

Nanocompuestos semiconductores a base de terpolímeros de acrilatos y maleimidas sintetizados *in situ* con MWCNTs

Felipe Robles González^{a*}, Maricela García Zamora^a, José de Jesús Kú Herrera^a, Gregorio Cadenas Pliego^a, José Manuel Mata Padilla^b, Odilia Pérez Camacho^a.

^aCentro de Investigación en Química Aplicada, Química Macromolecular y Nanomateriales, Blvd. Enrique Reyna Herмосillo, #149, Col. San José de los Cerritos, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila, México; ^bCentro de Investigación en Química Aplicada, Procesos de Transformación de Plásticos, Blvd. Enrique Reyna Herмосillo, #149, Col. San José de los Cerritos, C.P. 25294, Saltillo, Coahuila, México; felipe.robles.d23@ciga.edu.mx

Resumen: Se reporta la obtención de una serie de copolímeros poli(metacrilato de metilo-*co*-acrilato de *n*-butilo) [p(MMA-*co*-nBA)] y terpolímeros poli(metacrilato de metilo-*co*-acrilato de *n*-butilo-*co*-*N*-11-carboxiundecilmaleimida) [p(MMA-*co*-nBA-*co*-NUMI)] con diferentes composiciones químicas. Determinadas proporciones molares de comonomeros fueron seleccionadas para la síntesis *in situ* de nanocompuestos, incorporando diferentes concentraciones de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). La obtención de copolímeros, terpolímeros y nanocompuestos se realizó mediante polimerización radicalica libre iniciada por azobisisobutironitrilo (AIBN), alcanzando conversiones de >80% en todas las reacciones. La estructura y composición química de los copolímeros, terpolímeros y nanocompuestos se caracterizó mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN de ¹H). Los pesos moleculares, determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC), resultaron alrededor de los 77 kDa y 324 kDa para \overline{M}_n y \overline{M}_w , respectivamente, con valores de \overline{D} de 1.7 – 4.2. A través del análisis termogravimétrico (TGA) se confirmó la obtención de materiales con temperaturas de degradación térmica de hasta 398°C. El incremento en la estabilidad térmica se atribuye a la presencia de MWCNTs en las matrices poliméricas p(MMA-*co*-nBA) y p(MMA-*co*-nBA-*co*-NUMI). Una mayor incorporación de MWCNTs se relaciona con una mayor concentración del comonomero *N*-11-carboxiundecilmaleimida (NUMI) en la matriz polimérica. La fabricación de filamentos basados en estos nanocompuestos permitió la medición de su resistividad eléctrica (ρ), resultando del orden de $10^1 - 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, valores propios de materiales semiconductores.

Introducción.

La versatilidad de los nanocompuestos poliméricos reside tanto en la matriz polimérica que los conforma, como en las cargas, o rellenos, dispersos en ésta. Por un lado, en función de los monómeros, o comonomeros, seleccionados, y de la metodología de polimerización empleada, es posible controlar las propiedades químicas, térmicas y mecánicas de la matriz polimérica que conforma a un nanocompuesto. Tales propiedades incluyen pesos moleculares y polaridad, estabilidad y transiciones térmicas, dureza, adhesividad, entre otras. De manera particular, el poli(metacrilato de metilo) (PMMA) es un poliacrilato termoplástico que puede obtenerse vía polimerización radicalica libre. Posee un atractivo desempeño mecánico (módulo de Young de 2.0 – 3.0 GPa) y temperatura de procesabilidad (160°C), además de un carácter polar atribuido al grupo éster de su unidad

repetitiva, volviéndolo una matriz polimérica afín a cargas polares. Otro poliacrilato de gran interés es el poli(acrilato de *n*-butilo) (PnBA), polímero suave y flexible, comúnmente utilizado en el desarrollo de pinturas y recubrimientos debido a su adhesividad y capacidad de autorreparación¹. A través de la copolimerización de metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de *n*-butilo (nBA), ha sido posible la síntesis de materiales que comparten los atributos del PMMA y PnBA, dando lugar a copolímeros con alta resistencia mecánica y al impacto, además de ductilidad y flexibilidad². Adicionalmente, incrementos en la estabilidad térmica de estos poliacrilatos, al igual que modificaciones sobre su polaridad a través de la incorporación de diversos grupos funcionales en su estructura química, se han llevado a cabo mediante la copolimerización vía radicales libres de maleimidas con los acrilatos mencionados^{3,4}. Lo anterior no solamente ha permitido la obtención de

materiales con alta estabilidad térmica, sino también ha posibilitado el ajuste de la compatibilidad entre las matrices poliméricas resultantes y las diversas cargas que pueden adicionarse³.

En el desarrollo de nanocompuestos poliméricos eléctricamente semiconductores, los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) son de gran interés debido a su elevada conductividad eléctrica ($10^5 - 10^7$ S/m), además de poseer un módulo de Young de 0.9 – 1 TPa, lo que les permite actuar como disipadores de energía mecánica sobre las matrices poliméricas en las que se adicionan. La obtención de materiales eléctricamente semiconductores a partir de la incorporación de MWCNTs en la síntesis de PMMA ha sido reportada⁵, ampliando el rango de aplicaciones de este poliacrilato.

El presente trabajo abarca la síntesis, evaluación y comparación de las propiedades químicas y térmicas de copolímeros poli(metacrilato de metilo-co-acrilato de *n*-butilo) [p(MMA-co-nBA)] y terpolímeros poli(metacrilato de metilo-co-acrilato de *n*-butilo-co-*N*-11-carboxiundecilmaleimida) [p(MMA-co-nBA-co-NUMI)]. Igualmente, se abarca la síntesis de nanocompuestos eléctricamente semiconductores a base de los copolímeros y terpolímeros mencionados, adicionando diferentes concentraciones de MWCNTs, mismos de los que se evaluó su estabilidad térmica y resistividad eléctrica (ρ).

Parte experimental.

Materiales:

La síntesis de copolímeros y terpolímeros requirió de los acrilatos MMA y nBA (pureza del 99%), y de *N*-11-carboxiundecilmaleimida (NUMI) (pureza del 95%; Sigma Aldrich). Azobisisobutironitrilo (AIBN) se utilizó como iniciador para las polimerizaciones vía radicales libres. El solvente utilizado en dichas polimerizaciones fue tolueno. Los MWCNTs (NC7000) fueron adquiridos de Nanocyl. La precipitación de los productos de reacción se llevó a cabo utilizando metanol. Para la caracterización vía resonancia magnética nuclear de protón (RMN de ¹H) se utilizó

cloroformo deuterado como solvente (grado analítico; Sigma Aldrich).

Método experimental:

La síntesis de los copolímeros p(MMA-co-nBA) y terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI) se llevó a cabo de acuerdo a las proporciones molares establecidas en la Tabla 1.

Tabla 1. Proporciones molares de los comonómeros para la síntesis de copolímeros p(MMA-co-nBA) y terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI).

Reacción	Comonómeros (% molar)		
	MMA	nBA	NUMI
CO-1	85	15	
CO-2	70	30	
CO-3	60	40	
CO-4	50	50	
CO-5	40	60	
TER-1	65	30	5
TER-2	65	25	10
TER-3	60	30	10
TER-4	50	40	10
TER-5	40	50	10
TER-6	30	60	10

Cada reacción se efectuó en un matraz bola de 250 mL, con agitador y refrigerante de serpiente acoplado. El iniciador AIBN se agregó en una concentración de 0.5% respecto al total de moles de los comonómeros de cada reacción. La relación comonómeros:solvente fue de 1:1 para todas las reacciones. El tiempo de reacción fue de 8 horas, la temperatura de reacción fue de 70°C, con agitación constante y bajo atmósfera inerte. Los productos de reacción fueron purificados realizando lavados en metanol frío y secando en estufa de vacío.

La síntesis de nanocompuestos a base de poliacrilatos y MWCNTs se llevó a cabo utilizando un reactor Parr de 600 mL, con agitación mecánica. Las condiciones y tiempos de reacción, así como la metodología de purificación de los productos fueron las establecidas para la obtención de los copolímeros y terpolímeros mencionados. Las proporciones molares de los comonómeros y el contenido de MWCNTs empleado para cada reacción se establece en la Tabla 2.

Tabla 2. Proporciones molares de los comonómeros y porcentaje en masa de MWCNTs para la síntesis de nanocompuestos con matriz polimérica de copolímeros p(MMA-co-nBA) y terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI).

Reacción	Comonómeros (% molar)			MWCNTs (% m/m)
	MMA	nBA	NUMI	
CO-5N	60	40		5
CO-6N	60	40		5
TER-7N	50	40	10	4
TER-8N	50	40	10	5
TER-9N	50	40	10	2
TER-10N	50	40	10	2

La determinación de la resistividad eléctrica (ρ) de los nanocompuestos sintetizados se llevó a cabo partiendo de la medición de la resistencia eléctrica (R) de filamentos elaborados con dichos materiales, y considerando las dimensiones de estos filamentos (longitud = 2 cm; diámetro = 0.2 cm). En función de los valores de R , longitud (l) y área de sección transversal (A) del filamento, ρ fue calculada con la ecuación:

$$\rho = R \frac{l}{A}$$

Resultados y discusión.

Caracterización química/estructural de copolímeros, terpolímeros y nanocompuestos derivados:

La caracterización estructural y cuantificación de la composición química de los copolímeros p(MMA-co-nBA), terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI) y nanocompuestos derivados, se realizó mediante RMN de ^1H . En los espectros RMN de ^1H , obtenidos de estos materiales (Figura 1A y 1B), es posible observar la señal "a" correspondiente a los protones de los grupos metoxi (-O-CH₃; δ = 3.6 ppm) en las unidades MMA⁶. Igualmente, se identifica la señal "b" perteneciente a los protones del grupo metileno (-O-CH₂-; δ = 4.1 ppm) en las unidades nBA⁷. La señal "c" en el espectro del terpolímero p(MMA-co-nBA-co-NUMI) (Figura 1B) se atribuye a los protones del grupo metileno (-CH₂-) adyacente al átomo de nitrógeno del heterociclo de la unidad NUMI⁸. Lo anterior confirma la incorporación de MMA y nBA en la cadena principal de estos copolímeros y terpolímeros, además de la incorporación de NUMI, para el caso particular de los terpolímeros.

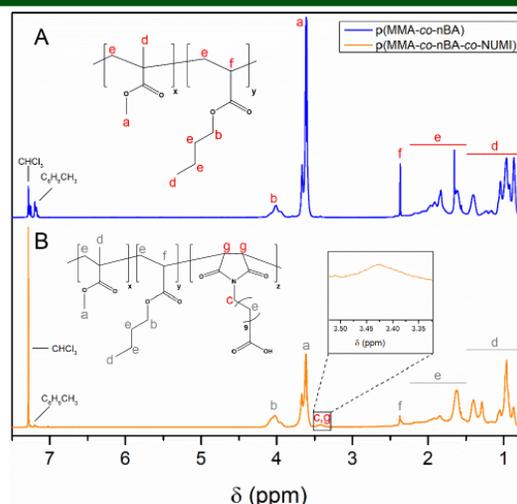


Figura 1. Espectros de RMN de ^1H de (A) copolímero p(MMA-co-nBA) y (B) terpolímero p(MMA-co-nBA-co-NUMI). Se identifican señales de cloroformo y tolueno residual en el rango de 7.30 – 7.14 ppm.

A través de la integración de las señales propias de los comonómeros incorporados, se cuantificó la composición química de cada copolímero y terpolímero, misma que se muestra en la Tabla 3, en conjunto con sus respectivos pesos moleculares y distribuciones de pesos moleculares (\bar{D}), determinados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). En todos los copolímeros y terpolímeros, el porcentaje molar real de MMA resultó ser mayor que el teórico o inicial, ocasionando que los porcentajes reales de nBA y NUMI fueran más bajos que sus respectivas proporciones molares iniciales.

Tabla 3. Composición química, pesos moleculares y \bar{D} de copolímeros p(MMA-co-nBA) y terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI).

	Comonómeros (% molar real)			Pesos moleculares (kDa)		
	MMA	nBA	NUMI	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{D}
CO-1	88.3	11.7		58.5	108.9	1.8
CO-2	76.1	23.9		49.4	103.5	2.0
CO-3	67.3	32.7		48.8	109.4	2.2
CO-4	56.7	43.3		70.7	140.3	1.9
CO-5	46.6	53.4		44.3	69.5	1.5
TER-1	74.6	21.5	3.9	72.2	160.7	2.2
TER-2	75.4	19.1	5.5	76.9	166.8	2.1
TER-3	66.0	28.4	5.6	31.3	79.9	2.5
TER-4	57.3	36.2	6.5	22.1	64.1	2.9
TER-5	47.4	46.5	6.1	63.2	183.2	2.8
TER-6	37.5	56.1	6.4	77.2	324.6	4.2

Lo anterior se atribuye a la mayor reactividad del MMA respecto a nBA y NUMI, relacionándose con la estabilidad superior del radical terciario formado en las unidades de MMA, en comparación con la del radical secundario de nBA⁹. Aunado a esto, el grupo *N*-sustituyente que posee la NUMI ejerce impedimento estérico, lo que puede reducir la reactividad e incorporación de esta maleimida a los terpolímeros resultantes⁴.

Por otro lado, los valores de \overline{M}_n y \overline{M}_w fueron mayores para el caso del copolímero CO-4. Esto se relaciona con una posible disminución de la tasa de conversión del MMA como consecuencia del alto porcentaje molar inicial de nBA (50%) en el medio de reacción. Este efecto “mediador” que ejerce el nBA sobre la copolimerización se aprecia mayormente en el copolímero con mayor contenido de nBA, CO-5, al exhibir un valor de \overline{D} de 1.5, inferior al resto de los copolímeros, terpolímeros y nanocompuestos sintetizados. Cabe mencionar que el rango de pesos moleculares de los terpolímeros fue más amplio que el de los copolímeros. Esto se asocia a fases de propagación prolongadas debido a la estabilización, por resonancia, del radical formado en unidades de NUMI¹⁰.

A partir de pruebas de procesamiento de estos copolímeros y terpolímeros, para su transformación a filamentos, se identificaron las matrices poliméricas con composición química teórica MMA/nBA = 60/40 y MMA/nBA/NUMI = 50:40:10 como las adecuadas para la obtención de filamentos resistentes a la ruptura por flexión. Dichas proporciones molares se seleccionaron para la síntesis de los nanocompuestos con MWCNTs, en los cuales se observaron diferencias entre su composición química real y teórica, atribuyéndose a las diferencias de reactividad de los comonómeros adicionados. Estas composiciones se enlistan en la Tabla 4, al igual que sus pesos moleculares, \overline{D} y contenido de MWCNTs incorporado, cuantificado por análisis termogravimétrico (TGA). En comparación con los copolímeros y terpolímeros sintetizados, el rango de pesos moleculares de estos nanocompuestos resultó más estrecho. Además de esto, sus valores de \overline{D} fueron relativamente bajos (no

mayores a 2.3). Lo anterior podría estar relacionado a una difusión de comonómeros parcialmente inhibida por el aumento en la viscosidad del medio de reacción, generado por la presencia de MWCNTs. Otro punto por destacar es que la incorporación de MWCNTs resultó mayor para aquellos nanocompuestos con matriz polimérica de p(MMA-co-nBA-co-NUMI), mismo que se asocia a un posible enredamiento de dichas cargas con las cadenas alquílicas del *N*-sustituyente de las unidades de NUMI, promoviendo su mayor incorporación en estas matrices poliméricas¹¹.

Tabla 4. Composición química, pesos moleculares, \overline{D} y contenido de MWCNTs de nanocompuestos basados en copolímeros p(MMA-co-nBA) y terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI).

	MMA/ nBA/ NUMI	MWCNTs (% m/m)	Pesos moleculares (kDa)		
			\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{D}
CO-5N	46.6/53.4/0	4.9	63.6	149.0	2.3
CO-6N	70.3/29.7/0	5.2	37.9	66.1	1.7
TER-7N	57.3/35.7/7.0	6.5	43.1	76.3	1.7
TER-8N	57.3/36.2/6.5	6.7	18.2	43.4	2.3
TER-9N	64.2/29.0/6.8	4.4	54.8	96.7	1.7
TER-10N	65.9/28.9/5.2	4.0	49.1	81.6	1.6

Estabilidad térmica de copolímeros, terpolímeros y nanocompuestos derivados:

La evaluación de la estabilidad térmica de los copolímeros y terpolímeros sintetizados se realizó mediante TGA. De acuerdo a las derivadas de las curvas termogravimétricas (dTGA) correspondientes a los copolímeros p(MMA-co-nBA) (Figura 2A), es posible identificar un patrón de degradación térmica de dos etapas, al igual que una tendencia hacia una mayor estabilidad térmica ante el aumento en la proporción molar de nBA. Lo anterior se debe a que la primera pérdida de masa corresponde a la degradación de segmentos conformados por unidades de MMA, comprendiendo un rango de temperatura de 200 – 320°C¹². Por otro lado, la segunda pérdida de masa se atribuye a la degradación de los segmentos de unidades nBA, mismo que concuerda con la estabilidad

térmica superior del PnBA, reportada alrededor de los 375°C¹³.

En las curvas dTGA de los terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI) (Figura 2B) se observa una única fase de pérdida de masa en cinco de los seis materiales evaluados. Asimismo, la temperatura de degradación térmica máxima es, en la mayoría de los casos, superior a la de los copolímeros p(MMA-co-nBA). Esto se atribuye a la incorporación de NUMI, cuya estructura cíclica posee alta resistencia térmica⁸.

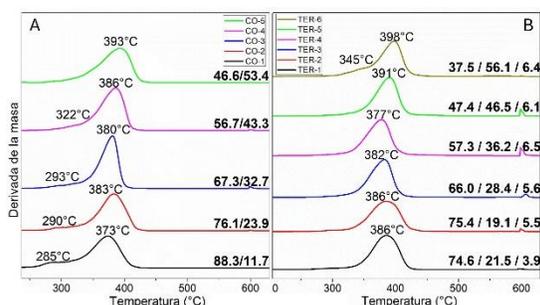


Figura 2. Curvas dTGA de (A) copolímeros p(MMA-co-nBA) mostrando proporciones molares MMA/nBA, y de (B) terpolímeros p(MMA-co-nBA-co-NUMI) mostrando proporciones molares MMA/nBA/NUMI.

El estudio de la influencia de los MWCNTs sobre la resistencia térmica de matrices poliméricas se llevó a cabo seleccionando dos materiales sin carga; el copolímero CO-3 (MMA/nBA = 67.3/32.7) y el terpolímero TER-4 (MMA/nBA/NUMI = 57.3/36.2/6.5). La temperatura de degradación térmica de este copolímero y terpolímero se comparó con las de los nanocompuestos sintetizados. Las curvas dTGA de ambos tipos de materiales (Figura 3) muestran un incremento en la estabilidad térmica de las matrices poliméricas ante la adición de MWCNTs y se debe a la disipación de calor ejercida por dichas cargas, mismas que presentan una temperatura de degradación térmica de 600°C, generando una pérdida de masa apreciable a esta temperatura.

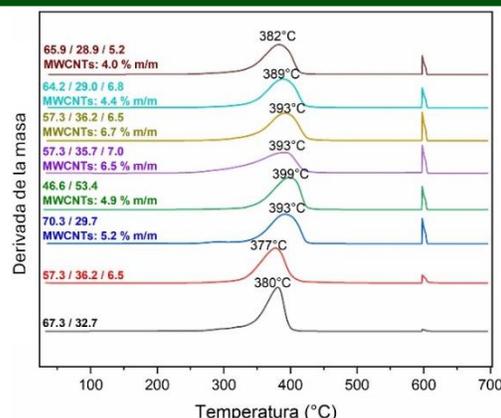


Figura 3. Curvas dTGA de nanocompuestos p(MMA-co-nBA)/MWCNTs y p(MMA-co-nBA-co-NUMI)/MWCNTs, mostrando proporciones molares MMA/nBA o MMA/nBA/NUMI, y porcentaje en masa de MWCNTs incorporados.

Resistividad eléctrica de nanocompuestos p(MMA-co-nBA)/MWCNTs y p(MMA-co-nBA-co-NUMI)/MWCNTs.

Para la determinación de la ρ de los nanocompuestos sintetizados, se realizaron mediciones de R por triplicado para filamentos de cada material. Mediante esta evaluación, se estudió el efecto de diferentes concentraciones de MWCNTs sobre la ρ en los nanocompuestos sintetizados. El logaritmo de la ρ promedio de cada nanocompuesto, al igual que la desviación estándar, se graficó en función del porcentaje en masa de MWCNTs incorporados (Figura 4). A partir de esta gráfica, es posible observar que la ρ de los nanocompuestos evaluados se encuentra dentro del rango de $10^1 - 10^3 \Omega\text{-cm}$, valores propios de materiales eléctricamente semiconductores, indicando la formación de una red percolativa de MWCNTs en la matriz polimérica de estos materiales. A pesar de las variaciones en el contenido de rellenos electroconductores, los valores de ρ no muestran una tendencia definida. Las diferencias entre la ρ de un nanocompuesto a otro pueden deberse a una dispersión heterogénea de MWCNTs en las matrices poliméricas, a la falta de uniformidad en la superficie de las muestras evaluadas, conduciendo a lecturas de R erróneas por la reducción del área de contacto de dichas muestras y los electrodos, al igual que a fracturas y/o huecos en la masa del filamento, comprometiendo la integridad de la red percolativa formada por el relleno electroconductor¹⁴.

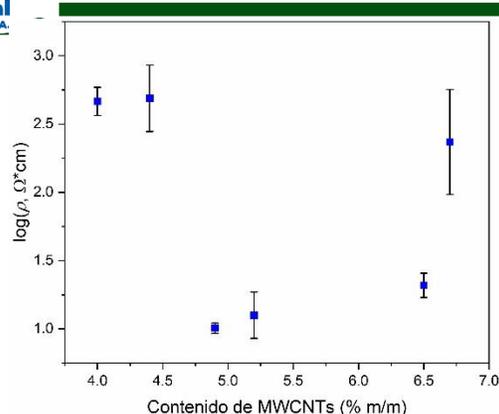


Figura 4. Valores de ρ en función del contenido de MWCNTs incorporado en nanocompuestos sintetizados.

Conclusiones.

Es posible la obtención de nanocompuestos a base de matrices poliméricas sintetizadas vía radicales libres, conformadas por copolímeros y terpolímeros basados en MMA, nBA y NUMI, incorporando, de manera *in situ*, MWCNTs como cargas electroconductoras. El comonomero nBA, al igual que los MWCNTs, incrementan la estabilidad térmica de estas matrices poliméricas. Igualmente, la incorporación de NUMI como comonomero favorece la estabilidad térmica de los terpolímeros resultantes. La presencia de esta maleimida propicia la incorporación de MWCNTs en dichas matrices poliméricas, con lo cual éstas adoptan un carácter eléctricamente semiconductor.

Agradecimientos.

Se agradece el apoyo otorgado del proyecto CONAHCYT CF-2019-845101; DAMA: Descubrimiento Acelerado de Materiales Antibioincrustantes. Los autores agradecen a María Teresa Rodríguez Hernández por el apoyo en la caracterización de pesos moleculares, a María Guadalupe Méndez Padilla, Myrna Salinas Hernández e Israel Sifuentes Nieves por el apoyo en las caracterizaciones térmicas, y a Víctor Eduardo Comparán Padilla por la asistencia en la configuración de los reactores utilizados.

Referencias.

- (1) Peykova, Y.; Lebedeva, O. V.; Diethert, A.; Müller-Buschbaum, P.; Willenbacher, N. Adhesive Properties of Acrylate Copolymers: Effect of the Nature of the Substrate and Copolymer Functionality. *Int J Adhes Adhes* **2012**, *34*, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.12.001>.
- (2) Zhu, Y.; Gao, X.; Luo, Y. Core-Shell Particles of Poly(Methyl Methacrylate)-Block-Poly(n-Butyl Acrylate) Synthesized via

Reversible Addition-Fragmentation Chain-Transfer Emulsion Polymerization and the Polymer's Application in Toughening Polycarbonate. *J Appl Polym Sci* **2016**, *133* (1). <https://doi.org/10.1002/app.42833>.

(3) Hiran, B. L.; Paliwal, S. N. Radical Copolymerization of Maleimide Derivatives with N-Butyl Acrylate and Characterization of Polymers. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials* **2013**, *62* (5), 243–246. <https://doi.org/10.1080/00914037.2011.641634>.

(4) Patel, C. B.; Malek, N. I.; Oswal, S. L. Synthesis and Radical Polymerization of N-[4-N'-(Phenylamino-Carbonyl)Phenyl]Maleimide and Its Copolymerization with Methyl Methacrylate. *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry* **2006**, *43* (2), 289–303. <https://doi.org/10.1080/10601320500437201>.

(5) Blokhin, A.; Stolyarov, R.; Burmistrov, I.; Gorshkov, N.; Kolesnikov, E.; Yagubov, V.; Tkachev, A.; Zaytsev, I.; Tarov, D.; Galunin, E.; Offor, P.; Kiselev, N. Increasing Electrical Conductivity of PMMA-MWCNT Composites by Gas Phase Iodination. *Compos Sci Technol* **2021**, *214*. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.108972>.

(6) Al Khulaifi, R. S.; AlShehri, M. M.; Al-Owais, A. A.; Algarni, T. S.; Saeed, W. S.; Badjah-Hadj-Ahmed, A. Y.; Aouak, T. New Method Based on the Direct Analysis in Real Time Coupled with Time-of-Flight Mass Spectrometry to Investigate the Thermal Depolymerization of Poly(Methyl Methacrylate). *Polymers (Basel)* **2023**, *15* (3). <https://doi.org/10.3390/polym15030599>.

(7) Wright, T. G.; Pfkwa, H.; Pasch, H. Advanced Analytical Methods for the Structure Elucidation of Polystyrene-b-Poly(n-Butyl Acrylate) Block Copolymers Prepared by Reverse Iodine Transfer Polymerisation. *Anal Chim Acta* **2015**, *892*, 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.08.005>.

(8) Hiran, B. L.; Chaudhary, J.; Meena, S.; Paliwal, S. N. *AIBN Initiated Free Radical Homopolymerization of N-(1-Naphthyl)Maleimide and Copolymerization with MMA: Synthesis and Characterization*; 2008; Vol. 85.

(9) Siotek, M.; Matlengiewicz, M. Reactivity Ratios of Butyl Acrylates in Radical Copolymerization with Methacrylates. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* **2014**, *19* (3), 222–233. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2013.879437>.

(10) Bonneaud, C.; Burgess, J.; Vitale, A.; Trusiano, G.; Joly-Duhamel, C.; Friesen, C. M.; Bongiovanni, R. Perfluoropolyalkylether Maleimides for Protection From Oxygen Inhibition and Surface Modification of Photoinitiator-Free UV-Cured Polymers. *Front Mater* **2020**, *6*. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00346>.

(11) Morishita, T.; Matsushita, M.; Katagiri, Y.; Fukumori, K. Effects of the Composition and Molecular Weight of Maleimide Polymers on the Dispersibility of Carbon Nanotubes in Chloroform. *Carbon N Y* **2011**, *49* (15), 5185–5195. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.035>.

(12) Tadano, T.; Zhu, R.; Suzuki, S.; Hoshi, T.; Sasaki, D.; Hagiwara, T.; Sawaguchi, T. Thermal Degradation of Transparent Poly(Methyl Methacrylate)/Silica Nanoparticle Hybrid Films. *Polym Degrad Stab* **2014**, *109*, 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.009>.

(13) Özlem, S.; Hacaloglu, J. Thermal Degradation of Poly(n-Butyl Methacrylate), Poly(n-Butyl Acrylate) and Poly(t-Butyl Acrylate). *J Anal Appl Pyrolysis* **2013**, *104*, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.08.008>.

(14) Wang, Y.; Jing, D.; Xiong, Z.; Hu, Y.; Li, W.; Wu, H.; Zuo, C. Ag-MWCNT Composites for Improving the Electrical and Thermal Properties of Electronic Paste. *Polymers (Basel)* **2024**, *16* (8). <https://doi.org/10.3390/polym1608117>.

