Edwin F. Benitez¹, Tulio A. Lerma^{1*}, Alexander Córdoba¹

¹ Grupo de Investigación en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali - Colombia

Corresponding author: tulio.lerma@correounivalle.edu.co

Graphical abstract

Making of porous ionic surfaces by sequential polymerization: polyurethanes + grafting of polyelectrolytes

Abstract

The sequential polymerization is a method widely used for the making of copolymers, which through the appropriate design of synthesis sequence allows the production, by stages, of polymers with specific features; in addition, an interpenetrating polymer network (IPN) is a strategy that allows the obtention of mixture of polymer by *in situ* polymerization of functional polymers in the bulk of a compatible polymer phase which acts like support. If a IPN is used to add reactive functional groups to porous material, then it is possible, in a second stage, to carry out a second chemical reaction in order to incorporate new features (*e.g.*, charged groups) and avoid the phase segregation when the second polymer is not compatible with initial material. Thus, the aim of this work was to develop porous ionic surfaces by sequential polymerization: IPN based on polyurethanes and free radical polymerization of charged monomers. For this, IPNs were developed using ethyleneglycol and methylene-diphenylisocyanate (MDI) in the inside of disk-shape

Keywords

Polycondensation
Graft copolymers
Copolymers
Cationic surfaces
Anionic surfaces

glass fiber surfaces. Subsequently, in a second stage, graft polymers with cationic and anionic groups were generated by free radical reactions on surfaces previously modified. Finally, the surface properties of the materials obtained were evaluated by FTIR-ATR, permeability analysis and contact angle measurements. The formation of the ionic porous surfaces was performed satisfactorily, evidencing that the formation of IPNs and graft polymers occurred mainly within the pores of the material and on surface, respectively. In addition, the results show that by this procedure is possible to obtain chemically active porous surfaces, which can be easily modified by free radical reactions. Results suggests that is possible the control and modulating of surface properties of glass fiber filters.

Fabricación de superficies iónicas porosas por polimerización secuencial: poliuretanos + injertos de polielectrolitos

Resumen

La polimerización secuencial es un método ampliamente usado para la fabricación de copolímeros. Mediante esta estrategia y con el diseño apropiado de la secuencia de síntesis es posible la producción, en etapas, de polímeros con características específicas; además, una red polimérica interpenetrante (IPN) es un método de síntesis de polímeros que permite la obtención de una mezcla mediante polimerización *in situ* de polímeros funcionales en el seno de una fase de polímero que actúa como soporte. Si una IPN se usa para adicionar grupos funcionales reactivos a un material poroso, entonces, es posible, en una segunda etapa, llevar a cabo una reacción química compatible con el fin de incorporar nuevas propiedades (por ej., grupos cargados) y evitar la segregación de fases cuando la segunda fase polimérica no es compatible con el material inicial. Así, el objetivo de este trabajo fue desarrollar superficies porosas iónicas mediante polimerización secuencial: IPN basadas en poliuretanos seguida de la polimerización por radicales libres de monómeros cargados. Para eso, IPNs se desarrollaron usando etilenglicol y metilen-difenilisocianato (MDI) en el interior de discos de fibra de vidrio. Después, polímeros de injerto con grupos aniónicos y cationicos se generaron mediante reacciones de radicales libres sobre las superficies previamente modificadas. Finalmente, las propiedades superficiales de los materiales obtenidos se evaluaron por FTIR-ATR, análisis de permeabilidad y medidas de ángulo de contacto. La formación de las superficies porosas iónicas fue satisfactoria, evidenciando que la formación de IPNs y polímeros de injerto tuvo lugar en el interior de los poros del material y sobre la superficie, respectivamente. Además, los resultados muestran que mediante este procedimiento es posible obtener superficies porosas activas químicamente, las cuales pueden ser fácilmente modificadas por reacciones via radicales libres. Los resultados sugieren que mediante la metodología aquí descrita es posible el control y la modulación de las propiedades superficiales de filtros de fibra de vidrio.

Palabras claves

Policondensación
Copolímeros de injerto
Copolímeros
Superficies catiónicas
Superficies iónicas

Received: 01-04-2017

Accepted: 21-04-2017

Publishing date: 15 - May - 2017

Revision Code: 20170401-EMCC [Pag. 44 - 53]

Corresponding author:

tulio.lerma@correounivalle.edu.co

Fabricación de superficies iónicas porosas por polimerización secuencial: poliuretanos + injertos de polielectrolitos

Edwin F. Benitez¹, Tulio A. Lerma^{1*}, Alexander Córdoba¹

¹ Grupo de Investigación en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali - Colombia

Corresponding author: tulio.lerma@correounivalle.edu.co

Resumen

La polimerización secuencial es un método ampliamente usado para la fabricación de copolímeros. Mediante esta estrategia y con el diseño apropiado de la secuencia de síntesis es posible la producción, en etapas, de polímeros con características específicas; además, una red polimérica interpenetrante (IPN) es un método de síntesis de polímeros que permite la obtención de una mezcla mediante polimerización *in situ* de polímeros funcionales en el seno de una fase de polímero que actúa como soporte. Si una IPN se usa para adicionar grupos funcionales reactivos a un material poroso, entonces, es posible, en una segunda etapa, llevar a cabo una reacción química compatible con el fin de incorporar nuevas propiedades (por ej., grupos cargados) y evitar la segregación de fases cuando la segunda fase polimérica no es compatible con el material inicial. Así, el objetivo de este trabajo fue desarrollar superficies porosas iónicas mediante polimerización secuencial: IPN basadas en poliuretanos seguida de la polimerización por radicales libres de monómeros cargados. Para eso, IPNs se desarrollaron usando etilenglicol y metilen-difenilisocianato (MDI) en el interior de discos de fibra de vidrio. Después, polímeros de injerto con grupos aniónicos y catiónicos se generaron mediante reacciones de radicales libres sobre las superficies previamente modificadas. Finalmente, las propiedades superficiales de los materiales obtenidos se evaluaron por FTIR-ATR, análisis de permeabilidad y medidas de ángulo de contacto. La formación de las superficies porosas iónicas fue satisfactoria, evidenciando que la formación de IPNs y polímeros de injerto tuvo lugar en el interior de los poros del material y sobre la superficie, respectivamente. Además, los resultados muestran que mediante este procedimiento es posible obtener superficies porosas activas químicamente, las cuales pueden ser fácilmente modificadas por reacciones via radicales libres. Los resultados sugieren que mediante la metodología aquí descrita es posible el control y la modulación de las propiedades superficiales de filtros de fibra de vidrio.

Palabras Claves

Policondensación
Copolímeros de injerto
Copolímeros
Superficies catiónicas
Superficies iónicas

1. Introducción

De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (UPAC), un polímero se puede definir como una molécula de alta masa molecular relativa, cuya estructura comprende esencialmente

la repetición múltiple de unidades derivadas, real o conceptualmente, de moléculas de baja masa molecular relativa, denominados monómeros [1]. Entre las diversas formas de clasificar un polímero se encuentra la naturaleza de los monómeros que conforman su estructura, así, es posible hacer

referencia a los polímeros como homopolímeros y copolímeros. Los primeros son producidos a partir de una única unidad monomérica y su estructura consiste en la repetición de esta [2]; por otro lado, los copolímeros son producidos a partir de dos o más monómeros diferentes, los cuales pueden estar unidos de diversas formas y su estructura puede poseer una variedad de configuraciones. Estas pueden ser denominados copolímeros alternantes, aleatorios, de bloque o de injerto, en donde la preferencia de obtención de uno u otro copolímero dependerá tanto de la reactividad relativa de los monómeros empleados como de la estrategia de síntesis seleccionada [3].

Entre las técnicas de obtención de copolímeros en bloque o de injerto se encuentra la polimerización secuencial, la cual consiste en el adecuado diseño de síntesis de tal forma que se permita la generación, por etapas, de diversas reacciones de polimerización, con el objetivo de controlar las propiedades estructurales del producto [4]. Lo anterior permite la aplicación de esta técnica en la obtención de una amplia variedad de configuraciones estructurales en los materiales desarrollados, así como también, permite el direccionamiento y control de las propiedades del material final. En este sentido, se ha reportado, por ej., el empleo de la polimerización secuencial para el desarrollo de polímeros de injerto [5, 6], generación de copolímeros di- y tribloque [7, 8], generación y modificación de membranas poliméricas de micro- y ultrafiltración [9], entre diversas aplicaciones más [10-11].

Por otro lado, entre los diversos métodos de separación existentes se encuentran los basados en sistemas de membranas. Estos métodos surgen como una alternativa frente a estrategias de separación convencionales (por ej., destilación, precipitación, extracción por solventes, etc.). Entre las ventajas de los métodos de separación por membranas está el ahorro energético (en algunos casos), alta selectividad, posibilidad de una operación continua, fácil escalamiento industrial, entre otras [12]. Entre las distintas membranas que pueden emplearse se encuentran las membranas iónicas o de intercambio iónico, las cuales pueden ser catiónicas, aniónicas o anfifílicas dependiendo de la naturaleza del grupo cargado (positivo, negativo o ambos). Entre los grupos funcionales iónicos más comúnmente empleados, para el desarrollo de estas superficies porosas, se encuentran las que poseen grupos catiónicos

amonio cuaternarios y grupos aniónicos sulfonato [13]. En la actualidad este tipo de superficies porosas son de gran interés debido a la variedad de aplicaciones que estas poseen. Así, se ha reportado, por ejemplo, el uso de membranas iónicas en el desarrollo de celdas de combustible [14], procesos de electrodiálisis y desionización [15], para desarrollo de biosensores [16] y remoción de iones inorgánicos [15]. Cuando se desea incorporar cargas a superficies porosas de poca hidrofilicidad, con el fin de aprovechar las propiedades mecánicas del material poroso inicial, se deben afrontar diferentes dificultades: segregación de fases, reacciones en fase heterogénea, limitaciones de operación en función del material poroso inicial, entre otros.

Por otro lado, la polimerización secuencial surge como una alternativa para la modificación de membranas, en donde las propiedades de estas se encontrarán mediadas por el tipo de monómeros empleados. Lo anterior hace posible llevar a cabo reacciones “más fáciles” en la medida que se allana el camino para reacciones que, sin la modificación, traerían asociada una imposibilidad o un bajo rendimiento. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo fue desarrollar superficies iónicas porosas mediante polimerización secuencial. Para ello, se generaron superficies porosas químicamente activas mediante la formación de redes poliméricas interpenetrantes (IPN) construidas mediante policondensación de etilenglicol y metilendifenilisocianato (MDI) en presencia de alcohol alílico. Posteriormente, mediante polimerización vía radicales libres, se obtuvieron superficies iónicas porosas resultantes de la incorporación covalente de polímeros de injerto.

2. Sección experimental

2.1. Reactivos y materiales

4-clorometil estireno (CIME, Aldrich) y trietilamina (tEA, Aldrich) se emplearon para la síntesis del cloruro de N-vinilbencil-N-trietilamonio (Vb-tEA). Metilendifenil diisocianato (MDI, Euroquímicos), etilenglicol (Euroquímicos), alcohol alílico (AA, Carlo Erba) se emplearon en la generación de superficies porosas químicamente activas, a partir de la modificación de filtros de fibra de vidrio.

Estirensulfonato de sodio (SSNa, Aldrich), Vb-tEA, persulfato de amonio (Merck) y las superficies químicamente activas previamente desarrolladas se

emplearon en la generación de las superficies iónicas porosas. Etilenglicol (Merck) y 1,3-propanodiol (Aldrich) se usaron en las medidas de ángulo de contacto. Acetona (Merck) y agua bidestilada se usaron como solvente.

2.2 Síntesis de Vb-tEA

La síntesis del Vb-tEA se llevó a cabo mediante una variación del procedimiento previamente publicado [17]. Para ello, se disolvió por separado 1,0 mL (7,1 mmol) de ClME y 0,9 mL (6,7 mmol) de tEA en 1,0 mL de acetona. Posteriormente, las soluciones se mezclaron y se adicionaron 3,0 mL adicionales de acetona. La mezcla de reacción se dejó a 25 °C por 7 días. El Vb-tEA se lavó con un exceso de acetona para remover el ClME y tEA sin reaccionar. La síntesis del Vb-tEA se verificó mediante una prueba de polimerización [18] y mediante resonancia magnética nuclear de protones (RMN-¹H) (estos resultados se reportaron en publicaciones previas [17]) (ver Figura 1).

Figura 1. Reacción para la síntesis de Vb-tEA

2.3 Construcción de IPNs

La modificación de filtros de fibra de vidrio se llevó a cabo mediante el método de IPNs. Para ello, se disolvieron 2,0 mL de MDI en 4,0 mL de acetona. Seguidamente, se mezclaron 0,54 mL de etilenglicol y 0,64 mL de AA. Posteriormente, las soluciones obtenidas se mezclaron y se vertieron sobre la superficie del filtro de fibra de vidrio. Mediante el uso de nitrógeno gaseoso (N₂) se generó presión sobre la superficie del filtro, con el fin de evitar la obstrucción completa de los poros. La reacción se llevó a cabo por 2 horas a temperatura ambiente. Finalmente, los filtros modificados se lavaron con agua destilada y se secaron a 25 °C.

2.4 Formación de superficies iónicas porosas

La formación de superficies aniónicas porosas se llevó a cabo mediante la formación de polímeros de

injerto, a partir de la inserción de cadenas poliméricas vía radicales libres de SSNa sobre los grupos alilo incorporados en la etapa previa (formación de IPNs). Para ello, 0,5 g de SSNa se disolvieron en 7,0 mL de agua destilada. Después se adicionaron diferentes cantidades del iniciador radicalario persulfato de amonio (cantidades de 2 y 8 % molar respecto al monómero). Posteriormente, en la mezcla de reacción se sumergió el filtro de fibra de vidrio modificado. La reacción se llevó a cabo a 70 °C por 6 h bajo atmósfera de nitrógeno. Finalmente, el filtro se retiró de la mezcla de reacción, se lavó y secó a 25 °C. El procedimiento anterior se repitió empleando Vb-tEA como monómero para la obtención de las superficies catiónicas porosas. La notación empleada para describir las superficies obtenidas de acuerdo al monómero empleado se muestra en la Tabla 1 (ver sección “Resultados y discusión”).

2.5 Experimentos de caracterización

2.5.1. Porcentaje de modificación: Los filtros de fibra de vidrio modificados se lavaron con agua bidestilada usando una celda de ultrafiltración y se secaron a temperatura ambiente hasta obtener una medida de masa constante. Mediante la diferencia de masas antes y después de la modificación se calculó la cantidad de poliuretano incorporado al filtro. Detalles de este procedimiento ha sido previamente publicado [19].

2.5.2. Análisis de grupos funcionales superficiales: Las superficies de los filtros de fibra de vidrio, sin modificar y modificados, se analizaron mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier – Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR, IR-Affinity-1) para la identificación de grupos funcionales.

2.5.3. Análisis de permeabilidad: La permeabilidad de los filtros, sin modificar y modificados, se evaluó mediante la medición de la masa de agua permeada en función del tiempo a diferentes presiones (50, 100, 150, y 200 kPa). Este procedimiento ha sido previamente publicado [19].

2.5.4. Medidas de ángulo de contacto: Los cambios en las energías superficiales se analizaron a partir de medidas método de ángulo de contacto, por el método de deposición de gota. Detalles de este

procedimiento han sido previamente publicados [17].

3. Resultados y discusión

Los resultados muestran que la síntesis del Vb-tEA se llevó a cabo satisfactoriamente; además, los resultados obtenidos fueron similares a los previamente reportados por nuestro grupo de investigación [17]. Esta reacción ocurre mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica como se describe en la figura 1. Por otro lado, la molécula sintetizada, corresponde a un monómero vinílico con capacidad de experimentar reacciones de polimerización; además, este posee en su estructura un grupo catiónico del tipo amonio cuaternario.

La generación de las superficies químicamente activas de fibra de vidrio se llevó a cabo mediante

la formación de IPNs. Así, el MDI, etilenglicol y AA, reaccionan mediante uretanización, dando lugar a la formación de una red polimérica al interior del soporte poroso de fibra de vidrio. Ya que el AA posee en su estructura una doble funcionalidad le permite experimentar diferentes tipos de reacciones de polimerización: reacciones de policondensación a través del grupo hidroxilo, y polimerización vía radicales libres mediante el doble enlace vinílico presente en su estructura. Como consecuencia de lo anterior, mediante la reacción descrita se obtienen IPNs con grupos químicamente activos que pueden ser fácilmente polimerizables. Además, la incorporación del poliuretano en el interior de la matriz de fibra de vidrio sería el resultado de la formación de poliuretanos. El esquema de la estructura de la RPI generada se muestra en la Figura 2A.

Figura 2. Esquema de la estructura de la superficie porosa (A) y la incorporación de grupos cargados por reacción de los monómeros con la superficie de la IPN (B).

En la Figura 3 se muestra los resultados de los análisis por FT-IR/ATR de las superficies de fibra de vidrio, AA y de las superficies porosas químicamente activas generadas. En el espectro de la superficie sin modificar se puede observar una banda característica de la matriz de fibra de vidrio, constituida por dióxido de silicio, en la región de 988 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces Si-O. De igual modo se identificó para el AA una serie de bandas en la región de 3300 cm^{-1} y 3078 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de tensión de los del enlace O-H y del enlace $=\text{C-H}$, respectivamente. Además, se identificó dos bandas en las regiones de 1645 cm^{-1} y 914 cm^{-1} características del grupo alilo. Por otro lado, en el espectro de FT-IR/ATR de la superficie modificada se evidencio la aparición de dos bandas que indican la formación de los grupos uretano, en la región de 3305 cm^{-1} y la 1703 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces N-H y C=O , respectivamente. Se identificó también, la presencia de una banda en la región de 990 cm^{-1} correspondiente a los enlaces Si-O característico del soporte de fibra de vidrio. Además, de una banda a 914 cm^{-1} característica del grupo alilo. Por lo tanto, los resultados indican la satisfactoria modificación de las superficies de fibra de vidrio mediante reacciones de policondensación, además que la superficie cuenta con grupos alílicos los cuales pueden ser empleados como puntos de inserción de cadenas poliméricas mediante reacciones vía radicales libres.

Por otro lado, la formación de las superficies iónicas se llevó a cabo mediante la formación de polímeros de injerto. Así, el SSNa y Vb-tEA se hicieron reaccionan vía radicales, dando lugar a cadenas poliméricas de tipo aniónico y catiónico, respectivamente. La reacción de estos monómeros genera la formación de cadenas de homopolímeros que se anclan covalentemente a la superficie del filtro de fibra de vidrio modificado. Un esquema de la superficie iónica generada se muestra en la Figura 2B.

En la Figura 4 se muestran los resultados de los análisis por FTIR-ATR de las superficies iónicas obtenidas. En los espectros de infrarrojo para ambos tipos de superficies se observó cuatro bandas específicas de las superficies de fibra de vidrio, en las regiones de ~ 3305 , ~ 2930 , ~ 1705 y en $\sim 1015\text{ cm}^{-1}$, características de los enlaces N-H, C-H, C=O y Si-O, respectivamente. Para la superficie catiónica

generada a partir del Vb-tEA, se identificaron dos bandas de la cadena polimérica de poli(Vb-tEA) injertada, la primera a 1598 cm^{-1} y la segunda en 1215 cm^{-1} correspondientes a la vibración de tensión de los enlaces C=C (anillos aromáticos) y C-N, respectivamente. Por otro lado, se identificaron dos bandas en el espectro FTIR-ATR de la superficie aniónica propias de las cadenas injertadas de poli(SSNa), en 1593 y 1215 cm^{-1} características de las vibraciones de tensión de los enlaces C=C y S=O , respectivamente. Los resultados indican que la obtención de superficies iónicas mediante la técnica empleada fue satisfactoria.

Figura 3. Espectros FTIR-ATR de las superficies porosas de fibra de vidrio sin modificar y modificadas.

Figura 4. Espectros FTIR-ATR de las superficies porosas de fibra de vidrio aniónicas y catiónicas.

Tabla 1. Identificación de la muestra, cantidad de iniciador empleado, porcentaje de modificación en cada fase, permeabilidad (L) y permeabilidad relativa (L_{rel}) de cada una de los filtros de fibra de vidrio modificados.

Muestra	% molar de iniciador	% modificación		L ($\times 10^{-9}$) ($\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)		L_{rel}	
		Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2	Fase 1	Fase 2
Fibra de vidrio	---	0,0	0,0	2,71	2,71	1,00	1,00
M1-SSNa	2	78,5	1,4	1,87	1,88	0,69	0,69
M2-SSNa	8	80,1	3,7	1,12	1,20	0,41	0,44
M3-Vb-tEA	2	78,4	0,2	1,73	1,75	0,64	0,65
M4-Vb-tEA	8	68,5	1,0	0,31	0,38	0,11	0,14

En la Tabla 1 se muestran los valores del porcentaje de modificación de los filtros de fibra de vidrio modificados. Los resultados obtenidos para la primera etapa de modificación, en general, demuestran que por medio de la inyección de flujo de mezcla reactiva fue posible la generación de IPNs de poliuretano y la generación de las superficies químicamente activas.

Por otro lado, los resultados obtenidos en la segunda etapa, incorporación de cadenas de polímeros iónicos, sugieren que fue posible, mediante la polimerización por radicales libres, la generación de polímeros de injerto. Se observó que el porcentaje de modificación fue muy inferior al obtenido en la fase de generación de IPNs. Este resultado puede explicarse considerando que solo una pequeña fracción de la RPIs posee en su estructura grupos alílicos de anclaje, lo cual limita la cantidad de cadenas de injerto que pueden ser incorporadas.

Por otro lado, en la Tabla 1 también se muestran los valores de permeabilidad (L) y permeabilidad relativa (L_{rel}) sin modificar y modificadas. En términos generales, todas las superficies mostraron variación en la permeabilidad respecto al valor inicial. En la etapa inicial de modificación, todas las muestras presentaron un descenso de la permeabilidad, lo cual indica que la formación de las IPNs de poliuretano tuvo lugar al interior de los poros del filtro y, por lo tanto, es de esperarse la modificación de la porosidad superficial y del diámetro de poro de los filtros de fibra de vidrio. Se puede observar una alta dispersión entre los valores de permeabilidad obtenidos entre las distintas superficies modificadas, sugiriendo esto que la modificación puede ser no del todo homogénea, generando una amplia variabilidad en la distribución de tamaño de poro. Así, aunque la metodología empleada es efectiva al lograrse con

éxito la generación de las IPNs, la permeabilidad hidráulica resultante no es reproducible y los filtros modificados deben considerarse, respecto a los filtros de partida, como diferentes no sólo en naturaleza sino en funcionalidad.

En cuanto a los resultados de permeabilidad relativa obtenidos para las diferentes muestras, una vez se generaron los polímeros de injerto, se observó que las superficies M2, M3 y M4 presentaron un incremento en la permeabilidad relativa con respecto a la obtenida en la primera etapa de modificación. Este resultado puede explicarse debido al incremento en la porosidad superficial o diámetro de poro, como consecuencia del proceso de polimerización vía radicales que requiere calentamiento, lo cual sugiere, posiblemente, que en los poros del material se encuentran obstruidos por parte de poliuretano adherido u algún reactivo. Además, los resultados demuestran que la inserción de las cadenas poliméricas a la superficie porosa químicamente activa se da a nivel superficial y no al interior de los poros. Esta última observación es congruente con los resultados obtenidos para M1, para la cual la variación de la permeabilidad en ambas fases de modificación fue inferior al 1 %.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la medida de ángulo de contacto, los cuales son una medida de las variaciones de la hidrofiliidad de las superficies porosas. La superficie de fibra de vidrio evidencia valores altos de ángulo de contacto cuando se empleó agua como líquido de prueba demostrando una alta hidrofobicidad inicial (y problemas de segregación de fases si se trata de polimerizar los polímeros iónicos directamente sobre los filtros). Sin embargo, las superficies modificadas manifestaron valores de ángulos de contacto inferiores con respecto a la superficie inicial, por debajo de los $\sim 82^\circ$ cuando se usó agua

Tabla 2. Valores de ángulos de contacto determinados con tres solventes diferentes.

Muestra	Medida de ángulo de contacto (°)		
	Agua	Etilenglicol	1,3-propanodiol
Fibra de vidrio	97,3 ± 0,7	92,5 ± 0,6	97,2 ± 0,2
M1-SSNa	73,8 ± 3,9	56,05 ± 5,6	65,8 ± 3,5
M2-SSNa	53,2 ± 0,4	57,0 ± 0,2	63,9 ± 0,2
M3-Vb-IEA	65,7 ± 0,8	72,7 ± 1,4	68,1 ± 1,3
M4-Vb-IEA	82,3 ± 2,0	62,7 ± 1,3	61,4 ± 1,1

Tabla 3. Trabajo de adhesión (W_{sa}) y energías superficiales calculadas para cada una de las superficies obtenidas.

Muestra	W _{sa}	γ _s	γ _s ^d	γ _s ⁽⁻⁾	γ _s ⁽⁺⁾
	(mN/m)				
Fibra de vidrio	70 ± 11	15 ± 5	0,7 ± 0,2	1,7 ± 0,6	30 ± 12
M1-SSNa	101 ± 16	19 ± 8	1,4 ± 0,9	1,0 ± 0,5	84 ± 35
M2-SSNa	116 ± 1	58 ± 2	0,2 ± 0,1	12 ± 0,5	67 ± 1
M3-Vb-tEA	202 ± 2	230 ± 1	214 ± 0,1	1,9 ± 0,1	33 ± 2
M4-Vb-tEA	206 ± 10	257 ± 16	240 ± 13	3,5 ± 0,8	22 ± 4

como líquido de prueba. Esto demuestra que ocurrió un incremento de la hidrofiliidad de las superficies como resultado de la inserción tanto de grupos uretano, los cuales pueden considerarse grupos polares con capacidad de formación de enlaces de hidrogeno con el agua, debido a la presencia de heteroátomos [20], pero, el mayor efecto se espera que lo generen las cadenas de los polímeros iónicos, los cuales, son altamente hidrofílicos [21].

Los valores para el trabajo de adhesión (sólido-líquido) y las energías superficiales de las diferentes superficies porosas obtenidas se muestran en la Tabla 3. Estos valores fueron calculados mediante la teoría ácido-base de van Oss-Chaudhury-Good [22,23].

En general, las superficies modificadas presentaron un incremento en el trabajo de adhesión (W_{sa}) en comparación a la superficie de fibra de vidrio. El W_{sa} hace referencia al trabajo requerido para la separación de una fase líquida y una fase sólida en presencia de una tercera fase [24], es decir, que un incremento en el trabajo de adhesión es producto de un incremento de las interacciones moleculares entre el sólido y la fase líquida, en este caso agua. Además, los resultados de las energías superficiales (γ_s) de las superficies porosas iónicas se caracterizan en general por una un incremento en las contribuciones de las componentes polares básicas ($\gamma_s^{(-)}$) y ácidas $\gamma_s^{(+)}$, siendo estos resultados congruentes con lo anteriormente mencionado (aumento de la hidrofiliidad).

4. Conclusiones

Es posibles obtener superficies iónicas porosas mediante polimerización secuencial, a partir, de la generación de IPNs y polímeros de injerto. La formación de las IPNs puede tener lugar al interior de los poros del material, generando la reducción del tamaño de estos y una disminución de la permeabilidad. Además, la inserción de las cadenas poliméricas iónicas tiene lugar principalmente a nivel superficial incrementando el trabajo de adhesión y las propiedades de hidrofiliidad, como resultado del aumento de las posibles interacciones intermoleculares entre la superficie y el agua. Finalmente, los resultados demuestran que mediante la metodología empleada es posible obtener superficies porosas químicamente activas que pueden ser modificadas por reacciones vía radicales, sugiriendo lo anterior la posibilidad de controlar y modular las propiedades superficiales del material mediante este procedimiento.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del Valle, al grupo de investigación y al Grupo de Investigación en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT) por el financiamiento suministrado. Además, agradecen al Program for Scientific Knowledge Diffusion of Mindtech s.a.s. (PSKD 2016-2020) por los fondos asociados a los costos de publicación.

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses de ningún tipo en relación a la publicación.

Referencias

- [1] IUPAC. Glossary of basic terms in polymer science. Pure Applied Chemistry. 1996;68(8) p 1591-1595
- [2] J. Schultz, E. Wilks. Structural Representation of Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. 2002;8 p 78-106
- [3] J. Huang, S. R. Turner. Recent advances in alternating copolymers: The synthesis, modification, and applications of precision polymers. Polymer. 2017;116 p 572-586
- [4] J. Lutz. Sequence-controlled polymerizations: the next Holy Grail in polymer science?. Polymer Chemistry. 2010;1 p 55-62
- [5] M. Palencia, D. Penagos, D. Restrepo. Grafting polymer based in active polyurethane matrixes via free radical. Procedia Materials Science. 2015;9 p 491-495
- [6] H. Cong, L. Li, S. Zheng. Cylindrical brush copolymer bearing polystyrene-blockpoly(ϵ -caprolactone) diblock side chains: Synthesis via a sequential grafting-from polymerization approach and its formation of fibrillar nanophases in epoxy thermosets. Polymer. 2015;79 p 99-109
- [7] Z. Shi, B. Newell, T. Bailey, D. Gin. Ordered, microphase-separated, noncharged-charged diblock copolymers via the sequential ATRP of styrene and styrenic imidazolium monomers. Polymer. 2014;55 p 6664-6671
- [8] M. Socka, A. Duda, A. Adamus, R. Wach, P. Ulanski. Lactide/trimethylene carbonate triblock copolymers: Controlled sequential polymerization and properties. Polymer. 2016;87 p 50-63
- [9] M. Paul, S. Jons. Chemistry and fabrication of polymeric nanofiltration membranes: A review. Polymer. 2016;103 p 417-456
- [10] D. Sangian, W. Zheng, G. Spinks. Optimization of the sequential polymerization synthesis method for polypyrrole films. Synthetic Metals. 2014;189 p 53-56
- [11] H. Gao, K. Matyjaszewski. Synthesis of Star Polymers by A New "Core-First" Method: Sequential Polymerization of Cross-Linker and Monomer. Macromolecules. 2008;41 p 1118-1125
- [12] K. Nath. Overview of membrane separation processes. In Membrane separation processes. 2 ed. PHI Learning Pvt. Ltd. 2017 p 1-15
- [13] J. Ran, L. Wu, Y. He, Z. Yang, Y. Wang, C. Jiang, L. Ge, E. Bakangura, T. Xu. Ion exchange membranes: New developments and applications. Journal of Membrane Science. 2017;522 p 267-291
- [14] W. Liu, L. Liu, J. Liao, L. Wang, N. Li. Self-crosslinking of comb-shaped polystyrene anion exchange membranes for alkaline fuel cell application. Journal of Membrane Science. 2017;536 p 133-140
- [15] M. Chérif, I. Mkacher, L. Dammak, A. Salah, K. Walha, D. Grande, V. Nikonenko. Water desalination by neutralization dialysis with ion-exchange membranes: Flow rate and acid/alkali concentration effects. Desalination. 2015;361 p 13-24
- [16] S. Senapati, Z. Slouka, S. Shah, S. Behura, Z. Shi, M. Stack, D. Serverson, H. Chang. An ion-exchange nanomembrane sensor for detection of nucleic acids using a surface charge inversion phenomenon. Biosensors and Bioelectronics. 2014;60 p 92-100
- [17] M. Palencia, T. Lerma, A. Arrieta. Desarrollo de compositos hidrofóbicos híbridos basados en bentonita y poli(vinilestearato). Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2017;37(1) p 11-18
- [18] M. Palencia, M. Vera, E. Combatt. Polymer Networks Based in (4-Vinylbenzyl)-N-methyl-D-glucamine Supported on Microporous Polypropylene Layers with Retention Boron Capacity. Journal Applied Polymer Science. 2014;131(16) 40653
- [19] M. Palencia, M. Vera, B. Rivas. Modification of ultrafiltration membranes via interpenetrating polymer networks for removal of boron from aqueous solution. Journal of Membrane Science. 2014;466 p 192-199
- [20] J. Chavan, S. Rath, S. Praveen, S. Kalletla, M. Patri. Hydrogen bonding and thermomechanical properties of model polydimethylsiloxane based poly(urethane-urea) copolymers: Effect of hard segment content. Progress in Organic Coatings. 2016;90 p 350-358
- [21] B. Rivas, E. Pereira, M. Palencia, J. Sánchez. Water-soluble functional polymers in conjunction with membranes to remove pollutant ions from aqueous solutions. Progress in Polymer Science. 2011;36 p 294-322
- [22] J. Salazar, J. Pacheco, M.J. Jimenez. Determinación de la resistencia a la tracción de ligantes asfálticos (abs) y el trabajo de adhesión ($w_{a,s}$) de los ligantes asfálticos, mediante determinaciones de ángulo de contacto. Métodos y materiales. 2014;4(1) p 17-23
- [23] M. Farahat, T. Hirajima, K. Sasaki. Adhesion of Ferroplasma acidiphilum onto pyrite calculated from the extended DLVO theory using the van Oss-Good-Chaudhury approach. Journal of colloid and Interface Science. 2010;349 p 594-601
- [24] D. Everett. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Pure and Applied Chemistry. 1972;31(4) p 578-638