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz, δ ppm): [Redacted text]

4.2.2 Síntesi de [Redacted text]

[Redacted text]

Esquema 7 [Redacted text]

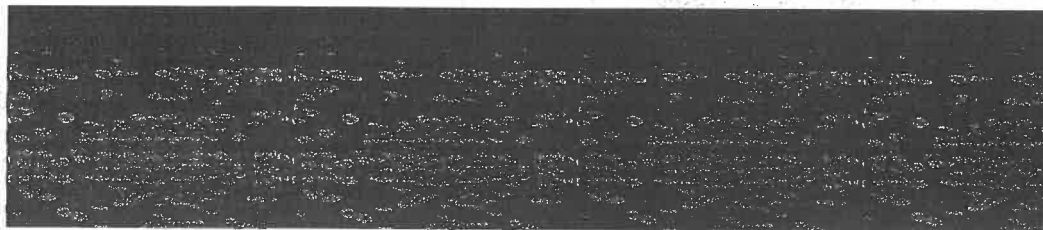
El següent pas va consistir en l'obtenció [Redacted text] a partir d'un procediment descrit a la bibliografia. (Esquema 7)

[Redacted text]

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, TMS, δ ppm) [Redacted text]

¹³C-NMR (CDCl₃, 100,6 MHz, δ ppm) [Redacted text]

4.2.3 Síntesi



Esquema 8.

Per la síntesi de [redacted] es va seguir la mateixa síntesi que [redacted] seguint el procediment de la bibliografia, [redacted] però amb unes certes modificacions (Esquema 8).

[redacted]
[redacted]
[redacted]
[redacted]
[redacted]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, TMS, δ ppm) [redacted]
[redacted]

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100,6 MHz, δ ppm): [redacted]
[redacted]

4.2.4 Preparació de les formulacions

A la Taula 2 es poden observar les formulacions que es van fer servir i les quantitats pesades. La nomenclatura de les formulacions fa referència [redacted]
[redacted]

Per l'obtenció del material, es va pesar [redacted]
[redacted] es va barrejar fent servir una espàtula [redacted]
[redacted]

Quan ja va estar homogeneïtzat, [redacted]
[redacted]
[redacted]
[redacted]

Taula 2. Quantitats pesades de cada reactiu per a cada formulació

FORMULACIÓ			
25/75	0,25 g	0,75 g	0,02 g
50/50	0,50 g	0,50 g	0,02 g
75/25	0,75 g	0,25 g	0,02 g

4.3 TÈCNiques DE CARACTERITZACIÓ

4.3.1 Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN)

Es va utilitzar la tècnica d'espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear per a caracteritzar els productes obtinguts. L'equip que es va utilitzar va ser un espectròmetre de RMN Varian VNMR-S400 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) i obtenint així espectres de RMN ^1H i ^{13}C corresponents, a més dels espectres de HSQC.

Es va utilitzar el CDCl_3 com a dissolvent. A més, els resultats es donen amb ppm (part per milió) on el pic residual de dissolvent s'utilitza de referència (RMN ^1H : $\text{CDCl}_3 = 7,26$ ppm i RMN ^{13}C : $\text{CDCl}_3 = 77,16$ ppm)

4.3.2 Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)

Es va utilitzar la calorimetria diferencial d'escombrat per la caracterització tèrmica mitjançant l'equip Mettler-Toledo DSC3+ (Figura 2). Es van fer servir patrons d'indi per el calibratge del flux de calor i de zinc per el calibratge de la temperatura.

S'obtenen així valors de T_g i temperatura de fusió amb mostres d'aproximadament 10 mg mitjançant cubetes d'alumini i sota un flux de N_2 de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Els valors es donen amb flux de calor ($\text{W}\cdot\text{g}^{-1}$) per temperatura ($^\circ\text{C}$).

Els anàlisis de T_g es van fer en un rang de temperatures de -20°C a 180°C i els del punt de fusió de -10°C a 120°C .



Figura 2. Equip Mettler-Toledo DSC3+

4.3.3 Anàlisi dinàmica mecànic (DMA)

Es van fer anàlisis per DMA per a avaluar les propietats termomecàniques dels materials obtinguts. Es va utilitzar un equip TA Instruments DMA 850 amb una mordassa de flexió en tres punts i una longitud útil de 5 mm. (**Figura 3**)

Els materials analitzats van ser provetes prismàtiques de 3,7 cm d'amplada i 0,5 cm de gruix, una deformació del 0,1% i una freqüència d'1 Hz. Es va fer servir una rampa de temperatura de $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ des de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ fins a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Es va determinar la T_g en el màxim del pic de $\tan \delta$. El mòdul d'emmagatzematge de l'estat vítri (E'_g) a l'estat gomós (E'_r) es van obtenir a $T_{\tan \delta} - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $T_{\tan \delta} + 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivament.

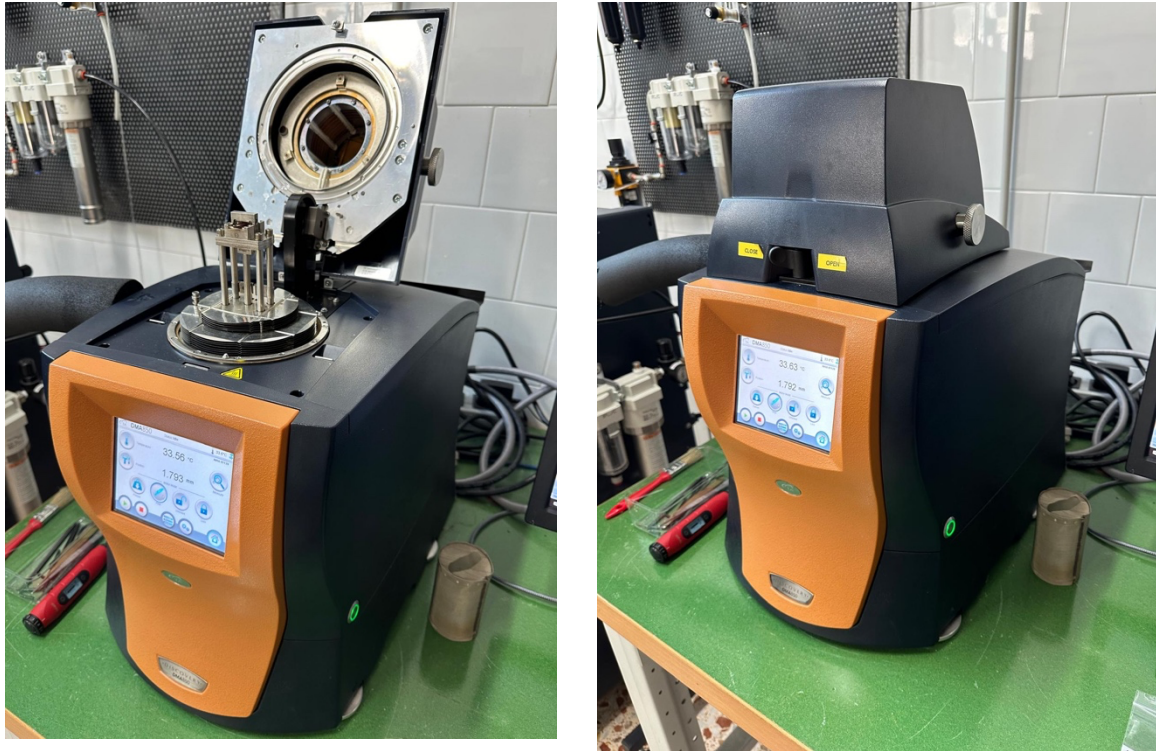


Figura 3. Equip TA Instruments DMA 850

4.3.4 Assaig de relaxació de tensions

Es va realitzar l'assaig de relaxació de tensions amb les mateixes provetes que les de l'anàlisi DMA. Es va fer servir el mateix equip TA Instruments DMA 850 amb una mordassa de flexió en tres punts i una longitud útil de 5 mm.

Les mostres es van equilibrar a temperatures entre 110 °C i 160 °C i es va aplicar una deformació constant de l'1% i es van obtenir els valors de tensió en funció del temps. Es va obtenir l'energia d'activació E_a fent servir l'equació d'Arrhenius (**Equació 1**):

$$\ln(\tau) = \frac{E_a}{RT} - \ln A \quad (1)$$

On τ és el temps de relaxació característic (temps que triga el material a arribar una tensió del 36.7% de la tensió inicial (0,37 σ_0), E_a és l'energia d'activació, T és la temperatura i R és la constant dels gasos ideals i $\ln A$ és el factor pre-exponencial.

4.3.5 Reologia

Es va utilitzar un reòmetre TA Instruments Discovery HR20 per determinar la viscositat de les formulacions. Es va fer servir una rampa de velocitat de deformació de 1 s^{-1} fins a 100 s^{-1} a una temperatura de 25°C . En la **Figura 4** es pot observar l'equip.



Figura 4. Reòmetre TA Instruments Discovery HR20

4.3.6 Anàlisi termogravimètrica (TGA)

Es va avaluar l'estabilitat tèrmica dels materials obtinguts amb l'anàlisi termogravimètrica (TGA). Es va utilitzar una termobalança Mettler-Toledo TGA2. (**Figura 5**)

Es va avaluar la pèrdua de pes de les mostres en un rang de temperatura de 30°C a 600°C de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ i sota un flux de N_2 .

L'estabilitat tèrmica es va avaluar amb una isoterma de 100°C durant 3 h.

Es va obtenir un gràfic on els resultats s'expressen en percentatge de massa (%) per temperatura ($^\circ\text{C}$) i la primera derivada corresponent.



Figura 5. Termobalança Mettler-Toledo TGA2

4.3.7 Anàlisi d'espectroscòpia d'infraroig (IR)

Es va fer servir l'anàlisi per infraroig (IR) per a comprovar la completa conversió dels grups metacrilats. Els resultats es donen amb transmitància (%) per nombre d'ona (cm^{-1})

L'equip utilitzat va ser un espectròmetre Vertex 70 compost per ATR i detector amb recobriment per estabilització de temperatura FR-DGTS amb una resolució de 4 cm^{-1} . Es pot adquirir un espectre complet en el IR mitjà i llunyà de 6000 cm^{-1} a 50 cm^{-1} . Les dades es processen amb el software OPUS/IR. Es requereix una petita quantitat de mostra. En la **Figura 6** s'observa la imatge de l'equip.



Figura 6. Espectròmetre Vertex 70.

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

5.1 SÍNTESI DEL [REDACTED]

Es va obtenir [REDACTED] per mitjà d'un procediment en [REDACTED]. Primer es va [REDACTED] mitjançant una reacció [REDACTED], i després es va produir una reacció [REDACTED] (Esquema 9). Per aquesta etapa es va seguir un procediment prèviament descrit en el grup. [REDACTED] [REDACTED]. Tots els productes obtinguts es van caracteritzar mitjançant l'espectroscòpia de RMN de ^1H i ^{13}C [REDACTED] [REDACTED] i es va obtenir l'espectre de HSQC [REDACTED] [REDACTED]

Esquema 9. Reacció [REDACTED]

A partir de l'espectre de RMN ^1H de [REDACTED] (Figura 7) es va determinar el grau de conversió de la reacció, mitjançant la comparació de [REDACTED] [REDACTED] Obtenint una conversió del [REDACTED], la qual es va considerar [REDACTED] [REDACTED]

En la Figura 7b hi ha representat l'espectre de RMN ^1H del [REDACTED], s'evidencia el pic [REDACTED] [REDACTED] Es va comprovar la incorporació del grup [REDACTED] [REDACTED] Comparant els dos espectres, es pot comprovar com [REDACTED] [REDACTED] Tot i no ser [REDACTED] [REDACTED]

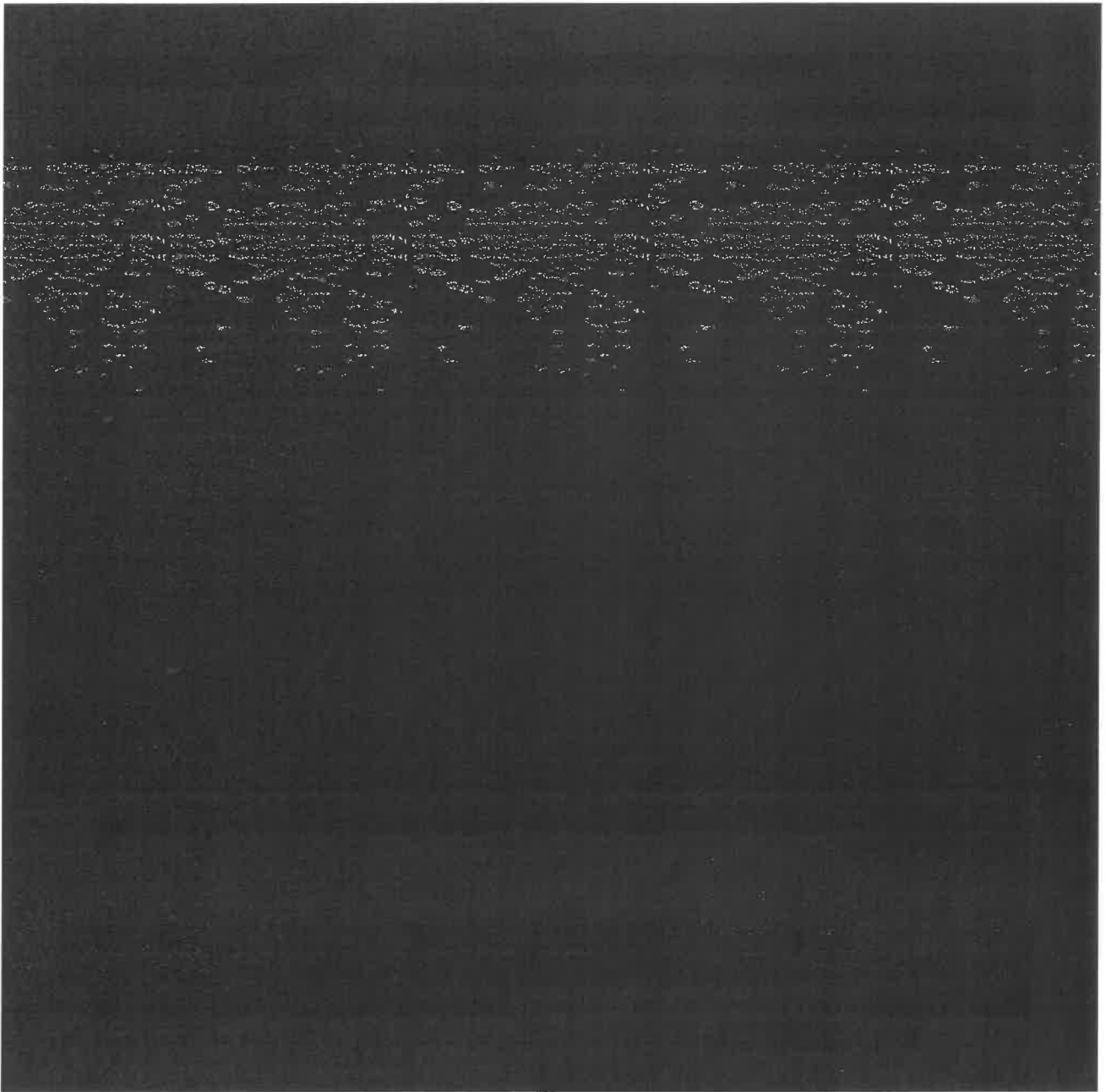


Figura 7. Espectres de RMN ^1H [redacted]

El producte obtingut era [redacted]

[redacted]

[redacted] Per resoldre aquests problemes es va optar per sintetitzar un [redacted]

[redacted]

[redacted]

[redacted]

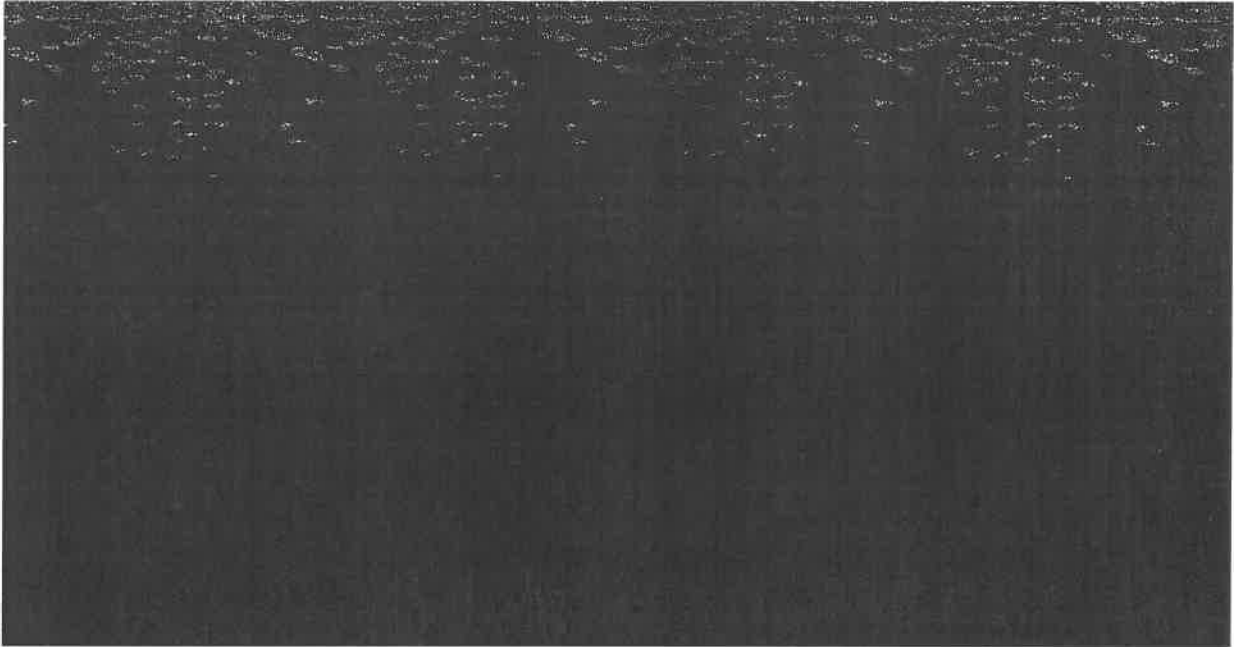
[redacted]

[redacted]

[redacted]

TEMPERATURA

[REDACTED]



[REDACTED]

Com es pot veure [REDACTED]
[REDACTED]. És per aquesta raó que s'utilitza el [REDACTED]. El producte obtingut [REDACTED] es va caracteritzar per espectroscòpia de RMN de ^1H i ^{13}C . (Figura A4 i Figura A5) i l'espectre de HSQC en Annex Figura A15.

5.2 OBTENCIÓ DEL MATERIAL.

Es van preparar 3 formulacions [redacted] per a comprovar i estudiar les propietats de cada una.

Com bé s'intuïa i es va poder veure a simple vista, [redacted] variaven en funció de la quantitat de [redacted]. Per a comprovar aquesta primera aproximació, es va fer un anàlisi per [redacted] on es va mesurar les [redacted]. Amb aquests resultats es va poder decidir posteriorment quins [redacted]. En la Taula 3 es poden observar [redacted] per a cada formulació. (En l'Annex, Figura A8 es troba [redacted].)

Pot afirmar-se doncs que la formulació amb [redacted] és [redacted] i la que té menys quantitat és [redacted].

Taula 3. Formulacions preparades i les seves viscositats

[redacted]	[redacted]	VISCOSITAT (mPa·s)
25	75	84
50	50	1150
75	25	47000

Per a la preparació de material amb les formulacions de 25/75 i 50/50 es va agafar una làmina de teflon i s'hi va fer un forat de 0,5 cm per 3,7 cm, es van agafar 2 portaobjectes i s'hi va afegir greix de buit per a que la mostra no s'hi quedés enganxada. Es va aguantar tot amb unes pinces de plàstic, com s'observa en la Figura 8. Tot seguit es va injectar amb una agulla la mostra dins del motlle. Al ser mesclades amb una viscositat baixa, l'agulla es va poder omplir de manera relativament fàcil i va permetre que el motlle s'omplís degudament.

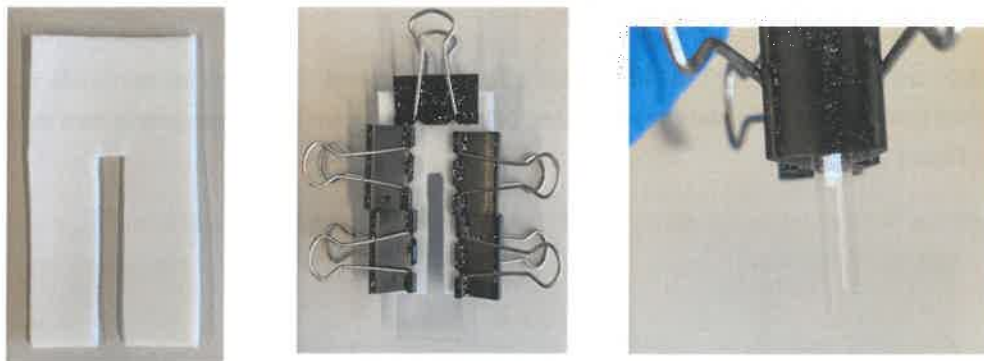


Figura 8. Fotografies del muntatge per les mesclades de 25/75 i 50/50

Per la formulació de 75-25, al ser la més viscosa, la mescla no era capaç d'omplir l'agulla, per la qual es va optar en la fabricació d'un altre muntatge. Un muntatge que no calgués la utilització d'una agulla. Es va agafar un motlle de teflon i s'hi va fer un forat de 0,5 cm per 3,7 cm al mig d'aquest. En un sol

costat es va enganxar un portaobjectes i s'hi va posar greix de buit perquè la mostra no es quedés enganxada i es va aguantar tot amb pinces. En la **Figura 9** es pot observar el muntatge.

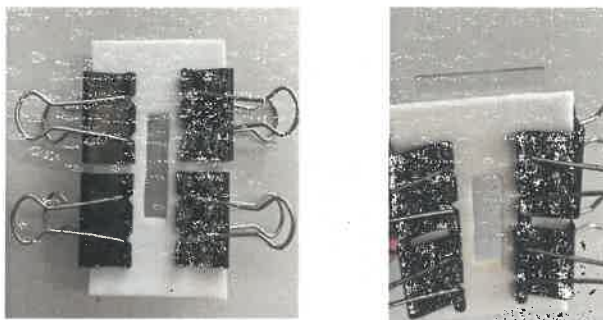


Figura 9. Fotografies del muntatge per la mesura de 75/25

Les formulacions van ser irradiades amb una làmpada UV que treballava de [REDACTED]. Com que el fotoiniciador utilitzat era [REDACTED] aquest tenia la longitud d'ona màxima a [REDACTED] aquest rang era adequat perquè es produís la fotopolimerització ja que es trobava dins del rang de treball de la làmpada. En l'**Esquema 11** es pot observar l'estructura d'aquest.



Després del post-curat tèrmic de 30 minuts a 100 °C, es van obtenir diversos materials, acord amb les diverses formulacions. Aquests es presenten com a sòlids de tonalitat groguenca, com es pot observar en la **Figura 10**.

Figura 10. Taula de fotografies de les provetes obtingudes de les diverses formulacions



Formulació 25/75



Formulació 50/50



Formulació 75/25

Es va poder comprovar que a mesura que s'augmentava la quantitat de [REDACTED] el material es feia més fràgil ja que al desemmotllar-lo es trencava, tot i que no es va poder fer un assaig mecànic per a verificar aquesta propietat.

5.2.1 Estabilitat tèrmica.

Per a comprovar l'estabilitat tèrmica dels diversos materials obtinguts amb les diferents formulacions es van fer anàlisis termogravimètrics (TGA). Es van obtenir gràfics de TGA (Figura 11a) i de la primera derivada (Figura 11b). Les dades corresponents es poden trobar a la Taula 4.

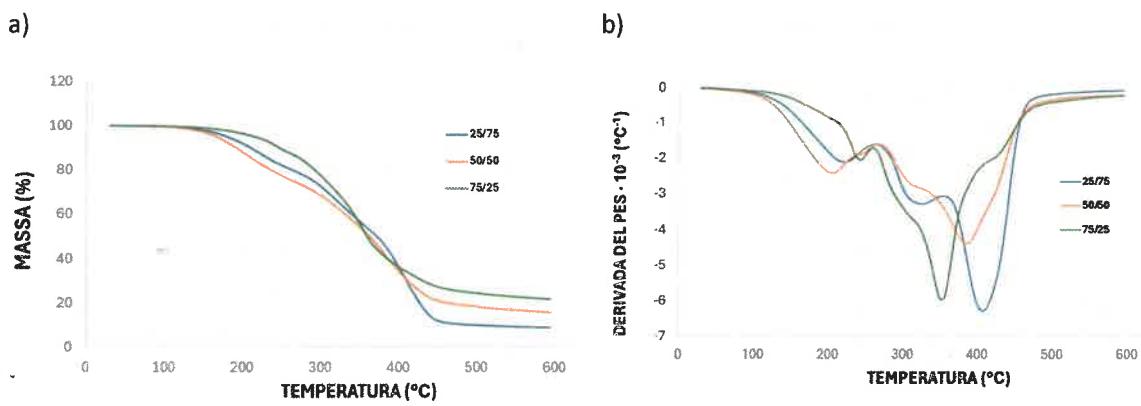


Figura 11. a) Gràfic de TGA per a les 3 formulacions. b) Gràfic de la 1a derivada de les 3 formulacions

Pot observar-se en cada formulació un primer pic que correspon a una pèrdua de massa de [REDACTED]

Cal assegurar que la temperatura a la màxima velocitat de degradació (T_{max}) per a les 3 formulacions (25/75, 50/50, 75/25) no són similars, ja que tenen valors de 409 °C, 385 °C, 356 °C respectivament. Pot veure's que a mesura que [REDACTED] la temperatura disminueix. Tot i que es podria pensar que aquests valors de temperatura haurien d'augmentar a causa d'un major entrecreuament, [REDACTED]

En la Figura 10b pot notar-se un segon pic de pèrdua de massa. [REDACTED] Segons el que està descrit a la literatura, aquest grup té una estabilitat tèrmica al voltant dels 300 °C. [REDACTED]

Taula 4. Valors de TGA i DSC per a les 3 formulacions

FORMULACIÓ	T _{2%} (°C) ^a	T _{max} (°C) ^b	MASSA RESIDUAL (%) ^c	T _g (°C) ^d
25/75	146	409	9	50
50/50	135	385	16	38
75/25	176	356	22	35

^aTemperatura del 2% de pèrdua de massa. ^bTemperatura de la màxima velocitat de degradació. ^cMassa residual als 600°C. ^dTemperatura de transició vítria obtinguda per DSC.

Com es pot observar en la Taula 4, a mesura que s'augmenta el percentatge [redacted] es disminueix el percentatge [redacted] el percentatge de massa residual [redacted]. Aquest fenomen és degut a [redacted]. Un percentatge major de [redacted] fa que l'estructura polimèrica sigui [redacted]. Això fa que a la temperatura de degradació, les cadenes estan [redacted].

El material va ser sotmès a una isoterma [redacted] per a avaluar la pèrdua de massa a aquesta temperatura (Figura A7). El resultat que es va obtenir va ser una pèrdua de massa [redacted]. Es va comprovar doncs que es podia fer [redacted].

Es va realitzar també un estudi per DSC de la T_g, el qual es basa en el canvi en la capacitat calorífica.

[redacted]

(Figura 12).

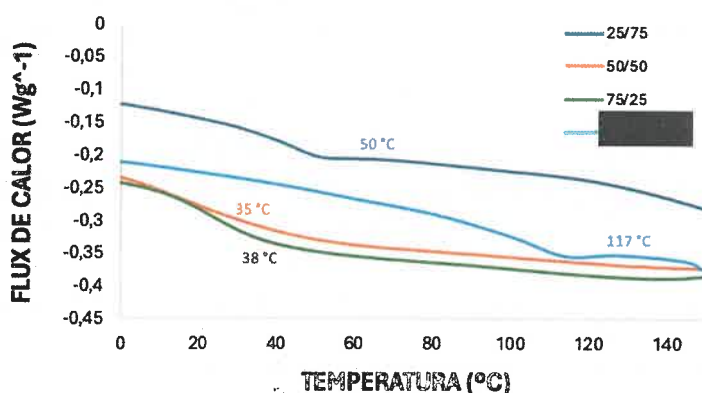


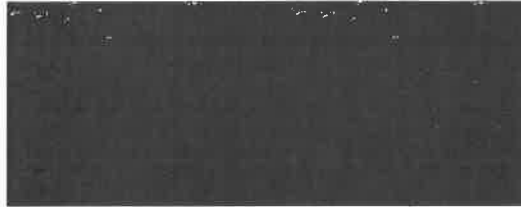
Figura 12. Termograma de DSC per a les 3 formulacions i pe [redacted]

Per aquesta raó a mesura que s'augmenta la quantitat de [redacted] la T_g augmenta. Tot i que inicialment es pensava que aquesta hauria de disminuir ja que aquest actua com un plastificant i hauria de permetre una major flexibilitat de les cadenes perquè hi ha una major distancia

entre punts d'entrecreuant.

Així doncs, la rigidesa de la cadena també augmenta i per tant, disminueix la flexibilitat i augmenta la fragilitat de les provetes.

El procés de curat es va estudiar mitjançant un DSC tèrmic, ja que no es va poder realitzar el DSC fotoquímic. Es va utilitzar la formulació de 50/50 amb el 0,2% en pes de l'iniciador tèrmic (Esquema 12). Com que el monòmer de en la seva estructura, no es produeix un bon curat perquè (Figura 13).



Esquema 12.

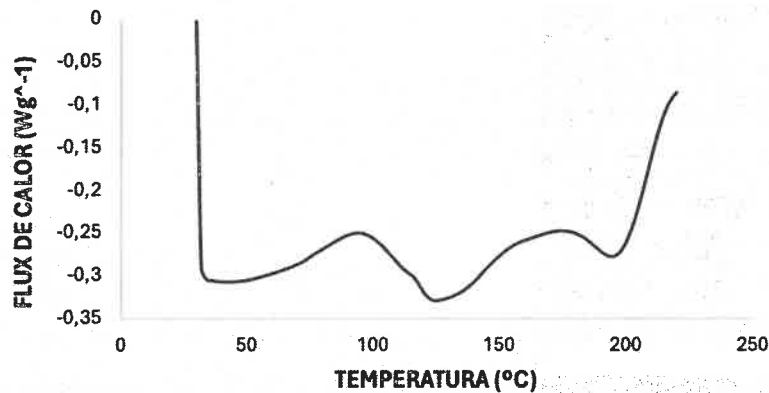


Figura 13. Termograma de DSC per estudi del curat de la formulació 50/50.

També, es va realitzar un post-curat de 100 °C amb la formulació de 25/75 durant 12 hores i després es va efectuar un anàlisi de DSC per a avaluar com variava la T_g del material. Aquesta informació va ser rellevant per a poder determinar el temps òptim de post-curat. La T_g del material va ser de 60 °C (Figura A6). Per la que es va decidir no realitzar un post-curat més llarg dels 30 minuts.

5.2.2 Caracterització per IR.

Es va decidir verificar la polimerització del material i avaluar-ne l'estat d'aquest mitjançant l'anàlisi d'infraroig (IR). Es va avaluar la formulació abans del fotocurat i del material obtingut després

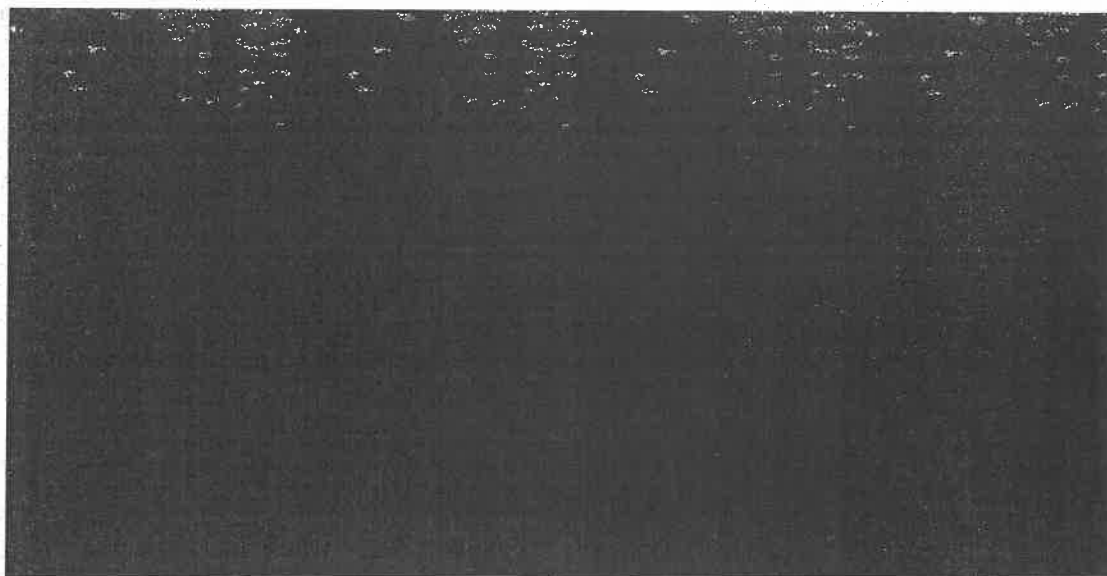


Figura 14. Espectre de IR del material obtingut.

L'atenció es va centrar en l'observació de la banda característica [redacted]. Aquest anàlisi va permetre determinar si la polimerització s'havia completat amb èxit.

Com es pot observar en la Figura 14 la banda [redacted]. La banda de la mescla abans del fotocurat [redacted] evidenciant [redacted] presents i després de [redacted].

5.2.3 Caracterització termodinamomecànica.

Pel que fa a la caracterització termodinamomecànica es va determinar amb el DMA. Es van obtenir els valors del mòdul d'emmagatzematge (E') i de $\tan \delta$. La T_g es va determinar de manera mecànica mitjançant la caiguda del mòdul elàstic que es produeix a una temperatura característica.

A les Figures A9 i A10 es mostren els gràfics del mòdul d'emmagatzematge (E') i $\tan \delta$ en funció de la temperatura de les formulacions corresponents. El valor màxim del pic de $\tan \delta$ és el valor de T_g mesurada mecànicament, aquest correspon a 80 °C, 71 °C, 55 °C per les formulacions de 25/75, 50/50 i 75/25, respectivament. (Taula 6)

Es va calcular el valor de E'_g que correspon al mòdul d'emmagatzematge en l'estat vitri a $T_{\tan \delta} - 50$ °C, on les cadenes estan congelades i rígides, i també el valor de E'_r que correspon al mòdul d'emmagatzematge en l'estat gomós, on les cadenes flueixen ($T_{\tan \delta} + 50$ °C). Els valors obtinguts es troben a la Taula 6. Es pot comprovar que E'_g augmenta a mesura que incrementa el percentatge de [redacted] ja que l'entrecreuament també ho fa. La $T_{\tan \delta}$ és major que 50 °C, per la qual, els materials es troben en estat vitri a temperatura ambient.

Taula 6. Valors del resultats termodinamomecànics.

FORMULACIÓ	$T_{\tan \delta}^a$ (°C)	E_g^b (MPa)	E_r^c (MPa)
25/75	80	360,4	3,1
50/50	71	1929,2	3,2
75/25	55	1285,9	3,3

^aTemperatura al màxim del pic de $\tan \delta$. ^bMòdul d'emmagatzematge en estat vitri. ^cMòdul d'emmagatzematge en estat gomós.

5.2.4 Caràcter vitrimèric.

El caràcter vitrimèric dels materials obtinguts va ser estudiat mitjançant l'assaig de relaxació de tensions amb el DMA. En la Figura 15 es mostra el gràfic amb l'ajust dels resultats de relaxació de tensions a l'equació d'Arrhenius (Equació 1). En aquest gràfic es pot observar la dependència del temps de relaxació característic (τ) amb la temperatura. En l'Annex Figures A11, A12 i A13 hi ha representats els gràfics de les corbes de relaxació a diferents temperatures on els materials exhibeixen la relaxació de referència de $\sigma = 0,37\sigma_0$ en menys de 3 minuts (120 s) a 140°C.

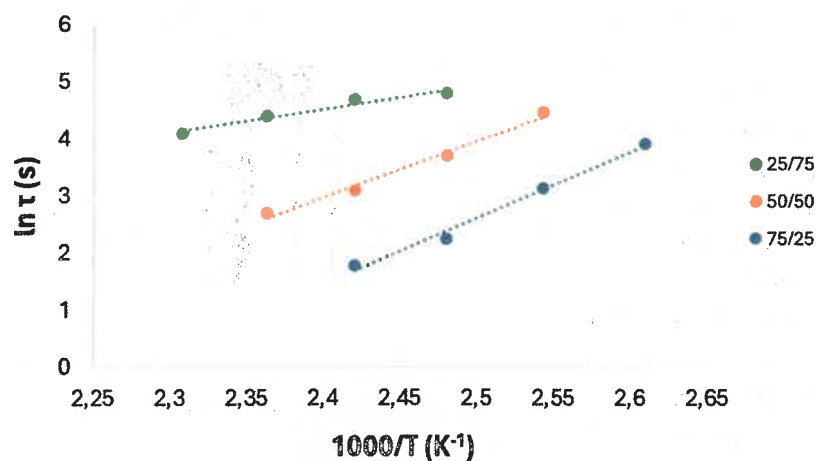


Figura 15. Gràfic de la dependència del temps de relaxació

Com es pot observar en la Figura 15, a mesura que la temperatura augmenta ($1000/T$ disminueix), el temps de relaxació (τ) disminueix per a totes les formulacions. Aquest fet és deu a que les reaccions d'intercanvi d'enllaços covalents augmenta amb la temperatura.

A partir del pendent de la recta es pot obtenir l'energia d'activació (E_a) (Taula 6) del procés de relaxació, aquest valor és atribuït a les reaccions d'intercanvi dels enllaços covalents dinàmics. Les energies d'activació corresponents als grups imina i disulfur corresponen a 80 kJ/mol i 55kJ/mol segons la literatura.¹⁶ Com es pot comprovar, les formulacions de 50/50 i 75/25 que tenen una quantitat d'enllaços dinàmics majors, els valors de E_a s'acosten més als descrits a la bibliografia.¹⁶ En canvi la formulació que té menys enllaços dinàmics (25/75) no s'hi acosta tant.

A més, les línies de tendència del gràfic (Figura 15) segueixen un comportament lineal, per la qual, s'ajusta a l'equació d'Arrhenius i conseqüentment no presenten transicions de fase dins del rang de temperatures.

En la Taula 6 hi ha representats els valors de temps de relaxació (τ) a 140°C. Pot observar-se que els temps de relaxació no sobrepassen els 2 minuts.

Taula 6. Valors de les característiques vitrimèriques

FORMULACIÓ	τ^a (s)	E_a^b (KJ/mol)	T_v^c (°C)	$\ln A$ (s)	R^2
25/75	110	34	- 46	5,26	0,9501
50/50	22	82	22	20,62	0,9860
75/25	6	95	23	26,11	0,9890

^aTemps de relaxació per arribar a un valor de $\sigma = 0,37\sigma_0$ als 140 °C. ^b Energia d'activació.

^cTemperatura topològica de congelació

Els valors de τ varien molt segons la formulació emprada, aquest valor està associat a la naturalesa dels enllaços dinàmics. La formulació de 75/25 presenta valors més baixos (6 s) i a mesura que s'augmenta el percentatge de [redacted] els temps de relaxació són més llargs (110 s). S'esperava que els materials tindrien baixos temps de relaxació, ja que la [redacted]

S'ha de tenir en compte que en l'estructura polimèrica estan presents dos enllaços dinàmics, el disulfur i la imina, a més que l'iniciador utilitzat [redacted] contribueix com a catalitzador [redacted]. Segons Guo⁷ la introducció de dos enllaços covalents dinàmics en la xarxa polimèrica fa que els temps de relaxació siguin menors, ja que aquests són atribuïts a la quantitat de reaccions d'intercanvi d'enllaços covalents dinàmics, tot i tenir un entrecruament major. Un temps de relaxació menor donarà resposta a una major rapidesa en el reprocessament i reciclatge.

Un altre paràmetre que es va calcular va ser la T_v (temperatura topològica de congelació), que és la temperatura a la qual els vitrímers tenen una viscositat de 10^{12} Pa·s. La T_v es pot obtenir per extrapolació de l'equació d'Arrhenius (Equació 1) fent servir una τ obtinguda a partir de la relació de Maxwell (Equació 2) i assumint que el mòdul E'_g és constant a l'estat gomós.

$$\tau = \frac{\eta}{E'g} \quad (2)$$

Aquesta temperatura marca la transició des de l'estat sòlid a l'estat fluid a causa de les reaccions d'intercanvi dels enllaços covalents dinàmics. Els resultats en la Taula 6 donen valors per a les formulacions de 25/75, 50/50 i 75/25 de -46 °C, 22 °C i 23°C respectivament. Aquests valors són menors a la T_g , per la qual, s'evidencia que les reaccions d'intercanvi d'enllaços és molt ràpida. Per tant, la temperatura a la qual el material podria reprocessarse serà definida per la T_g . Pot observar-se que la formulació de 75/25 dona un valor de T_v major pel fet que en la seva estructura polimèrica presenta un major entrecreuament.

6. CONCLUSIONS

En aquest treball s'ha pogut obtenir un nou material vitrimèric d'origen renovable a partir de [REDACTED]. Ha pogut ser sintetitzat a partir [REDACTED].

La caracterització per IR ha pogut evidenciar que [REDACTED] ha estat efectuada de manera quantitativa [REDACTED] podent fer així que es produís la polimerització.

Per DSC es van obtenir els valors de T_g , aquests valors de 50°C, 38°C i 35°C per les provetes de 25/75, 50/50 i 75/25 respectivament, són valors acceptables degut a que són temperatures [REDACTED].

[REDACTED]

Les formulacions provades i obtingudes han estat crucials per a poder comparar l'efecte [REDACTED]. S'ha pogut comprovar que un increment en [REDACTED].

Pel que fa a les característiques vitrimèriques, asseguren que els materials es poden reprocessar i reciclar de manera fàcil, ja que la T_v és molt menor a la T_g a més que els temps de relaxació són baixos. Els temps de relaxació disminueixen a mesura que s'augmenta la quantitat d'enllaços covalents dinàmics.

Els resultats obtinguts per TGA [REDACTED] per tant, la temperatura de post-curat era adequada. A

més, els [redacted] disminuir la T_{max} a causa del seu caràcter làbil i un major entrecruament de la xarxa fa augmentar la massa residual als 600°C.

[redacted]

Tot i això el material obtingut és molt atractiu i prometedor, contribueix en la reducció de l'impacte mediambiental generat per matèries primes fòssils i per polímers termoestables impossibles de reciclar, a més d'ajudar a una química més sostenible i verda.

[redacted]

[redacted]

[redacted]

[redacted]

[redacted]

[redacted]

[redacted]

[redacted]

[REDACTED]

6.1 PROPERS TREBALLS

[REDACTED]

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) Henrich, E.; Dahmen, N.; Dinjus, E.; Sauer, J. The Role of Biomass in a Future World without Fossil Fuels. *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, *87* (12), 1667–1685. <https://doi.org/10.1002/cite.201500056>.
- (2) Hofmann, M.; Hofmann, H.; Hagelüken, C.; Hooi, A. Critical Raw Materials: A Perspective from the Materials Science Community. *Sustainable Materials and Technologies* **2018**, *17*, e00074. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2018.e00074>.
- (3) Zhang, C.; Madbouly, S. A.; Kessler, M. R. Renewable Polymers Prepared from Vanillin and Its Derivatives. *Macromol Chem Phys* **2015**, *216* (17), 1816–1822. <https://doi.org/10.1002/macp.201500194>.
- (4) Vega, J.; Moya, M.; Durán, M.; Sibaja, R. Obtención de Vainillina de Desechos Agroindustriales. *INDOTECNICA* **1995**, *7* (2), 27–30.
- (5) Fache, M.; Boutevin, B.; Caillol, S. Vanillin Production from Lignin and Its Use as a Renewable Chemical. *ACS Sustain Chem Eng* **2016**, *4* (1), 35–46. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01344>.
- (6) Fache, M.; Boutevin, B.; Caillol, S. Vanillin, a Key-Intermediate of Biobased Polymers. *Eur Polym J* **2015**, *68*, 488–502. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.050>.
- (7) Guo, Z.; Liu, B.; Zhou, L.; Wang, L.; Majeed, K.; Zhang, B.; Zhou, F.; Zhang, Q. Preparation of Environmentally Friendly Bio-Based Vitrimers from Vanillin Derivatives by Introducing Two Types of Dynamic Covalent C–N and S–S Bonds. *Polymer (Guildf)* **2020**, *197*, 122483. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122483>.
- (8) Post, W.; Susa, A.; Blaauw, R.; Molenveld, K.; Knoop, R. J. I. A Review on the Potential and Limitations of Recyclable Thermosets for Structural Applications. *Polymer Reviews* **2020**, *60* (2), 359–388. <https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1673406>.
- (9) Schenk, V.; Labastie, K.; Destarac, M.; Olivier, P.; Guerre, M. Vitriimer Composites: Current Status and Future Challenges. *Mater Adv* **2022**, *3* (22), 8012–8029. <https://doi.org/10.1039/D2MA00654E>.
- (10) Zheng, J.; Png, Z. M.; Ng, S. H.; Tham, G. X.; Ye, E.; Goh, S. S.; Loh, X. J.; Li, Z. Vitrimers: Current Research Trends and Their Emerging Applications. *Materials Today* **2021**, *51*, 586–625. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.07.003>.
- (11) Hubbard, A. M.; Ren, Y.; Papaioannou, P.; Sarvestani, A.; Picu, C. R.; Konkolewicz, D.; Roy, A. K.; Varshney, V.; Nepal, D. Vitriimer Composites: Understanding the Role of Filler in Vitriimer Applicability. *ACS Appl Polym Mater* **2022**, *4* (9), 6374–6385. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c00770>.
- (12) Krishnan, B. P.; Saalwaechter, K.; Adjedje, V. K. B.; Binder, W. H. Design, Synthesis and Characterization of Vitrimers with Low Topology Freezing Transition Temperature. *Polymers (Basel)* **2022**, *14* (12), 2456. <https://doi.org/10.3390/polym14122456>.
- (13) Van Zee, N. J.; Nicolaï, R. Vitrimers: Permanently Crosslinked Polymers with Dynamic Network Topology. *Prog Polym Sci* **2020**, *104*, 101233. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101233>.
- (14) Zhang, Z. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Polymer Engineering Based on Reversible Covalent Chemistry: A Promising Innovative Pathway towards New Materials and New Functionalities. *Prog Polym Sci* **2018**, *80*, 39–93. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.03.002>.
- (15) Krishnakumar, B.; Sanka, R. V. S. P.; Binder, W. H.; Parthasarthy, V.; Rana, S.; Karak, N. Vitrimers: Associative Dynamic Covalent Adaptive Networks in Thermoset Polymers. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *385*, 123820. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123820>.
- (16) Verdugo, P.; Santiago, D.; De la Flor, S.; Serra, À. A Biobased Epoxy Vitriimer with Dual Relaxation Mechanism: A Promising Material for Renewable, Reusable, and Recyclable Adhesives and Composites. *ACS Sustain Chem Eng* **2024**, *12* (15), 5965–5978. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c00205>.
- (17) Lucherelli, M. A.; Duval, A.; Avérous, L. Biobased Vitrimers: Towards Sustainable and Adaptable Performing Polymer Materials. *Prog Polym Sci* **2022**, *127*, 101515. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101515>.

- (18) Xia, J.; Kalow, J. A.; Olvera de la Cruz, M. Structure, Dynamics, and Rheology of Vitrimers. *Macromolecules* **2023**, *56* (19), 8080–8093. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c01366>.
- (19) Cordes, E. H.; Jencks, W. P. The Mechanism of Hydrolysis of Schiff Bases Derived from Aliphatic Amines. *J Am Chem Soc* **1963**, *85* (18), 2843–2848. <https://doi.org/10.1021/ja00901a037>.
- (20) Cleland, W. W. Dithiothreitol, a New Protective Reagent for SH Groups. *Biochemistry* **1964**, *3* (4), 480–482. <https://doi.org/10.1021/bi00892a002>.
- (21) He, X.; Zang, L.; Xin, Y.; Zou, Y. An Overview of Photopolymerization and Its Diverse Applications. *Applied Research* **2023**, *2* (6). <https://doi.org/10.1002/appl.202300030>.
- (22) Stanzione III, J. F.; Sadler, J. M.; La Scala, J. J.; Reno, K. H.; Wool, R. P. Vanillin-Based Resin for Use in Composite Applications. *Green Chemistry* **2012**, *14* (8), 2346. <https://doi.org/10.1039/c2gc35672d>.
- (23) Stanzione, J. F.; Sadler, J. M.; La Scala, J. J.; Wool, R. P. Lignin Model Compounds as Bio-Based Reactive Diluents for Liquid Molding Resins. *ChemSusChem* **2012**, *5* (7), 1291–1297. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100687>.
- (24) Jagtap, A. R.; More, A. Developments in Reactive Diluents: A Review. *Polymer Bulletin* **2022**, *79* (8), 5667–5708. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03808-5>.
- (25) Wan, Z.; Zhang, H.; Niu, M.; Guo, Y.; Li, H. Recent Advances in Lignin-Based 3D Printing Materials: A Mini-Review. *Int J Biol Macromol* **2023**, *253*, 126660. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126660>.
- (26) Neumann, M. G.; Miranda, W. G.; Schmitt, C. C.; Rueggeberg, F. A.; Correa, I. C. Molar Extinction Coefficients and the Photon Absorption Efficiency of Dental Photoinitiators and Light Curing Units. *J Dent* **2005**, *33* (6), 525–532. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2004.11.013>.
- (27) Zhou, L.; Chen, M.; Zhao, X. Rapid Degradation of Disulfide-Based Thermosets through Thiol-Disulfide Exchange Reaction. *Polymer (Guildf)* **2017**, *120*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.05.015>.
- (28) Li, B.; Zhu, G.; Hao, Y.; Ren, T. An Investigation on the Performance of Epoxy Vitrimers Based on Disulfide Bond. *J Appl Polym Sci* **2022**, *139* (5). <https://doi.org/10.1002/app.51589>.
- (29) Saragih, S. W.; Wirjosentono, B.; Eddiyanto; Meliana, Y. Influence of Crosslinking Agent on the Morphology, Chemical, Crystallinity and Thermal Properties of Cellulose Nanofiber Using Steam Explosion. *Case Studies in Thermal Engineering* **2020**, *22*, 100740. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100740>.
- (30) Du, Y.; Zhao, G.; Shi, G.; Wang, Y.; Li, W.; Ren, S. Effect of Crosslink Structure on Mechanical Properties, Thermal Stability and Flame Retardancy of Natural Flavonoid Based Epoxy Resins. *Eur Polym J* **2022**, *162*, 110898. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110898>.
- (31) Alexander, R.; Kralert, P. G.; Kagi, R. I. Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of Esters in Sediments. In *Org. Geochem*; 1992; Vol. 19, pp 133–140.
- (32) Levchik, G. F.; Si, K.; Levchik, S. V.; Camino, G.; Wilkie, C. A. The Correlation between Cross-Linking and Thermal Stability: Cross-Linked Polystyrenes and Polymethacrylates. *Polym Degrad Stab* **1999**, *65* (3), 395–403. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00028-2).
- (33) Vilanova-Pérez, A.; De la Flor, S.; Fernández-Francos, X.; Serra, À.; Roig, A. Biobased Imine Vitrimers Obtained by Photo and Thermal Curing Procedures—Promising Materials for 3D Printing. *ACS Appl Polym Mater* **2024**, *6* (6), 3364–3372. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c03234>.

8. ANNEX

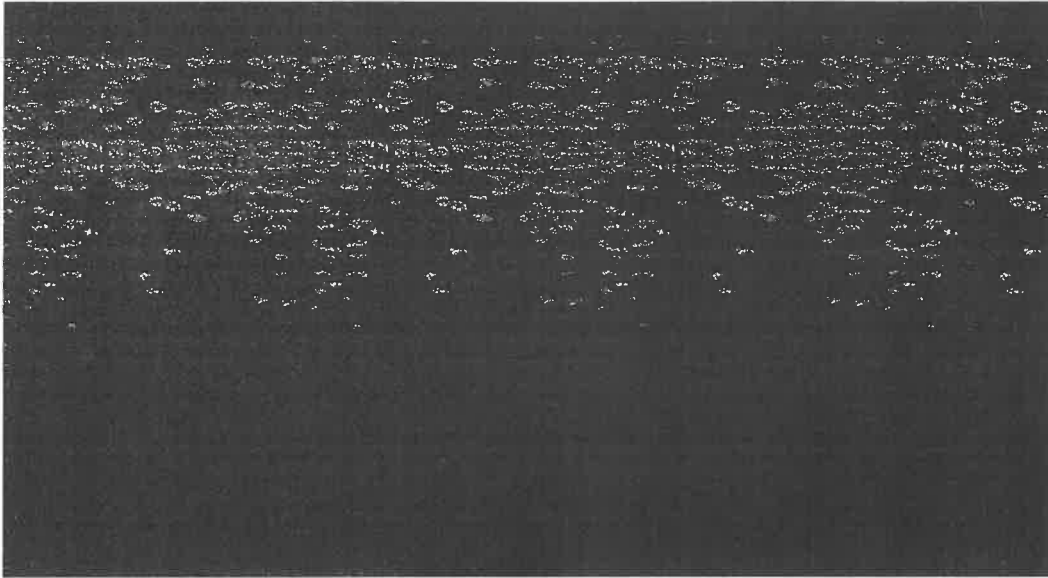


Figura A1. Espectre de RMN de ^{13}C [redacted]

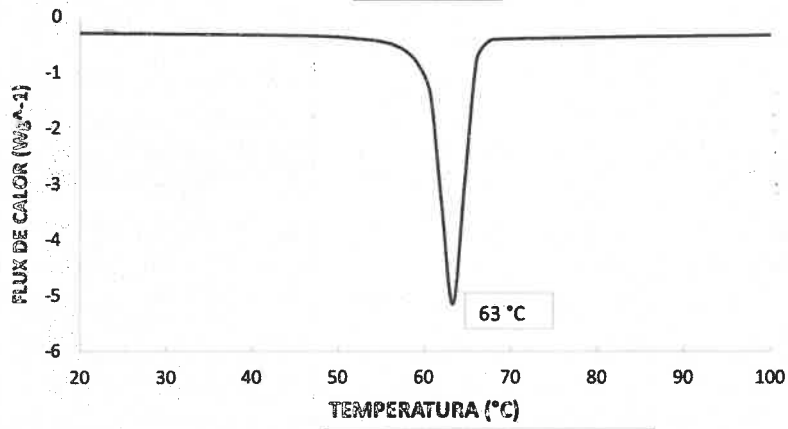


Figura A2. Termograma de DSC [redacted]

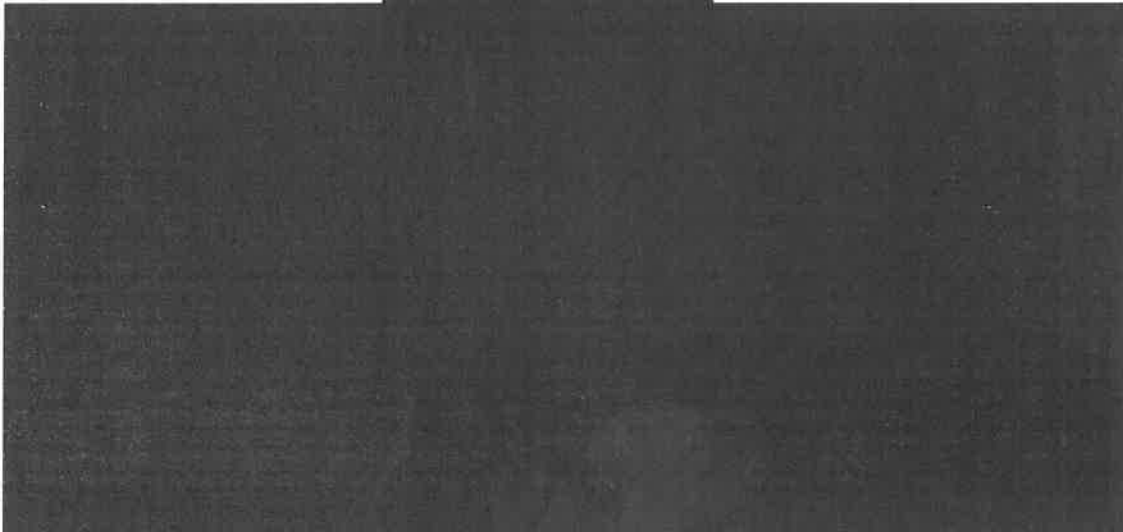


Figura A3. Espectre de RMN de ^{13}C [redacted]

1000-1111

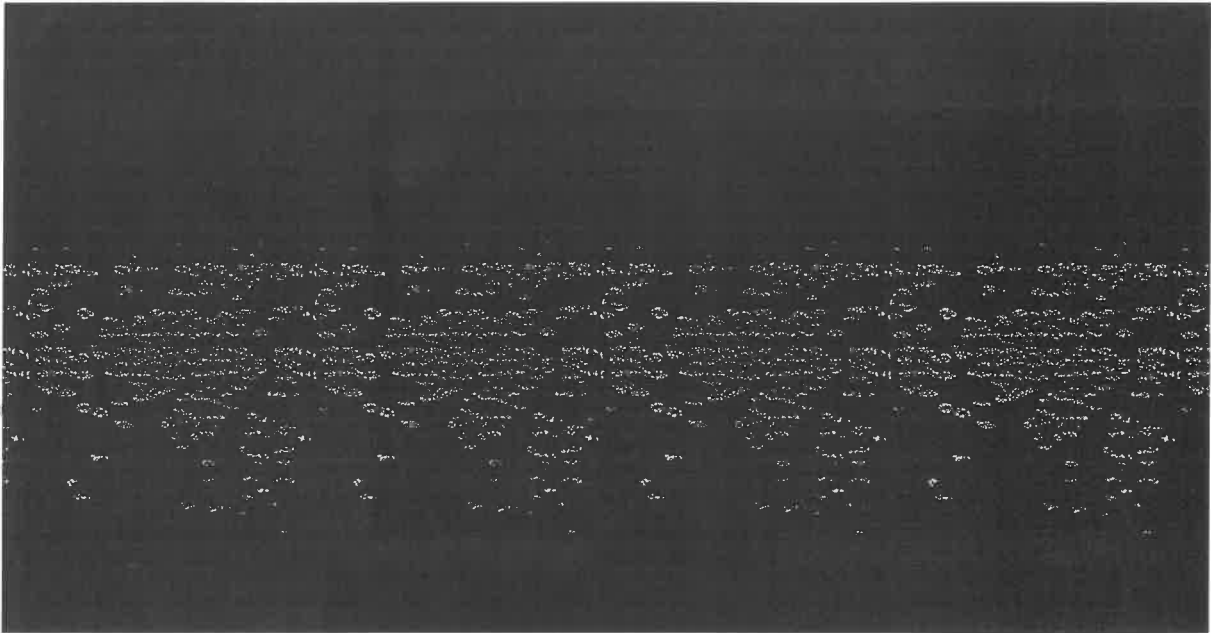


Figura A4. Espectre de RMN de ^1H de [redacted]

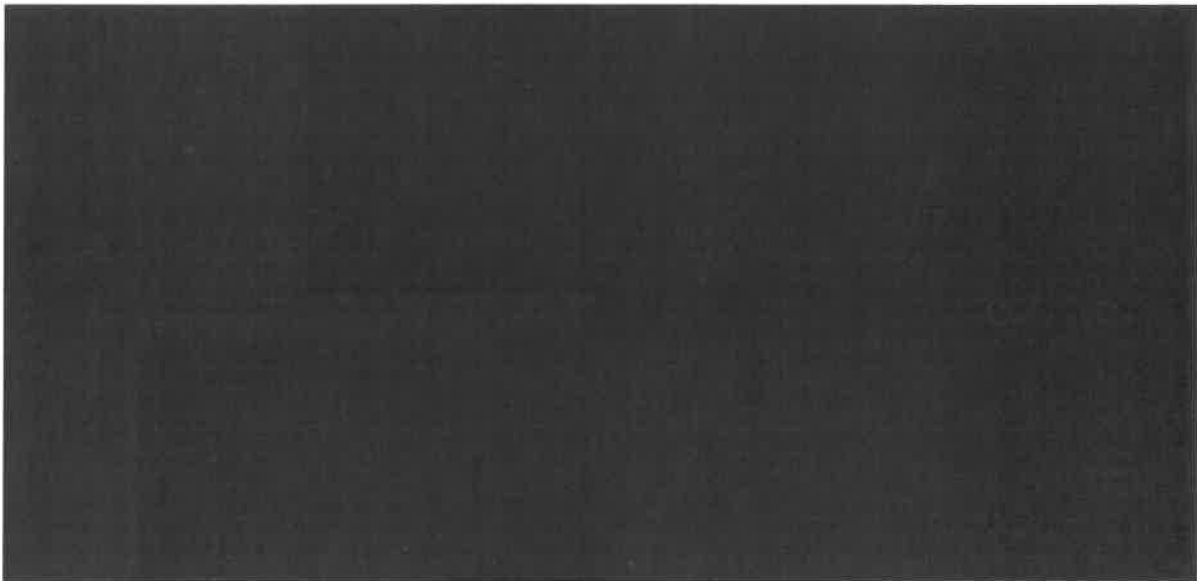


Figura A5. Espectre de RMN de ^{13}C de [redacted]

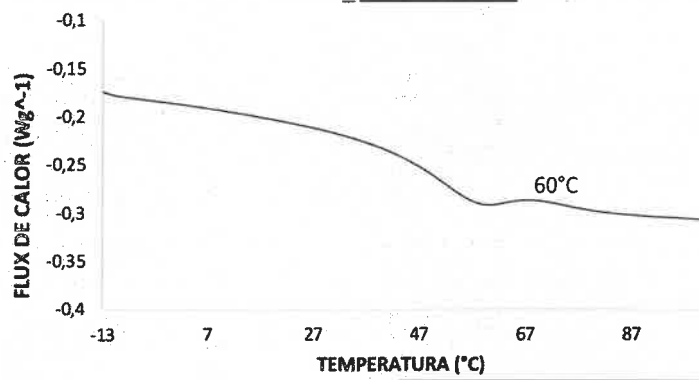


Figura A6. Termograma de T_g per DSC de [redacted]

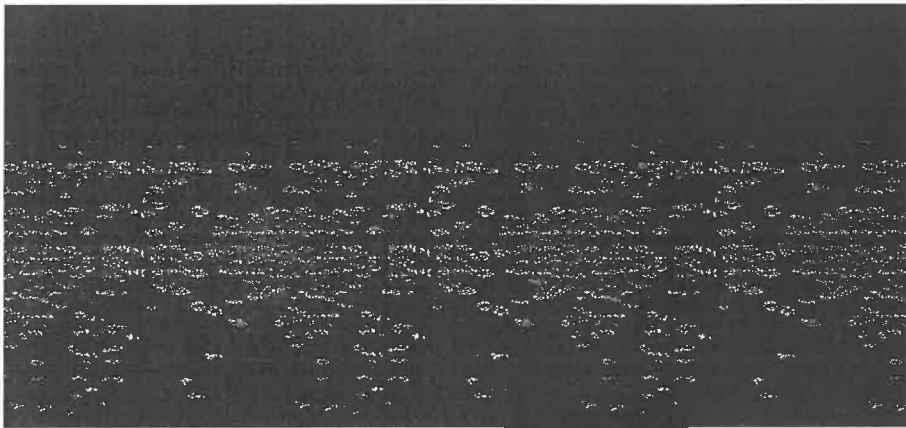


Figura A7. Termograma de TGA isoterma

