



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Yaiza Rovira Díaz

**ESTUDI DE L'EFECTE DEL DISSOLVENT EN EL PES
MOLECULAR D'UN POLÍMER DE METILENMALONAT
OBTINGUT MITJANÇANT POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA**

TREBALL DE FI DE GRAU

GRAU DE QUÍMICA

2024

Synkotech  **CH**
BIOCOMPATIBLE MATERIALS

Synkotech Biocompatible Materials

Director del treball: Amadeu Bonet Laplana

Tutor acadèmic: Joan Carles Ronda Bargalló



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: Yaiza Rovira Díaz

Títol del TFG: Estudi de l'efecte del dissolvent en el pes molecular d'un polímer de metilenmalonat obtingut mitjançant polimerització aniònica

Nom del director/a del treball: Amadeu Bonet Laplana

Data: 11-06-24

Signatura:

Nom del/de la tutor/a acadèmic/a (si s'escau): Joan Carles Ronda Bargalló

Data:

Signatura:

Juan Carlos
Ronda
Bargalló - DNI
39666778N
(TCAT)

Firmado
digitalmente por
Juan Carlos Ronda
Bargalló - DNI
39666778N (TCAT)
Fecha: 2024.06.11
18:42:37 +02'00'

AGRAÏMENTS

En primer lloc m'agradaria agrair als meus tutors, Amadeu Bonet i Joan Carles Ronda, per la seva atenció, orientació i dedicació en el desenvolupament d'aquest treball.

Al meu supervisor Mario Jiménez, per la seva infinita paciència i per tot allò que m'ha ensenyat tant en l'àmbit professional com en el personal. Per haver estat el meu gran suport en els moments més difícils i per tots els riures que hem compartit durant aquests mesos.

A tots els companys de SBM per haver-me acollit tan bé a l'empresa, fer-me sentir una més i haver fet d'aquesta experiència un bonic record.

També vull agrair a la meva família, sobretot als meus pares, per haver-me donat sempre tot allò que he necessitat, per haver confiat sempre en mi i per ser els meus grans referents.

Als amics de tota la vida, per haver estat al meu costat des de que tinc ús de raó. Per haver-me tret de casa sempre que ho he necessitat i fer-me oblidar durant una estona de qualsevol problema que tingués. I també als amics de la uni, per haver compartit junts aquesta etapa, tant en els bons com en els mals moments, i fer-me la vida una mica més bonica.

Però sobretot vull agrair a la Maria, per no haver dubtat mai de mi, per haver-me recordat sempre del que soc capaç cada cop que m'he volgut rendir. Per la confiança que m'has ofert des del primer dia que et vaig conèixer. Per totes les hores que ens hem hagut de passar a la universitat, però sempre juntes. Per ser la meva mà dreta. Ets el millor que m'emporto d'aquesta etapa. No sé que hagués sigut de mi sense tu.

ÍNDIX

RESUM	1
ABSTRACT	1
ABREVIACIONS	2
1. INTRODUCCIÓ I FONAMENT TEÒRIC	3
1.1 SYNKOTECH BIOCOMPATIBLE MATERIALS.....	3
1.2 POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA DE METILENMALONATS	3
1.2.1 ACTIVADORS DE LA POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA	4
1.2.2 TERMINACIÓ PER TRANSFERÈNCIA DE CADENA.....	5
1.2.3 MECANISME DE REACCIÓ	5
1.3 DETERMINACIÓ DE LA VISCOSITAT DE MATERIALS POLIMÈRICS.....	6
2. OBJECTIUS	8
3. RESULTATS I DISCUSSIÓ	9
3.1 CARACTERITZACIÓ DELS POLÍMERS PER ¹ H-RMN	10
3.2 CARACTERITZACIÓ DELS POLÍMERS PER VISCOSITAT	11
3.3 POLIMERITZACIÓ DE MM EN ALCOHOLS	11
3.4 POLIMERITZACIÓ DE MM EN HALOMETANS	17
3.5 POLIMERITZACIÓ DE MM EN ÈSTERS D'ACETAT	19
3.6 POLIMERITZACIÓ DE MM EN HIDROCARBURS	20
3.7 POLIMERITZACIÓ DE MM EN ALTRES DISSOLVENTS.....	22
4. PART EXPERIMENTAL	25
4.1 REACTIUS.....	25
4.2 INSTRUMENTACIÓ.....	25
4.3 PROCEDIMENTS.....	26
4.3.1 CONTROL DE QUALITAT DE LES MATÈRIES PRIMES	26
4.3.2 ACTIVACIÓ DELS ALUMINOSILICATS	26
4.3.3 SÍNTESI DEL POLÍMER.....	27
4.3.4 CALCUL DE LA CONVERSIÓ.....	27
4.3.5 EVAPORACIÓ DEL DISSOLVENT	28
4.3.6 CARACTERITZACIÓ DEL POLIMER.....	29
5. CONCLUSIONS	30
BIBLIOGRAFIA	31

RESUM

A causa de l'elevada toxicitat dels cianoacrilats en els actuals adhesius quirúrgics, s'ha centrat l'atenció en el desenvolupament de nous materials polimèrics biocompatibles. Els monòmers basats en metilenmalonats s'han convertit en un element innovador a l'hora de produir aquests adhesius quirúrgics biocompatibles degut a les seves excel·lents propietats químiques i a la seva baixa citotoxicitat.

Aquest treball es centra en el cribatge de diferents dissolvents per a la seva utilització en la polimerització d'aquests tipus de monòmers biocompatibles, la caracterització espectroscòpica dels materials polimèrics obtinguts, així com l'avaluació de les seves propietats físiques.

Les característiques més destacades d'aquesta metodologia són: condicions de reacció suaus, facilitat de treball, alt rendiment dels productes, reciclatge del catalitzador i que la reacció implica materials no tòxics i barats.

ABSTRACT

Due to the high toxicity of cyanoacrylates in current surgical adhesives, attention has been focused on the development of new biocompatible polymeric materials. Methylenmalonate-based monomers have become an innovative element in producing these biocompatible surgical adhesives due to their excellent chemical properties and low cytotoxicity.

This work focuses on the screening of different solvents for their use in the polymerization of this type of biocompatible monomers, the spectroscopic characterization of the obtained polymeric materials, as well as the evaluation of their physical properties.

The most outstanding features of this methodology are: mild reaction conditions, ease of work, high product yield, recycling of the catalyst and that the reaction involves non-toxic and inexpensive materials.

ABREVIACIONS

SBM	Synkotech Biocompatible Materials
MM	Monòmer de malonat
PMM	Polímer de metilenmalonat
RMN	Ressonància magnètica nuclear
TMB	1,3,5-Trimetoxibenzè
ACN	Acetonitril
THF	Tetrahidrofurà
DMSO	Dimetilsulfòxid

1. INTRODUCCIÓ I FONAMENT TEÒRIC

1.1 SYNKOTECH BIOCOMPATIBLE MATERIALS

La part experimental d'aquest projecte ha estat realitzada al departament d'I+D+i de l'empresa Synkotech Biocompatible Materials, en endavant SBM, una empresa dedicada al desenvolupament, fabricació i comercialització de protectors cutanis i d'adhesius quirúrgics biocompatibles.

En el mercat actual, els cianoacrilats es consideren líders indispensables en la producció d'adhesius quirúrgics. Aquests monòmers són àmpliament reconeguts per les seves excel·lents propietats mecàniques¹, tot i que presenten una elevada toxicitat justificada per l'alliberació de productes altament citotòxics derivats de la seva degradació², impeding així la seva aplicació en la substitució de sutures internes^{3,4}.

En aquest context, la recerca d'SBM està basada en la producció d'adhesius quirúrgics a partir de monòmers biocompatibles no citotòxics com els derivats de l'àcid malònic. Els monòmers basats en malonats mantenen totes les prestacions oferides pels cianoacrilats, fins i tot arribant a millorar-les, com en el cas de la seva flexibilitat i l'aplicació en la substitució de sutures internes⁵.

Atrets per la capacitat del dissolvent per modular les propietats mecàniques del polímer resultant, s'ha dut a terme un "screening" de dissolvents per avaluar l'impacte de la polaritat del solvent en el material polimèric resultant.

SBM és una empresa amb una estricta política de confidencialitat per tal de salvaguardar la informació. És per això que les estructures tant del monòmer (MM) com del polímer (PMM) no es divulguen en aquest treball, sinó que es mostren parcialment. La informació obtinguda amb tècniques espectroscòpiques també són dades confidencials, ja que contenen informació sobre l'estructura dels compostos, és per això que els espectres ¹H-RMN es mostren de forma parcial.

1.2 POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA DE METILENMALONATS

El monòmer amb el qual treballa SBM és un monòmer derivat del metilenmalonat (MM), en què els grups R i R' poden estar constituïts per diversos radicals orgànics els quals modifiquen les propietats fisicoquímiques del material polimèric resultant. Com es pot apreciar en la Figura 1, el monòmer presenta un doble enllaç conjugat amb el sistema 1,3-dicarbonílic.

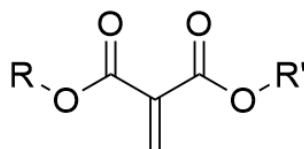


Figura 1. Estructura general per monòmers derivats del metilenmalonat

Donada la seva estructura d'acceptor de Michael, la tècnica de polimerització més susceptible a produir-se en aquest tipus de monòmers és una polimerització del tipus poliaddició basada en successives addicions de Michael iniciades per una espècie aniònica de caràcter nucleòfil².

En la polimerització en cadena o poliaddició del tipus aniònica, una vegada iniciada la reacció per atac nucleòfil al doble enllaç conjugat (etapa d'iniciació), el posterior creixement de la cadena polimèrica (etapa de propagació) es duu a terme per incorporació progressiva d'unitats monomèriques fins a la completa consumició del monòmer o fins que es produeixi una reacció de terminació que desactivi l'extrem de cadena en creixement (etapa de terminació). Aquest tipus de polimeritzacions són desencadenades per l'addició al medi de molècules d'activador o iniciador de la polimerització, les quals en addicionar-se a una primera molècula de monòmer, generen un carbanió estabilitzat per ressonància (espècie activa inicial), a partir del qual es produeix el creixement de la cadena en el cru de reacció.

1.2.1 ACTIVADORS DE LA POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA

Les reaccions de polimerització per addició aniònica necessiten d'activadors de la reacció per a formar l'espècie activa inicial i així poder començar l'etapa de propagació. Aquests activadors són anions que actuen de nucleòfils atacant el centre electròfil de la molècula de monòmer, formant així el carbanió corresponent. Els activadors o iniciadors de reacció més comuns en la polimerització aniònica de monòmers vinílics són compostos organometàl·lics amb un fort caràcter bàsic, tals com el *n*-butilliti o el *tert*-butilliti.

Altres activadors menys comuns però molt utilitzats són els aluminosilicats, descrits en la literatura com a bons activadors de reaccions com l'addició de Michael, o altres reaccions com la condensació de Knoevenagel⁶.

L'estructura dels materials aluminosilicats consta d'àtoms de silici i alumini coordinats tetraèdicament amb 4 àtoms d'oxigen i amb canals de mida variable. Els àtoms d'oxigen es comparteixen mútuament entre unitats de tetraedre aportant una de les dues càrregues de valència de cada àtom d'oxigen a cada tetraedre⁷⁻⁹. Com que els àtoms d'alumini són trivalents, cada AlO^- està carregat negativament i la càrrega d'aquestes unitats està equilibrada per cations, normalment ions Na^+ i K^+ . L'estructura molecular es veu representada en la Figura 2.

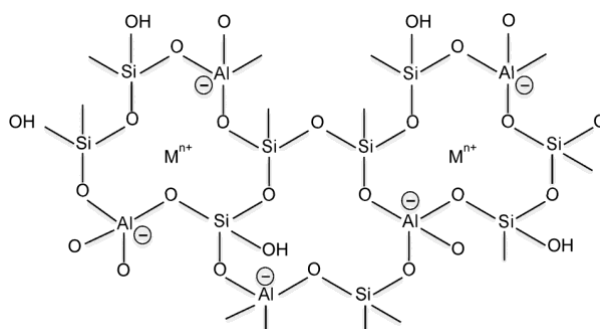


Figura 2. Representació de l'estructura cristal·lina d'un aluminosilicat

Aquests aluminosilicats són compostos amb un fort caràcter bàsic a causa dels O^{2-} presents a l'estructura pont Al-O-Si. Aquest caràcter bàsic s'ha proposat com el responsable de l'activació de la reacció de polimerització de monòmers amb grups metilens activats.

1.2.2 TERMINACIÓ PER TRANSFERÈNCIA DE CADENA

La terminació per transferència de cadena és el procés pel qual la cadena polimèrica atura el seu creixement a causa de l'abstracció d'un protó del monòmer, del dissolvent o del propi polímer¹⁰. Aquesta terminació de cadena afecta al pes molecular del polímer ja que, com més fenòmens de terminació per transferència de cadena es produeixin, menor és la llargada de la cadena polimèrica i, per tant, menor és el seu pes molecular.

Pel que fa al polímer de metilenmalonat (PMM), aquest experimenta terminació principalment per transferència de cadena amb el medi dissolvent, ja que la majoria dels dissolvents de treball són alcohols o dissolvents en condicions no anhidres, pel que és molt probable que es capti un protó àcid del dissolvent o de l'aigua.

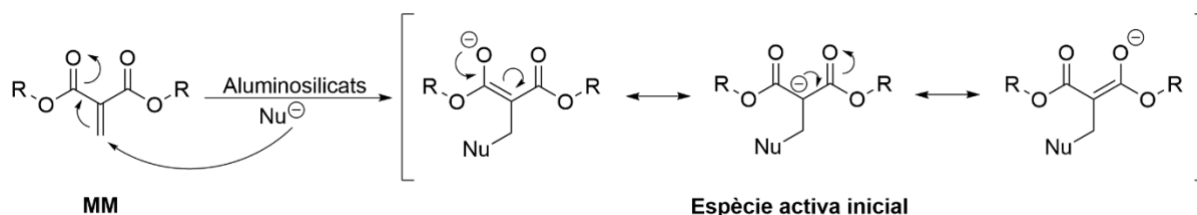
Per tant, com més tendència tingui un dissolvent a alliberar un protó, aquest serà millor agent de transferència de cadena i donarà lloc a polímers de baix pes molecular; mentre que, com menor tendència tingui un dissolvent a alliberar un protó, aquest serà pitjor agent de transferència de cadena i donarà lloc a polímers d'alt pes molecular.

Es proposa la hipòtesi de l'existència d'una relació entre el pes molecular del material polimèric obtingut i l'estructura, grups funcionals i propietats físiques del dissolvent, així com el moment dipolar i la constant dielèctrica.

1.2.3 MECANISME DE REACCIÓ

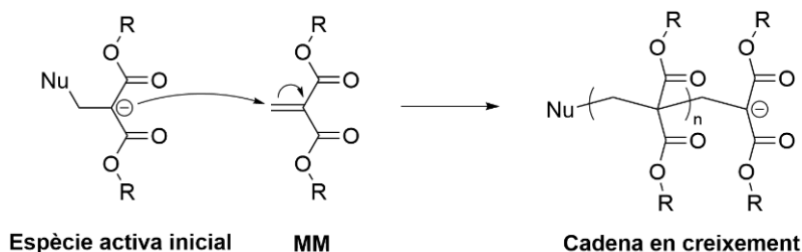
Com s'ha esmentat anteriorment, el monòmer MM segueix un mecanisme de reacció tipus addició de Michael. Els activadors de la reacció utilitzats són aluminosilicats, que actuaran de nucleòfil activant tot el procés. El mecanisme de reacció consta de les 3 etapes típiques d'una polimerització en cadena:

Etapa d'iniciació: En l'etapa d'iniciació els centres nucleòfils presents en els aluminosilicats ataquen al centre electròfil del monòmer, que correspon al doble enllaç conjugat amb el sistema 1,3-dicarbonílic. El producte d'aquest atac nucleòfil és un carbanió enolat doblement establitzat per ressonància, el qual constitueix l'espècie activa inicial, ja que serà la primera molècula en atacar una segona molècula de monòmer i iniciar així la propagació (Esquema 1).



Esquema 1. Etapa d'iniciació de la polimerització de MM

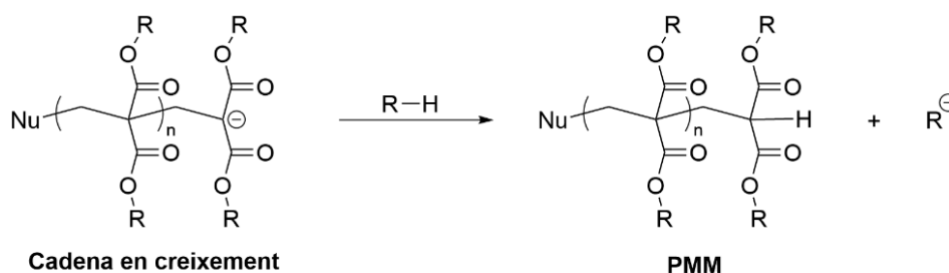
Etapa de propagació: Aquesta etapa inicia amb l'atac nucleòfil de l'espècie activa inicial a una molècula de monòmer, donant com a producte una cadena aniònica en creixement. Aquesta cadena en creixement dona lloc a atacs successius a altres molècules de monòmer. Arribades a altes conversions s'obté una llarga cadena polimèrica amb la unitat repetitiva representada en l'Esquema 2.



Esquema 2. Etapa de propagació de la polimerització de MM

Etapa de terminació: Pel que fa a la terminació, el PMM únicament pateix transferència de cadena (Esquema 3), ja que processos de terminació per combinació o desproporció no és probable que es duguin a terme en polimeritzacions aniòniques d'aquest tipus, ja que aquests processos únicament es donen en polimeritzacions radicalàries.

La transferència de cadena es duu majoritàriament amb molècules de dissolvent, en la qual la cadena en creixement capta un protó àcid del dissolvent donant com a resultat una cadena polimèrica inactiva i una espècie activa de dissolvent, la qual pot iniciar de nou un procés de polimerització, el que contribueix a eixamplar la distribució de pesos moleculars obtinguda.



Esquema 3. Etapa de terminació de la polimerització de MM

1.3 DETERMINACIÓ DE LA VISCOSITAT DE MATERIALS POLIMÈRICS

La viscositat d'un polímer és la mesura de la seva resistència al flux sota una força externa aplicada. La viscositat és una de les propietats més importants en les solucions polimèriques, ja que aquesta afecta al processat del polímer i en les seves aplicacions pràctiques. La viscositat d'un polímer depèn de la seva estructura química, de les interaccions amb el dissolvent de reacció i del pes molecular mitjà de les cadenes polimèriques.

Els valors de viscositat es mesuren generalment amb reòmetres o viscosímetres, que són aparells que apliquen un esforç de cisalla controlat i d'aquesta manera mesuren la resposta del polímer. Com major sigui l'esforç de cisalla que ha d'aplicar l'aparell per deformar el polímer, major és la viscositat del material.

Existeixen diferents tipus de viscositat, la viscositat en estat fos, que és una característica molt important a l'hora de dur a terme el processat de polímers per poder saber com es comporta aquell polímer a altes temperatures, i la viscositat en dissolució, que depèn estretament de la interacció polímer-dissolvent quan el polímer es troba dissolt. Mitjançant la viscositat en solució, extrapolant els valors a concentració zero, es pot determinar la viscositat intrínseca que permet calcular el pes molecular mitjà viscos sempre que es coneguin les constants de Mark-Houwink per aquell polímer determinat.

La viscositat intrínseca és una mesura fonamental en polímers, ja que proporciona informació valuosa sobre la mida i la forma de les molècules del polímer, així com el pes molecular mitjà de les cadenes polimèriques. Generalment, un polímer amb una alta viscositat intrínseca correspondrà a un polímer d'alt pes molecular ja que aquest, a l'estar format per cadenes moleculars molt llargues adquireix un gran volum hidrodinàmic, el que fa augmentar considerablement la viscositat del material.

La determinació de la viscositat intrínseca d'un polímer es realitza amb un viscosímetre rotacional, el qual mesura la relació entre l'esforç constant i la velocitat de tall, expressada en unitats de centiPoise (cP). Aquest aparell està format per 3 parts essencials (Figura 3):

- El recipient de la mostra on s'addiciona el líquid d'estudi, que està ubicat a la part inferior de l'aparell i té forma cilíndrica, la qual cosa permet la rotació de les peces.
- El cilindre o disc giratori, que consta d'un motor que permet el seu moviment per a mesurar la resistència del fluid a analitzar.
- El lector, que recull tots els valors obtinguts durant l'experiment i que ens permet modificar la velocitat del disc.

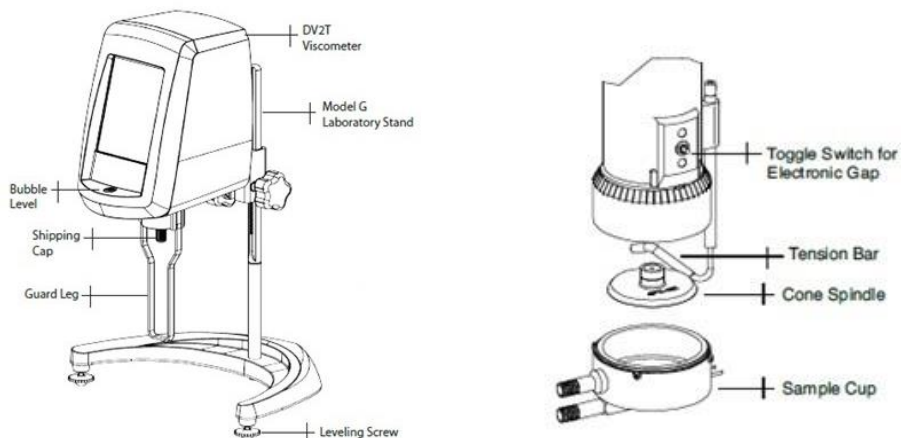


Figura 3. Parts d'un viscosímetre rotacional

2. OBJECTIUS

D'acord amb els antecedents abans mencionats, els principals objectius proposats en aquest treball són els següents:

- Estudiar la influència del dissolvent en el pes molecular dels polímers obtinguts mitjançant una polimerització aniònica del monòmer MM activada amb aluminosilicats.
- Caracteritzar els polímers obtinguts mitjançant la tècnica espectroscòpica de ressonància magnètica nuclear de ^1H .
- Mesurar la viscositat dels polímers obtinguts mitjançant un viscosímetre rotacional

3. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Amb l'objectiu d'analitzar l'efecte del dissolvent en la reacció de polimerització del MM es va dur a terme un "screening" de dissolvents per observar els canvis en el pes molecular del polímer obtingut.

Totes les reaccions es van dur a terme a temperatura ambient, amb una relació 1:8 monòmer:dissolvent en presència d'un 20% w/w d'aluminosilicats com a activador de la reacció durant 16 hores.

Tots els dissolvents utilitzats amb una concentració d'aigua superior a 250 ppm es van assecar utilitzant tamís molecular prèviament activat.

Per seguir l'avanç de la reacció, passades les 16 hores, es va realitzar un anàlisi ¹H-RMN per analitzar la conversió en presència de 1,3,5-trimetoxibenzè com a patró intern.

Per a la recuperació del polímer es va dur a terme l'evaporació del dissolvent mitjançant un rotavapor per aquells dissolvents amb un punt d'ebullició inferior a 110°C i una destil·lació senzilla a buit per aquells dissolvents amb un punt d'ebullició superior a 110°C. Posteriorment, es van connectar tots els polímers a línia Schlenk a buit durant 2 hores per eliminar les traces de dissolvent.

Els dissolvents utilitzats es poden agrupar en 5 subgrups diferents, com s'observa en la Taula 1.

Taula 1. Dissolvents utilitzats dividits en 5 subgrups, juntament amb els seus corresponents moments dipolars, constants dielèctriques i punts d'ebullició

Dissolvent	Polaritat	Moment dipolar, μ (D)	Constant dielèctrica, ϵ	Punt d'ebullició (°C)
ALCOHOLS				
1-Octanol	Polars pròtics	1,65	10,30	195,0
1-Heptanol		1,68	12,10	175,8
1-Hexanol		1,61	13,03	157,0
1-Butanol		1,66	17,10	117,7
2-Butanol		1,75	15,80	98-100
Isobutanol		1,60	16,68	108,0
Isopropanol		1,66	18,30	82,3
Etanol		1,69	24,50	78,3
HALOMETANS				
Diclorometà (DCM)	Polars apròtics	1,55	8,93	39,6
Cloroform		1,15	4,81	61,2
ESTERS D'ACETAT				
Acetat d'etil	Polars apròtics	1,88	6,02	77,1
Acetat de propil		1,78	4,30	102
HIDROCARBURS				
Toluè	Apolars	0,43	2,38	110,6
Èter de petroli		0,00	2,00	60-95
Ciclohexà		0,00	2,00	242,5

Taula 1. Dissolvents utilitzats dividits en 5 subgrups, juntament amb els seus corresponents moments dipolars, constants dielèctriques i punts d'ebullició

Dissolvent	Polaritat	Moment dipolar, μ (D)	Constant dielèctrica, ϵ	Punt d'ebullició (°C)
ALTRES				
Anisole	Polars apròtics	1,38	4,33	154
Acetonitril (ACN)		3,92	37,5	82
Tetrahidrofurà (THF)		1,75	7,52	66
Dimetilsulfòxid (DMSO)		3,96	46,7	189

Es van assajar dissolvents amb característiques molt diverses, des de completament apolars com els hidrocarburs, dissolvents de polaritat mitjana com els halometans o els acetats i dissolvents d'alta polaritat pròtics com els alcohols i apròtics com l'ACN o el DMSO. Tots aquests dissolvents també difereixen molt en la seva volatilitat, un paràmetre que s'espera que sigui crucial en l'etapa final de recuperació del polímer.

3.1 CARACTERITZACIÓ DELS POLÍMERS PER ^1H -RMN

A l'hora de realitzar la caracterització dels polímers obtinguts mitjançant un anàlisi ^1H -RMN, aquesta es va realitzar agafant una petita alíquota dels polímers que es va dissoldre en cloroform deuterat en un tub de RMN.

La diferència estructural apreciable en l'espectre ^1H -RMN entre el monòmer i el polímer recau en els protons metilènics. En el MM els protons metilènics estan units a un carboni sp^2 , mentre que en el PMM aquests estan units a un carboni sp^3 , com es pot observar en la Figura 4. Aquest fet fa variar el desplaçament químic al qual apareixen aquests protons, de manera que podem diferenciar l'espectre del MM del PMM fàcilment.

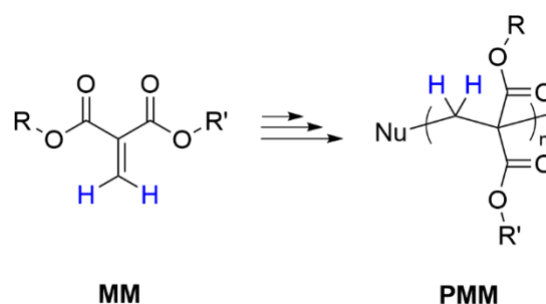


Figura 4. Estructura del MM i PMM amb els protons metilènics assenyalats

Els protons metilènics del MM, al ser protons units directament a un doble enllaç, experimentalment surten com a un singlet a un desplaçament químic de $\approx 7\text{ppm}$, mentre que els protons metilènics del PMM experimentalment surten com un singlet ample a un desplaçament químic més baix de $\approx 2\text{ppm}$.

3.2 CARACTERITZACIÓ DELS POLÍMERS PER VISCOSITAT

La caracterització dels polímers per viscositat es va dur a terme mitjançant un viscosímetre rotacional del tipus Brookfield model LVDV3T, a una temperatura de 25°C i mesurant les viscositats en unitats de centiPoise (cP). El rang de viscositat d'aquest aparell és de 1 a 6M cP i el rang de velocitat del disc és de 1 a 250 rpm.

Segons la seva viscositat aparent, els polímers es podien classificar en polímers durs i polímers tous, els quals posteriorment es caracteritzarien de diferent manera. Els polímers durs corresponen a aquells polímers que són sòlids i no presenten capacitat per fluir; mentre que els polímers tous corresponen a aquells que són líquids i presenten una elevada capacitat per fluir.

Els polímers tous, al ser líquids, poden ser afegits a la cubeta del viscosímetre i analitzats directament. En canvi, pel que fa als polímers durs, al ser sòlids, aquests han de dissoldre's prèviament a l'afegir-se a la cubeta del viscosímetre, ja que aquest tipus de viscosímetre no està adaptat per mesurar la viscositat d'un material sòlid. Els polímers durs es van dissoldre en toluè en una relació adequada, sent aquesta diferent per cada polímer. La dissolució de polímer en toluè es va deixar a l'estufa de 80°C per assegurar una mescla homogènia. Abans d'afegir la mostra al viscosímetre s'ha de deixar refredar-la fins a temperatura ambient per no afectar el valor de mesura.

3.3 POLIMERITZACIÓ DE MM EN ALCOHOLS

Es va dur a terme la reacció de polimerització en presència de 8 alcohols diferents per tal d'avaluar si aquests funcionaven bé com a dissolvents en la polimerització de malonats, i avaluar les propietats físiques diferents en els polímers obtinguts. Les conversions de les polimeritzacions calculades mitjançant un anàlisi ¹H-RMN es recullen en la Taula 2, on es pot observar que tots els alcohols utilitzats van donar una conversió major al 90% (conversions considerades adequades) menys en el cas del 2-butanol i de l'isobutanol, que van donar conversions del 0% i 88% respectivament. Per tal d'augmentar la conversió d'ambdues reaccions es va procedir a escalfar els crús de reacció a 50°C durant 2 hores per intentar que la reacció progressés a causa de la temperatura. En el cas de l'isobutanol la conversió va assolir el 94% mentre que el 2-butanol únicament va arribar al 68%. Tot i no assolir la mínima conversió per considerar-se adequada, es va decidir seguir a la recuperació del polímer.

Taula 2. Conversions de les polimeritzacions amb alcohols com a dissolvent

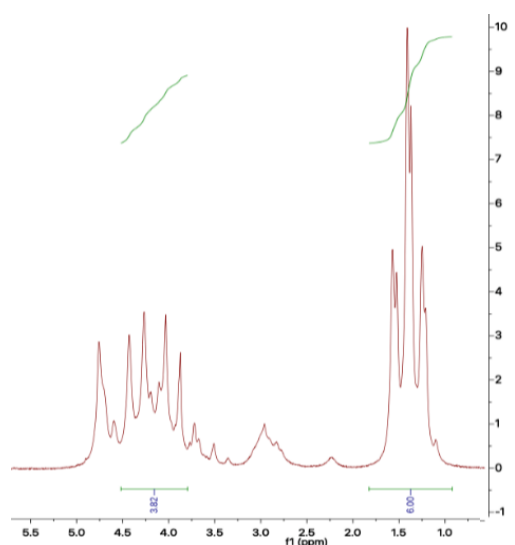
Dissolvent	Conversió (%)
1-Octanol	95
1-Heptanol	93
1-Hexanol	92
1-Butanol	92
2-Butanol	0/68
Isobutanol	88/94
Isopropanol	97
Etanol	100

Un cop calculades les conversions es va procedir a l'evaporació del dissolvent de tots els polímers, ja fos mitjançant un rotavapor o una destil·lació a buit. Un cop realitzades les evaporacions es va dur a terme de nou un anàlisi ^1H -RMN per tal d'observar si en els polímers hi seguia quedant dissolvent o si estaven completament secs. En els espectres es podia observar que l'evaporació no havia estat completa ja que s'hi podien apreciar senyals dels respectius dissolvents a una alta intensitat que es superposaven als senyals corresponents al polímer. A causa d'aquest fet es va haver de cercar un mètode alternatiu per intentar eliminar el dissolvent del medi de reacció.

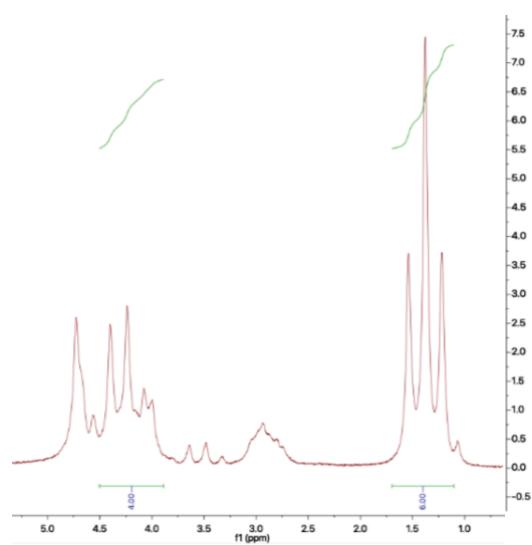
Donat que està reportat en la literatura que el cloroform forma azeòtrops amb una gran varietat d'alcohols¹¹, es va intentar eliminar aquestes traces d'alcohols per destil·lació senzilla de les mostres de polímer dissoltes en un excés de cloroform. Tot i que aquest procediment es va dur a terme per triplicat per cada polímer, els posteriors anàlisis dels polímers per ^1H -RMN van demostrar que les traces d'alcohol no havien disminuït en cap cas.

Finalment, es va decidir dur a terme una evaporació en film col·locant els polímers en una cubeta, de forma que els polímers quedessin estesos formant una fina pel·lícula. En augmentar la superfície de contacte, augmenta també el coeficient d'evaporació a una determinada temperatura, facilitant així l'evaporació dels alcohols. A més a més, al formar-se una capa molt fina de polímer es facilita la difusió del dissolvent a través del polímer, contribuint a l'evaporació dels alcohols. D'aquesta manera es van deixar les cubetes 48 hores a una estufa a 80°C . En retirar les cubetes de l'estufa es van analitzar els polímers mitjançant ^1H -RMN i es va observar que seguint aquest procediment en alguns casos havia estat possible evaporar totes les restes de dissolvent que quedaven en el polímer, mentre que en altres casos únicament es va disminuir considerablement la intensitat dels senyals corresponents al dissolvent, però no es van eliminar completament.

Per exemple, en el cas del polímer obtingut amb etanol, abans d'evaporar en film es podia observar un petit senyal corresponent a l'etanol en l'espectre del polímer (Espectre 1) a un desplaçament químic de $\approx 3,5$ ppm. Després de l'evaporació en film aquest senyal desapareix, com es pot observar en l'Espectre 2, i per tant es pot confirmar que totes les restes d'etanol que quedaven s'havien evaporat.

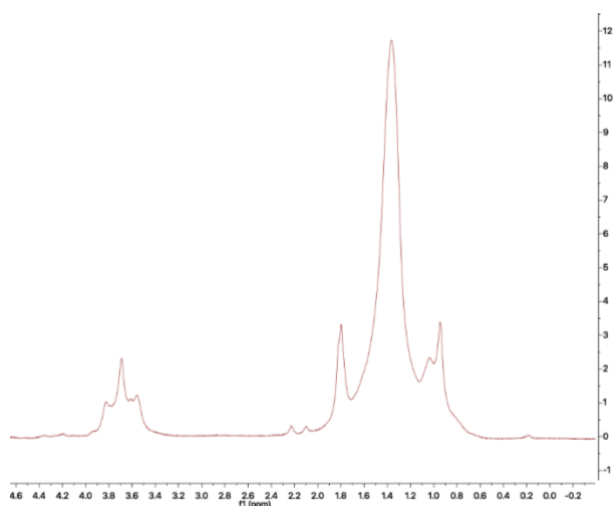


Espectre 1. Espectre ^1H -RMN del PMM obtingut amb etanol abans d'evaporar en film

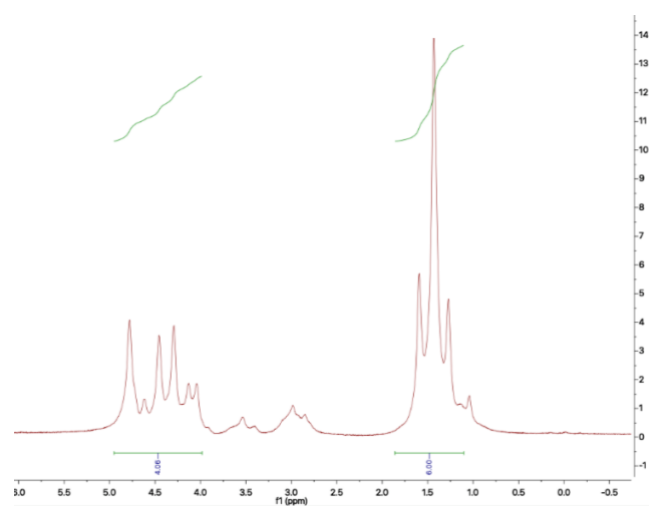


Espectre 2. Espectre ^1H -RMN del PMM obtingut amb etanol després d'evaporar en film

En canvi, en el cas del polímer obtingut amb 1-octanol es va observar una disminució notable de la quantitat de dissolvent que quedava en el polímer, però no es va acabar d'evaporar del tot. Aquesta disminució es pot veure en els espectres 3 i 4, on es pot observar una disminució d'intensitat del senyal a 0,9-1ppm, corresponent a un dels senyals de l'octanol. En l'Espectre 4, el triplet a 1-1,5 ppm correspon a un dels senyals del polímer que apareix acompanyat d'un petit senyal a 0,9-1 ppm que correspon a l'octanol. Els senyals entre 3,5-5 ppm són lleugerament diferents en els dos espectres ja que en l'Espectre 3 la concentració de dissolvent era tan gran que feia disminuir molt els senyals corresponents al polímer, mentre que en l'Espectre 4 es poden observar bé els senyals del polímer ja que la quantitat de dissolvent que queda en el polímer és pràcticament nul·la.



Espectre 3. Espectre ^1H -MN del PMM obtingut amb octanol abans d'evaporar en film



Espectre 4. Espectre ^1H -MN del PMM obtingut amb octanol després d'evaporar en film


Aquestes diferències a l'hora d'evaporar venen donades pel punt d'ebullició dels dissolvents. En el cas de l'etanol, que presenta un baix punt d'ebullició, al dur a terme l'evaporació en film aquest es va evaporar sense cap problema; mentre que l'1-octanol que presenta un elevat punt d'ebullició, a l'hora de dur a terme l'evaporació en film aquest no va acabar d'evaporar-se del tot, i a més a més, va necessitar més de 48 hores a l'estufa per a reduir el volum de dissolvent en el polímer fins al mínim aconseguit. Així doncs, d'aquesta manera es van evaporar tots els dissolvents alcohols, ja fos parcialment o fins a sequedat.

Tots els polímers obtinguts amb alcohols es podien considerar polímers tous ja que fluïen amb facilitat i no s'adherien a les parets del matràs de reacció, o sigui, no eren polímers sòlids sinó que eren líquids, cadascun amb una viscositat aparentment diferent.

A causa de les complicacions a l'hora d'evaporar completament el dissolvent i pel fet que algunes mostres de polímers continguessin traces de dissolvent, no es va poder dur a terme la caracterització de la viscositat mitjançant un viscosímetre rotacional, ja que els valors de la viscositat no haguessin tingut un valor significatiu.

Tot i això, els polímers obtinguts amb alcohols es van poder ordenar qualitativament de menor a major viscositat de forma visual, basant-se en el seu comportament en fluir. Els resultats es recullen a la Taula 3.

Taula 3. Classificació dels polímers respecte la seva viscositat aparent

Mostra	
PMM obtingut amb 1-octanol	<p>Menor viscositat</p>  <p>Major viscositat</p>
PMM obtingut amb 1-heptanol	
PMM obtingut amb 1-hexanol	
PMM obtingut amb isobutanol	
PMM obtingut amb 1-butanol	
PMM obtingut amb 2-butanol	
PMM obtingut amb etanol	
PMM obtingut amb isopropanol	

Els factors claus en la discussió de les viscositats dels polímers obtinguts són: la llargada de la cadena, l'estructura, el moment dipolar i la constant dielèctrica dels alcohols utilitzats com a dissolvents. Tot i que tots els alcohols utilitzats tenen un moment dipolar molt semblant de $\approx 1,6$ D i, per tant, presenten una polaritat molt semblant entre ells (menys en el cas del 2-butanol, que presenta un moment dipolar de 1,75 D), tots aquests dissolvents difereixen en els valors de la constant dielèctrica, fet que comporta una diferent capacitat de solvatació.

El fet d'haver assajat amb un gran nombre d'alcohols que difereixen bastant en la seva estructura, dificulta la discussió conjunta de les viscositat dels polímers obtinguts. Així doncs, per facilitar la discussió es va decidir agrupar els alcohols que presentessin similituds entre ells per a poder fer una comparació més clara dels polímers.

ALCOHOLS LINEALS

En els alcohols lineals com l'etanol, l'1-butanol, l'1-hexanol, l'1-heptanol i l'1-octanol es pot observar que a mesura que augmenta la llargària de la cadena disminueix la viscositat del polímer. Aquest fet pot estar relacionat amb el nombre de metilens presents en l'alcohol, ja que està descrit a la literatura que a mesura que augmenta el nombre de metilens en la cadena de l'alcohol també augmenta la constant de transferència de cadena¹⁰, el que dona lloc a un major nombre de terminacions per transferència de cadena, reduint així el pes molecular del polímer i eixamplant la distribució de pesos moleculars, fet que fa disminuir la viscositat del polímer. Per tant, l'etanol al ser l'alcohol de menor llargada de cadena hauria de ser el dissolvent a donar un polímer de més alta viscositat, mentre que l'1-octanol hauria de ser qui donés un polímer de menor viscositat a causa de ser l'alcohol utilitzat amb una major longitud de cadena. Experimentalment els resultats van concordar amb la discussió descrita (Taula 4).

Taula 4. Informació estructural i constant dielèctrica dels alcohols lineals i la viscositat aparent dels polímers obtinguts

Alcohol	Nombre de metilens en la cadena	Constant dielèctrica	Viscositat aparent del polímer obtingut
Etanol	1	24,5	+++
1-butanol	3	17,1	++
1-hexanol	5	13,03	+
1-heptanol	6	12,1	-
1-octanol	7	10,3	--

A més a més, la viscositat aparent dels polímers també està relacionada amb els valors de les constants dielèctriques dels dissolvents, ja que a mida que disminueix la llargària de la cadena augmenten els valors de ϵ i també augmenta així la viscositat del polímer degut a una millor solvatació del dissolvent.

ALCOHOLS ISO

En els alcohols iso com l'isopropanol i l'isobutanol es pot observar una gran diferència de viscositats entre ells, sent l'isopropanol el dissolvent en donar el polímer de major viscositat, mentre que l'isobutanol va donar lloc a un polímer de viscositat bastant baixa. Els factors claus per discutir la viscositat dels polímers obtinguts es basen en l'estructura i la constant dielèctrica dels alcohols utilitzats com a dissolvents, els valors dels quals es recullen a la Taula 5.

Taula 5. Informació estructural i constant dielèctrica dels alcohols iso i la viscositat aparent dels polímers obtinguts

Alcohol	Estructura	Constant dielèctrica	Viscositat aparent del polímer obtingut
Isopropanol	Secundari	18,3	+++
Isobutanol	Primari	16,68	+

Els dos alcohols presenten un moment dipolar molt semblant, però l'isopropanol presenta una constant dielèctrica major que la de l'isobutanol. A mesura que augmenta la constant dielèctrica augmenta la capacitat de solvatació del dissolvent estabilitzant així els anions en solució, això fa augmentar la solubilitat d'aquestes espècies en el dissolvent utilitzat, afavorint així la polimerització. Per tant, l'isopropanol al presentar una major constant dielèctrica funciona millor en la polimerització del MM, donant lloc a un polímer d'alt pes molecular, mentre que l'isobutanol dona lloc a un polímer de menor pes molecular perquè presenta una constant dielèctrica menor.

ALCOHOLS DERIVATS DEL BUTÀ

Al haver treballat amb 3 alcohols derivats del butà es va voler estudiar les diferències dels polímers obtinguts amb aquests 3 dissolvents. En aquest cas els alcohols utilitzats van ser l'1-butanol, el 2-butanol i l'isobutanol. Els factors claus per discutir la viscositat dels polímers obtinguts es basen en l'estructura, el moment dipolar i la constant dielèctrica dels alcohols utilitzats com a dissolvents, els valors dels quals es recullen a la Taula 6.

Taula 6. Informació estructural, moment dipolar i constant dielèctrica dels alcohols derivats del butà i la viscositat aparent dels polímers obtinguts

Alcohol	Estructura	Moment dipolar	Constant dielèctrica	Viscositat aparent del polímer obtingut
2-butanol	Secundari	1,75	15,8	++
1-butanol	Primari	1,66	17,1	+
Isobutanol	Primari	1,60	16,68	-

Es pot observar que el polímer amb major viscositat és el polímer obtingut amb el 2-butanol, el que significa que aquest alcohol és el que millor actua de tots tres com a dissolvent de la polimerització del MM. Aquest fet pot explicar-se degut al moment dipolar del 2-butanol, el qual és més elevat que

en els altres 2 alcohols, fet que comporta una major solubilitat del monòmer en el dissolvent i, per tant, un afavoriment de la polimerització. A més a més, el 2-butanol és un alcohol secundari mentre que el 1-butanol i el isobutanol són alcohols primaris. En el cas dels alcohols iso ja s'havia observat que l'isopropanol (alcohol secundari) funcionava millor com a dissolvent que l'isobutanol (alcohol primari). Així doncs, es podria dir que també hi ha una relació entre l'estructura de l'alcohol i la bona funcionalitat d'aquest com a dissolvent en aquest tipus de polimeritzacions. Per tant, en la polimerització del MM els alcohols secundaris donen lloc a polímers de major pes molecular que els alcohols primaris.

Entre els dos alcohols primaris es pot observar que l'1-butanol va donar lloc a un polímer de major viscositat que en el cas de l'isobutanol. Tots dos dissolvents comparteixen estructura d'alcohols primaris i presenten un moment dipolar molt semblant, però difereixen una mica en els valors de la constant dielèctrica. Igual que en el raonament dels alcohols iso, en aquest cas l'1-butanol al presentar un valor major de constant dielèctrica aquest dona una major estabilització dels anions en solució, afavorint així la polimerització i donant lloc a polímers d'una viscositat major que en el cas de l'isobutanol.

L'única similitud que presenten tots els alcohols utilitzats és que són polars pròtics, o sigui, que presenten un grup funcional capaç d'alliberar protons. Aquest fet promou a què la cadena en creixement pateixi terminacions per transferència de cadena captant aquests protons del dissolvent, disminuint la llargada del polímer i reduint així el seu pes molecular. Com tots els alcohols utilitzats poder dur a terme aquest tipus de terminacions, els polímers que s'han obtingut, per molt que presentin altres factors que facin augmentar la viscositat del polímer, els polímers sempre seran líquids. No s'ha trobat que cap alcohol utilitzat com a dissolvent doni lloc a un polímer sòlid, sinó que tots han estat polímers líquids (de major o menor viscositat), i això és a causa de les terminacions per transferència de cadena que pateix la cadena en creixement a l'estar dissolta en un dissolvent polar pròtic.

Per tant, de manera general, es podria concloure que els alcohols que millor funcionen en la polimerització de MM són aquells alcohols que estructuralment siguin alcohols secundaris, aquells de menor longitud de cadena i que presentin valors més alts de moment dipolar i constant dielèctrica. Per tant, utilitzant alcohols d'aquestes característiques s'obtindevran un PMM líquid d'un pes molecular mitjà i, per tant, d'alta viscositat, però no pas un polímer sòlid. En canvi, utilitzant alcohols primaris de major longitud de cadena i amb una constant dielèctrica menor s'obtindevran polímers líquids de baix pes molecular.

3.4 POLIMERITZACIÓ DE MM EN HALOMETANS

Per avaluar l'efecte d'utilitzar halometans com a dissolvents, es va realitzar la polimerització en presència de DCM i cloroform. Aquests dos dissolvents comparteixen estructura bàsica, ja que tots dos són derivats del metà amb diferents àtoms de clor com a substituents.

Ambdós dissolvents van donar una conversió del 95% i, per tant, es va procedir a l'evaporació del dissolvent. En el posterior anàlisi $^1\text{H-RMN}$ del polímer es va observar que l'evaporació en el cas del polímer obtingut amb cloroform havia estat completa, mentre que en el cas del polímer obtingut amb DCM hi quedaven restes de dissolvent. D'igual manera que en el cas dels alcohols, es va procedir a dissoldre aquest polímer en un excés de cloroform i es va dur a terme una destil·lació a buit per triplicat. En el posterior anàlisi $^1\text{H-RMN}$ es va observar que el polímer obtingut amb DCM havia quedat totalment sec, per la qual cosa es va procedir a la seva caracterització per viscositat.

Aquests dos polímers, tot i haver estat obtinguts amb dos dissolvents amb una gran similitud estructural, posseïen unes propietats físiques totalment diferents. El polímer obtingut amb DCM es podia considerar un polímer dur, ja que aquest es tractava d'un polímer sòlid amb una capacitat nul·la per fluir, que s'adheria a les parets del matràs de reacció; mentre que el polímer obtingut amb cloroform es podia considerar un polímer tou, ja que era un polímer líquid d'elevada viscositat que no s'adheria a les parets del matràs de reacció, sinó que fluïa.

En aquest cas, per avaluar de forma quantitativa la viscositat d'ambdós polímers, es va procedir a un anàlisi de viscositats mitjançant un viscosímetre rotacional. El problema principal que es va trobar va ser que el polímer obtingut amb DCM havia de dissoldre's en toluè per a poder ser analitzat amb el viscosímetre, i així s'havia de fer d'igual manera amb el polímer obtingut amb cloroform, tot i que aquest sí que podia ser directament afegit a la cubeta del viscosímetre. Per tant, s'havia de trobar una relació adequada respecte polímer:toluè per a dissoldre tots dos polímers per a que els valors de la viscositat fossin significatius i comparables entre ells. Es va trobar que, dissolent els polímers en una relació 1:1, tots dos polímers podien ser analitzats al viscosímetre. Un cop dut a terme aquesta caracterització, els valors de la viscositat van ser els següents (Taula 7):

Taula 7. Valors quantitius de les viscositats dels polímers obtinguts amb halometans

Mostra	Viscositat (cP)
PMM obtingut amb DCM	377,8
PMM obtingut amb cloroform	20,65

Al tractar-se de dos dissolvents polars apròtics, el que significa que no contenen cap grup funcional amb la capacitat de cedir protons, aquests no poden dur a terme processos de terminació per transferència de cadena, ja que la cadena polimèrica en creixement no pot captar cap protó del dissolvent. Així doncs, la diferència en la viscositat dels polímers ha de ser causada per altres factors.

Els factors determinants seran tant el moment dipolar com la constant dielèctrica dels dissolvents (Taula 8).

Taula 8. Valors de moment dipolar i constant dielèctrica dels halometans

Dissolvent	Moment dipolar	Constant dielèctrica
DCM	1,55	8,93
Cloroform	1,15	4,81

Es pot observar que el DCM presenta valors més elevats de moment dipolar i constant dielèctrica que el cloroform. Això implica que el DCM és un dissolvent més polar que el cloroform i amb una millor capacitat de solvatació. Això comporta que el DCM es solubilitzi millor en el monòmer, augmentant així les interaccions entre ells i afavorint la polimerització. Així doncs, en polimeritzacions d'aquest tipus on el dissolvent sigui un halometà i presenti un major moment dipolar i una major constant dielèctrica s'obtingran cadenes més llargues de polímer i, per tant, polímers d'un pes molecular major en comparació a altres obtinguts amb halometans de menor moment dipolar i constant dielèctrica. D'aquesta manera pot explicar-se el perquè utilitzant DCM com a dissolvent s'obté un polímer de major viscositat que utilitzant cloroform.

Ara bé, la diferència de viscositat entre els dos polímers és massa elevada com per venir donat únicament per factors de polaritat. En el cas dels alcohols, s'ha observat que al ser dissolvents polars pròtics que duen a terme processos de terminació per transferència de cadena, els polímers obtinguts sempre són polímers tous, o sigui, líquids. En canvi, en dissolvents com el DCM que és polar apròtic i no dona lloc a processos de terminació per transferència de cadena, s'obtenen polímers durs, o sigui, sòlids. Experimentalment, es podia observar que la viscositat aparent del polímer obtingut amb cloroform era com la d'un polímer obtingut amb un alcohol com a dissolvent. Aquest resultat experimental no concordava amb el fonament teòric, ja que s'esperava que el cloroform donés un polímer dur i no pas un polímer tou. Llavors, si el cloroform donava lloc a un polímer tou era perquè aquest havia patit terminacions per transferència de cadena, que van fer disminuir considerablement el pes molecular del polímer. El cloroform és un dissolvent que no és capaç de dur a terme aquest tipus de processos degut a que no presenta cap protó extraïble llevat que s'utilitzi una base molt forta. El cloroform comercial sol portar entre 1-5% d'etanol o amilè com a agent estabilitzant, ja que en presència d'oxigen i llum, el cloroform es descompon generant fòsgè. El cloroform utilitzat per a la polimerització era cloroform estabilitzat amb etanol, fet que comporta que hi haguessin traces d'alcohol en el cru de reacció que podien dur a terme processos de terminació per transferència de cadena. És per això que el polímer de cloroform resultava ser un polímer tou, i no pas un polímer dur com s'esperava en un inici.

3.5 POLIMERITZACIÓ DE MM EN ÈSTERS D'ACETAT

De la mateixa manera, es va assajar la polimerització en dos èsters d'acetat diferents com a dissolvents de reacció per avaluar les propietats físiques dels polímers obtinguts. Els dos acetats utilitzats van ser acetat d'etil i acetat de n-propil, els quals comparteixen estructura bàsica, diferint únicament en la llargada de la cadena de l'èster. Al tractar-se de dissolvents polars apròtics, els quals no tenen tendència a donar lloc a processos de terminació per transferència de cadena, s'esperava un resultat semblant als halometans, o sigui, polímers d'un pes molecular major que en el cas dels alcohols.

Les polimeritzacions amb els dos dissolvents van funcionar correctament donant una conversió del 95% per l'acetat d'etil i del 93% per l'acetat de n-propil. Així doncs, es va poder procedir en tots dos casos a l'evaporació del dissolvent. Els posteriors anàlisis $^1\text{H-RMN}$ dels polímers obtinguts van revelar dos espectres nets sense cap senyal corresponent als dissolvents emprats.

Els dos polímers obtinguts es podien considerar polímers durs que compartien les mateixes propietats físiques, ja que visualment presentaven una viscositat molt semblant. Per tal d'avaluar de manera quantitativa les seves viscositats, es van caracteritzar els polímers amb un viscosímetre rotacional. Al tractar-se de polímers durs que no podien afegir-se directament a la cubeta del viscosímetre, aquests es van dissoldre en toluè en una relació 1:2. Els valors de viscositat obtinguts es recullen en la Taula 9.

Taula 9. Valors quantitius de les viscositats dels polímers obtinguts amb èsters d'acetat

Mostra	Viscositat (cP)
PMM obtingut amb acetat d'etil	185,9
PMM obtingut amb acetat de n-propil	154,7

Aquests valors mostren que, tot i visualment presentar una viscositat semblant, l'acetat d'etil dona lloc a un polímer d'un major pes molecular que en el cas de l'acetat de n-propil. Al tractar-se de dissolvents polars apròtics, aquesta diferència en el pes molecular ha de venir donada pel moment dipolar i la constant dielèctrica (Taula 10).

Taula 10. Valors de moment dipolar i constant dielèctrica dels èsters d'acetat

Dissolvent	Moment dipolar	Constant dielèctrica
Acetat d'etil	1,88	6,02
Acetat de propil	1,78	4,3

Es pot observar que l'acetat d'etil presenta un major moment dipolar i una major constant dielèctrica que l'n-propil. Aquesta diferència comporta una diferent capacitat de solvatació del dissolvent amb el polímer. L'acetat d'etil al tindre una constant dielèctrica major a l'acetat de propil, aquest estabilitza més les espècies propagadores en solució, induint a la propagació de la polimerització i donant lloc a cadenes més llargues de polímer. Per tant, amb l'acetat d'etil com a dissolvent s'obtenen polímers d'alt pes molecular i per tant, de major viscositat. Encara així, la viscositat intrínseca de tots dos polímers no és gaire diferent ja que la constant dielèctrica no difereix massa entre els acetats utilitzats.

3.6 POLIMERITZACIÓ DE MM EN HIDROCARBURS

Ja que tots els dissolvents utilitzats fins al moment havien estat polars, es va voler provar d'assajar dissolvents apolars per tal d'avaluar si aquests podien actuar com a bons dissolvents de la reacció. Així doncs, es va dur a terme la polimerització en presència de toluè, èter de petroli i ciclohexà com a dissolvents.

Experimentalment es podia apreciar que al preparar la reacció amb ciclohexà, el monòmer no era soluble en ell i es formaven dues fases. Això va ser un clar indicador que la reacció no anava a funcionar degut a la insolubilitat del monòmer en el dissolvent de reacció, el qual impedeix la iniciació de la polimerització. Tot i això, es va decidir d'igual manera dur a terme la reacció. En canvi, en el cas de l'èter de petroli aquest es solubilitzava parcialment en el monòmer, i el toluè presentava una solubilitat total.

Passades les 16 hores de reacció, a l'hora de calcular les conversions mitjançant un anàlisi $^1\text{H-RMN}$, es van observar grans diferències entre les 3 polimeritzacions.

En el cas de la polimerització amb toluè aquesta va funcionar correctament donant una conversió directa del 92%, el qual era esperable donada la alta solubilitat entre el dissolvent i el monòmer.

D'altra banda, en la polimerització amb èter de petroli, passades les 16 hores es va trobar que aquesta únicament havia assolit una conversió del 70%. Per tal d'intentar millorar aquesta conversió es va deixar el medi de reacció durant 2 hores més a 60°C per tal d'intentar accelerar el procés de propagació amb la temperatura. Passades les dues hores, al repetir l'anàlisi $^1\text{H-RMN}$ es va observar que la conversió no havia augmentat. Per tant, la polimerització utilitzant èter de petroli no era capaç de superar el 70% de conversió.

En canvi, en el cas de la polimerització amb ciclohexà aquesta directament no va funcionar. En l'anàlisi $^1\text{H-RMN}$ es podia observar el senyal dels protons metilènics del monòmer en gran intensitat, que quan s'integrava respecte al senyal del patró intern donava un valor d'1,93, el que significava una conversió del 3%. Tot i que es va deixar la reacció durant més de dues hores a una temperatura de 60°C , aquesta no va progressar de cap manera. Per tant, la polimerització amb ciclohexà no havia funcionat.

És apreciable una gran diferència entre els 3 hidrocarburs a l'hora de dur a terme la polimerització i això pot ser causat pels seus moments dipolars.

En el cas del ciclohexà aquest consta d'un moment dipolar de 0, o sigui, es tracta d'un dissolvent totalment apolar. D'aquesta manera s'espera que aquest dissolvent no sigui capaç de polimeritzar un monòmer polar com ho és el metilenmalonat degut a la insolubilitat amb ell. Per tant, el resultat experimental obtingut era esperable amb el tipus de dissolvent que s'utilitzava.

En el cas de l'èter de petroli, aquest també presenta un moment dipolar de 0, el qual fa que es consideri un dissolvent totalment apolar. D'igual manera que amb el ciclohexà, s'esperava que l'èter de petroli tampoc funcionés com a dissolvent d'aquesta polimerització. La gran diferència amb el cas del ciclohexà era que l'èter de petroli havia estat mitjanament soluble amb el monòmer i, per tant, es podia esperar que la reacció pogués arribar a funcionar. Llavors, tot i la apolaritat d'aquesta dissolvent, l'èter de petroli mínimament va funcionar i va donar lloc a l'obtenció de polímer, el qual es pot explicar a causa de la seva composició. L'èter de petroli és una fracció lleugera del petroli que està formada

per una mescla d'hidrocarburs alifàtics en el rang de C₅-C₁₀. Tot i això, si el dissolvent no és d'una alta qualitat, es poden trobar petites traces d'hidrocarburs aromàtics, els quals poden donar-li una certa polaritat a la mescla. Això explicaria el fet que la polimerització amb aquest dissolvent en certa manera funcionés (tot i considerar-se apolar) i en el cas del ciclohexà no.

D'igual manera passa amb el toluè, el qual és un dissolvent considerat apolar. Encara així, el toluè presenta un moment dipolar molt baix de 0,43 D, el qual indica que aquest compost presenta una mínima polaritat. Això és causat pel grup metil que està unit a l'anell aromàtic de l'estructura, el qual trenca lleugerament la simetria de l'anell i la diferència en la distribució d'electrons entre el metil i el benzè genera una lleugera polaritat en el medi. D'aquesta manera doncs, el toluè tot i ser un dissolvent apolar, presenta una petita polaritat que ajuda a que es pugui dur a terme la polimerització.

Per tant, tot i que els resultats no eren els esperats en un principi, ja que s'esperava que cap d'aquests dissolvents funcionés, aquests resultats poden ser explicats pels fets experimentals.

Finalment es van aconseguir dos polímers: l'obtingut amb toluè i l'obtingut amb èter de petroli. Tot i que la polimerització amb èter de petroli no va assolir una conversió adequada d'un 90%, es va decidir continuar amb la recuperació d'aquest polímer per poder avaluar les seves propietats físiques, i poder-lo comparar amb el polímer obtingut amb toluè.

Ambdós polímers es van recuperar evaporant amb rotavapor i posteriorment es van analitzar mitjançant un anàlisi ¹H-RMN. Es van obtenir dos espectres de polímers totalment secs i es va poder procedir a caracteritzar-los per viscositat. Visualment es podia observar que tots dos eren polímers durs amb una viscositat bastant semblant. Es van dissoldre les mostres de polímer en toluè en una relació 1:2. Els valors de les viscositats es recullen a la Taula 9.

Taula 11. Valors quantitius de les viscositats dels polímers obtinguts amb èsters d'acetat

Mostra	Viscositat (cP)
PMM obtingut amb toluè	123,9
PMM obtingut amb èter de petroli	109,4

Es pot observar que el polímer obtingut amb toluè posseeix una viscositat major a la del polímer obtingut amb èter de petroli, tot i que tampoc difereixen massa entre elles. Seguint el mateix raonament dels punts anterior, el toluè es tracta d'un dissolvent amb una polaritat mínimament major a la de l'èter de petroli, per tant aquest dissolvent té una major solubilitat amb el MM, el qual facilita les interaccions entre ells i s'acaba obtenint un polímer de cadena més llarga, o sigui, de major pes molecular i major viscositat.

3.7 POLIMERITZACIÓ DE MM EN ALTRES DISSOLVENTS

Es van voler assajar altres dissolvents comunament utilitzats en reaccions de polimerització. Al no compartir cap similitud estructural amb altres dissolvents ja utilitzats, es va decidir agrupar-los conjuntament per discutir el seu comportament com a dissolvents en la polimerització del MM. Aquests dissolvents utilitzats van ser l'ACN, l'anisol, el THF i el DMSO.

Passades les 16 hores de reacció es va calcular la conversió d'aquestes 4 reaccions mitjançant un anàlisi ^1H -RMN del cru de reacció. Les conversions obtingudes majoritàriament no es van produir de forma quantitativa, a excepció de la reacció amb DMSO, com es pot observar en la Taula 12.

Taula 12. Conversions de les polimeritzacions amb altres dissolvents a temperatura ambient i a 50-60°C

Dissolvent	Conversió (%)
ACN	0/92
Anisol	25/91
THF	85/90
DMSO	96

Els crus de reacció es van deixar durant 4 hores més a una temperatura de 50°C en el cas del THF i a 60°C en el cas de l'anisol i l'ACN per intentar augmentar les conversions. En el posterior anàlisi ^1H -RMN les conversions havien assolit un valor superior al 90%, per tant es va procedir a la recuperació dels polímers.

Per a la recuperació dels polímers es va emprar el rotavapor en el cas dels polímers obtinguts amb ACN i THF mentre que el polímer obtingut amb anisol es va recuperar mitjançant una destil·lació simple a buit. En el cas del DMSO, al presentar un elevat punt d'ebullició, aproximadament d'uns 200°C, es va decidir fer una extracció líquid-líquid amb acetat d'etil, aprofitant la miscibilitat del solvent en aigua, ja que es va creure que, degut a les complicacions que es van tenir amb l'evaporació dels alcohols, el DMSO anava a ser un dissolvent molt complicat d'evaporar fins a sequedat amb una destil·lació a buit.

L'extracció es va dur a terme afegint la massa de reacció en un embut de decantació juntament amb aigua destil·lada i acetat d'etil. Es va sacsejar l'embut de decantació, vigilant d'eliminar les sobrepressions que es poguessin generar i es va deixar 30 minuts per a que es separessin les dues fases. El DMSO passava a la fase aquosa degut a la seva solubilitat en aigua, mentre que el polímer passava a la fase orgànica degut a la seva alta solubilitat en acetat d'etil. A causa de les diferents densitats dels 3 solvents afegits a l'embut (Taula 13), la fase aquosa quedava a la part inferior mentre que la fase orgànica es situava a la part superior de l'embut, ja que aquesta fase presentava una densitat menor que la fase aquosa.

Taula 13. Densitats dels dissolvents utilitzats en l'extracció del polímer obtingut amb DMSO

Dissolvent	Densitat (g/mL)
Acetat d'etil	0,902
DMSO	1,10
Aigua	1,00

La fase aquosa es va descartar i la fase orgànica es va tornar a mesclar amb aigua destil·lada per intentar eliminar al màxim les restes de DMSO que poguessin quedar en el polímer. Aquest procediment es va repetir per triplicat i, finalment, es va recollir la fase orgànica on hi havia el polímer dissolt en acetat d'etil. Aquesta fase orgànica es va evaporar a sequedat amb l'ajuda d'un rotavapor i al polímer obtingut se li va realitzar un anàlisi $^1\text{H-RMN}$ per assegurar-se que el que s'havia obtingut era el polímer desitjat i que, a més a més, estava sec. Finalment, es va obtenir un espectre del polímer net. Pel que fa als 3 altres polímers que s'havien recuperat amb una evaporació típica, també se'ls hi va realitzar un anàlisi $^1\text{H-RMN}$, el qual va revelar 3 espectres de polímers nets sense cap rastre de dissolvent.

Els 4 polímers obtinguts es tractaven de polímers sòlids o polímers durs, als quals se'ls hi va poder realitzar la caracterització quantitativa per viscositat. Els polímers es van dissoldre en toluè en una relació 1:2 i es van afegir a la cubeta del viscosímetre rotacional. Els resultats es recullen en la Taula 14.

Taula 14. Valors quantitius de les viscositats dels polímers obtinguts amb altres dissolvents

Mostra	Viscositat (cP)
PMM obtingut amb DMSO	169,7
PMM obtingut amb ACN	133,4
PMM obtingut amb THF	52,3
PMM obtingut amb anisole	17,29

Al tractar-se de polímers obtinguts amb dissolvents polars apròtics, la discussió dels resultats es farà de la mateixa manera que en els altres dissolvents del mateix tipus, amb l'ajuda dels valors del moment dipolar i constant dielèctrica dels 4 dissolvents utilitzats, els valors dels quals es recullen en la Taula 15.

Taula 15. Valors de moment dipolar i constant dielèctrica dels dissolvents utilitzats

Dissolvent	Moment dipolar	Constant dielèctrica
DMSO	3,96	46,7
ACN	3,92	37,5
THF	1,75	7,52
Anisol	1,38	4,33

El DMSO correspon al dissolvent que ha donat lloc a un polímer de major viscositat, seguit de l'ACN, el THF i finalment l'anisol, que va donar lloc al polímer de menor viscositat. Es pot observar que els polímers obtinguts amb DMSO i ACN presenten una alta viscositat bastant semblant entre ells, però que difereixen molt amb els valors de viscositat dels polímers obtinguts amb THF i anisol, que entre ells presenten un valor semblant.

Això és a causa del moment dipolar dels dissolvents, ja que el DMSO i l'ACN presenten un moment dipolar quasi igual d'uns ≈ 4 D, mentre aquests valors pel THF i l'anisol són d'un $\approx 1,5$ D.

D'igual manera passa amb els valors de la constant dielèctrica, on el DMSO i l'ACN presenten un valor bastant elevat i semblant de 46,7 i 37,5 respectivament, mentre que el THF i l'anisol presenten un valor més baix de 7,52 i 4,33 respectivament.

Per tant, els resultats obtinguts estan en concordança amb el fonament teòric, ja que a major moment dipolar i constant dielèctrica, major és la solubilitat entre el dissolvent, el monòmer i les espècies iòniques de la cadena en creixement, millorant així la polimerització i donant lloc a polímer de major pes molecular i viscositat, com en el cas del DMSO. Mentre que, a menor moment dipolar i constant dielèctrica, menor és la solubilitat entre dissolvent i monòmer i, per tant, s'obtenen polímers de menor pes molecular i viscositat.

4. PART EXPERIMENTAL

4.1 REACTIUS

Durant la realització de la part experimental d'aquest treball es van utilitzar diversos reactius, dels quals es recullen la seva puresa i toxicitat en la Taula 4.

Taula 16. Puresa i toxicitat dels dissolvents i reactius utilitzats

Reactius	Puresa (%)	Toxicitat
1-Octanol	>95	Tòxic
1-Heptanol	99,6	Tòxic, inflamable
1-Hexanol	98	Tòxic, inflamable
1-Butanol	99	Tòxic, inflamable, corrosiu
2-Butanol	>99	Tòxic, inflamable
Etanol	99-100	Tòxic, inflamable
Isobutanol	>99	Tòxic, inflamable, corrosiu
Isopropanol	99,5	Tòxic, inflamable
Diclorometà	>99,8	Tòxic, cancerigen
Cloroform	99-99,4	Toxicitat aguda, cancerigen
Acetat d'etil	99,5	Tòxic, inflamable
Acetat de propil	>99,5	Tòxic, inflamable
Ciclohexà	99	Tòxic, inflamable, cancerigen, danyí pel medi ambient
Toluè	99,5	Tòxic, inflamable, cancerigen
Èter de petroli	99	Tòxic, inflamable, cancerigen, danyí pel medi ambient
THF	>99,95	Tòxic, inflamable, cancerigen
ACN	99,9	Tòxic, inflamable
Anisol	99	Tòxic, inflamable
DMSO	99,9	-
1,3,5-Trimetoxibenzè	99,39	Tòxic
Cloroform Deuterat	99,8	Toxicitat aguda, cancerigen

4.2 INSTRUMENTACIÓ

4.2.1 RESSONÀNCIA MAGNÈTICA NUCLEAR (RMN)

Els espectres de ^1H -RMN analitzats en aquest treball han estat enregistrats amb un equip tècnic Variant 400, amb una transformada de Fourier que treballa a una freqüència de 400 MHz per protó i amb un equip tècnic Spinsolve de 60MHz. Els senyals de desplaçaments químics es donen en unitats de parts per milió (ppm) respecte el senyal de referència del tetrametilsilà (TMS) i el dissolvent utilitzat per a les mostres ha estat el cloroform deuterat (CDCl_3).

4.2.2 VISCOSIMETRE ROTACIONAL

Les viscositats analitzades en aquest treball van ser mesurades amb un viscosímetre rotacional tipus Brookfield a una temperatura de 25 °C, treballant en mode extern ajustant manualment la velocitat de gir del disc. Es va fer una única mesura per a cada polímer en estat líquid.

4.3 PROCEDIMENTS

4.3.1 CONTROL DE QUALITAT DE LES MATÈRIES PRIMES

El control de qualitat de les matèries primes consta de realitzar un espectre de RMN i un test de Karl Fischer.

RMN

En un tub de RMN s'addiciona una petita alíquota del dissolvent a analitzar, la qual es dissol en 600 µL de cloroform deuterat i s'analitza mitjançant la tècnica ¹H-RMN. L'espectre obtingut es compara amb un espectre bibliogràfic per assegurar-se que aquell dissolvent està en bones condicions i que no conté impureses que puguin afectar el procés de polimerització. En el cas que l'espectre obtingut no coincideixi amb el bibliogràfic o s'hi trobessin impureses s'hauria d'encetar un pot nou de dissolvent i repetir el control.

Determinació del contingut d'aigua pel mètode Karl Fischer

Per a fer l'anàlisi amb Karl Fischer s'agafa una massa coneguda de mostra a analitzar (aproximadament 1 mL) amb una xeringa equipada amb una agulla, la qual es clava al septum del vas i s'aboca tot el contingut de la xeringa dins del vas de l'aparell de manera constant. S'ha de tindre en compte que la punta de l'agulla no toqui el líquid del vas, ja que aquest fet podria malmetre la prova. Passats uns minuts l'aparell ens expressa la concentració d'aigua de la mostra en unitats de ppm. El dissolvent es considera sec quan la concentració d'aigua és igual o inferior a 250 ppm. Si aquest valor és superior s'ha de procedir a fer un assecat del dissolvent abans de dur a terme la reacció de polimerització.

4.3.2 ACTIVACIÓ DELS ALUMINOSILICATS

L'activació dels aluminosilicats utilitzats com a activadors de la reacció es va dur a terme aplicant cicles de calor amb corrent de buit i corrent de nitrogen successivament per tal d'eliminar la humitat que poguessin contindre en les seves cavitats, ja que aquesta humitat pot impedir la iniciació de la reacció.

Prèviament a l'activació, s'assequen els aluminosilicats a l'estufa de 100°C durant 30 minuts i al treure'ls es deixen temperar durant uns pocs minuts. Posteriorment s'afegeixen els aluminosilicats a un matràs de fons rodó i s'hi posa un tap de vidre. Es connecta el matràs a la línia Schlenk, es gira la clau per a fer passar el buit pel sistema i s'aplica calor al cul del matràs amb l'ajut d'una pistola de calor. Aquest cicle de calor es deix funcionar durant 30 minuts. Un cop passat el temps, es treu la font

de calor i es gira la clau de la línia Schlenk per fer passar nitrogen a tot el sistema. Aquest cicle de nitrogen es deixa durant 30 minuts. Es repeteix el procediment per triplicat.

Un cop activats els aluminosilcats, aquests es mantenen en el matràs Schlenk tapat fins a la seva utilització.

4.3.3 SÍNTESI DEL POLÍMER

En un flascó de 60 mL de HDPE s'addicionen 5g de monòmer i 40g de dissolvent en una relació 1:8. En una balança analítica es pesa un 20% w/w d'activador respecte al monòmer, en aquest cas 1g, i s'afegeix a una bossa de te. La bossa de te amb l'activador es col·loca dins del flascó de reacció. Finalment, el flascó equipat amb un imant magnètic es deixa sota agitació magnètica constant a 250 rpm durant 16 hores a temperatura ambient.

4.3.4 CALCUL DE LA CONVERSIÓ

Un cop passades 16 hores es calcula la conversió de la reacció, la qual es considera apta si és igual o superior al 90%, mitjançant la tècnica espectroscòpica de ^1H -RMN. Per a saber si la reacció s'ha dut a terme de forma correcta s'ha d'observar en l'espectre ^1H -RMN de la reacció que no hi ha rastre de monòmer. És per això que cal addicionar un patró intern conegut, amb una relació molar 1:3, amb la finalitat de tindre un pic de referència en l'espectre. El patró intern utilitzat és el 1,3,5-trimetoxibenzè (TMB) (Figura 5).

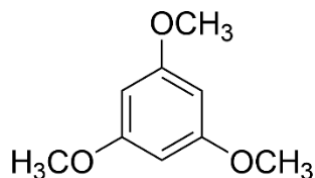
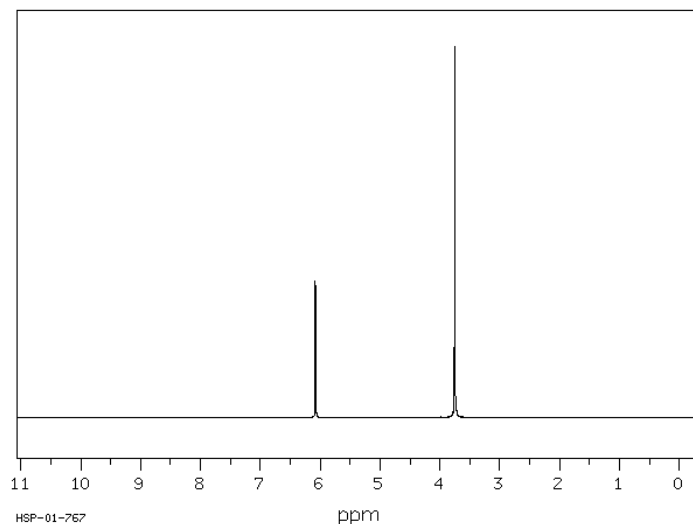


Figura 5. Estructura del 1,3,5-trimetoxibenzè

Experimentalment es mesclen 2g de cru de reacció amb 54mg de TMB, de la qual d'aquesta mescla s'agafa una petita alíquota que s'introdueix dins d'un tub de RMN. El tub de RMN es col·loca dins d'un matràs Schlenk allargat connectat a la línia Schlenk equipada amb una bomba de buit per evaporar el màxim de dissolvent possible i així obtenir un espectre net. Posteriorment s'afegeix cloroform deuterat al tub RMN amb la mostra i s'analitza amb la tècnica ^1H -RMN.

A l'espectre obtingut s'integra el pic corresponent als protons benzílics isòcrons del TMB, que surten com un sol senyal a un desplaçament químic d'aproximadament 6,07 ppm (Espectre 5), i es normalitza l'àrea d'integració equivalent a 3 protons. Aquest senyal és el que s'agafa com a referència a l'hora d'integrar l'àrea del senyal del monòmer.



Espectre 5. Espectre RMN ^1H del 1,3,5-trimetoxibenzè

Si en l'espectre RMN del cru de reacció s'observa el senyal corresponent als protons metilènics del monòmer, que surten a un desplaçament químic de $\approx 6,7\text{ppm}$, s'integra en referència al senyal de patró intern i s'obté el valor d'integració de l'àrea d'aquest senyal.

Per a fer el càlcul de la conversió s'utilitza l'Equació 1.

Equació 1. Càlcul de la conversió

$$\text{Conversió} = 1 - \left(\frac{\text{Àrea integració pic monòmer}}{2\text{H}} \right) \cdot 100$$

En canvi, si en l'espectre del cru de reacció no s'observa el senyal dels protons metilènics del monòmer significarà que no queda rastre de molècules de monòmer al cru de reacció i, per tant, es considera conversió completa.

En el cas que la conversió no sigui major o igual a 90% s'ha de deixar la reacció agitant a una placa durant 2 hores més amb temperatura ($\approx 50\text{-}70^\circ\text{C}$) per assegurar que el monòmer acabi de reaccionar completament. Passat aquest temps es torna a repetir tot el procediment esmentat.

4.3.5 EVAPORACIÓ DEL DISSOLVENT

Un cop obtingut el polímer amb una conversió apta ($>90\%$) es procedeix a eliminar el dissolvent evaporant-lo fins a sequedat. Depenent del punt d'ebullició del dissolvent, el procés d'evaporació es pot dur a terme amb un equip de rotavapor o amb una destil·lació senzilla a buit. Les dues opcions consten d'evaporar a pressió reduïda per disminuir parcialment el punt d'ebullició del dissolvent.

4.3.5.1 Rotavapor

Per dur a terme l'evaporació s'addiciona el cru de reacció a un matràs de fons rodó i aquest es connecta a l'equip mitjançant una pinça. Es tanca el sistema fins a assolir 25mbar de pressió. En aquest moment es submergeix parcialment el matràs al bany d'aigua i s'activa la rotació constant. Es deix el matràs connectat fins a assolir una massa constant del matràs que conté el material polimèric.

Un cop acabada la destil·lació amb rotavapor es desacobla el matràs de reacció de l'equip i es connecta de manera directa a la línia Schlenk durant dues hores per acabar d'evaporar qualsevol traça de dissolvent que pugui haver quedat. Finalment es desconnecta el matràs de la línia Schlenk i es recupera en el matràs el polímer sec.

4.3.5.2 Destil·lació senzilla a buit

S'addiciona el cru de reacció dins d'un matràs de fons rodó el qual s'acobla a un refrigerant unit a un matràs Schlenk. Tot el sistema està connectat a una bomba de buit i el matràs es troba dins d'un bany d'oli damunt d'una placa de temperatura. S'adapta la temperatura del bany a la necessària per evaporar el dissolvent del cru de reacció i es deixa evaporar fins a assolir un pes constant. Un cop acabada la destil·lació es desmunta el sistema i el matràs amb el polímer es connecta directament a la línia Schlenk durant dues hores per tal d'eliminar les traces de dissolvent que hi puguin quedar. Finalment es desconnecta el matràs de la línia Schlenk i es recupera en el matràs el polímer sec.

4.3.6 CARACTERITZACIÓ DEL POLÍMER

Per tal d'avaluar les propietats físiques del polímer, més concretament la viscositat, s'utilitza un viscosímetre del tipus rotacional, el qual treballarà en mode extern ajustant manualment la velocitat de gir del disc.

Per l'anàlisi de polímers tous, s'afegeixen 0,5 mL del polímer a la cubeta del viscosímetre i es munta el sistema de tal manera que el disc quedi ben col·locat dins de la cubeta. Es va ajustant la velocitat del disc des de 0,1 rpm fins a la velocitat mínima en què el torque arribi a un 50%. Un cop el torque s'estabilitzi al 50%, s'anota el valor de viscositat que genera l'aparell, expressada en centipoise (cP).

Per l'anàlisi de polímers durs, al no ser prou líquids com per poder ser abocats a la cubeta, aquests s'han de dissoldre prèviament en toluè per a poder-los analitzar. S'ha de tenir en compte d'internar dissoldre tots els polímers d'un mateix grup en la mateixa relació de toluè (1:1, 1:2, etc.) ja que sinó els valors de viscositat no es podran relacionar entre ells. Un cop dissolt el polímer en toluè, es segueix el mateix procediment que pels polímers tous.

5. CONCLUSIONS

Finalment, les conclusions que es poden extreure d'aquest treball són:

- S'ha desenvolupat una metodologia sintètica per la polimerització aniónica del monòmer MM en presència de diferents tipus de dissolvents.
- S'ha demostrat la capacitat del dissolvent per modular les propietats físiques finals del material polimèric resultant i la seva relació amb el pes molecular del polímer. Les terminacions de transferència de cadena únicament es produeixen a l'utilitzar dissolvents polars pròtics, afectant el pes molecular del polímer i disminuint-lo considerablement. S'ha comprovat que els dissolvents polars tant pròtics com apròtics són bons dissolvents en aquest tipus de polimeritzacions, mentre que els dissolvents apolars són mals dissolvents a causa de la seva insolubilitat amb el MM.
- S'han aconseguit caracteritzar tots els polímers obtinguts mitjançant la tècnica espectroscòpica d'¹H-RMN.
- No s'ha aconseguit determinar la viscositat intrínseca de tots els materials polimèrics ja que es requereix de més estudis pel tractament i recuperació dels materials.

Finally, the conclusions that can be drawn from this work are:

- *A synthetic methodology has been developed by the anionic polymerization of the MM monomer in the presence of different types of solvents.*
- *The ability of the solvent to modulate the final physical properties of the resulting polymeric material and its relationship to the molecular weight of the polymer has been demonstrated. Chain transfer terminations only occur when using polar protic solvents, affecting the molecular weight of the polymer and decreasing it considerably. Protic or aprotic polar solvents have been found to be good solvents in this type of polymerizations, whereas apolar solvents are poor solvents due to their insolubility with MM.*
- *All the polymers obtained have been characterized by means of the 1H-NMR spectroscopic technique.*
- *The intrinsic viscosity of all the polymeric materials has not been determined since further studies are required for the treatment and recovery of the materials.*

BIBLIOGRAFIA

- (1) Stevenson, P. R.; Kern, K. E.; Roman, P. D.; DeSousa, J. D.; Ellison, M. M.; Malofsky, B. M. Methylene Malonates and Cyanoacrylates: Energy-Efficient, High-Performance Sustainable Adhesive Systems. *For Prod. J.* **2015**, *65* (1–2), 48–53. <https://doi.org/10.13073/FPJ-D-14-00027>.
- (2) Huang, M.; Liu, Y.; Yang, G.; Klier, J.; Schiffman, J. D. Anionic Polymerization of Methylene Malonate for High-Performance Coatings. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (4), 657–663. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00135>.
- (3) Leggat, P. A.; Smith, D. R.; Kedjarune, U. Surgical applications of cyanoacrylate adhesives: a review of toxicity. *ANZ J. Surg.* **2007**, *77* (4), 209–213. <https://doi.org/10.1111/J.1445-2197.2007.04020.X>.
- (4) Leggat, P. A.; Kedjarune, U.; Smith, D. R. Toxicity of Cyanoacrylate Adhesives and Their Occupational Impacts for Dental Staff. *Ind. Health.* **2004**, *42* (2), 207–211. <https://doi.org/10.2486/INDHEALTH.42.207>.
- (5) Breton, P.; Larras, V.; Roy, D.; Sagodira, S.; Limal, D.; Bonnafous, D.; Colin, N.; Bru, N.; Fattal, E.; Couvreur, P. Biocompatible Poly(Methylidene Malonate)-Made Materials for Pharmaceutical and Biomedical Applications. *Eur. J. Pharm. Bipharm.* **2008**, *68* (3), 479–495. <https://doi.org/10.1016/J.EJPB.2007.08.003>.
- (6) Guo, Y. L.; Li, Y. H.; Chang, H. H.; Kuo, T. S.; Han, J. L. Molecular Sieve Mediated Sequential Knoevenagel Condensation/Decarboxylative Michael Addition Reaction: Efficient and Mild Conditions for the Synthesis of 3,3-Disubstituted Oxindoles with an All Carbon Quaternary Center. *RSC. Adv.* **2016**, *6* (78), 74683–74690. <https://doi.org/10.1039/C6RA16975A>.
- (7) Verdoliva, V.; Saviano, M.; De Luca, S. Zeolites Employed as Basic Catalyst for Nucleophilic Substitution Reactions: An Analysis of the Adopted Approach and Hypothesized New Perspectives. *Inorganica Chim. Acta.* **2021**, *528*. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120630>.
- (8) Magyar, Á.; Juhász, K.; Hell, Z. The Application of 4Å Molecular Sieves in Organic Chemical Syntheses: An Overview. *Synthesis (Germany)*. Georg Thieme Verlag January 19, 2021, pp 279–295. <https://doi.org/10.1055/s-0040-1706535>.
- (9) Verdoliva, V.; Saviano, M.; De Luca, S. Investigation of the Acid/Basic Sites of Zeolite Through Some Catalysed Nucleophilic Reactions. *Foundations* **2023**, *3* (1), 72–81. <https://doi.org/10.3390/foundations3010008>.
- (10) Magee, C.; Sugihara, Y.; Zetterlund, P. B.; Aldabbagh, F. Chain Transfer to Solvent in the Radical Polymerization of Structurally Diverse Acrylamide Monomers Using Straight-Chain and Branched Alcohols as Solvents. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (7), 2259–2265. <https://doi.org/10.1039/C3PY01441J>.
- (11) *Modeling and simulation of azeotropic distillation for chloroform (1) + methanol (2) + acetone (3) | IEEE Conference Publication | IEEE Xplore.* <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/6216277> (accessed 2024-06-04).