

# Fluoropolímeros sintetizados por ATRP: Caracterización térmica y transiciones UV

*Fluoropolymers synthesized by ATRP: Thermal characterization and UV transitions*

Edward M. A. Guerrero-Gutiérrez <sup>1\*</sup>, Byron López-Mayorga <sup>2</sup>,  
Giorgio E. A. López-Pardo <sup>1</sup>, Allan Vásquez-Bolaños <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad San Carlos de Guatemala

<sup>2</sup>Escuela de Química, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, Universidad de San Carlos de Guatemala

<sup>3</sup>Centro de Estudios en Biotecnología, Instituto de Investigaciones, Universidad del Valle de Guatemala

\*Autor al que se dirige la correspondencia: [edward.guerrero@upr.edu](mailto:edward.guerrero@upr.edu)

Recibido: 18 de septiembre 2024 / Revisión: 12 de mayo 2025 / Aceptado: 10 de diciembre 2025

## Resumen

Esta investigación tuvo como objetivo caracterizar y comparar la degradación térmica y el espectro de absorción UV de dos fluoropolímeros en bloque, sintetizados por medio de una polimerización por radicales de transferencia atómica (ATRP). Los fluoropolímeros en bloque están compuestos por poli(1-feniletileno)-*block*-poli(2,3,4,5,6-pentafluoroestireno)-*block*-poli(2,2,3,4,4,4-hexafluorobutil metacrilato) [PS-b-PFS-b-PHFBMA] y poli(4-fluoroestireno)-*block*-poli(1-feniletileno)-*block*-poli(2,2,3,4,4,4-hexafluorobutil metacrilato) [P4FS-b-PS-b-PHFBMA]. Estos polímeros fueron caracterizados químicamente mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) y resonancia magnética nuclear de protón en líquido (<sup>1</sup>H NMR). La degradación térmica se evaluó utilizando análisis termogravimétrico (TGA) y la absorción UV por medio de espectroscopía UV-vis. Los resultados mostraron que P4FS-b-PS-b-PHFBMA obtuvo una pérdida de peso inicial 47% mayor que PS-b-PFS-b-PHFBMA. Además, la incorporación PHFBMA redujo la temperatura de degradación en un 48% y 1.9% para P4FS-b-PS-b-PHFBMA y PS-b-PFS-b-PHFBMA, respectivamente. Asimismo, la incorporación de PHFBMA en la cadena polimérica produjo una absorción adicional en el espectro UV a los 315 nm para ambos fluoropolímeros. En esta investigación se sintetizó exitosamente un nuevo fluoropolímero de tres bloques (P4FS-b-PS-b-PHFBMA) mediante ATRP. Asimismo, se destaca la importancia de la composición química del polímero en bloque, la cual induce cambios en la degradación térmica y de absorción de luz en el espectro UV, lo que podría impactar en el diseño de materiales poliméricos para aplicaciones industriales o tecnológicas, como dispositivos optoelectrónicos o sistemas de protección térmica.

Palabras claves: ATRP, transiciones térmicas, iniciador, grupos funcionales

## Abstract

This investigation aimed to characterize and compare thermal degradation and UV absorption of two block fluoropolymers synthesized via Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). The block fluoropolymers are composed of poly(1-phenylethylene)-block-poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrene)-block-poly(2,2,3,4,4,4-hexafluorobutyl methacrylate) [PS-b-PFS-b-PHFBMA] and poly(4-fluorostyrene)-block-poly(1-phenylethylene)-block-poly(2,2,3,4,4,4-hexafluorobutyl methacrylate) [P4FS-b-PS-b-PHFBMA]. These polymers were chemically characterized using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflection (FTIR) and liquid Proton Nuclear Magnetic Resonance (<sup>1</sup>H NMR). Thermal degradation was evaluated using thermogravimetric analysis (TGA), and UV absorption was measured using UV-vis spectroscopy. The results showed that P4FS-b-PS-b-PHFBMA exhibited an initial weight loss 47% greater than PS-b-PFS-b-PHFBMA. Additionally, PHFBMA incorporation reduced the degradation temperature by 48% and 1.9% for P4FS-b-PS-b-PHFBMA and PS-b-PFS-b-PHFBMA, respectively. Furthermore, upon incorporating PHFBMA into the polymer chain, an additional absorption at 315 nm was observed in the UV spectrum for both fluoropolymers. This research successfully synthesized a new triblock fluoropolymer (P4FS-b-PS-b-PHFBMA) via ATRP and highlights the importance of block polymer chemistry that induces changes in thermal degradation and light absorption in the UV-vis spectrum, which could impact the design of polymeric materials for industrial or technological applications, such as optoelectronic devices or thermal protection systems.

Keywords: ATRP, thermal transitions, initiator, functional group



## Introducción

Los fluoropolímeros son un tipo especializado de material polimérico conformado a base de numerosos enlaces carbono (C) y flúor (F) (Jayan et al., 2023). Los productos resultantes de la síntesis de fluoropolímeros van desde resinas rígidas hasta elastómeros con propiedades únicas (Drobny, 2008). El aumento del contenido de flúor en las moléculas de los polímeros les confiere propiedades únicas como baja tensión y energía superficial, estabilidad química, bioinactividad, hidrofobicidad, lipofobicidad, fotoestabilidad y un aumento en la resistencia a disolventes y a la degradación térmica (Lv & Cheng, 2021; Mhaske et al., 2023). Esto ha provocado que los fluoropolímeros desempeñen un papel crucial en las industrias de transporte, de seguridad en sectores químicos y energéticos, utensilios de cocina, electrónicos, alimenticia y farmacéutica, textiles y de construcción, aplicaciones médicas y energía renovable (S&P Global Commodity Insights, 2022). En 2015, la Unión Europea produjo 51,000 toneladas métricas de fluoropolímeros generando 2,200 empleos directos con una inversión en investigación y desarrollo de 43 millones de euros (Amec Foster Wheeler Environment & Infrastructure, 2017). Asimismo, los Estados Unidos de América fabricó 85,000 toneladas métricas generando 15,000 empleos directos e indirectos y presentó una inversión de 150 millones de dólares en investigación y desarrollo en la industria de los fluoropolímeros en 2018 (Wood Environment & Infrastructure Solutions, 2020).

Las propiedades básicas de los fluoropolímeros emergen de la estructura atómica tanto del flúor como del carbono y de las configuraciones específicas creadas mediante su enlace covalente (Ebnesajjad, 2015). Tanto el enlace C-C (377 kJ/mol) como el C-F (481 kJ/mol) son extremadamente fuertes (Blanksby & Ellison, 2003). El tamaño del átomo de flúor crea una capa uniforme y continua alrededor de los enlaces carbono-carbono protegiéndolos de ataques químicos, aumentando la estabilidad de la molécula, disminuyendo la energía superficial, el coeficiente de fricción y otorgando al polímero la capacidad de actuar como aislante eléctrico (Ebnesajjad, 2021). Las propiedades de los fluoropolímeros complejos o basados en copolímeros son determinadas por las unidades de monómero contenidas en la cadena polimérica primaria (Mhaske et al., 2023). Igualmente; el peso molecular, el índice de polidispersidad, la arquitectura molecular (composición, topología y morfología) y los aditivos, son factores que

influyen en las propiedades y aplicaciones de estos polímeros (Dworakowska et al., 2022; Matyjaszewski, 2024; Rantuch, 2022). Para asegurar la preparación controlada de materiales poliméricos con un diseño macromolecular preciso se han desarrollado las técnicas de polimerización radicalaria controlada (CRP) (Parkatzidis et al., 2020). Entre ellas se pueden incluir, la polimerización radicalaria por transferencia atómica (ATRP) (Lyu et al., 2023), la polimerización reversible por transferencia de cadena de adición-fragmentación (RAFT) (Wang et al., 2024) y la polimerización mediada por radicales de nitróxido (NMP) (Lamontagne & Lessard, 2020). La técnica ATRP es la que más se ha estudiado y utilizado exitosamente para sintetizar fluoropolímeros avanzados con una polidispersidad baja, así como una arquitectura molecular y funcionalidad bien definidas (Lyu et al., 2023; Matyjaszewski, 2012). Durante el proceso de síntesis mediante la ATRP se lleva a cabo una reacción concurrente de transferencia de átomos y electrones regulada por un catalizador, generalmente un complejo de metal de transición, que procura el establecimiento de un equilibrio dinámico entre los radicales activos y las especies inactivas involucradas en la polimerización (Matyjaszewski, 2024). El complejo metálico de estado de oxidación bajo actúa como activador y reacciona reversiblemente con un iniciador de haluro de alquilo (RX) (Khodadadi Yazdi et al., 2024). La ATRP evoluciona a través de una serie de ciclos de activación y desactivación, que terminan con el consumo completo del monómero o la desactivación de la reacción de polimerización (Truong et al., 2021). La eficiencia de la ATRP dependerá principalmente del catalizador, el iniciador, el tipo de disolvente, la temperatura de reacción y la proporción entre los componentes del sistema (Dworakowska et al., 2022).

Los materiales poliméricos son susceptibles a procesos de degradación que ocurren por la acción de agentes externos que generan cambios en la estructura química, provocando la ruptura de enlaces en la macromolécula; lo que conduce a materiales con propiedades generalmente inferiores en comparación con los originales (Allen & Edge, 1993; Pielichowski et al., 2023a). Entre los diferentes tipos de degradación de polímeros, la degradación térmica se refiere a los cambios en las propiedades físicas, mecánicas o eléctricas generadas por la exposición a temperaturas elevadas sin la participación simultánea de otro compuesto (Agboola et al., 2017; Witkowski et al., 2016). El estudio de la degradación térmica es importante para la fabricación de materiales poliméricos resistentes al fuego (Ray &

Cooney, 2018; Witkowski et al., 2016), la comprensión de los efectos del cizallamiento durante los procesos de manufactura (da Costa et al., 2007), el reciclaje de polímeros mediante ciclos de altas y bajas temperaturas (Jancar & Tochacek, 2011; Mishnev et al., 2024) y la estabilización de reactividad química o la aceleración de descomposición durante los procesos de reciclaje térmico (Pielichowski et al., 2023a). Los fluoropolímeros están entre los materiales orgánicos con mayor resistencia a la degradación térmica (Drobny, 2008). Su estabilidad térmica se ve mejorada por la incorporación de grupos funcionales específicos (Dong et al., 2023; Pielichowski et al., 2023b; Xu et al., 2023), la integración de nanopartículas en la matriz polimérica (Rahmani et al., 2023), la composición de los monómeros constituyentes (Ko & Hwang, 2018), la estructura y contenido de copolímeros (Groch et al., 2020) o la adición de estabilizantes (Henry, 2015; Li et al., 2015; Robert & Mark, 2018). Se ha demostrado que la degradación térmica de los fluoropolímeros sucede por la competición de dos mecanismos: (1) formación de monómeros por despolimerización y (2) reacciones por transferencia de cadena. El primer mecanismo se ve favorecido con la presencia de enlaces de alta energía C-F, mientras que los enlaces C-H o más débiles promueven una degradación térmica mediante una reacción por transferencia de cadena (Scheirs, 1997).

Por otro lado, la caracterización de propiedades ópticas como los espectros de absorción y emisión de luz, permite a los investigadores obtener información sobre las propiedades electrónicas de los polímeros y mejorar la eficiencia de dispositivos con materiales fotovoltaicos y optoelectrónicos (Alsulaim & Elamin, 2023). El estudio de los efectos de la resonancia en polímeros semiconductores con enlaces conjugados  $\pi$  se emplea para comprender mecanismos fundamentales tales como la deslocalización de electrones  $\pi$  y la distribución de las bandas HOMO (*highest occupied molecular orbital*) y LUMO (*lowest occupied molecular orbital*) (Jiang et al., 2020; Ma et al., 2018; Xie et al., 2012), la formación y dinámica de excitones (Bronstein et al., 2020), los mecanismos de transporte de carga (Facchetti, 2007; Moliton & Hiorns, 2004); así como para desarrollar materiales dieléctricos con mayor rendimiento (Linker et al., 2020) y propiedades electrónicas específicas (Masood et al., 2021). La composición química de los fluoropolímeros influye significativamente en sus transiciones electrónicas, lo que afecta sus propiedades y aplicaciones electrónicas. Las variaciones en la estructura molecular, como la incorporación de diferentes monómeros (Soulestin et al.,

2017) o la presencia de grupos funcionales específicos (Ajroldi et al., 1989), pueden alterar las transiciones de fase, las propiedades dieléctricas y los fenómenos de relajación de estos materiales (Kochervinskii, 2006; Tarasov et al., 2009).

El objetivo de este estudio fue evaluar las propiedades térmicas y ópticas de dos fluoropolímeros en bloque sintetizados por ATRP: poli(1-feniletileno)-*block*-poli(2,3,4,5,6-pentafluoroestireno)-*block*-poli(2,2,3,4,4,4-hexafluorobutil metacrilato) [PS-*b*-PFS-*b*-PHFBMA] y poli(4-fluoroestireno)-*block*-poli(1-feniletileno)-*block*-poli(2,2,3,4,4,4-hexafluorobutil metacrilato) [P4FS-*b*-PS-*b*-PHFBMA]. PS-*b*-PFS-*b*-PHFBMA fue sintetizado anteriormente (Guerrero-Gutiérrez et al., 2017); sin embargo, no se han comunicado sus propiedades térmicas ni ópticas. En contraste, P4FS-*b*-PS-*b*-PHFBMA no ha sido reportado en la literatura científica. La composición química de los fluoropolímeros se determinó por medio de espectroscopía FTIR y  $^1\text{H}$  NMR en estado líquido. Las propiedades térmicas se determinaron por medio de un análisis termogravimétrico (TGA) y las propiedades ópticas por medio de espectroscopía UV-vis. Además, se realizaron cálculos computacionales para explicar las transiciones electrónicas y su relación con las propiedades estructurales. Por lo tanto, en este estudio se sintetizó un nuevo fluoropolímero (P4FS-*b*-PS-*b*-PHFBMA) y se compararon sus propiedades térmicas y ópticas con las de PS-*b*-PFS-*b*-PHFBMA; resaltando la influencia de la composición química en la estabilidad térmica y propiedades ópticas de ambos materiales.

## Materiales y Métodos

### Materiales

Zonyl® BA-L (70% p/p) Mn~443 fue adquirido de Sigma-Aldrich. Hexanol (Acros Organics, 98%, extra puro), metanol (Fisher Scientific, 99.9%), tolueno grado reactivo ACS (99%) y diclorometano se adquirió de Fisher Scientific. Otros químicos se incluyen: 1-bromo etil benceno (EtIB) (Acros-Organics, 97%), trietilamina, (Acros-Organics, 99%), cloruro de 2-cloropropionilo (Acros-Organics, 95%), bipyridina (bipy) (Acros Organics, extra puro, 99%), hidruro de calcio - $\text{CaH}_2$ - (Acros-Organics, 93%), cloruro de cobre (I) (Acros-Organics, 99%). Estos fueron empleados sin ninguna modificación preliminar. Octafluoro-4-4'-bifenol fue adquirido de Tokyo Chemical Industry CO.

Los monómeros: 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutil metacrilato (HFBMA) (Alfa Aesar 96% inhibido con monometil éter hidroquinona -MEHQ-), feniletileno (también conocido como estireno) (S) (Across Organics, 99% inhibido con 4-*tert*-butil catecol) y 4-fluoroestireno (4FS) (Acros Organics 97% estabilizado con 0.1% *tert*-butilcatecol) se pasaron a través de una columna desechable de Sigma-Aldrich para remover el inhibidor. Después de este proceso, tanto los monómeros como el solvente se almacenaron sobre  $\text{CaH}_2$ ; posteriormente, se destilaron al vacío.

## Métodos

### Reacción de polimerización

El proceso de esterificación de Zonyl® se llevó a cabo por medio de la metodología propuesta por Perrier (Perrier et al., 2002). El proceso de polimerización para P4FS-*b*-PS-*b*-PHFBMA se llevó a cabo siguiendo las reacciones descritas en la Figura 1. En tubo Schlenk se agregó el iniciador, cloruro de cobre ( $\text{CuCl}$ ) y el ligando (Bipy), teniendo una relación molar de iniciador: $\text{CuCl}$ :Bipy de 1:1:2. Luego, se añadió el monómero y el sistema se desgasificó tres veces.

Al finalizar este proceso, la muestra se calentó hasta  $110^\circ\text{C}$  bajo una atmósfera de nitrógeno. Al finalizar el experimento, el polímero se diluyó con THF. El cloruro de cobre y bipy se eliminaron por medio de una filtración. Posteriormente, el homopolímero se separó por medio de una precipitación con metanol. Este procedimiento se repitió para la adición de cada bloque en la cadena polimérica hasta obtener el polímero requerido. PS-*b*-PFS-*b*-PHFBMA fue previamente sintetizado (Guerrero-Gutiérrez et al., 2017) y presentó la siguiente composición: 6.93 p/p% Zonyl®, 42.87 p/p% PS, 24.21 p/p% PFS, 25.99 p/p% PHFBMA con un peso molecular de  $M_n \sim 18,000$  g/mol.

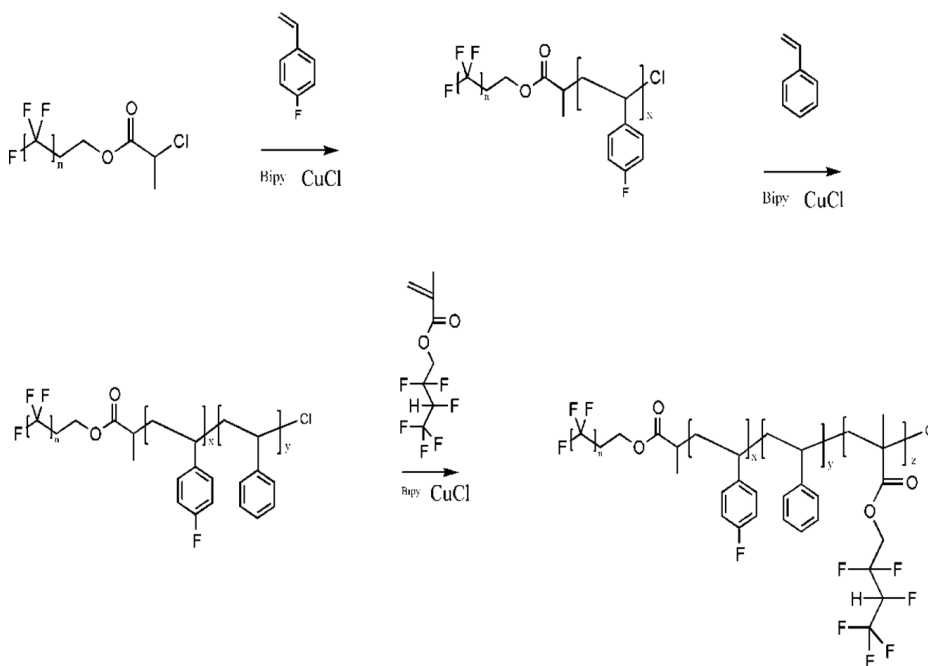
### Caracterización

#### Cromatografía de permeación en gel (GPC)

El peso molecular de P4FS-*b*-PS-*b*-PHFBMA se obtuvo por medio de GPC (Waters GPC) equipado con una columna mixta (PLgel 5mm MIXED-C, Varian Inc.) y un refractómetro diferencial (BI-DNDC, Instrumentos Brookhaven). Para la fase móvil se utilizó THF HPLC con un flujo de 0.5 ml/min. El peso molecular se obtuvo con referencia a estándares de poliestireno (Varian Inc.).

**Figura 1**

Reacciones de polimerización para P4FS-*b*-PS-*b*-PHFBMA



### **Espectroscopía infrarroja**

La caracterización química de los fluoropolímeros en bloque se obtuvo por medio de FTIR. El espectro de FTIR se obtuvo por medio de un FT-IR ATR Nicolet™ ISTM 10. Las muestras se colocaron sobre el ATR de diamante, luego se colectó el espectro infrarrojo utilizando 132 escaneos con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , una velocidad óptica de 0.4747 en un rango de  $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .

### **Resonancia magnética nuclear de protones ( $^1\text{H NMR}$ )**

La composición química de los fluoropolímeros se obtuvo con  $^1\text{H NMR}$  líquido, por medio de un espectrómetro Bruker de NMR de 500 MHz con d-cloroformo deuterado como disolvente. Este disolvente se ha utilizado en las mediciones de  $^1\text{H NMR}$  líquido para fluoropolímeros (Bosson et al., 2022; Yin et al., 2018); además, provee señales débiles de impureza de protón (Garrigues Mateo, 2017).

### **Caracterización UV visible**

El espectro UV de cada fluoropolímero se determinó por medio de un espectrofotómetro UV-vis Shimadzu UV-2401 P. Las muestras se colocaron en una microcelda de cuarzo para su medición, y los espectros UV se recopilaron en intervalos de 1 nm dentro del rango de 200 a 400 nm, utilizando THF como disolvente.

### **Degradación térmica**

La degradación térmica de los fluoropolímeros se determinó por medio de un TGA Mettler Toledo 851e. En cada experimento se usaron muestras de 5-10 mg, colocadas en crisoles de óxido de aluminio de 70  $\mu\text{L}$  de volumen. Las temperaturas de degradación se determinaron después de calentar las muestras de 25 a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  a  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  en una atmósfera de nitrógeno de 99.9% de pureza.

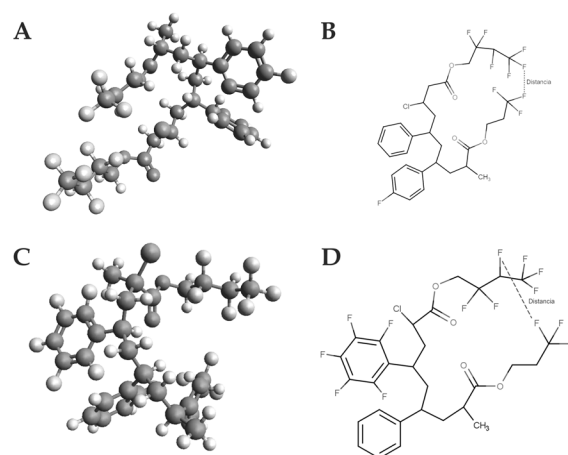
### **Cálculos computacionales para las transiciones electrónicas**

Los cálculos computacionales fueron realizados en Orca 5.0.3 (Neese et al., 2020). Las estructuras iniciales se dibujaron en el programa Marvin Sketch

24.3.0 (<http://www.chemaxon.com>) y trasladadas a Avogadro (Hanwell et al., 2012) para su pre-optimización. Las estructuras moleculares de P4FS-b-PS-b-PHFBMA y PS-b-PFS-b-PHFBMA fueron dibujadas y pre-optimizadas usando el campo de fuerzas UFF. Después se optimizó en Orca a nivel de DFT/BP86/def2-SVP con SCF ajustado y corrección por dispersión D4 usando un modelo de disolvente THF, con el criterio de convergencia predeterminado del programa ( $dE < 1.0\text{e-}08\text{ au}$ ). Las estructuras optimizadas de esta manera se emplearon para calcular las transiciones electrónicas por TD-DFT con el funcional B3LYP/6-31G(d,p) y calculando 30 transiciones. Los datos del espectro de absorción fueron generados usando el script orca-uv para Python ([https://github.com/radi0sus/orca\\_uv](https://github.com/radi0sus/orca_uv)) aplicando un ensanchamiento Gausiano de 7 nm en el rango de 210 a 330 nm a partir de momentos dipolares eléctricos de transición y se graficaron utilizando el programa Igor Pro®. Se modelaron tres diferentes conformaciones de P4FS-b-PS-b-PHFBMA con P4FS en orientación perpendicular con respecto a PS (Figura 2A), con las distancias entre los átomos de flúor de Zonyl® esterificado y PHFBMA de 3.36 Å, 3.31 Å y 6.99 Å (Figura 2B). Para PS-b-PFS-b-PHFBMA se realizaron también tres conformaciones, colocando PFS en orientación perpendicular (Figura 2C) con respecto a PS y variando la distancia entre los átomos de flúor de Zonyl® y PHFBMA 2.36 Å, 3.13 Å y 5.00 Å (Figura 2D).

### **Figura 2**

*Estructuras optimizadas de los fluoropolímeros con el anillo aromático perpendicular y la distancia entre el flúor del iniciador y PHFBMA*



*Nota.* Panel A: Estructura 3D P4FS-b-PS-b-PHFBMA. Panel B: P4FS-b-PS-b-PHFBMA Panel C: Estructura 3D PS-b-PFS-b-PHFBMA. Panel D: PS-b-PFS-b-PHFBMA

## Resultados

### Peso molecular del polímero en bloque

El peso molecular P4FS-b-PS-b-PHFBMA se determinó por medio de GPC. P4FS se sintetizó utilizando Zonyl® esterificado como iniciador, siendo su peso molecular de  $M_n \sim 9,770$  g/mol con una polidispersidad (PDI) de 1.36. El peso molecular de P4FS-b-PS y P4FS-b-PS-b-PHFBMA fue  $M_n \sim 35,810$  y  $M_n \sim 42,190$  g/mol con una PDI de 1.81 y 1.77, respectivamente. El peso molecular de P4FS-b-PS aumentó un 18% al añadir el bloque de PHFBMA a la cadena polimérica. La composición para P4FS-b-PS-b-PHFBMA es 1.38 %p/p Zonyl® esterificado, 5.47 %p/p P4FS, 62.65 %p/p PS y 30.50 %p/p PHFBMA.

### Caracterización química de los polímeros

La caracterización química de ambos fluoropolímeros se realizó por medio de FTIR. La Figura 3A muestra los espectros FTIR de P4FS en donde se observaron tres regiones distintivas: una banda característica de la sustitución en la posición para del anillo de benceno correspondiente al grupo 4-fluoroestireno a  $820\text{ cm}^{-1}$  (1). La segunda banda corresponde a las absorciones inducidas por el anillo aromático entre  $2000$  y  $1667\text{ cm}^{-1}$ . La tercera región se encuentra entre  $1300$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al grupo C-F contenidos en P4FS. La Figura 3B muestra los espectros FTIR de P4FS-b-PS. En esta figura se observaron dos regiones distintivas: la primera corresponde a una banda de monosustitución correspondiente al grupo estireno a  $700\text{ cm}^{-1}$  (2). La segunda banda corresponde a una banda de sustitución en la posición para correspondiente al grupo 4-fluoroestireno presentado a  $820\text{ cm}^{-1}$ . La Figura 3C muestra los espectros FTIR de P4FS-b-PS-b-PHFBMA. Este polímero posee un pico característico alrededor de  $1750\text{ cm}^{-1}$  (3), que se atribuyó a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo contenido en PHFBMA. Otras bandas importantes aparecieron de  $1100$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  (4), estas bandas corresponden a la vibración de estiramiento inducida por la presencia química de los grupos C-F incorporados por la reacción de polimerización de HFBMA. Estos resultados indican la presencia química de P4FS, PS y PHFBMA en el fluoropolímero en bloque.

La Figura 3D muestra dos regiones distintivas para PS; una banda de monosustitución correspondiente al grupo estireno en  $700\text{ cm}^{-1}$  (1) y las absor-

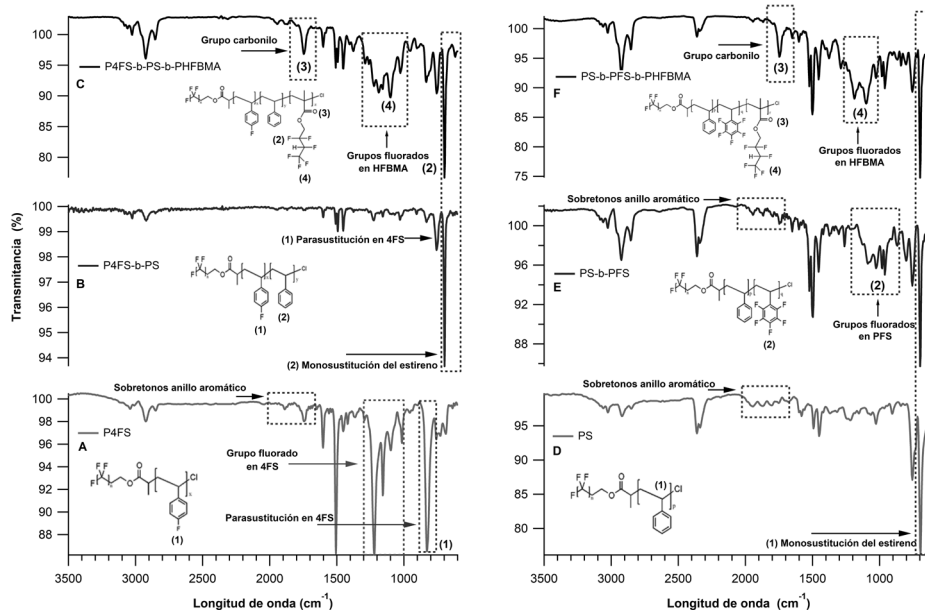
ciones inducidas por el anillo aromático entre  $2000$  y  $1667\text{ cm}^{-1}$ . PS-b-PFS (Figura 3E) presentó una banda adicional entre  $1100$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al grupo C-F contenido en PFS. El polímero PS-b-PFS-b-PHFBMA (Figura 3F) exhibió las mismas bandas observadas para PS-b-PFS; sin embargo, presentó una vibración adicional atribuida al grupo carbonilo alrededor de  $1750\text{ cm}^{-1}$  (3) y las bandas del grupo C-F a  $1100$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  (4).

La composición química de los fluoropolímeros se confirmó por medio de  $^1\text{H NMR}$  líquido. La Figura 4A muestra el espectro  $^1\text{H NMR}$  para P4FS; el cual presentó picos a un desplazamiento químico de 6.5 ppm que corresponden a los  $^1\text{H}$  unidos al anillo aromático en 4FS. Adicionalmente, este polímero presentó picos a 1.85 y 1.35 ppm los cuales se atribuyen a las absorciones de los grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ) y metino ( $\text{CH}$ ) en 4FS, respectivamente. La Figura 4B muestra el espectro  $^1\text{H NMR}$  para P4FS-b-PS. Este espectro presentó una absorción adicional a 7 ppm con respecto a P4FS, que representa los  $^1\text{H}$  unidos al anillo aromático en PS. Al incorporar PHFBMA a la cadena polimérica se identificaron tres picos adicionales a 4.95, 4.4 y 1 ppm (Figura 4C). La absorción a 4.95 ppm corresponde al desplazamiento químico característico de los hidrógenos que se encuentran desapantallados por la anisotropía del grupo  $\text{O-C=O}$  y al fluorocarbono adyacente (1). El desplazamiento químico a 4.4 ppm representa el  $^1\text{H}$  ubicado entre el fluorocarbono y el perfluorocarbono en PHFBMA (2). Finalmente, los picos a 1 ppm se asignaron a los grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) en PHFBMA (3).

Asimismo, la composición química de PS, PS-b-PFS y PS-b-PFS-b-PHFBMA se confirmó por medio de  $^1\text{H NMR}$  líquido. PS (Figura 4D) presentó picos a un desplazamiento químico de 7 ppm. Estos picos representan la banda típica de los  $^1\text{H}$  unidos al anillo aromático en PS. Los picos a 1.85 y 1.5 ppm representan los desplazamientos de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}$  en este polímero, respectivamente. PS-b-PFS (Figura 4E) presentó desplazamientos a 2.35 y 2.65 ppm, asignados a las absorciones de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}$  que se encuentran desapantallados por la por la anisotropía de los grupos de flúor adyacentes en el anillo aromático en PFS. Finalmente, PS-b-PFS-b-PHFBMA (Figura 4F) mostró 3 picos adicionales con respecto a PS-b-PFS; el primero corresponde a los hidrógenos desapantallados por la anisotropía del grupo  $\text{O-C=O}$  y el fluorocarbono adyacente a 4.9 ppm (1). El segundo pico a 4.4 ppm (2) corresponde al  $^1\text{H}$  ubicado entre el fluorocarbono y el perfluorocarbono. Finalmente, los picos a 1 ppm que corresponden al grupo  $\text{CH}_3$  de PHFBMA (3).

**Figura 3**

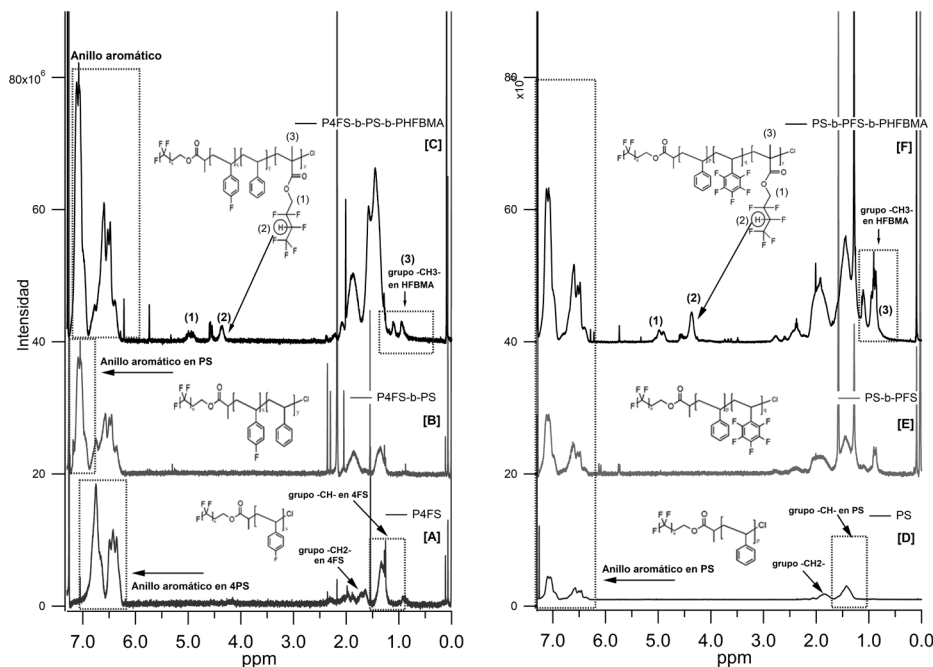
*Caracterización química de los fluoropolímeros mediante FTIR*



*Nota.* Panel A: P4FS. Panel B: P4FS-b-PS. Panel C: P4FS-b-PS-b-PHFBMA. Panel D: PS. Panel E: PS-b-PFS. Panel F: PS-b-PFS-b-PHFBMA.

**Figura 4**

*Caracterización química de los fluoropolímeros mediante <sup>1</sup>H NMR líquido*



*Nota.* Panel A: P4FS. Panel B: P4FS-b-PS. Panel C: P4FS-b-PS-b-PHFBMA. Panel D: PS. Panel E: PS-b-PFS. Panel F: PS-b-PFS-b-PHFBMA

La Tabla 1 resume los números de onda ( $\nu$ ) del FTIR y desplazamientos químicos en  $^1\text{H}$  NMR de los fluoropolímeros en bloques. Estos resultados confirman la composición química de ambos materiales.

### Caracterización UV

La Figura 5 presenta el espectro UV para ambos fluoropolímeros y sus respectivos homopolímeros. PS sintetizado con Zonyl® esterificado como iniciador (Figura 5A) exhibió cuatro bandas de absorción alrededor de los 225 nm, 240 nm, 255-280 nm y 285 nm. Al añadir PFS a la cadena polimérica, las bandas mencionadas anteriormente se mantienen en la misma longitud de onda; sin embargo, las intensidades de

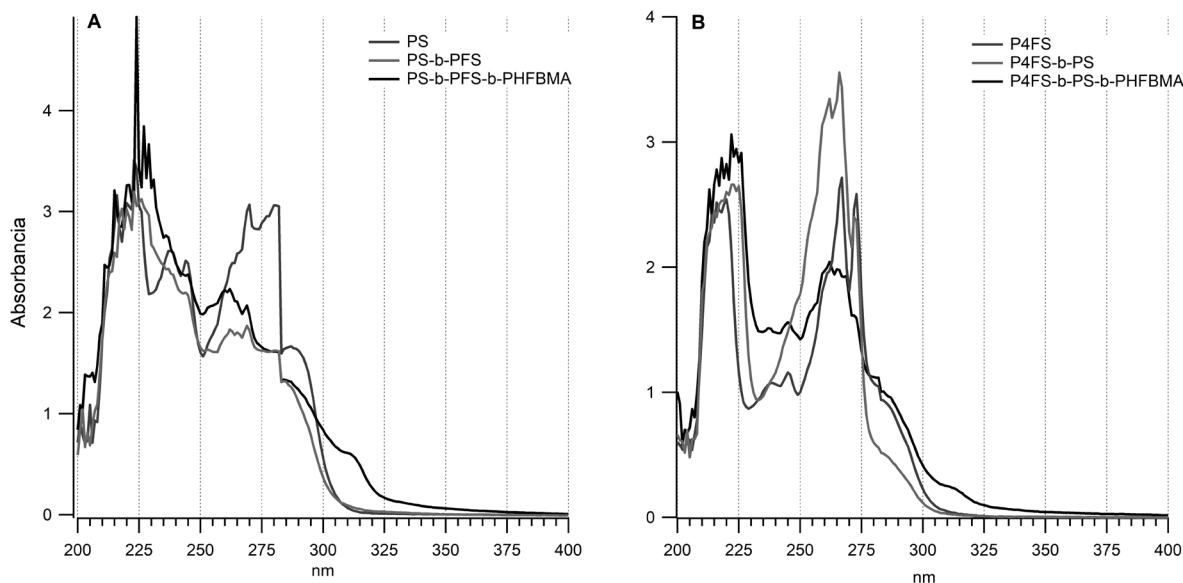
las bandas disminuyeron a los 240 nm y 255-280 nm apareciendo señales en forma de hombros en el espectro. Finalmente, la adición de PHFBMA a PS-b-PFS indujo una señal de absorción adicional a los 315 nm. La Figura 5B muestra el espectro UV para P4FS-b-PS-b-PHFBMA. P4FS presenta señales a 220 nm, 235-250 nm, 250-280 nm y 285 nm. La adición de PS provocó una sola absorción en el rango de 235-280 nm teniendo su máxima absorción a los 270 nm. Finalmente, la incorporación de PHFBMA al fluoropolímero indujo las absorciones previamente mencionadas. Sin embargo, apareció una señal adicional tipo hombro a los 315 nm. Con el objetivo de analizar la absorción observada a los 315 nm, se sintetizaron tres homopolímeros de PHFBMA utilizando (1-bromoetil) benceno (Et1B),

**Tabla 1**

*Longitudes de onda en el FTIR y desplazamientos químicos en  $^1\text{H}$  NMR de los fluoropolímeros en bloque*

Grupo funcional	Polímero											
	P4FS		P4FS-b-PS		P4FS-b-PS-b-PHFBMA		PS		PS-b-PFS		PS-b-PFS-b-PHFBMA	
	$\nu$	$\delta$	$\nu$	$\delta$	$\nu$	$\delta$	$\nu$	$\delta$	$\nu$	$\delta$	$\nu$	$\delta$
	820 <sup>a</sup>	6.5	820 <sup>a</sup>	6.5-7	820 <sup>a</sup>	6.5-7	700 <sup>c</sup>	7	700 <sup>c</sup>	7	700 <sup>c</sup>	7
Anillo aromático	1667-2000 <sup>b</sup>		1667-2000 <sup>b</sup> 700 <sup>c</sup>		1667-2000 <sup>b</sup> 700 <sup>c</sup>		1667-2000 <sup>b</sup>		1667-2000 <sup>b</sup>		1667-2000 <sup>b</sup>	
Grupo C-F	1000-1300	*	1000-1300	*	1000-1300	4.4 <sup>e</sup>	*	*	1000-1100	*	1000-1300	4.4 <sup>e</sup>
Grupo carbonilo	*	*	*	*	1750	4.95 <sup>f</sup>	*	*	*	*	1750	4.95 <sup>f</sup>
Grupos metileno		1.85		1.85		1.85		1.85		2.35		2.35
Grupos metino	2800-2950 <sup>d</sup>	1.35	2800-2950 <sup>d</sup>	1.35	2800-2950 <sup>d</sup>	1.35	2800-2950 <sup>d</sup>	1.5	2800-2950 <sup>d</sup>	2.65	2800-2950 <sup>d</sup>	2.65
Grupo metilo		*		*		1		*		*		1

*Nota.*  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) representa el número de onda en el FTIR.  $\delta$  (ppm) representa el desplazamiento químico en  $^1\text{H}$  NMR. <sup>a</sup>para-sustitución del benceno. <sup>b</sup>Sobretonos anillo benceno. <sup>c</sup>Monosustitución benceno. <sup>d</sup>Banda correspondiente a C-H en tensión. <sup>e</sup> $^1\text{H}$  ubicado entre el fluorocarbono y el perfluorocarbono en PHFBMA. <sup>f</sup> $^1\text{H}$  desapantallado por el grupo carbonilo. \* No exhibe señal

**Figura 5***Transiciones electrónicas de los fluoropolímeros*

Nota. Panel A: PS, PS-b-PFS y PS-b-PFS-b-PHFBMA. Panel B: P4FS, P4FS-b-PS y P4FS-b-PS-b-PHFBMA.

Zonyl® esterificado (Zonyl®) y octafluoro-4,4'-bifenol esterificado (Octo) como iniciadores. La Figura 6 muestra las reacciones de polimerización para estos fluoropolímeros. EtIB-PHFBMA (Figura 7) presenta absorciones a los 220 nm, 236 nm, un pequeño hombro a 245 nm y 285 nm. Octo-PHFBMA presenta absorbancia a 220 nm, una absorción ancha con un máximo a los 245 nm, y finalmente un pequeño hombro a los 285 nm. Zonyl®-PHFBMA exhibió la absorción a 220 nm; sin embargo, la intensidad de la absorción a 245 nm disminuyó y la absorción a 236 nm desapareció. Zonyl®-PHFBMA posee una señal adicional a los 315 nm. La Tabla 2 muestra los parámetros UV de para todos los polímeros sintetizados.

La Figura 8A y 8B muestra el espectro de absorción calculado por TD-DFT para una molécula por bloque de P4FS-b-PS-b-PHFBMA y PS-b-PFS-b-PHFBMA en función de la distancia entre el flúor de Zonyl® esterificado y HFBMA. El espectro calculado para P4FS-b-PS-b-PHFBMA muestra absorciones en el rango de 220-260 nm y 270-290 nm para las tres distancias evaluadas. Para la distancia de 3.36 Å, se observó una absorción a los 307 nm. Sin embargo, para 3.31 Å se observó una absorción a los 311 nm. Para una

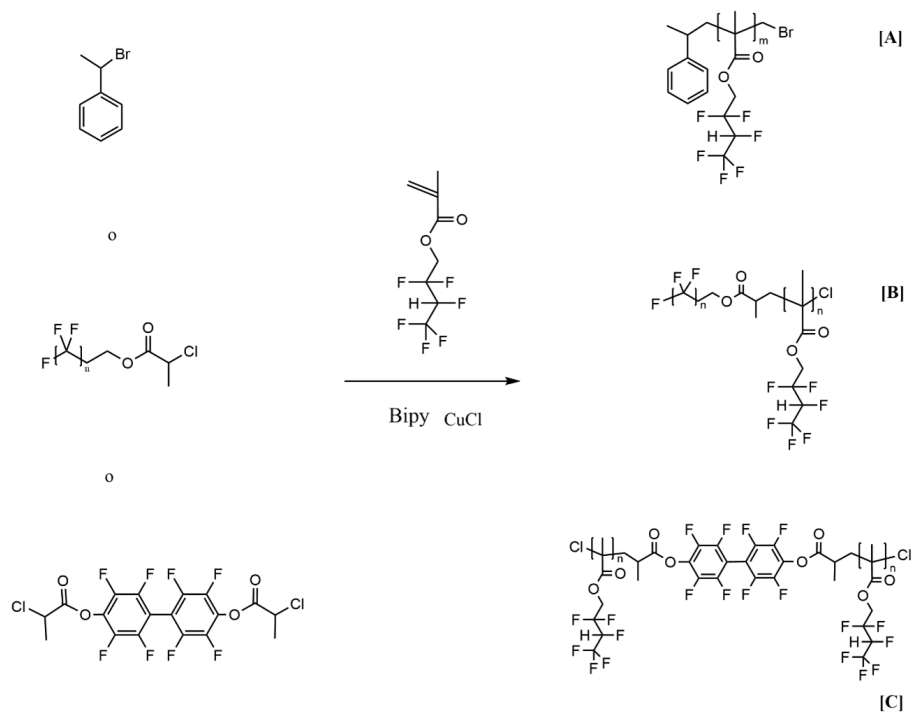
distancia de 6.99 Å se observó una pequeña absorción alrededor de los 304 nm. El espectro calculado para PS-b-PFS-b-PHFBMA también presentó absorciones en el rango 210-330 nm para todas las distancias evaluadas. Sin embargo, solamente para la distancia de 3.12 Å presentó una absorción a los 320 nm. Todas estas absorciones se observaron únicamente cuando un anillo aromático estaba orientado perpendicular respecto al otro.

### Análisis térmico de los fluoropolímeros

La degradación térmica de ambos fluoropolímeros se determinó mediante un análisis termogravimétrico. En este reporte, la temperatura de degradación se refiere a la temperatura donde ocurre la máxima velocidad de pérdida de masa durante el proceso de degradación. La Figura 9A muestra la degradación térmica de P4FS. Este polímero presentó dos temperaturas de degradación: la primera degradación fue a 177.96 °C con un porcentaje de pérdida de peso de 7.35% y la segunda a 417.59 °C. P4PS-b-PS (Figura 9B) exhibió las temperaturas de degradación mencionadas anteriormente; sin embargo, la estabilidad térmica de

**Figura 6**

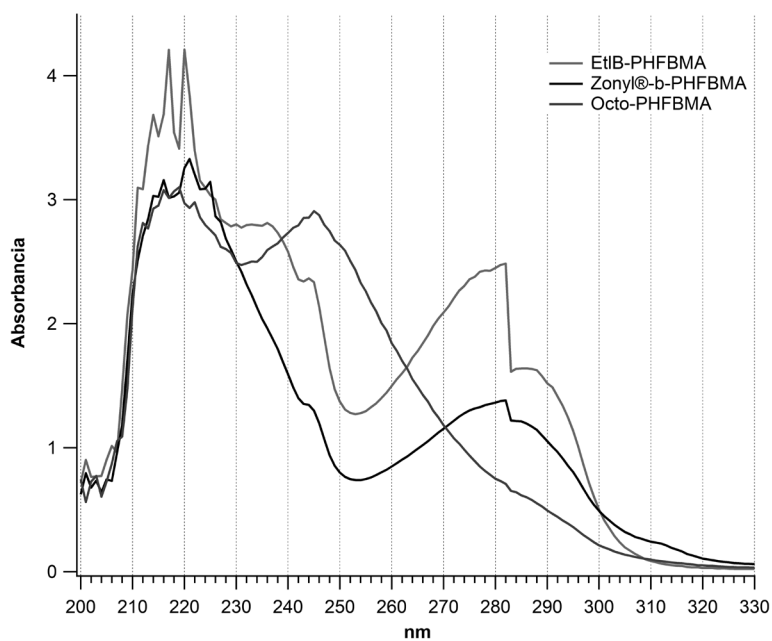
Reacciones de polimerización para PHFBMA utilizando diferentes iniciadores



Nota. Panel A: (1-bromoetil) benceno. Panel B: Zonyl® esterificado. Panel C: octafluoro-4,4'-bifenol esterificado.

**Figura 7**

Espectro UV para EtIB-PHFBMA, Zonyl®-PHFBMA y Octo-PHFBMA



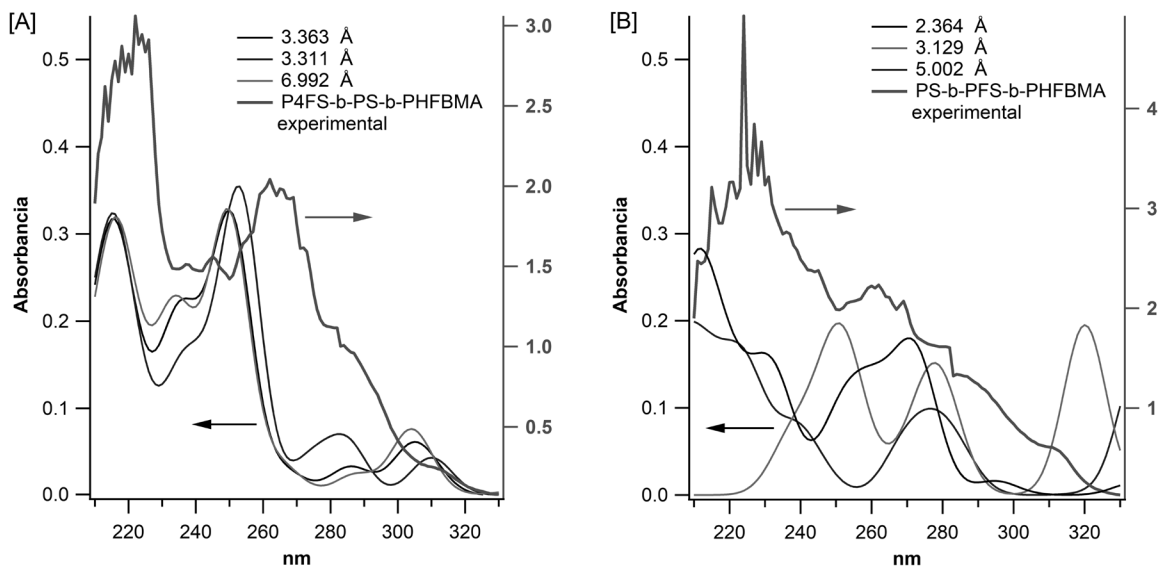
**Tabla 2**

*Parámetros UV de los fluoropolímeros en bloque*

Polímero	$\lambda_1$ (nm)	$\lambda_2$ (nm)	$\lambda_3$ (nm)	$\lambda_4$ (nm)	$\lambda_5$ (nm)
P4FS	220	235-250	250-280	285	Ausente
P4FS-b-PS	220	235-280	Ausente	285	Ausente
P4FS-b-PS-b-PHFBMA	220	235-250	260	285	315
PS	225	240	255-280	285	Ausente
PS-b-PFS	225	240	255-280	285	Ausente
PS-b-PFS-b-PHFBMA	225	240	255-280	285	315
EtIB-PHFBMA	220	236	245	285	Ausente
Zonyl®- PHFBMA	220	Ausente	245	285	315
Octo-PHFBMA	220	245	Ausente	285	Ausente

**Figura 8**

*Cálculo computacional para los fluoropolímeros en función de la distancia entre el flúor de Zonyl® esterificado y HFBMA*



*Nota.* Los espectros UV-vis simulados utilizan la escala del eje izquierdo de la figura. Panel A: P4FS-b-PS-b-PHFBMA. Panel B: PS-b-PFS-b-PHFBMA.

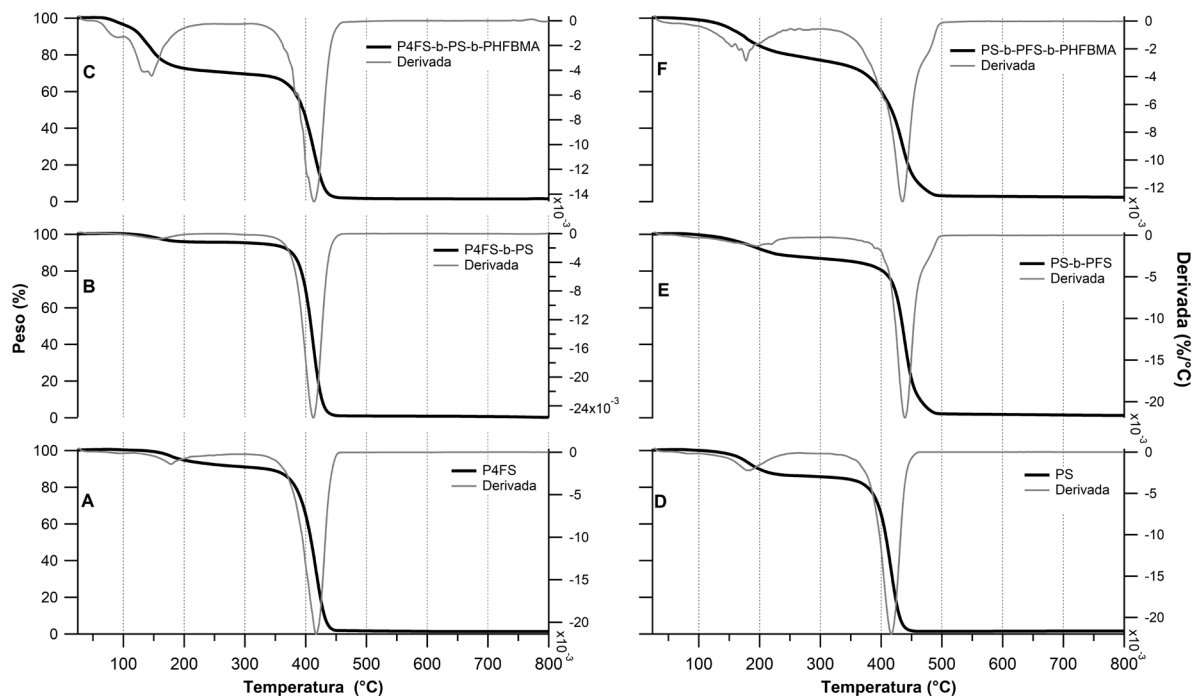
este polímero se vio afectada negativamente cuando se añadió PHFBMA (Figura 9C). El fluoropolímero de tres bloques presentó degradación térmica por debajo de 100 °C; asimismo, exhibió dos etapas adicionales de degradación a 144.38 °C y 413.82 °C. La pérdida de peso para cada una de las etapas fue de 4.09%, 24.28% y 70.25%, respectivamente.

La Figura 9D muestra la degradación de PS utilizando Zonyl® esterificado como iniciador. Este polímero presentó dos temperaturas donde ocurre la degradación: la primera degradación fue a 181.79 °C con un porcentaje de pérdida de peso de 13.84%

y la segunda a 416.69 °C. PS-b-PFS (Figura 9E) presentó cambios con respecto a PS, evidenciadas en el incremento de las dos temperaturas de degradación previamente mencionadas, alcanzando 194.91 °C y 439.06 °C, respectivamente. Sin embargo, la incorporación de PHFBMA a PS-b-PFS afectó negativamente su estabilidad térmica, disminuyendo 17 °C la primera degradación con una pérdida de peso del 20%. La segunda degradación ocurrió en el rango de 350-500 °C con una pérdida de peso del 78.4%. La Tabla 3 resume las temperaturas de degradación para ambos polímeros.

**Figura 9**

*Degradación térmica de los fluoropolímeros*



*Nota.* Panel A: P4FS. Panel B: P4FS-b-PS. Panel C: P4FS-b-PS-b-PHFBMA. Panel D: PS. Panel E: PS-b-PFS. Panel F: PS-b-PFS-b-PHFBMA.

**Tabla 3***Temperaturas de degradación para los fluoropolímeros en bloque*

Polímero	1 etapa (°C)	Pérdida de peso [%]	2 etapa (°C)	Pérdida de peso [%]	3 etapa (°C)	Pérdida de Peso [%]	Residuo [%]
P4FS	177.96	7.35	*	*	417.59	91.43	1.21
P4FS-b-PS	157.10	4.56	*	*	420.33	95.14	0.28
P4FS-b-PS-b-PHFBMA	91.93	4.09	144.38	24.28	413.82	70.26	1.35
PS	181.79	13.89	*	*	416.69	84.81	1.28
PS-b-PFS	194.91	12.64	*	*	439.06	85.84	1.50
PS-b-PFS-b-PHFBMA	178.32	20.12	*	*	434.83	78.46	1.41

*Nota.* \* significa ausencia de esta etapa de degradación.

## Discusión

### Caracterización UV de los fluoropolímeros

El espectro UV de los homopolímeros y fluoropolímeros en bloque se obtuvo por medio espectroscopía UV, utilizando THF como disolvente. El espectro UV para PS, PS-b-PFS, PS-b-PFS-b-PHFBMA, P4FS, P4FS-b-PS, P4FS-b-PS-b-PHFBMA se presentó en la Figura 5A y 5B. PS exhibió un máximo en la absorción a 225 nm, que corresponde a las transiciones prohibidas del anillo aromático. Adicionalmente, posee las absorciones características de las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  del anillo aromático del poliestireno entre 250-275 nm (El-Khiyami et al., 2021). El espectro observado tiene una banda de absorción adicional alrededor de 285 nm, que se atribuye a la transición electrónica  $n \rightarrow \pi^*$  del grupo carbonilo unido al Zonyl® (Guerrero-Gutiérrez et al., 2015). Las bandas correspondientes al grupo poliestireno en este polímero se solapan a 260 nm con la banda de Zonyl® esterificado. PS-b-PFS exhibió las bandas previamente mencionadas; sin embargo, la incorporación de PHFBMA exhibió una señal adicional a los 315 nm. La Figura 5B presenta el espectro UV para P4FS; este fluoropolímero exhibió una banda de absorción alrededor de 280-290 nm que se atribuye

a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  del grupo carbonilo unido a Zonyl® esterificado. P4FS exhibió un cambio en la banda de absorbancia del anillo aromático a 270 nm en comparación con PS. P4FS muestra una banda que corresponde a una transición prohibida del anillo aromático a 220 nm. Al añadir PS a P4FS, este polímero exhibió la banda correspondiente a una transición del anillo aromático a 270 nm. P4FS-b-PS-b-PHFBMA exhibió una banda adicional a los 315 nm inducida por la adición de PHFBMA a P4FS-b-PS. Los espectros UV de todos los polímeros exhiben principalmente transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  en el rango de 250-300 nm, caracterizadas por una alta intensidad de absorción. Teniendo en cuenta lo anterior, las bandas UV que generaron estos polímeros poseen una brecha energética grande, por lo que estos se consideran como polímeros aislantes (Chen et al., 2017). También a longitudes de onda mayores se observaron bandas con hombros pronunciados principalmente para los polímeros PS-b-PFS-b-PHFBMA y P4FS-b-PS-b-PHFBMA; lo que presupone la formación de agregados tipo J en las que se sospecha la existencia de interacciones tipo intracadena que generan una estructura más energéticamente favorable (batocrómico) (Hestand & Spano, 2018). Esto concuerda con los resultados obtenidos en los cálculos computacionales y experimentales (Figura 7) donde

se indica una fuerte relación entre los grupos flúor del iniciador y PHFBMA que inducen la absorción a 315 nm. Este tipo de interacciones están gobernados por fuertes acoplamiento vibrónicos entre las transiciones ópticas básicas que se encuentran en moléculas que están conjugadas por electrones  $\pi$  (Spano & Silva, 2014), lo cual da una idea sobre de su posible empaquetamiento para el potencial caso de aplicaciones sobre sustratos, composites y optoelectrónicos (Feast et al., 2001). Los espectros UV-vis fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401 PC, cuyo rango fotométrico operativo es de -4 a 5 unidades de absorbancia (Shimadzu Corporation, 2001). Este rango indica que el sistema de detección del instrumento está diseñado para registrar valores de absorbancia mayores a 1 dentro de sus límites operativos, lo cual ha permitido su uso en análisis espectrofotométricos UV-vis de carácter cualitativo (Hanif et al., 2007; Mamand, Hussien et al., 2025; Mamand, Muhammad et al., 2025; Shahab et al., 2018). Asimismo, la exactitud fotométrica del instrumento se encuentra certificada en el intervalo de 0 a 1 Abs, rango que se utiliza para aplicaciones cuantitativas basadas en la ley de Lambert-Beer. El alcance del análisis realizado en este estudio es de carácter cualitativo, orientado a la identificación de transiciones electrónicas características, la presencia de bandas y los posibles desplazamientos espectrales asociados a cambios químicos en los polímeros analizados (Dhanalakshmi et al., 2026; Dudhat et al., 2026; Edwards & Alexander, 2010; Quirk & Pickel, 2012). En consecuencia, los resultados del análisis UV-vis se interpretan en función de las diferencias en las características espectrales de los polímeros, y no como mediciones cuantitativas absolutas de absorbancia.

### Análisis térmico de los fluoropolímeros

El comportamiento de degradación térmica de los fluoropolímeros de bloques se determinó mediante análisis termogravimétrico. La Figura 9A muestra la degradación térmica de P4FS. Este polímero presentó dos temperaturas de degradación diferentes. La primera degradación fue a 177.96 °C con un porcentaje de pérdida de peso de 7.35% y la segunda a 417.59 °C. P4PS-b-PS (Figura 9B) exhibió las temperaturas de degradación mencionadas anteriormente, las cuales corresponden a la degradación de Zonyl® esterificado y a la degradación simultánea de P4FS y PS (Guerrero-Gutiérrez, 2021), respectivamente. Sin embargo, la estabilidad térmica de este polímero se vio afectada

negativamente cuando se añadió PHFBMA a la cadena polimérica. Parte de este polímero sufrió degradación térmica por debajo de 100 °C y la cadena de polímero restante se degradó en el rango de 350-470 °C sobreponiéndose con la degradación de toda la cadena polimérica de P4FS-b-PS (Figura 9C).

La Figura 9D muestra la degradación de PS polimerizada con Zonyl® esterificado. Este polímero presentó dos temperaturas de degradación diferentes. La primera degradación fue a 181.79 °C con un porcentaje de pérdida de peso de 13.84% y la segunda a 416.69 °C. La primera etapa de degradación se debe a la pérdida de Zonyl® esterificado, mientras que la segunda corresponde a la degradación de la cadena polimérica de PS (Guerrero-Gutiérrez et al., 2015). El mecanismo principal de degradación de PS corresponde a la ruptura aleatoria de la cadena polimérica, seguida de una transferencia intermolecular; además, presenta en menor proporción procesos de despolimerización secuencial y transferencia de carga intramolecular (Pielichowski et al., 2023c, 2023a). PS-b-PFS (Figura 9E) presentó cambios en comparación con PS, evidenciando un incremento de 13 °C y 22 °C en las dos temperaturas de degradación mencionadas anteriormente. Estos resultados confirman que la incorporación del bloque de PFS confiere mayor estabilidad térmica a PS, comportamiento que se ha obtenido en estudios previos (Atanasov et al., 2013; Jankova & Hvilsted, 2003). La incorporación de PHFBMA a PS-b-PFS afectó negativamente la estabilidad térmica, disminuyendo 17 °C la primera degradación y la cadena polimérica restante se degradó en el rango de 350 a 500 °C. En esta etapa de pérdida de peso, la cadena polimérica de PHFBMA y toda la cadena PS-b-PFS se solaparon (Figura 9F). La incorporación de PHFBMA en la cadena polimérica disminuye la estabilidad térmica de ambos fluoropolímeros. Los polimetacrilatos comienzan a degradarse a bajas temperaturas debido a la ruptura de los enlaces térmicamente más débiles, así como a la presencia de los grupos terminales y fragmentos de iniciadores ubicados en la cadena polimérica (Nikolaidis & Achilias, 2018). La naturaleza química de los grupos funcionales en las cadenas poliméricas de fluoropolímeros también afectan la estabilidad térmica del material (Eid et al., 2021; Hu & Chen, 2003). Estudios han demostrado que copolímeros que contienen metacrilatos fluorados se degradan a bajas temperaturas debido al rompimiento de la cadena polimérica en el grupo éster (entre el carbonilo y el oxígeno) o entre el grupo éster y el etilo fluorado (Hansen et al., 2008). Generalmente,

los fluoropolímeros presentan alta estabilidad térmica debido a su alta electronegatividad, baja polarizabilidad, al pequeño radio de Van der Waals (1.47 Å) del átomo de flúor y a la presencia del enlace C-F (energía de disociación de enlace 485 kJ mol<sup>-1</sup>) (Dolui et al., 2021). Sin embargo, este trabajo evidencia que la naturaleza química de algunos grupos funcionales, aportados con la adición de Zonyl® esterificado y PHFBMA a la cadena polimérica, modifican tanto la temperatura como la velocidad de degradación a bajas temperaturas. Una limitación de este estudio es la ausencia de la descripción específica del mecanismo de degradación térmica de cada fluoropolímero. Esto debe investigarse en un estudio adicional utilizando un TGA acoplado a un FTIR para identificar los productos de degradación en cada etapa del proceso (Xu et al., 2022).

### Conclusión

En este estudio, P4FS-b-PS-b-PHFBMA fue sintetizado exitosamente mediante ATRP. Este polímero se comparó con PS-b-PFS-b-PHFBMA, identificándose diferencias en el espectro UV y en la degradación térmica en función de la composición química de los fluoropolímeros. La incorporación de PHFBMA a la cadena polimérica disminuyó la temperatura de degradación inicial en ambos polímeros. Además, generó corrimientos batocrómicos de las bandas UV. También se observó que la presencia del Zonyl® y PHFBMA en la cadena polimérica produce una nueva absorción en el espectro UV para ambos fluoropolímeros a 315 nm. Es necesario realizar estudios adicionales de simulaciones avanzadas utilizando Dinámica Molecular y Monte Carlo para determinar específicamente la evolución de las moléculas y estados energéticos cuando los fluoropolímeros se exponen a la irradiación UV. Adicionalmente, se deben de realizar estudios complementarios que determinen las propiedades mecánicas y obtener el espectro UV en estado sólido de las muestras, con el fin de orientar su potencial uso en aplicaciones tecnológicas. Los hallazgos de esta investigación tienen implicaciones significativas para el desarrollo de polímeros en bloque, ofreciendo nuevas perspectivas para mejorar sus propiedades ópticas y térmicas.

### Contribución de los autores

Coordinación, elaboración y revisión del Documento:  
Todos los autores

Diseño de la recolección de datos o del trabajo en campo: EMAG-G

Recolección o contribución de datos o realización del trabajo de campo: EMAG-G, AV-B

Limpieza, sistematización, análisis o visualización de datos: EMAG-G, GFAL-P, AV-B

Participación en análisis de datos, estructura y en la escritura del documento: Todos los autores

### Materiales suplementarios

Este artículo no tiene archivos complementarios.

### Referencias

- Agboola, O., Sadiku, R., Mokrani, T., Amer, I., & Imoru, O. (2017). Polyolefins and the environment. En S. C. O. Ugbole (Ed.), *Polyolefin fibres structure, properties and industrial applications* (2nd ed., pp. 89-133). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101132-4.00004-7>
- Ajróldi, G., Pianca, M., Fumagalli, M., & Moggi, G. (1989). Fluoroelastomers-dependence of relaxation phenomena on composition. *Polymer*, 30(12), 2180-2187. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90246-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90246-2)
- Allen, N. S., & Edge, M. (1993). *Fundamentals of polymer degradation and stabilization* (1st ed.). Springer Dordrecht.
- Alsulaim, G. M., & Elamin, A. A. (2023). Two promising methodologies for dealing with changes in optical and Electrical Properties of Polymer Electrolytes (SPEs). *Journal of Composites Science*, 7(6), Artículo 221. <https://doi.org/10.3390/jcs7060221>
- Amec Foster Wheeler Environment & Infrastructure. (2017). *Socio-economic analysis of the European fluoropolymer industry – executive summary*. [https://fluoropolymers.eu/wp-content/uploads/2023/12/Fluoropolymers\\_SEA\\_2017.pdf](https://fluoropolymers.eu/wp-content/uploads/2023/12/Fluoropolymers_SEA_2017.pdf)
- Atanasov, V., Bürger, M., Lyonard, S., Porcar, L., & Kerres, J. (2013). Sulfonated poly(pentafluorostyrene): Synthesis & characterization. *Solid State Ionics*, 252, 75-83. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.06.010>
- Blanksby, S. J., & Ellison, G. B. (2003). Bond dissociation energies of organic molecules.

- Accounts of Chemical Research*, 36(4), 255-263. <https://doi.org/10.1021/ar020230d>
- Bosson, K., Marcasuzaa, P., Bousquet, A., Tovar, G. E. M., Atanasov, V., & Billon, L. (2022). Pentafluorostyrene-based block copolymers controlled self-assembly pattern: A platform paving the way to functional block copolymers. *European Polymer Journal*, 179, Artículo 111560. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111560>
- Bronstein, H., Nielsen, C. B., Schroeder, B. C., & McCulloch, I. (2020). The role of chemical design in the performance of organic semiconductors. *Nature Reviews Chemistry*, 4(2), 66-77. <https://doi.org/10.1038/s41570-019-0152-9>
- Chen, L., Huan, T. D., & Ramprasad, R. (2017). Electronic Structure of Polyethylene: Role of Chemical, Morphological and Interfacial Complexity. *Scientific Reports*, 7(1), Artículo 6128. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06357-y>
- da Costa, H. M., Ramos, V. D., & de Oliveira, M. G. (2007). Degradation of polypropylene (PP) during multiple extrusions: Thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance. *Polymer Testing*, 26(5), 676-684. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.04.003>
- Dhanalakshmi, M., Losetty, V., Prabu, P., Yadav, C. H., & Reddy, A. V. B. (2026). Optical properties of polymer and biopolymer nanocomposites: Recent advances and applications. En M. Moniruzzaman & A. V. Bhaskar Reddy (Eds.), *Polymer and biopolymer nanocomposites* (pp. 171-191). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-26625-6.00007-3>
- Dolui, S., Kumar, D., Banerjee, S., & Ameduri, B. (2021). Well-Defined Fluorinated Copolymers: Current Status and Future Perspectives. *Accounts of Materials Research*, 2(4), 242-251. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00015>
- Dong, J., Sang, X., Yin, W., & Chen, X. (2023). Preparation of fluorinated epoxy-phthalonitrile resins with excellent thermal stability and low dielectric constant. *Journal of Applied Polymer Science*, 140(12). <https://doi.org/10.1002/app.53641>
- Drobny, J. G. (2008). *Technology of fluoropolymers* (2nd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420063189>
- Dudhat, H., Islam, R., Mudila, H., Mittal, R., Minakshi, Kumar, D., & Kumar, A. (2026). Spectroscopic and microscopic characterizations of conjugated polymer nanocomposites. En M. Pandey & K. Deshmukh (Eds.), *Conjugated polymer-based nanocomposites* (pp. 93-129). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-29011-4.00015-8>
- Dworakowska, S., Lorandi, F., Gorczyński, A., & Matyjaszewski, K. (2022). Toward Green Atom Transfer Radical Polymerization: Current Status and Future Challenges. *Advanced Science*, 9(19), Artículo 2106076. <https://doi.org/10.1002/adv.202106076>
- Ebnesajjad, S. (2015). From fundamentals to applications. En *Fluoroplastics* (pp. 12-23). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3199-2.00003-3>
- Ebnesajjad, S. (2021). *Introduction to fluoropolymers* (2nd ed.). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-04702-7>
- Edwards, A. A., & Alexander, B. D. (2010). Organic Applications of UV-Visible Absorption Spectroscopy. En J. C. Lindon (Ed.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (2nd ed., pp. 2030-2039). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374413-5.00013-0>
- Eid, N., Gimello, O., Bonnet, A., Devisme, S., & Améduri, B. (2021). Chain-End Functionality: The Key Factor toward Fluoropolymer Thermal Stability. *Macromolecules*, 54(17), 7690-7701. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00453>
- El-Khiyami, S. S., Ismail, A. M., & Hafez, R. S. (2021). Characterization, Optical and Conductivity Study of Nickel Oxide Based Nanocomposites of Polystyrene. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 31(11), 4313-4325. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02041-x>
- Fachetti, A. (2007). Semiconductors for organic transistors. *Materials Today*, 10(3), 28-37. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70017-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70017-2)
- Feast, W. J., Lövenich, P. W., Puschmann, H., & Taliani, C. (2001). Synthesis and structure of 4,4'-bis(2,3,4,5,6-pentafluorostyryl) stilbene, a self-assembling J aggregate based on aryl-fluoroaryl interactions. *Chemical*

- Communications*, (5), 505-506. <https://doi.org/10.1039/B100002K>
- Garrigues Mateo, S. (2017). Organic Solvent-Based. En *Reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering. Encyclopedia of Analytical Science* (3rd ed., pp. 110-120). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14227-1>
- Groch, P., Czaja, K., & Sacher-Majewska, B. (2020). Thermal stability of ethylene copolymers with multi-alkenylsilsesquioxane comonomers synthesized by organometallic catalyst - Effect of copolymer structure. *Polymer Degradation and Stability*, 172, Artículo 109075. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2020.109075>
- Guerrero-Gutiérrez, E. M. A. (2021). Effect of Sulfonated Block Copolymer on the Equilibrium and Thermal Properties of Sulfonated Fluoroblock Copolymer Blend Membranes. *Ciencia, Tecnología y Salud*, 8(1), 57-66. <https://doi.org/10.36829/63CTS.v8i1.887>
- Guerrero-Gutiérrez, E. M. A., Pérez-Pérez, M., Newbloom, G. M., Pozzo, L. D., & Suleiman, D. (2017). Effect of block composition on the morphology and transport properties of sulfonated fluoroblock copolymer blend membranes. *Polymer Engineering & Science*, 57(11), 1262-1272. <https://doi.org/10.1002/pen.24508>
- Guerrero-Gutiérrez, E. M. A., Pérez-Pérez, M., & Suleiman, D. (2015). Synthesis and characterization of sulfonated fluorinated block copolymer membranes with different esterified initiators for DMFC applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(23). <https://doi.org/10.1002/app.42046>
- Hanif, M., Lu, P., Li, M., Zheng, Y., Xie, Z., Ma, Y., Li, D., & Li, J. (2007). Synthesis, characterization, electrochemistry and optical properties of a novel phenanthrenequinone- alt -dialkylfluorene conjugated copolymer. *Polymer International*, 56(12), 1507-1513. <https://doi.org/10.1002/pi.2286>
- Hansen, N. M. L., Gerstenberg, M., Haddleton, D. M., & Hvilsted, S. (2008). Synthesis, characterization, and bulk properties of amphiphilic copolymers containing fluorinated methacrylates from sequential copper-mediated radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46(24), 8097-8111. <https://doi.org/10.1002/pola.23107>
- Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G. R. (2012). Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, 4(1), Artículo 17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>
- Henry, J. J. (2015). *Heat stabilized polyvinylidene fluoride polymer composition* (Patent WO/2015/048697).
- Hestand, N. J., & Spano, F. C. (2018). Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer. *Chemical Reviews*, 118(15), 7069-7163. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00581>
- Hu, Y.-H., & Chen, C.-Y. (2003). The effect of end groups on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability*, 82(1), 81-88. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00165-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00165-4)
- Jancar, J., & Tochacek, J. (2011). Effect of thermal history on the mechanical properties of three polypropylene impact-copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, 96(9), 1546-1556. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2011.05.013>
- Jankova, K., & Hvilsted, S. (2003). Preparation of Poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrene) and block copolymers with styrene by ATRP. *Macromolecules*, 36(5), 1753-1758. <https://doi.org/10.1021/ma021039m>
- Jayan, J. S., Vindhyasurumi, A., Lekshmi, A. G., & Appukuttan, S. (2023). Fluoropolymer nanocomposite membranes for gas separation applications. En *Advanced Fluoropolymer Nanocomposites* (pp. 485-528). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95335-1.00016-5>
- Jiang, H., Cao, Y., Yang, Q., Xian, L., Tao, Y., Chen, R., & Huang, W. (2020). Organic resonance materials: Molecular design, photophysical properties, and optoelectronic applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*,

- 11(18), 7739-7754. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01571>
- Khodadadi Yazdi, M., Zarrintaj, P., Saeb, M. R., Mozafari, M., & Bencherif, S. A. (2024). Progress in ATRP-derived materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, 143, Artículo 101248. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2024.101248>
- Ko, K.-Y., & Hwang, S.-H. (2018). Monomer composition effects on thermal properties of transparent poly(methyl methacrylate-co -isobornyl methacrylate- co -cyclohexyl maleimide) terpolymers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 59, 50-55. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.004>
- Kochervinskii, V. V. (2006). Effect of chemical interactions in the metal-F system on the electric properties of fluoroelastomers. *Mendeleev Communications*, 16(6), 331-333. <https://doi.org/10.1070/MC2006v016n06ABEH002319>
- Lamontagne, H. R., & Lessard, B. H. (2020). Nitroxide-Mediated Polymerization: A Versatile Tool for the Engineering of Next Generation Materials. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(12), 5327-5344. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00888>
- Li, H., Zhang, Y., Wang, K., & Hu, Y. (2015). *Composition with capability of providing thermal stability for polymer and application of composition*.
- Linker, T. M., Tiwari, S., Kumazoe, H., Fukushima, S., Kalia, R. K., Nakano, A., Ramprasad, R., Shimojo, F., & Vashishta, P. (2020). Field-Induced Carrier Localization Transition in Dielectric Polymers. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(2), 352-358. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b03147>
- Lv, J., & Cheng, Y. (2021). Fluoropolymers in biomedical applications: state-of-the-art and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, 50(9), 5435-5467. <https://doi.org/10.1039/D0CS00258E>
- Lyu, J., Li, Y., Li, Z., Johnson, M., Sosnowski, S., Szymanski, R., Matyjaszewski, K., & Wang, W. (2023). Active kinetic chain length: Guide for control in atom transfer radical polymerization. *Chemical Engineering Journal*, 474, Artículo 145548. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145548>
- Ma, Y., Hu, C., Guo, H., Fan, L., Yang, S., & Sun, W.-H. (2018). Structure effect on transition mechanism of UV-visible absorption spectrum in polyimides: A density functional theory study. *Polymer*, 148, 356-369. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.06.049>
- Mamand, D. M., Hussien, S. A., & Aziz, S. B. (2025). Green approach to synthesis polymer composites based on chitosan with desired linear and non-linear optical characteristics. *Scientific Reports*, 15(1), Artículo 3130. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-75953-6>
- Mamand, D. M., Muhammad, D. S., Aziz, S. B., Hama, P. O., Al-Asbahi, B. A., Ahmed, A. A. A., & Hassan, J. (2025). Enhanced optical properties of chitosan polymer doped with orange peel dye investigated via UV-Vis and FTIR analysis. *Scientific Reports*, 15(1), Artículo 3232. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-87425-6>
- Masood, T. Bin, Thygesen, S. S., Linares, M., Abrikosov, A. I., Natarajan, V., & Hotz, I. (2021). Visual Analysis of Electronic Densities and Transitions in Molecules. *Computer Graphics Forum*, 40(3), 287-298. <https://doi.org/10.1111/cgf.14307>
- Matyjaszewski, K. (2012). Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current status and future perspectives. *Macromolecules*, 45(10), 4015-4039. <https://doi.org/10.1021/ma3001719>
- Matyjaszewski, K. (2024). Current status and outlook for ATRP. *European Polymer Journal*, 211, Artículo 113001. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.113001>
- Mhaske, S. T., Mohanty, J. D., & Chugh, K. W. (2023). Fluoropolymers: Brief history, fundamental chemistry, processing, structure, properties, and applications. En K. Deshmukh & C. M. Hussain (Eds.), *Advanced Fluoropolymer Nanocomposites* (pp. 1-27). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95335-1.00006-2>
- Mishnev, M., Korolev, A., & Zadorin, A. (2024). Effect of thermal aging on viscoelastic behavior of thermosetting polymers under mechanical and cyclic temperature impact. *Polymers*, 16(3), Artículo 391. <https://doi.org/10.3390/polym16030391>

- Moliton, A., & Hiorns, R. C. (2004). Review of electronic and optical properties of semiconducting  $\pi$ -conjugated polymers: Applications in optoelectronics. *Polymer International*, 53(10), 1397-1412. <https://doi.org/10.1002/pi.1587>
- Neese, F., Wennmohs, F., Becker, U., & Riplinger, C. (2020). The ORCA quantum chemistry program package. *The Journal of Chemical Physics*, 152(22). <https://doi.org/10.1063/5.0004608>
- Nikolaidis, A. K., & Achilias, D. S. (2018). Thermal degradation kinetics and viscoelastic behavior of poly(methyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites prepared via in situ bulk radical polymerization. *Polymers*, 10(5), Artículo 491. <https://doi.org/10.3390/polym10050491>
- Parkatzidis, K., Wang, H. S., Truong, N. P., & Anastasaki, A. (2020). Recent developments and future challenges in controlled radical polymerization: A 2020 Update. *Chem*, 6(7), 1575-1588. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.06.014>
- Perrier, S., Jackson, S. G., Haddleton, D. M., & Ameduri, B. (2002). Preparation of fluorinated methacrylic copolymers by copper mediated living radical polymerization. *Tetrahedron*, 58, 4053-4059.
- Pielichowski, K., Njuguna, J., & Majka, T. M. (2023a). Mechanisms of thermal degradation of polymers. En K. Pielichowski, J. Njuguna & T. M. Majka (Eds.), *Thermal Degradation of Polymeric Materials* (2nd, ed., pp. 9-11). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823023-7.00001-0>
- Pielichowski, K., Njuguna, J., & Majka, T. M. (2023b). Thermal degradation of high temperature-resistant polymers. En K. Pielichowski, J. Njuguna & T. M. Majka (Eds.), *Thermal Degradation of Polymeric Materials* (2nd ed., pp. 187-211). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823023-7.00003-4>
- Pielichowski, K., Njuguna, J., & Majka, T. M. (2023c). Thermal degradation of polymers, copolymers, and blends. En K. Pielichowski, J. Njuguna & T. M. Majka (Eds.), *Thermal Degradation of Polymeric Materials* (2nd ed., pp. 49-147). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823023-7.00016-2>
- Quirk, R. P., & Pickel, D. L. (2012). Controlled End-Group Functionalization (Including Telechelics). En K. Matyjaszewski & M. Möller (Eds.), *Polymer science: A comprehensive reference* (pp. 351-412). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00168-0>
- Rahmani, S., Hooshyari, K., Jamalpour, S., Tohidian, M., Maroufkhani, M., Vakili, H., Nobakht, D., & Pourhossein, A. (2023). Thermal stability and thermomechanical properties of fluoropolymer nanocomposites. En K. Deshmukh & C. Mustansar-Hussain (Eds.), *Advanced Fluoropolymer Nanocomposites* (pp. 213-245). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95335-1.00018-9>
- Rantuch, P. (2022). The thermal degradation of polymer materials. En *Ignition of polymers* (pp. 1-43). [https://doi.org/10.1007/978-3-031-13082-3\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-031-13082-3_1)
- Ray, S., & Cooney, R. P. (2018). Thermal degradation of polymer and polymer composites. En M. Kutz (Ed.), *Handbook of environmental degradation of materials* (3<sup>rd</sup> ed., pp. 185-206). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00009-5>
- Robert, E. Y., & Mark, A. P. (2018). *Polymer compositions having improved properties of thermal stability, color, and/or flow* (Patent WO/2019/018340). <https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=WO2019018340>
- Scheirs, J. (1997). *Modern fluoropolymers: High performance polymers for diverse applications*. En J. Scheirs (Ed.). John Wiley & Sons. <https://www.wiley.com/en-us/Modern+Fluoropolymers%3A+High+Performance+Polymers+for+Diverse+Applications-p-9780471970552>
- Shahab, S., Sheikhi, M., Filippovich, L., Khaleghian, M., Dikumar, E., Yahyaei, H., & Borzehandani, M. Y. (2018). Spectroscopic Studies (Geometry Optimization, E  $\rightarrow$  Z Isomerization, UV/Vis, Excited States, FT-IR, HOMO-LUMO, FMO, MEP, NBO, Polarization) and Anisotropy of Thermal and Electrical Conductivity of New Azomethine Dyes in Stretched Polymer Matrix. *Silicon*, 10(5), 2361-2385. <https://doi.org/10.1007/s12633-018-9773-8>
- Shimadzu Corporation. (2001). *UV-2401 PC / UV-2501 PC UV-Vis Spectrophotometer Instruction Manual*.

- Soulestin, T., Ladmiral, V., Dos Santos, F. D., & Améduri, B. (2017). Vinylidene fluoride- and trifluoroethylene-containing fluorinated electroactive copolymers. How does chemistry impact properties? *Progress in Polymer Science*, 72, 16-60. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.04.004>
- S&P Global Commodity Insights. (2022). *Chemical economics handbook - fluoropolymers*.
- Spano, F. C., & Silva, C. (2014). H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors. *Annual Review of Physical Chemistry*, 65(1), 477-500. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103639>
- Tarasov, A. V., Alikhanian, A. S., & Arkhangel'skii, I. V. (2009). Chemical interaction of fluoropolymers with transition metals. *Inorganic Materials*, 45(7), 809-813. <https://doi.org/10.1134/S002016850907019X>
- Truong, N. P., Jones, G. R., Bradford, K. G. E., Konkolewicz, D., & Anastasaki, A. (2021). A comparison of RAFT and ATRP methods for controlled radical polymerization. *Nature Reviews Chemistry*, 5(12), 859-869. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00328-8>
- Wang, Y.-M., Kálosi, A., Halahovets, Y., Beneš, H., de los Santos Pereira, A., & Pop-Georgievski, O. (2024). Solvent effects on surface-grafted and solution-born poly[N-(2-hydroxypropyl) methacrylamide] during surface-initiated RAFT polymerization. *Polymer Chemistry*, 15(20), 2070-2080. <https://doi.org/10.1039/D4PY00177J>
- Witkowski, A., Stec, A. A., & Hull, T. R. (2016). Thermal decomposition of polymeric materials. En M. J. Hurley (Ed.), *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering* (5th ed., pp. 167-254). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2565-0\\_7](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2565-0_7)
- Wood Environment & Infrastructure Solutions. (2020). *Socio-economic assessment of the US fluoropolymer industry*. <https://fluoropolymerpartnership.com/wp-content/uploads/2020/03/Socio-Economic-Assessment-of-the-US-Fluoropolymer-Industry-Executive-Summary.pdf>
- Xie, L.-H., Yin, C.-R., Lai, W.-Y., Fan, Q.-L., & Huang, W. (2012). Polyfluorene-based semiconductors combined with various periodic table elements for organic electronics. *Progress in Polymer Science*, 37(9), 1192-1264. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.02.003>
- Xu, W., Liu, H., Zhang, B., Gao, Y., Hao, L., & Wang, X. (2023). Synthesis and performance of novel fluoro acrylate polymer containing rigid cyclohexane group as a mesogenic core. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 60(12), 884-895. <https://doi.org/10.1080/10601325.2023.2284794>
- Xu, Y., Li, Z., Zhu, K., Sun, X., Liu, Y., Xiong, S., Wu, Y., & Yang, Y. (2022). Thermal degradation behavior and gas phase flame-retardant mechanism of diamine-based polybenzoxazine/polyhexahydrotriazine interpenetrating polymer network. *Polymer Degradation and Stability*, 204, Artículo 110103. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110103>
- Yin, Q., Alcouffe, P., Beyou, E., Charlot, A., & Portinha, D. (2018). Controlled perfluorination of poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrene) (PPFS) and PPFS-functionalized fumed silica by thiol-para-fluoro coupling: Towards the design of self-cleaning (nano)composite films. *European Polymer Journal*, 102, 120-129. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.016>