



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

UNIDAD ACADÉMICA PROFESIONAL TIANGUISTENCO

**“SÍNTESIS DE PLÁSTICOS BIO-BASADOS A PARTIR
DE MONÓMEROS BI-FUNCIONALES OBTENIDOS DE
COMPUESTOS DERIVADOS DE ÁCIDOS GRASOS”**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO EN PLÁSTICOS

QUE PRESENTA
MARÍA DEL CARMEN AGUILAR CASTRO

ASESOR:

DR. LUIS EDMUNDO LUGO URIBE

TIANGUISTENCO, MÉX. JULIO 2017

RESUMEN

La mayoría de los monómeros para la producción de plásticos provienen de recursos fósiles; los cuales son finitos y presentan una sobre explotación. Por tal motivo se han realizado numerosas iniciativas para remplazar el petróleo con recursos renovables. Los aceites vegetales y sus ácidos grasos son recursos renovables muy prometedores como materias primas, al ofrecer numerosas ventajas como la fácil disponibilidad, costo relativamente bajo, versatilidad en la estructura y propiedades, biodegradabilidad inherente y amigables con el medio ambiente.

Debido a la importancia de buscar métodos alternos a la producción de plásticos a partir del petróleo, en el presente trabajo de tesis se detalla la síntesis de plásticos bio-basados (poliéster y poliuretano), usando derivados de ácidos grasos como precursores de estos polímeros.

Para la síntesis de los plásticos (poliéster y poliuretano) fue necesario partir del alcohol y ácido oleico como reactivos iniciales; los cuales fueron modificados por reacción de metátesis olefínica cruzada para obtener los monómeros bi-funcionales. Estos fueron sometidos a tres pruebas de caracterización para corroborar que la reacción se llevó a cabo exitosamente.

Posteriormente, los monómeros sintetizados se hicieron reaccionar entre sí o con otros reactivos en presencia o ausencia de catalizador para obtener los plásticos (poliéster y poliuretano).

Finalmente, los plásticos obtenidos fueron caracterizados para corroborar la formación de un plástico, así como analizar propiedades térmicas y reológicas.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	II
RESUMEN.....	I
	V
ÍNDICE.....	V
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABLAS.....	XII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	1
1.2. ANTECEDENTES	2
1.3. JUSTIFICACIÓN	3
1.4. HIPÓTESIS.....	4
1.5. ALCANCES Y LIMITACIONES.....	4
1.6. OBJETIVOS.....	5
1.6.1. Objetivo general.....	5
1.6.2. Objetivos específicos	5
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS	6
2.1. ÁCIDOS GRASOS.....	6
2.1.1. Aceites vegetales como componentes de plásticos	9
2.2. METÁTESIS OLEFÍNICA.....	10
2.2.1. Metátesis cruzada (<i>Cross Metathesis CM</i>)	11
2.3. MATERIALES PLÁSTICOS	11
2.3.1. Tipos de polimerización	12
2.3.1.1. Polimerización por adición.....	12
2.3.1.2. Polimerización por condensación o crecimiento por pasos.....	14
2.3.2. Clasificación de los plásticos	14
2.3.2.1. Comportamiento térmico	15
2.3.2.2. Estructura molecular.....	16
2.3.2.3. Tacticidad.....	19
2.3.2.4. Estado amorfo y estado cristalino.....	20

2.3.2.5. Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión	22
2.3.3. Poliéster	23
2.3.3.1. Propiedades	24
2.3.3.2. Aplicaciones	25
2.3.4. Poliuretanos	26
2.3.4.1. Propiedades de los poliuretanos.....	28
2.3.4.2. Aplicaciones	29
2.4. BIOPLÁSTICOS	29
2.4.1. Plásticos biodegradables.....	30
2.4.2. Plásticos biobasados.....	31
2.4.3. Ventajas y aplicaciones de los bioplásticos	33
2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	33
2.5.1. Espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR)	33
2.5.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	35
2.5.3. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹ H).....	36
2.5.4. Microscopía óptica.....	38
2.5.5. Reometría rotacional	39
CAPÍTULO 3. METODO EXPERIMENTAL	42
3.1. DIAGRAMA DE PROCESO.....	42
3.2. REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS	43
3.2.1. Reactivos.....	43
3.2.2. Material de vidrio y general.....	43
3.2.3. Equipos	44
3.3. SÍNTESIS DE MONÓMEROS BI-FUNCIONALES.....	45
3.3.1. Síntesis del ácido 1,18-octadec-9-enedioico.....	46
3.3.2. Síntesis del alcohol 1,18-octadec-9-enediol.....	46
3.4. SÍNTESIS DE PLÁSTICOS BIOBASADOS	47
3.4.1. Síntesis de poliésteres.....	48
3.4.2. Síntesis de poliuretanos	50
3.5. CONDICIONES DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	51
3.5.1. Espectroscopia de reflexión rotal atenuada (ATR).....	52
3.5.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	52
3.5.3. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹ H).....	52
3.5.4. Microscopia óptica.....	52

3.5.5. Reometría rotacional	53
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	54
4.1. Monómeros bi-funcionales	54
4.1.1. Espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR)	56
4.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	60
4.1.3. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹ H).....	62
4.2. Poliésteres.....	65
4.2.1. Espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR)	67
4.2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	73
4.2.3. Microscopía óptica.....	81
4.2.4. Reometría rotacional	83
4.3. Poliuretanos.....	86
4.3.1. Espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR)	87
4.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	90
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	94
GLOSARIO.....	95
APÉNDICE A.....	96
APÉNDICE B.....	103
BIBLIOGRAFÍA.....	109

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2. Fundamentos

Figura 2.1. Estructura de un ácido graso.	6
Figura 2.2. Isomería cis-trans.	7
Figura 2.3. Disposición espacial de ácidos grasos saturados e insaturados.	8
Figura 2.4. Reacción de metátesis entre olefinas sustituidas simétricamente.	10
Figura 2.5. Mecanismo de reacción de la Metátesis cruzada.	11
Figura 2.6. Estructuras de moléculas en polímeros.	18
Figura 2.7. Diferentes estructuras de copolímeros.	19
Figura 2.8. Tipos de arreglo espaciales en polímeros.	20
Figura 2.9. Estructura polimérica que presenta una región cristalina rodeada de cadenas no ordenadas (región amorfa).	21
Figura 2.10. Temperaturas de transición de un plástico.	23
Figura 2.11. Reacción de polimerización para el poliéster.	23
Figura 2.12. Reacción de polimerización del Poliuretano.	27
Figura 2.13. Relación de los plásticos biobasados y biodegradables en los biopolímeros.	30
Figura 2.14. Sistema de biodegradación en los plásticos.	31
Figura 2.15. Sistema de fabricación para plásticos biobasados.	32
Figura 2.16. Esquema de la técnica de reflectancia total atenuada.	34
Figura 2. 17. Esquema equipo de DSC.	35
Figura 2.18. Curva de DSC mostrando las transiciones térmicas de un polímero.	36
Figura 2.19. Espectro de resonancia magnética nuclear. A	38
Figura 2.20. Microscopio Axio Imager. A2m.	38
Figura 2.21. Reómetro rotacional de placas paralelas.	40

Capítulo 3. Método experimental

Figura 3.1. Diagrama de proceso.....	42
Figura 3.2. Sistema de reacción monómeros bi-funcionales.	45
Figura 3.3. Sistema de reacción polímeros biobasados.	48

Capítulo 4. Resultados y análisis de resultados

Figura 4.1. Reacción química Ácido 1,18-octadec-9-enedioico.....	54
Figura 4.2. Reacción química Alcohol 1,18-octadec-9-enediol.....	54
Figura 4.3. Comparación de espectros de IR del Ácido 1,18-octadec-9-enedioico y Ácido oleico.	56
Figura 4.4. Comparación de Espectro de IR del alcohol 1,18-octadec-9-enediol y alcohol oleico.	58
Figura 4.5. Termograma del Ácido 1, 18-octadec-9-enedioico.	60
Figura 4.6. Termograma de. Alcohol 1, 18-octadec-9-enediol.....	61
Figura 4.7. Espectro de RMN1H de Bis-ácido oleico.....	62
Figura 4.8. Espectro de RMN1H de Bis-alcohol oleico.....	63
Figura 4.9. Reacción de polimerización para el poliéster.	65
Figura 4.10. Espectro de IR Poliésteres experimentos 1-5, 8 y 9.....	68
Figura 4.11. Comparación Espectros de IR monómeros y Experimento 1.	70
Figura 4.12. Comparación Espectros de IR monómeros y Experimento 6 y experimento 7.	70
Figura 4.13. Comparación Espectros de IR monómeros y Experimento 10.	71
Figura 4.14. Comparación de IR; experimento 6, experimento 7 y experimento 10.	72
Figura 4.15. Comparación de termogramas monómeros bi-funcionales y poliésteres Exp. 1 y 9.....	74
Figura 4.16. Termograma, Cristalización (pico máximo) de Poliésteres 100% Biobasados.	75

Figura 4.17. Termograma, fusión (pico mínimo) de poliésteres 100% biobasados.....	75
Figura 4.18. Termograma, cristalización (pico máximo) de poliésteres 50% biobasados. 76	
Figura 4.19. Termograma, fusión (pico mínimo) de poliésteres 50% biobasados.....	76
Figura 4.20. Formación de cristales en experimento 9 "Poliéster 100% biobasado" a 190°C de reacción.	82
Figura 4.21. Formación de cristales en experimento 10 "Poliéster 50% biobasado".	82
Figura 4.22. Curva maestra (G') de Poliéster experimentos 1-10.....	83
Figura 4.23. Curva maestra, viscosidad de poliésteres experimentos 1-10.....	83
Figura 4.24. Curva rampa de temperatura (módulo G'), poliésteres experimentos 1-10... 85	
Figura 4.25. Curva rampa de temperatura (viscosidad n*), poliésteres experimentos 1-10.	85
Figura 4.26. Reacción de polimerización del Poliuretano.....	86
Figura 4.27. Comparación Espectros Infrarrojos de Poliuretanos.	88
Figura 4.28. Comparación espectro IR de monómeros y Poliuretano 50% Biobasado....	89
Figura 4.29. Comparación espectro IR de monómeros y Poliuretano NO Biobasado.....	90
Figura 4.30. Termogramas poliuretano 50% biobasado y poliuretano no biobasado.	91

APÉNDICE A ESPECTROS DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA (ATR)

Figura A.1. Espectro de IR Experimento 1.	97
Figura A.2. Espectro de IR Experimento 2.	97
Figura A.3. Espectro de IR Experimento 3.	98
Figura A.4. Espectro de IR Experimento 4.	98
Figura A.5. Espectro de IR Experimento 5.	99
Figura A.6. Espectro de IR Experimento 6.	99
Figura A.7. Espectro de IR Experimento 7.	100
Figura A.8. Espectro de IR Experimento 8.	100
Figura A.9. Espectro de IR Experimento 9.	101
Figura A.10. Espectro de IR Experimento 10.	101
Figura A.11. Espectro de IR Poliuretano 50% Biobasado.	102
Figura A. 12. Espectro de IR Poliuretano NO Biobasado.	102

APÉNDICE B TERMOGRAMAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Figura B.1. Termograma Experimento 1.	104
Figura B.2. Termograma Poliéster Experimento 2.	104
Figura B.3. Termograma Experimento 3.	105
Figura B.4. Termograma Experimento 4.	105
Figura B.5. Termograma Experimento 5.	106
Figura B.6. Termograma Experimento 6.	106
Figura B.7. Termograma Experimento 7.	107
Figura B.8. Termograma Experimento 8.	107
Figura B.9. Termograma Experimento 9.	108
Figura B. 10. Termograma Experimento 10.	108

LISTA DE TABLAS

Capítulo 2. Método experimental

Tabla 2.1. Ácidos grasos saturados.....	7
Tabla 2.2. Ácidos grasos insaturados.....	8
Tabla 2.3. Propiedades de algunos polímeros de polimerización por adición.....	13
Tabla 2.4. Polímeros Termoestables y termoplásticos.....	16
Tabla 2.5. Aplicaciones de los poliésteres según su proceso de transformación.....	26

Capítulo 3. Método experimental

Tabla 3. 1. Condiciones de reacción del diseño experimental para la síntesis de poliéster.	49
Tabla 3. 2. Diseño experimental para la síntesis de Poliuretano.....	51

Capítulo 4. Resultados y análisis de resultados

Tabla 4. 1. Monómeros bi-funcionales.....	55
Tabla 4. 2. Rendimientos obtenidos en metátesis olefínica.....	56
Tabla 4. 3. Asignación de bandas de absorción en Bis-ácido oleico y Ácido oleico.....	57
Tabla 4. 4. Asignación de bandas de absorción en Bis-alcohol oleico.....	59
Tabla 4. 5. Temperaturas de monómeros bifuncionales.....	61
Tabla 4. 6. Protones identificados en RMN1H del ácido 1,18-octadec-9-enedioico.....	62
Tabla 4. 7. Protones identificados en RMN1H del alcohol 1,18-octadec-9-enediol.....	64
Tabla 4. 8. Condiciones de reacción para PE experimentos 1-10.....	66
Tabla 4. 9. Poliésteres obtenidos por polimerización en condensación.....	67
Tabla 4. 10. Asignación de bandas de absorción de Poliésteres.....	68
Tabla 4.11. Temperatura de Poliésteres.....	78

Tabla 4. 12. Entalpia calculada con la teoría de contribución de grupos.	80
Tabla 4. 13. Porcentaje de cristalinidad de los Poliésteres.....	81
Tabla 4. 14. Poliuretanos obtenidos por polimerización en condensación.....	87
Tabla 4. 15. Asignación de bandas de absorción Poliuretanos.	88
Tabla 4. 16. Tg de los poliuretanos calculado por teoría de contribución de grupos.	92

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El efecto de los productos plásticos en la economía mundial es fundamental: un consumidor promedio usa diversos productos plásticos de manera cotidiana, ya sea para consumo personal (ropa, muebles, artículos de oficina, utensilios de cocina, entre otros) o a través de otras actividades productivas, como la construcción, las comunicaciones, el transporte, el almacenamiento, etcétera; por lo que su consumo ha ido en crecimiento. Tan solo del año 2009 al 2010 la producción mundial de plástico aumento de 15 millones de toneladas (6%) a 265 millones de toneladas y para el 2012 a 288 millones de toneladas.

Como ya se sabe el plástico es sintetizado a partir de derivados del petróleo, como olefinas o los hidrocarburos aromáticos. Este recurso tuvo un consumo de 92.4 millones de barriles por día en el año 2014, esto de acuerdo a la Agencia Internacional de Energía (AIE). Según los datos obtenidos de su elevado consumo y demanda se afirma que las reservas de petróleo se agotarán en el transcurso de no más de 50 años. Conociendo la situación, se está buscando reducir el uso de recursos fósiles y se han realizado importantes esfuerzos para desarrollar productos a partir de fuentes renovables.

La investigación de nuevos recursos, para obtener plástico de fuentes naturales renovables está tomando gran importancia. Es por ello que para este trabajo de investigación se busca sintetizar plásticos biobasados (poliéster y poliuretano) a partir de monómeros bi-funcionales obtenidos de ácidos grasos (alcohol oleico y ácido oleico). Son llamados plásticos biobasados por ser fabricados de biomasa que requiere de etapas de procesamiento químico antes de su utilización.

1.2. ANTECEDENTES

Para independizar a la industria del plástico de la petroquímica, es deseable que su producción se lograra a partir de fuentes renovables, por esto actualmente una de las áreas más estudiadas e importante es la síntesis de plásticos a partir de fuentes renovables. Existen trabajos previos donde se realizó la síntesis de poliésteres y poliuretanos, que se obtuvieron a partir de recursos naturales modificados para su uso como monómeros.

En un trabajo de investigación hecho por Manuel F. Valero y Luis E. Díaz, se utilizaron diisocianatos derivados de lisina, para la síntesis de poliuretanos con carácter más biodegradable, que los obtenidos a partir del diisocianato de isoforona (IPDI), debido a los grupos éster y al mayor carácter hidrofílico que proporcionan los diisocianatos de lisina al poliuretano. Manteniendo propiedades mecánicas y térmicas similares entre ellos.

En el artículo "Preparation and characterization of polyesters with controlled molecular weight method" se realizó la síntesis de poliésteres, usando como catalizador ácido p-tolueno sulfónico, por ser eficiente, de bajo costo y no toxico, partiendo de ácido adípico, mono/di/trietilenglicol, 2-etil-2-(hidroxi metil) propano-1,3-diol y 1,4 butanodiol.

En el trabajo de investigación realizado por Hemyoti Kalita, Niranjana Karak, distintos aceites vegetales fueron modificados por transesterificación para obtener los dioles deseados, necesarios en la síntesis de poliuretanos, resultando plásticos con buenas propiedades mecánicas, térmicas y de memoria. Estos materiales pueden ser usados en diferentes áreas, como suturas quirúrgicas, catéteres, micro actuadores y sensores.

1.3. JUSTIFICACIÓN

La versatilidad que presentan los plásticos para generar gran variedad de objetos, ligereza y bajo costo, los han convertido en materiales insustituibles. Sus aplicaciones son tan diversas que van del envase y embalaje a la fabricación de productos médicos y de partes automotrices, por lo que constituyen el principal componente en muchos objetos de uso cotidiano.

Es así que los cambios en el estilo de vida, especialmente en los patrones de uso y consumo, han llevado a un incremento continuo en la producción de estos materiales, la asociación *Plastics Europe* cifró la producción mundial de plásticos del año 2015 en 270 millones, además el uso del plástico en productos con una vida útil corta como los de embalaje, ha generado una preocupación de los efectos ambientales causado por la resistencia a la degradación de estos materiales. Un ejemplo son las bolsas plásticas que tardan alrededor de 150 años en degradarse estando expuestas, sin embargo cuando se encuentran enterradas su tiempo de degradación aumenta a 1000 años.

Debido a que la mayoría de los plásticos se producen a partir del procesamiento de petróleo, se cuestiona su contribución al agotamiento de este recurso y a los efectos ambientales por su extracción. Es necesario tomar en cuenta que solo el 6% de las sustancias derivadas del petróleo se consumen actualmente en la fabricación de plásticos, mientras que los sectores de todo tipo ligados al transporte ocupan casi los dos tercios del total del petróleo extraído.

Conociendo la situación del petróleo en la actualidad, se está buscando reducir el uso de recursos fósiles y se han realizado importantes esfuerzos para desarrollar productos a partir de fuentes renovables como lo son los ácidos grasos. Es por ello que para este trabajo de investigación se busca sintetizar plásticos biobasados (poliéster y poliuretano) a partir de monómeros bi-funcionales obtenidos de ácidos grasos (alcohol oleico y ácido oleico).

1.4. HIPÓTESIS

Con base en la literatura, donde se sustenta que es posible la síntesis de poliésteres a partir de un diol y un diácido, y la obtención de poliuretanos a partir de un diol y un diisocianato, a través de polimerización por crecimiento por pasos, es posible llevar a cabo la síntesis de plásticos biobasados (poliéster y poliuretano) a partir de un diisocianato y de monómeros bifuncionales obtenidos de fuentes naturales renovables por reacción de metátesis olefínica.

1.5. ALCANCES Y LIMITACIONES

Este trabajo de investigación se enfoca a la síntesis de monómeros bifuncionales a partir de ácidos grasos, los cuales se utilizarán para obtener poliéster y poliuretano por una polimerización de condensación.

1.6. OBJETIVOS

1.6.1. Objetivo general

Sintetizar plásticos biobasados a partir de monómeros bi-funcionales obtenidos de ácidos grasos.

1.6.2. Objetivos específicos

- Realizar investigación de temas de importancia para el desarrollo adecuado de este proyecto de investigación. Los temas a investigar son; reacción de metátesis cruzada, reacciones de polimerización y técnicas de caracterización (ATR, DSC, RMN¹H, microscopia óptica y reometría rotacional).
- Llevar a cabo la síntesis de los monómeros bi-funcionales (alcohol 1,18-octadec-9-enediol y ácido 1,18-octadec-9-enedioico) y caracterizar el producto obtenido por las siguientes técnicas: ATR, DSC y RMN¹H.
- Llevar a cabo la polimerización de los monómeros y reactivos para obtener los plásticos (poliéster y poliuretano). Efectuar pruebas de caracterización (ATR, DSC, reometría rotacional y microscopia óptica) a plásticos sintetizados (poliéster y poliuretano).

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS

2.1. ÁCIDOS GRASOS

Los ácidos grasos se producen de forma natural y se derivan de grasas animales, aceites de pescado y aceites vegetales. Son compuestos orgánicos que poseen un grupo funcional carboxilo y una cadena hidrocarbonada larga que puede tener entre 4 y 36 átomos de carbono en su estructura. Su fórmula general es $C_nH_{2n}O_2$, y en la figura 2.1 se observa la molécula de un ácido graso, donde R representa una cadena de átomos de carbono e hidrogeno. [5]

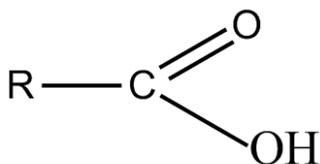


Figura 2.1. Estructura de un ácido graso.

El grupo carboxílico y la cadena de átomos de carbono proporcionan las propiedades de un ácido graso, siendo así que los ácidos grasos que tienen más de 6 carbonos en su molécula, son prácticamente insolubles en agua. Este comportamiento se debe a que conforme crece la longitud de cadena, aumenta la porción no polar de la molécula y permanece constante el carboxilo, que es la porción polar. Por otra parte, al disminuir la solubilidad en agua, aumenta su solubilidad en los solventes orgánicos. [6]

Los ácidos grasos pueden dividirse en dos grandes grupos: los saturados y los insaturados. Los ácidos grasos saturados, cuentan con átomos de carbono y cadenas de alquilo que están conectados por enlaces sencillos. Sus cadenas son más estables y por lo tanto poco reactivas. Por esta razón, en los cristales de ácidos grasos saturados, las moléculas están mejor

empaquetadas y sus puntos de fusión son más altos. [7] En la tabla 2.1 se observan ejemplos de ácidos grasos saturados.

Tabla 2.1. Ácidos grasos saturados.

Formula	Nombre común	Nombre Químico
CH ₃ -COOH	Ácido acético	Ácido etanoico
CH ₃ -CH ₂ -COOH	Ácido propiónico	Ácido propanoico
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	Ácido butírico	Ácido butanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	Ácido caprílico	Ácido octanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	Ácido cáprico	Ácido decanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH	Ácido láurico	Ácido dodecanoico
CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	Ácido mirístico	Ácido tetradecanoico

Los ácidos grasos insaturados cuentan con múltiples enlaces en su cadena, por lo que dan reacciones de adición y son sensibles a la oxidación, además cuentan con isomería *cis-trans*, figura 2.1.

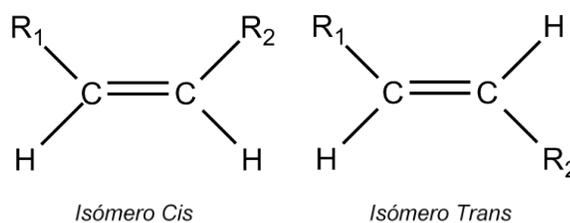


Figura 2.2. Isomería cis-trans.

Al obtener los ácidos grasos insaturados de fuentes naturales se encuentran en la forma *cis*, pero al someterse en procesos industriales a temperaturas elevadas se isomerizan parcialmente en la forma *trans*, provocando que pierdan sus propiedades fisiológicas y los efectos beneficiosos que pudieran poseer. [7] [8] En la tabla 2.2 se muestran algunos ácidos grasos insaturados.

Tabla 2.2. Ácidos grasos insaturados.

Formula	Nombre común	Nombre Químico
$C_{16}H_{30}O_2$	Ácido palmitoleico	Ácido 9-exadecenoico
$C_{18}H_{34}O_2$	Ácido oleico	Ácido 9-octadecenoico
$C_{18}H_{32}O_2$	Ácido linoleico	Ácido 9-12 octadecatrienoico
$C_{18}H_{30}O_2$	Ácido linolénico	Ácido 9-12-15-octadecatrienoico
$C_{20}H_{32}O_2$	Ácido araquidónico	Ácido 5-8-11-14-icosatetraenoico
$C_{24}H_{46}O_2$	Ácido nervónico	Ácido 15-tetracosenoico

Cuando los ácidos grasos insaturados presentan enlaces dobles *cis*, se altera la forma lineal recta de los ácidos grasos dándoles forma angular. En la figura 2.3 se observa el efecto de los enlaces dobles en la forma de los ácidos grasos.

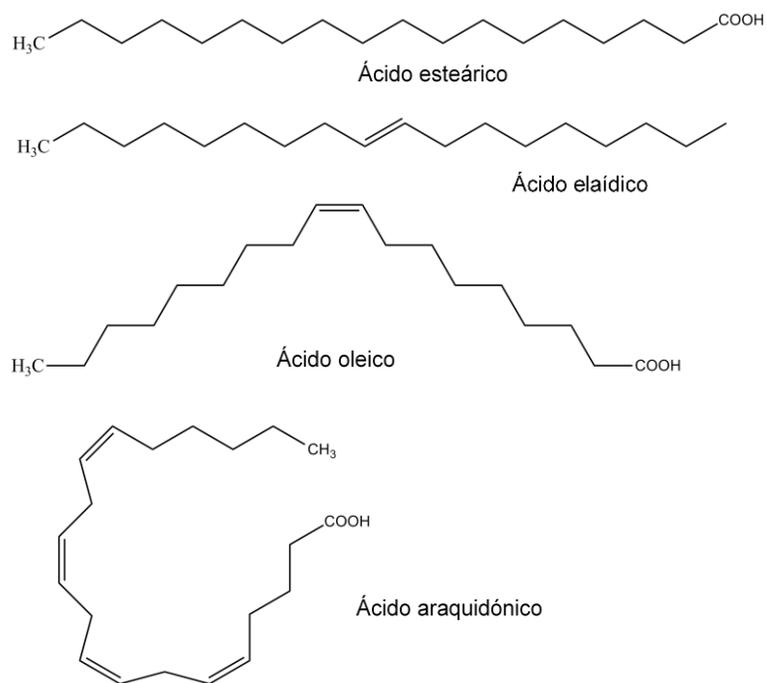


Figura 2.3. Disposición espacial de ácidos grasos saturados e insaturados.¹

¹ E. P. Yúfera, Química Orgánica Básica y Aplicada, Barcelona: REVERTÉ, 2007, p. 928.

Los ácidos grasos saturados e insaturados cuentan con un orden espacial en sus cadenas hidrocarbonadas. Para el caso de los saturados, los enlaces sencillos proporcionan mayor flexibilidad a la cadena, la conformación más estable es aquella que cuenta con una cadena lo más extendida posible, minimizando las interacciones repelentes entre átomos vecinos. Mientras que para los insaturados la cadena hidrocarbonada se ve limitada para una alineación más extendida, esto debido a la rigidez de los dobles enlaces que impiden que los distintos sustituyentes de los carbonos implicados en ellos puedan rotar a su alrededor. Las diferencias en su estructura espacial influyen directamente en sus propiedades físicas. [8] [9]

2.1.1. Aceites vegetales como componentes de plásticos

El creciente interés por encontrar alternativas del petróleo y por las especiales características químicas que poseen los aceites vegetales y ácidos grasos los vuelve adecuados para su aplicación en la síntesis de plásticos o como aditivos.

El que los triglicéridos en su forma natural sean moléculas de baja reactividad, podría significar una desventaja en su aplicación polimérica; sin embargo, esta característica proporciona la oportunidad de ampliar las posibilidades sintéticas de los aceites vegetales a través de la introducción de grupos funcionales fácilmente polimerizables en sus sitios reactivos.

Se pueden diferenciar al menos tres usos diferentes de los aceites vegetales en aplicaciones para plásticos: [10]

- 1) Como aditivos de plásticos: plastificantes y estabilizantes.
- 2) Como unidades generadoras de plásticos: entrecruzantes en el caso de termoplásticos.
- 3) Como base para la síntesis de resinas termoestables.

2.2. METÁTESIS OLEFÍNICA

El término de metátesis en la química de alquenos indica el intercambio de átomos de carbono entre un par de olefinas para producir dos olefinas diferentes con sustituyentes intercambiados. En este proceso de metátesis se rompen y se forman enlaces dobles entre los átomos de carbono, provocando un cambio en los sitios que ocupan los grupos de átomos. Esto se debe a la acción de unos catalizadores especiales que permiten llegar al equilibrio en tiempos razonables. En la figura 2.4 se observa el mecanismo de reacción para la metátesis de olefinas.

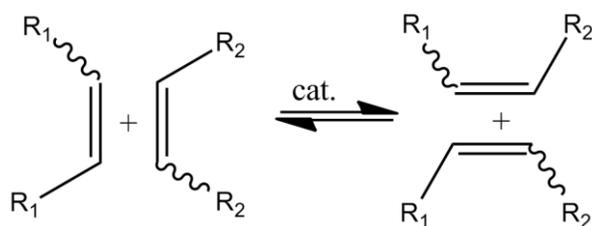


Figura 2.4. Reacción de metátesis entre olefinas sustituidas simétricamente. ²

El uso de los catalizadores sintetizados por R. Grubbs y R. R. Schrock, basados en rutenio y molibdeno respectivamente, han logrado obtener métodos de síntesis más eficientes a presión y temperatura ambiente, con menor número de etapas, generando menos residuos y resultando más respetuosos con el medio ambiente al emplear disolventes menos contaminantes y formando subproductos menos tóxicos, por lo tanto la metátesis de olefinas supone un gran avance en la química verde. [11]

² C. Nevado, La reacción de metátesis como herramienta fundamental en la síntesis total de productos naturales complejos, Real Sociedad Española de Química, 2008.

2.2.1. Metátesis cruzada (*Cross Metathesis CM*)

Es el intercambio intermolecular de carbenos entre dos olefinas a través de un complejo metal-carbeno. Se utiliza normalmente en olefinas acíclicas terminales para la síntesis de alquenos obteniendo etileno como subproducto. Cuando se utilizan olefinas asimétricas disustituidas como compuestos de partida, se obtiene una mezcla compleja de productos, ya que se da la metátesis cruzada con otra molécula del mismo sustrato formando un dímero, figura 2.5. [12]

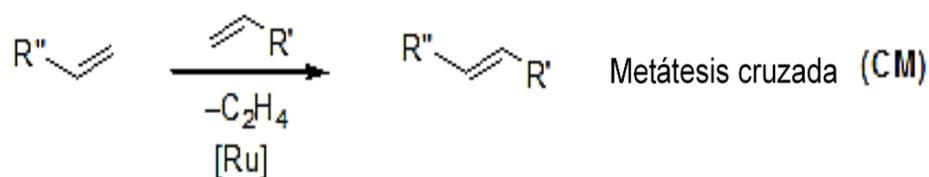


Figura 2. 5. Mecanismo de reacción de la Metátesis cruzada.

2.3. MATERIALES PLÁSTICOS

Los plásticos son productos artificiales que no pueden ser encontrados en la naturaleza. Estos son producidos artificialmente de materiales orgánicos, petróleo, gas natural o incluso biomasa. [13] Los monómeros son moléculas de bajo peso molecular que se combinan para formar polímeros y las reacciones a través de las cuales estos se obtienen se conocen como reacciones de polimerización. [14]

El número de monómeros conectados para formar una cadena molecular, influye fuertemente en las propiedades finales del plástico. Se le llama oligomero cuando el número de polimerización es pequeña y sólo algunos monómeros son enlazados; sin embargo, al incrementar el número de polimerización, el peso molecular de los oligomeros también aumenta, obteniendo compuestos que inician de un estado gaseoso a líquido y finalmente a un sólido que puede ser ceroso o quebradizo. [15]

La longitud de la cadena del polímero se especifica por el número de unidades que se repiten en la cadena, a lo que se le llama grado de polimerización (*DP por sus siglas en inglés Degree Polimerization*), mientras que el peso molecular del polímero es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización. [16]

2.3.1. Tipos de polimerización

El proceso de polimerización generalmente se clasifica de acuerdo con los tipos de reacciones implicadas en la síntesis. Existen dos tipos principales de polimerización:

- a) Por adición o polimerización por crecimiento de cadena
- b) Por condensación o crecimiento por pasos

2.3.1.1. Polimerización por adición

Es un proceso en cadena, donde un monómero se adhiere a un segundo, después a un tercero y así consecutivamente hasta formar una macromolécula. En los polímeros de adición, la unidad estructural de repetición tiene la misma composición que la del monómero de partida. [14] [17]

Es un proceso usualmente exotérmico, que conduce rápidamente a un polímero con peso molecular muy alto, y de estructura lineal; sin embargo, en ocasiones se puede lograr la reticulación usando monómeros con dos dobles enlaces. [18] La polimerización implica tres pasos: iniciación, propagación y terminación.

- a) **Iniciación:** en este paso se inicia la reacción usando un catalizador, que es típicamente un peróxido ya que sus moléculas son inestables y al ser calentadas se descomponen convirtiéndose en radicales libres altamente reactivos, que, en presencia de una gran cantidad de monómeros, reaccionan con una molécula de monómeros volviéndose parte de ella y

finalmente se transfiere al final del monómero formando un nuevo radical. [19] [20]

- b) Propagación: En esta etapa los nuevos radicales chocan y reaccionan con otro monómero para dar un radical nuevo más grande, que a su vez reacciona con otro y así, sucesivamente. La etapa de propagación o crecimiento es un proceso comercial que por lo general toma un par de segundos, por ejemplo 1000 unidades monoméricas se dan en el orden de 10^{-2} y 10^{-3} segundos. [20]
- c) Terminación: en esta etapa cesa el crecimiento de la cadena, ya sea por formación de una molécula no reactiva o por reacción del iniciador u otro componente químico con enlace activo simple y como resultado cesa el crecimiento de la cadena. [19]

En la tabla 2.3 se muestran algunos ejemplos de polímeros sintetizados por adición con algunas de sus propiedades.

Tabla 2.3. Propiedades de algunos polímeros de polimerización por adición. ³

Nombre del Polímero	Propiedades
Polietileno de baja densidad (LDPE)	Suave, solido ceroso.
Polietileno de alta densidad (HDPE)	Rígido, solido translucido.
Cloruro de Polivinilo (PVC)	Solido rígido y fuerte.
Politetra Fluoretileno (PTFE, Teflon)	Resistente, solido suave.
Poli Metil Metacrilato (PMMA)	Duro, solido transparente

³ C. L. M. D. S. Kumbar, Natural and Synthetic Biomedical Polymers, Amsterdam: ELSEVIER, 2014.

2.3.1.2. Polimerización por condensación o crecimiento por pasos

Este tipo de polimerización involucra dos reactivos químicos con grupos funcionales que pueden unirse para formar enlaces entre ellos. Se generan pequeñas moléculas tales como agua, metanol o cloruro de hidrogeno como subproductos. [20] Por lo general la polimerización por condensación se refiere:

- Reacciones entre dos distintos componentes químicos, que poseen al menos dos grupos funcionales que pueden reaccionar con los grupos funcionales de los otros monómeros. Por ejemplo, una reacción de un di-ácido y un diol producen poliésteres. [17]
- Reacciones entre una especie de reactivo químico con dos diferentes grupos funcionales. Un grupo funcional de una molécula reacciona con el otro grupo funcional de la segunda molécula. Por ejemplo, la polimerización de un ácido amino inicia con la condensación de dos moléculas de monómeros. [17]

La polimerización por condensación como se ha mencionado antes, se produce por pasos. En primer lugar, se forma un dímero, a continuación, un trímero, después un tetrámero y así sucesivamente hasta que el polímero termina. Este tipo de polimerización es más lenta que la polimerización por adición. [17]

2.3.2. Clasificación de los plásticos

Los plásticos pueden ser clasificados de distintas maneras: basados en su comportamiento térmico, según su estructura, su tacticidad y basados en los arreglos de su cadena.

2.3.2.1. Comportamiento térmico

En esta clasificación los plásticos son divididos en dos grupos de acuerdo al comportamiento que presenten cuando son calentados.

a) Termoplásticos: son polímeros lineales o ramificados con estructura amorfa o cristalina, que pueden ser reblandecidos con temperatura y volverse duros al enfriarse por repetidas veces. Tomando la forma del material que lo contenga. La respuesta mecánica de polímeros termoplásticos está muy influenciada por la masa molecular, los enredos de la cadena, la alineación de la cadena y el grado de cristalinidad. [21]

b) Termoestables: son plásticos cuyas cadenas poliméricas están unidas químicamente por fuertes enlaces covalentes, que forman estructuras con redes tridimensionales, son materiales rígidos y difíciles de solubilizar. Este tipo de plástico una vez que toma una forma, ya no puede ser reprocesado o reblandecido por temperatura, ya que se necesita una gran cantidad de energía requerida para separar las cadenas reticuladas que la energía necesaria para romper las cadenas principales, resultando en la destrucción total del polímero. Los plásticos termoestables no pueden ser reciclados, ya que se degradan al ser calentados. Las propiedades mecánicas de estos polímeros amorfos dependen de la masa molecular y la densidad de reticulación. [21] [22]

En la tabla 2.4 se muestran algunos polímeros termoplásticos y termoestables.

Tabla 2.4. Polímeros Termoestables y termoplásticos. ⁴

Termoplásticos	Termoestables
Polietileno	Poliuretanos
Polipropileno	Poliureas
Poliestireno	Resina epoxi
Policloruro de vinilo	Resinas fenólicas
Polietileno de tereftalato	Poliésteres Insaturados
Poli metil metacrilato	
Poliamida	

2.3.2.2. Estructura molecular

La estructura química determina en gran parte las propiedades físicoquímicas del plástico, y por lo tanto su utilidad para determinadas aplicaciones. Los dos factores estructurales esenciales a tener en cuenta son: la naturaleza química del monómero y la forma en que se encuentran enlazados.

Así por ejemplo, el uso de monómeros que contengan unidades aromáticas está asociado con polímeros de mayor resistencia térmica y mecánica. Mientras que el uso de monómeros con cadenas alifáticas relativamente largas se asocia con la producción de polímeros que posean una mayor flexibilidad. Del mismo modo la presencia de grupos polares puede modificar apreciablemente, junto a otras propiedades la interacción del producto final con distintos solventes. [23]

Por otro lado, los monómeros pueden enlazarse formando largas cadenas lineales o bien formando estructuras ramificadas o estructuras entrecruzadas o reticulares, que a continuación se detallan brevemente.

⁴ D. P. S. Jose Aguado, Feedstock Recycling of Plastic Wastes, Cambridge: RSC Clean Technology Monographs, 1999.

- a) **Polímero Lineal:** las unidades monoméricas se unen unas a otras formando cadenas largas sencillas. En este tipo de polímeros la cristalización es muy fácil ya que no existen restricciones al alineamiento de las cadenas, figura 2.6a.
- b) **Polímeros ramificados:** su cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias como se observa en la figura 2.6b. La eficacia del empaquetamiento de la cadena se reduce con las ramificaciones y, por tanto, también disminuye la densidad del polímero. Los materiales con ramas interfieren en la cristalización, por lo que nunca son totalmente cristalinos, incluso una ramificación excesiva puede prevenir toda cristalización.
- c) **Polímeros entrecruzados:** en estos polímeros, las cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes, lo que les proporciona varios grados de cristalinidad, figura 2.6c.
- d) **Polímeros reticulados:** las unidades monoméricas trifuncionales, que tienen tres enlaces covalentes activos, forman redes tridimensionales en lugar de las cadenas lineales generadas por las unidades monoméricas bi-funcionales. Estos tipos de materiales son casi totalmente amorfos, cuentan con propiedades mecánicas y térmicas específicas, figura 2.6d.

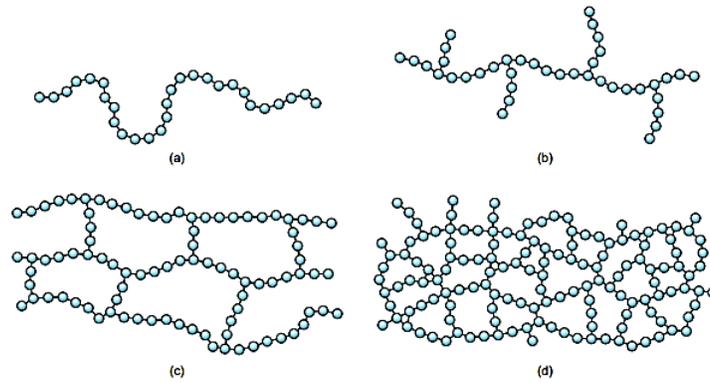


Figura 2.6. Estructuras de moléculas en polímeros.⁵
 (a) Lineales, (b) Ramificado; (c) Entrecruzado; y (d) Reticulado.

Los cuatro tipos de estructuras mencionadas anteriormente pertenecen a los homopolímeros, aquellos formados por la polimerización de un único monómero.

Los copolímeros se producen utilizando dos monómeros, lo que permite una mayor versatilidad a la hora de intentar configurar las propiedades del producto final, pero también puede conferirle una complejidad estructural mucho mayor. Dependiendo del proceso de polimerización y de las fracciones de las unidades monoméricas, es posible obtener cuatro tipos de secuencias en las cadenas.

- **Alternantes:** son aquellas que como bien lo indica su nombre, las dos unidades monoméricas se van alternando en las posiciones de la cadena.
- **Aleatorias:** las dos unidades monoméricas están distribuidas aleatoriamente a lo largo de la cadena.
- **De bloque:** en este tipo de copolímeros, las unidades monoméricas idénticas se unen en un grupo a lo largo de la cadena.

⁵ P. G. Mikell, Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes and Systems, Wiley, 2010.

- **De injertos o ramificada.** La cadena principal está formada por un tipo de unidad monómerica y todas las cadenas laterales están constituidas por el otro tipo de unidad monómerica.

En la figura 2.7 se observan los diferentes tipos de estructura en un copolímero.

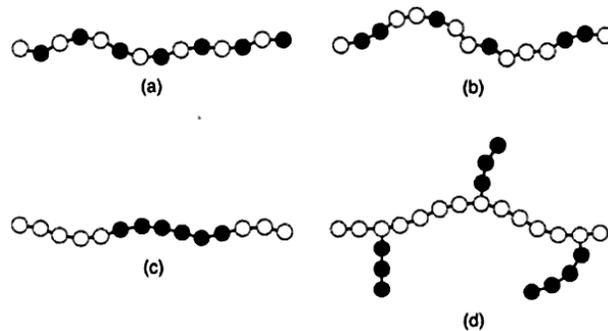


Figura 2. 7. Diferentes estructuras de copolímeros. ⁶
 (a) Alternante, (b) Aleatorias, (c) Bloque y (d) Injerto.

2.3.2.3. Tacticidad

En las cadenas poliméricas pueden aparecer distintas formas, el proceso de polimerización conduce a cada una de estas diferentes ordenaciones espaciales. Cuando no hay ordenamiento en la cadena molecular los polímeros se denominan *atácticos*; este tipo de ordenamiento hace que este tipo de polímeros sean difíciles de cristalizar, y cuando hay un alto grado de orden existen dos posibilidades; el polímero *isotáctico* que tienen todos los grupos del mismo lado de la cadena extendida y los que tienen los grupos alternados de forma regular a ambos lados de la cadena reciben el nombre de *sindiotácticos*. Los dos últimos polímeros son

⁶ M. p. Groover, Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas., México: PEARSON Prentice Hall, 1997.

generalmente cristalinos, debido a la regularidad de las posiciones de los grupos laterales que contribuyen al proceso de ordenación de las cadenas contiguas. Al ser mayor el tamaño de los grupos sustituyentes, menor es la tendencia a la cristalización, figura 2.8. [24] [25]

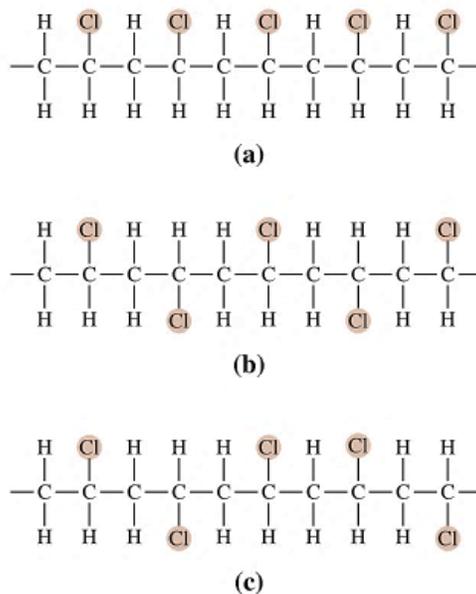


Figura 2.8. Tipos de arreglo espaciales en polímeros. ⁷
 (a) isotáctico, (b) sindiotáctico y (c) atáctico

2.3.2.4. Estado amorfo y estado cristalino

Los términos cristalino y amorfo se utilizan normalmente para indicar las regiones ordenadas y desordenadas de los polímeros, respectivamente.

La cristalinidad se puede considerar como el empaquetamiento de cadenas moleculares para producir una disposición atómica ordenada, donde se encuentran grupos de largas cadenas plegadas sobre sí mismas. Las moléculas poliméricas, como consecuencia de su tamaño

⁷ C. L. M. D. S. Kumbar, Natural and Synthetic Biomedical Polymers, Amsterdam: ELSEVIER, 2014.

y de su complejidad, suelen ser parcialmente cristalinas con regiones cristalinas dispersas dentro de un material amorfo, figura 2.9.

En la región amorfa aparecen cadenas desordenadas, condición muy común debido a las torsiones, pliegues y dobleces de las cadenas que impiden la ordenación de cada segmento de cadena. [26] [19]

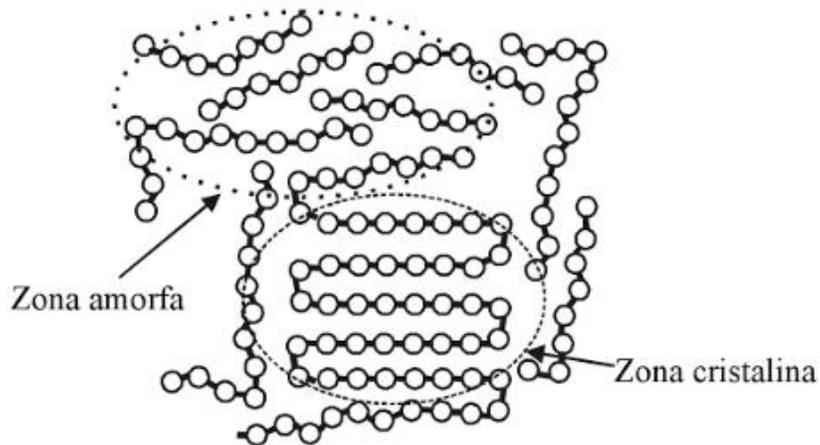


Figura 2.9. Estructura polimérica que presenta una región cristalina rodeada de cadenas no ordenadas (región amorfa).⁸

Para que las cadenas logren obtener una configuración ordenada durante la cristalización necesitan contar con el suficiente tiempo para moverse y alinearse. Un polímero cristalino cuenta con una densidad mayor que la de un amorfo del mismo material y peso molecular ya que cuentan con una estructura muy empaquetada.

La cristalización no está favorecida en los polímeros constituidos por unidades químicamente complejas, como tampoco se evita en polímeros químicamente sencillos incluso a velocidades de enfriamiento muy rápidas. [26]

⁸ M. N. S. Ballesteros, Tecnología de proceso y transformación de materiales, Catalunya: Edicions UPC, 2005.

El grado de cristalinidad del material polimérico repercute en sus propiedades físicas. Los polímeros cristalinos son más resistentes a la disolución y el ablandamiento térmico.

2.3.2.5. Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión

Cuando el plástico se encuentra en estado líquido o fundido sus moléculas se encuentran ovilladas o enmarañadas ya que no existe una fuerza externa que las obligue a orientarse en una dirección, pero cuando se presenta la energía suficiente, las moléculas empiezan a moverse y los átomos de las cadenas rotan alrededor de los ángulos de enlace, produciéndose cambios de conformación y por tanto aumenta el volumen libre asociado con cada molécula, sin embargo la capacidad de rotación de los enlaces está limitada por impedimentos esféricos. [14]

Cuando los plásticos se encuentran a temperaturas elevadas, los termoplásticos se encuentran en un estado líquido o fundido en el que pueden pasar rápidamente de una conformación a otra, mientras que a medida que la temperatura disminuye existe menos energía y el cambio de conformación es más lento. [27]

En los polímeros amorfos la disminución del volumen se produce de forma gradual con la temperatura, existiendo solo la temperatura de transición vítrea (T_g), a partir de la cual el material sufre un marcado cambio de propiedades. Por debajo de la T_g los polímeros presentan rigidez y fragilidad, mientras que por encima de su T_g los polímeros amorfos se comportan como cauchos o elastómeros, figura 2.10. [28]

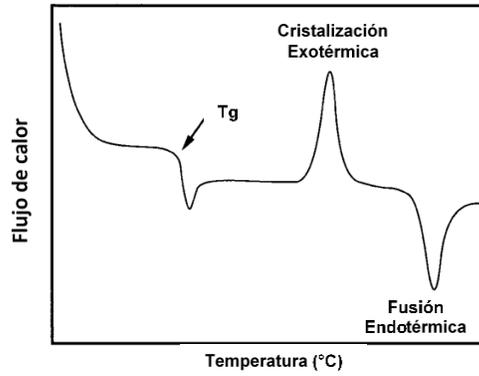


Figura 2.10. Temperaturas de transición de un plástico.

2.3.3. Poliéster

El poliéster es un polímero de condensación formado por la reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol para crear un enlace éster, figura 2.11.

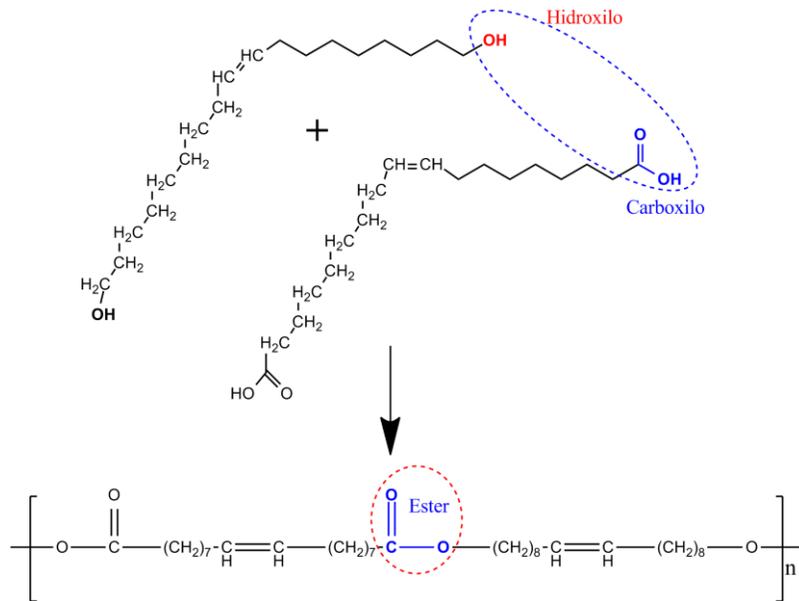


Figura 2.11. Reacción de polimerización para el poliéster.

Una característica única de los poliésteres es su capacidad para someterse a reacciones de condensación adicionales durante el

procesamiento o cuando está en estado sólido. El agua, cuando está presente a altas temperaturas en masas fundidas de poliéster, puede depolimerizar poliésteres a través de una reacción de hidrólisis. Por esta razón, los fabricantes deben secar cuidadosamente el polímero antes de la transformación. [15]

Los poliésteres se clasifican como termoplásticos o termoestables. Aunque ambos poseen enlaces éster en sus cadenas principales, son muy diferentes químicamente y en su aplicación. Los poliésteres termoplásticos son lineales y saturados, mientras que los poliésteres termoestables son polímeros insaturados de bajo peso molecular reticulados con monómeros de vinilo para producir redes altamente ramificados como producto final. [29]

La estructura molecular que conecta el grupo éster puede variar sobre un rango amplio, haciendo del poliéster un plástico con aplicaciones muy diversas que abarcan desde matrices biomédicas a fibras y materiales de rendimiento resistentes a la temperatura. [30]

2.3.3.1. Propiedades

Los poliésteres muestran excelentes propiedades físicas, mecánicas y químicas, tales como:

- a) Tracción: los poliésteres tienen una excelente resistencia a la tracción, su cadena polimérica relativamente inflexible, crea un polímero más quebradizo, pero con una elevada resistencia a la tracción. [15]
- b) Impacto: su resistencia es a menudo insuficiente para aplicaciones sensibles al impacto, es por eso que las resinas son compuestas con fibra de vidrio y modificadores de impacto para aumentar la resistencia al impacto. [15]

- c) Propiedades eléctricas: los poliésteres son resistentes cuando se exponen a cargas eléctricas continuas, por lo cual a menudo se utilizan en alojamientos eléctricos. [15]
- d) Resistencia a solventes: son materiales resistentes generalmente a solventes orgánicos en temperatura ambiente, mientras que a temperaturas ligeramente elevadas de aproximadamente 60°C los alcoholes y disolventes aromáticos pueden dañar el polímero. Los ácidos y bases fuertes como cetonas y fenoles pueden provocar daño químico al poliéster. [15]

Por el tipo de propiedades que presenta el poliéster es considerado como un polímero de ingeniería.

2.3.3.2. Aplicaciones

Los poliésteres son una clase de termoplásticos de ingeniería, encontrados en una gran variedad de aplicaciones, incluyendo botellas de bebidas carbonatadas, para fabricación de fibras sintéticas, películas delgadas para fotografía y empaque de comida, moldeo por inyección de partes automotrices y para aplicaciones en electrodomésticos. [15] En la tabla 2.5 se muestran los procesos de manufactura utilizados para la transformación del poliéster, así como algunas aplicaciones.

Tabla 2.5. Aplicaciones de los poliésteres según su proceso de transformación.⁹

Proceso de transformación	Aplicación
Moldeo por inyección	<ul style="list-style-type: none"> • Conexiones eléctricas • Socket para focos de luz • Carcasas de linterna • Faros de autos • Cajas de interruptores • Reflectores de los faros • Componentes automotrices • Teclado de computadora
Extrusión	<ul style="list-style-type: none"> • Prendas de vestir • Películas de embalaje • Películas de recubrimiento por extrusión para el envasado de alimentos • Películas de aisladores • Película fotográfica
Moldeo por soplado	<ul style="list-style-type: none"> • Botellas para bebidas carbonatadas • Botellas para aceite de cocina • Botellas para detergentes • Botellas para agua de beber

2.3.4. Poliuretanos

Los poliuretanos (PU) son una importante clase de polímeros termoplásticos o termoestables obtenidos por reacciones de polimerización por etapas a través de diferentes polioles, disocianatos y extendedores de cadena, que conducen a una gran variedad de polímeros con diferentes propiedades y aplicaciones. Sus propiedades mecánicas, térmicas y químicas pueden ser guiadas por la reacción entre poliisocianatos y grupos hidroxilos. [31]

⁹ A. C. A. Peacock, Polymer Chemistry- Properties and Applications, Hansser Publishers, 2006.

Están compuestos de bloques duros y suaves que se encuentran alternados. Los segmentos suaves están compuestos de polioles, mientras que en el segmento duro los isocianatos polifuncionales pueden ser aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos o policíclicos. El segmento suave proporciona el carácter elastomérico a la cadena principal del polímero, mientras que el segmento duro por lo general provee la fuerza adicional debido al hidrógeno presente en el enlace uretano. Cambiando la composición química el peso molecular y la proporción de segmentos duros o blandos pueden modificar las propiedades físicas o físico-químicas y posteriormente diferentes propiedades de biodegradabilidad para adaptarse a la aplicación prevista. [32] El grupo isocianato contiene dos cadenas insaturadas y es altamente reactivo, cuando reacciona con un grupo hidroxilo, el resultado es un enlace uretano, figura 2.12.

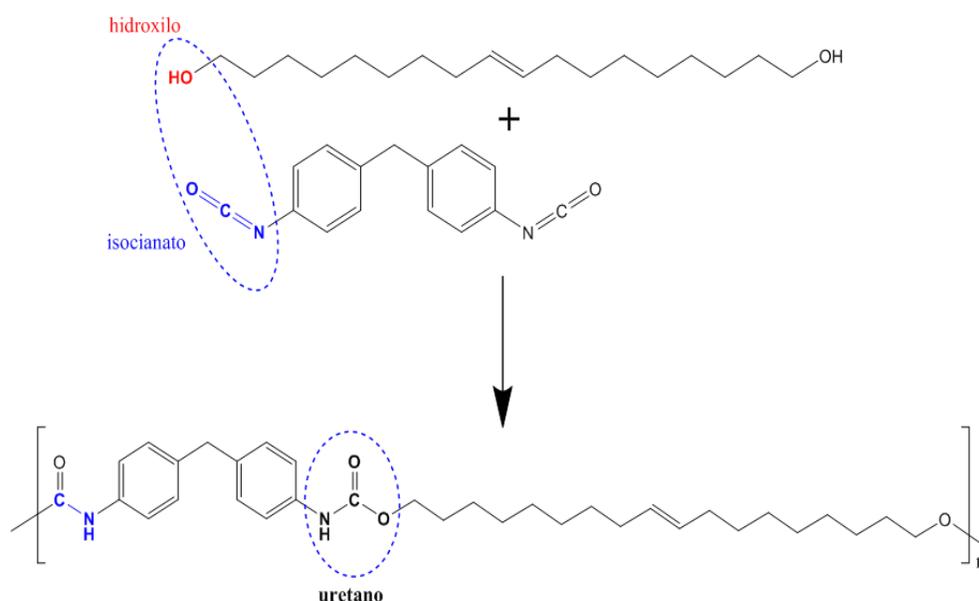


Figura 2.12. Reacción de polimerización del Poliuretano.

La funcionalidad de los compuestos hidroxilo, así como de los disocianatos se pueden incrementar con el fin de formar polímeros

reticulados o ramificados. Otros cambios estructurales también se pueden hacer alterando la naturaleza de los monómeros, rutas de síntesis y el proceso de fabricación.

Por estas razones las propiedades de entrecruzamiento y flexibilidad de la cadena del poliuretano y sus fuerzas intermoleculares pueden ser variadas enormemente e independientemente. Diferentes tipos de diisocianatos pueden ser explotados en la síntesis de poliuretanos, en general los diisocianatos aromáticos son más reactivos que los alifáticos, estos diisocianatos alifáticos son utilizados solo en reacciones específicas enfocadas para obtener ciertas propiedades en el producto final. [33]

En el caso de los poliuretanos biobasados sus propiedades dependieron de las estructuras físicas y químicas, que incluyen el número de grupos hidroxilo en los polioles, el grado de insaturación, longitud de las cadenas de ácido grasos y la posición de grupos hidroxilo en la cadena del ácido graso. [1]

2.3.4.1. Propiedades de los poliuretanos

La mayoría de los poliuretanos son termoestables, aunque existen algunos poliuretanos termoplásticos para algunas aplicaciones especiales. Algunas de las principales características de los poliuretanos son:

- a) Coeficiente de transmisión de calor muy bajo, mejor que el de los aislantes tradicionales, lo cual permite usar espesores más delgados en aislaciones equivalentes.
- b) Tiene una excelente adherencia a los materiales normalmente usados en la construcción sin necesidad de adherentes de ninguna especie.
- c) Tiene una alta resistencia a la absorción de agua.

- d) Muy buena estabilidad dimensional entre rangos de temperatura desde -200°C a 100 °C.
- e) Dificulta el crecimiento de hongos y bacterias.
- f) Tiene muy buena resistencia al ataque de ácidos, álcalis, agua dulce y salada, hidrocarburos. [34]

2.3.4.2. Aplicaciones

Lo poliuretanos son usados en distintos aspectos de la vida diaria cambiando la calidad de vida de los humanos, algunos de ejemplos de su aplicación es en: muebles, ropa de cama, asientos para automóviles, suelas de zapatos, aislamiento térmico para frigoríficos y edificios, sustitutos de madera, envases y recubrimientos. [35]

Los poliuretanos termoplásticos se utilizan actualmente en las aplicaciones médicas debido a su combinación de tenacidad y flexibilidad con una buena biocompatibilidad. Algunos usos comunes son los aparatos y componentes de aparatos de ortodoncia e implantes.

2.4 BIOPLÁSTICOS

La organización *European Bioplastics* define a los bioplásticos como plásticos que son biobasados, biodegradables, o que reúnen ambas características, figura 2.13 es decir que en su constitución total proviene de:

- a) Materias primas de origen renovable y es biodegradable.
- b) Materias primas de origen renovable y no es biodegradable.
- c) Materias primas de origen petroquímico y es biodegradable.

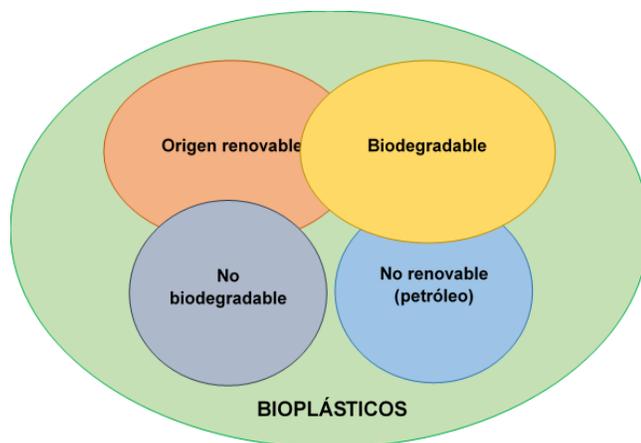


Figura 2.13. Relación de los plásticos biobasados y biodegradables en los biopolímeros.

Fuente: creación propia

2.4.1. Plásticos biodegradables

Aunque existían desde hace varias décadas, los plásticos biodegradables han despertado el interés durante los últimos veinte años como una opción para reducir la permanencia de los residuos plásticos a través de su bioasimilación, especialmente en el caso de los productos de corta vida útil.

La biodegradación es el proceso donde las sustancias son transformadas por microorganismos o por las enzimas que estos generan. En el mismo, el carbono orgánico presente en las moléculas se transforma en compuestos simples como el bióxido de carbono (CO_2) y el metano (CH_4). Generalmente la biodegradación de un plástico ocurre en forma simultánea a otros procesos de degradación originados por la radiación UV, la temperatura, la fricción o la humedad, y no siempre es posible distinguir la función que juega cada uno de ellos, figura 2.14. [36] Por lo anterior, para considerar a un plástico como biodegradable es necesario garantizar que alcanza una descomposición completa en un periodo de tiempo establecido.

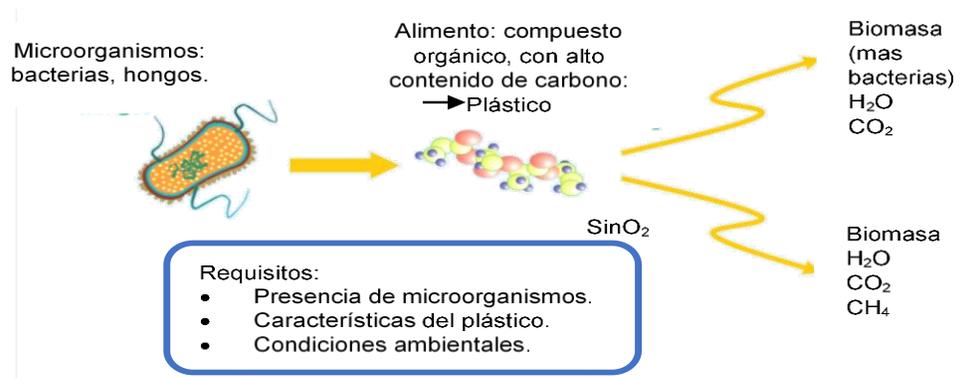


Figura 2.14. Sistema de biodegradación en los plásticos. ¹⁰

Los plásticos biodegradables pueden fabricarse a partir de recursos renovables o de combustibles fósiles, dado que la biodegradabilidad no es función del material de origen, sino de la estructura química del plástico. Sin embargo, para que la biodegradación ocurra deben cumplirse otros requisitos; tales como, la presencia de microorganismos capaces de llevarla a cabo y las condiciones ambientales requeridas para su desarrollo. [36] La mayoría de los plásticos biodegradables ha sido diseñada para sufrir este proceso en un entorno específico, haciéndolos susceptibles a los microorganismos presentes en los procesos de composteo, los ambientes marinos o, en menor medida, ambientes sin oxígeno como los que se encuentran en los sistemas de producción de biogás a partir de residuos.

2.4.2. Plásticos biobasados

Los plásticos biobasados son aquellos que se fabrican a partir de la biomasa (materia orgánica que compone a los seres vivos), de recursos naturales renovables, generalmente plantas, algas y

¹⁰ R. M. E. M. B. M. V. Alethia Vázquez, *Bioplásticos y plásticos degradables*, U. A. Metropolitana, Ed., Distrito Federal: anipac.

microorganismos. En algunos casos es posible producirlos incluso a partir de residuos. Actualmente, se obtienen plásticos biobasados de diferentes hidratos de carbono como azúcar, almidón, proteína, celulosa, lignina, biograsas o aceites, figura 2.15.

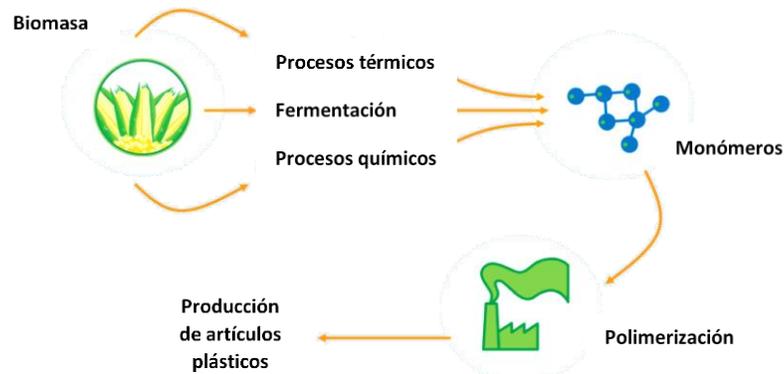


Figura 2.15. Sistema de fabricación para plásticos biobasados. ¹¹

La mayor ventaja relacionada con los plásticos biobasados es la posibilidad de fabricarlos a partir de recursos que, manejándose adecuadamente, no se agotan. Por otro lado, algunos de ellos presentan desventajas relacionadas con sus condiciones exigentes de procesamiento, alta afinidad con el agua, menores propiedades de barrera y menor biocompatibilidad. [37]

Es importante señalar que el origen biobasado de un plástico no implica que éste sea biodegradable. Aunque hay casos como el del ácido poli láctico (PLA), en el que se reúnen ambas condiciones en un solo material, la biodegradabilidad de un plástico depende de su estructura química, y no del proceso o la materia prima mediante la cual se haya producido.

¹¹ R. M. E. M. B. M. V. Alethia Vázquez, *Bioplásticos y plásticos degradables*, U. A. Metropolitana, Ed., Distrito Federal: anipac.

2.4.3. Ventajas y aplicaciones de los bioplásticos

Los bioplásticos se están mejorando continuamente con una mayor resistencia al calor, barreras contra la humedad mejorada, mayor rigidez y la flexibilidad o la mejora de la durabilidad. [38]

Los bioplásticos brindan a la industria del plástico la oportunidad de alejarse de los recursos fósiles en el futuro y tomar su lugar en la bioeconomía. El ahorro de recursos fósiles y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero son dos ventajas que los plásticos de base biológica ofrecen en contraste con los plásticos convencionales.

Actualmente, la industria del embalaje es líder en el mercado. Sin embargo, las aplicaciones de estos materiales para la automoción y electrónica están llegando continuamente. Por otra parte, los bioplásticos serán ampliamente visible en los sectores de artículos deportivos y juguetes y primeras aplicaciones están apareciendo en el sector de la construcción (paneles de piso, tapones o material aislante). [36] [38]

2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En esta parte del trabajo se explicarán los fundamentos de las pruebas realizadas a los monómeros y polímeros resultantes en la parte experimental.

2.5.1. Espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR)

La espectroscopia molecular se basa en la interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas. Dependiendo la región del espectro en la que se trabaje y por tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud de onda), esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones moleculares y rotaciones moleculares. En el caso del espectro de

infrarrojo (IR) de muestras sólidas y líquidas solo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional. [39]

El principio de esta medida se basa en el fenómeno de la reflexión total interna y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción, figura 2.16.

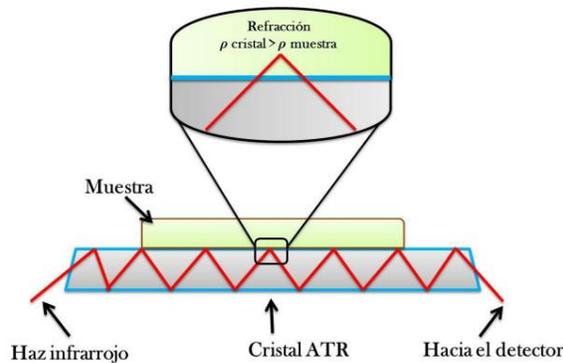


Figura 2.16. Esquema de la técnica de reflectancia total atenuada¹²

Para obtener medidas adecuadas es necesario que exista un contacto íntimo entre la muestra y el cristal del ATR, por lo que esta técnica se utiliza sobretodo en líquidos o en solidos que se puedan compactar contra el cristal aplicando presión. [39]

Con esta técnica es posible identificar los grupos funcionales presentes en un compuesto, lo que la convierte en una de las técnicas de espectroscopia más versátiles y de mayor aplicación en la caracterización e identificación de materiales, análisis de contaminantes, ciencia forense, biomedicina, y polímeros entre otros.

¹² G. M. Montoya, Cuantificación rápida de productos de la fermentación en un biorreactor anaerobio productos de hidrógeno, Vols. %1 de %2Programa de maestría y doctorado en Ingeniería, Ambiental-agua, México, Distrito Federal: Universidad Nacional Autónoma de México, 2013, p. 18.

2.5.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Es una técnica normalmente utilizada para analizar las transiciones térmicas de polímeros y otros materiales. Mide la temperatura y el flujo de calor asociada con las transiciones en los materiales, así como en función del tiempo y temperatura. Las mediciones proporcionan información cuantitativa y cualitativa acerca de los cambios físicos o químicos que involucran procesos exotérmicos o endotérmicos. Esta técnica mide los cambios de energía absorbida o liberada por la muestra, así como su calentamiento, enfriamiento o si mantiene una temperatura constante. [40]

En este proceso, la diferencia en la cantidad de calor requerida para aumentar la temperatura de una muestra y de referencia se mide como una función de temperatura. La muestra y la referencia se mantienen a la misma temperatura durante todo el experimento, figura 2.17 Las curvas se determinan basados en el flujo de calor contra la temperatura o el tiempo. [41]

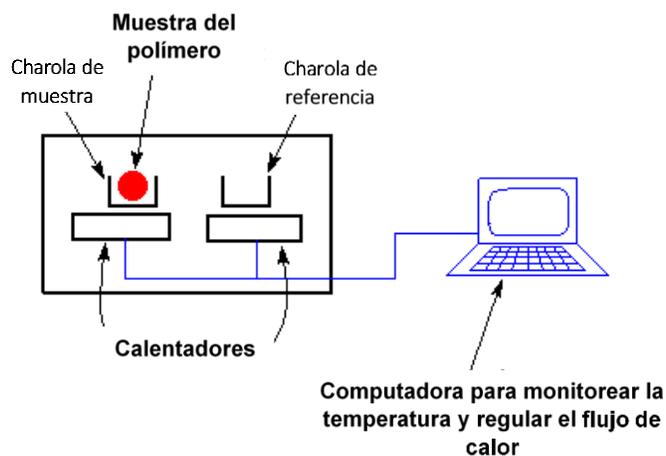


Figura 2. 17. Esquema equipo de DSC. ¹³

¹³ R. H. C. L. e. a. Ashok Pandey, Industrial biorefineries and white biotechnology, Amsterdam: ELSEVIER, 2015, p. 590.

Una curva típica de DSC para un amorfo donde los cristales se forman durante el calentamiento y después se funden a una temperatura más alta se muestra en la figura 2.18.

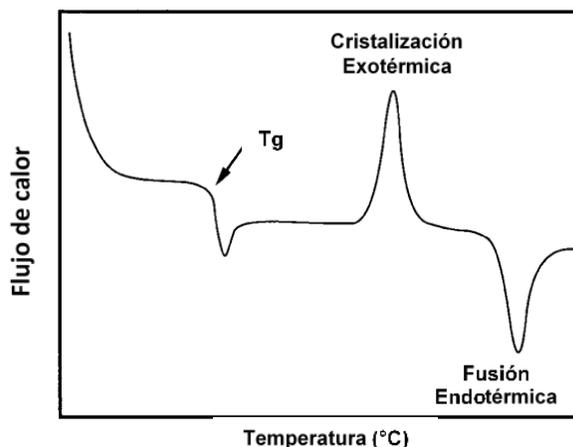


Figura 2.18. Curva de DSC mostrando las transiciones térmicas de un polímero. ¹⁴

Al iniciar el calentamiento, en primer lugar, se encontrará la temperatura de transición vítrea (Tg), que es el cambio de fase, donde el material se vuelve de un sólido a un líquido. Lo siguiente a encontrar es un pico exotérmico que indica la formación de cristales y un pico endotérmico asociado con la fundición del material. [42]

2.5.3. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN¹H)

El nombre de resonancia magnética nuclear deriva del hecho de que este tipo de espectroscopia supone un cambio energético de los núcleos atómicos y de que es necesario un campo magnético para que estas variaciones de energía puedan observarse. La resonancia magnética nuclear proporciona detalles más sutiles de la estructura

¹⁴ J. E. Shelby, Introduction to glass science and technology. Second edition, New York: RSC Advancing the chemical sciences, 2005, p. 238.

molecular, como son los ángulos de enlace o las densidades electrónicas. Es un importante método para la caracterización de materiales y para el estudio de relaciones estructura-propiedad del plástico. [43]

El efecto de apantallamiento o protección magnética dada por los electrones es llamado así debido a que los núcleos de los protones que forman las moléculas orgánicas no se encuentran aislados, sino que están rodeados de electrones (nube electrónica) que los protegen parcialmente del campo magnético inducido que se opone al campo magnético externo. El resultado de este hecho es que el campo magnético que realmente llega al núcleo es más débil que el campo externo, por tanto, se dice que el núcleo está protegido o apantallado, por tal motivo para que el núcleo entre en resonancia el campo externo debe ser mayor. Por lo general los efectos de apantallamiento de las nubes electrónicas que rodean a cada protón son diferentes, lo que provoca diferentes frecuencias de emisión, resultando un espectro de diversas frecuencias donde cada conjunto de núcleos específicos da origen a una señal única de RMN¹H. [44]

La intensidad del campo magnético aumenta de izquierda a derecha, de modo que al lado izquierdo del espectro se denomina “campos bajos” y el derecho “campos altos”. Los efectos de desdoblamiento spin-spin y desplazamiento químico (unidades ppm ó δ), se atribuyen al hecho de que los núcleos de la misma clase muestran una pequeña diferencia en sus frecuencias de absorción, según cual sea el ambiente químico que los rodea, figura 2.19. [44]

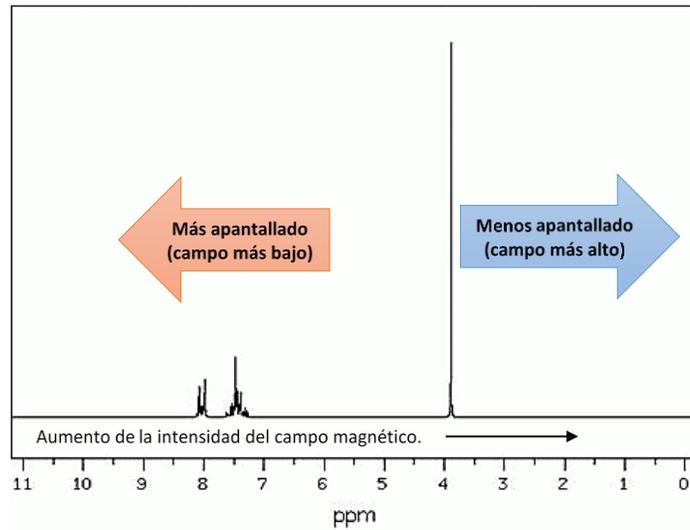


Figura 2.19. Espectro de resonancia magnética nuclear. (Creación propia)

2.5.4. Microscopía óptica

Un microscopio sea simple (una sola lente) o compuesto (lentes múltiples) es un instrumento que aumenta el tamaño de una imagen, permitiendo ver más detalles y estudiar aquellas estructuras cuyo tamaño se sitúa por debajo del nivel de resolución del ojo humano, es decir por debajo de las 250 μm . En la figura 2.20 se presenta un microscopio Axio Imager.A2m, utilizado para aplicaciones en la industria aeroespacial, control de calidad y tecnología de materiales.



Figura 2.20. Microscopio Axio Imager.A2m.¹⁵

¹⁵ ZEISS, 30 Enero 2016. [Online]. Available: <https://www.micro-shop.zeiss.com/?f=e&i=10212&p=us&l=es>.

Existen varios métodos de microscopía óptica que se basan en la observación de la transmisión de la luz o la reflexión.

Los microscopios ópticos también pueden utilizarse con una etapa caliente o fría que permite el control de la temperatura de las muestras y el examen de la dependencia de la temperatura de los cambios observados. Ejemplos típicos de estos estudios son la visualización de fenómenos de fusión, cristalización, gelatinización o transiciones polimórficas.

El microscopio óptico de luz es la herramienta más familiar para estudiar la morfología de los materiales, siendo muy útil para una verificación rápida de la muestra. La potencia de resolución de OM, es decir, la distancia mínima entre dos puntos de objetos adyacentes que todavía pueden ser visualizados por separado, está limitada por la longitud de onda de la luz visible y corresponde a la mitad de la longitud de onda, aproximadamente $0,2 \mu\text{m}$, por lo tanto, pueden usarse aumentos de hasta 1500 veces. [45]

2.5.5. Reometría rotacional

La reometría rotacional es una técnica poderosa para la medición de la reología de cizallamiento compleja en todo tipo de materiales; es lo suficientemente sensible como para medir la viscosidad de soluciones de polímeros diluidas, y sin embargo lo suficientemente robusta como para medir la viscoelasticidad de polímeros o compuestos de módulo alto. La reometría rotacional es ideal para detectar cambios estructurales y de composición de materiales, que pueden ser factores críticos de control para las propiedades de flujo y deformación, y en última instancia, para la estabilidad y el desempeño del producto. [46]



Figura 2.21. Reómetro rotacional de placas paralelas. ¹⁶

En la figura 2.21 se muestra el reómetro rotacional generalmente usado, en donde la muestra se coloca en una placa fija, mientras que la placa móvil se encargara de impulsar el flujo de cizallamiento sencillo cuando esta se hace girar.

El modulo G es el resultado de dividir el esfuerzo entre la amplitud de la deformación, por tanto G' es el módulo de almacenamiento y representa la energía almacenada y recuperada por ciclo, mientras que G'' es el módulo de pérdida y representa la energía disipada como calor por cada ciclo de deformación. La relación entre G'' y G' es $\tan\delta$, que es una medida alterna de la energía de disipación. [47]

Los experimentos dinámico-mecánicos son utilizados en polímeros sólidos y líquidos. Estos ensayos pueden ser llevados a cabo como una función de la temperatura a una frecuencia fija o como una función de la frecuencia a una temperatura fija.

La técnica de superposición de tiempo-temperatura es usada para obtener datos en amplios rangos de tiempo o temperatura para finalmente construir una curva maestra a una temperatura de referencia. Las curvas maestras son muy útiles para comprender el

¹⁶ TA Instruments, Rheometers Manual, 2006.

comportamiento reológico de los polímeros. El proceso de superposición separa dos de las variables principales como lo son el tiempo (o frecuencia) y la temperatura de las cuales dependen las propiedades viscoelásticas, expresándolos en términos de una función para cada una.

CAPÍTULO 3. METODO EXPERIMENTAL

3.1. DIAGRAMA DE PROCESO

En esta sección del trabajo se presenta el desarrollo experimental empleado para la síntesis de plásticos biobasados, en la figura 3.1 se observa el proceso de trabajo seguido durante la parte experimental.

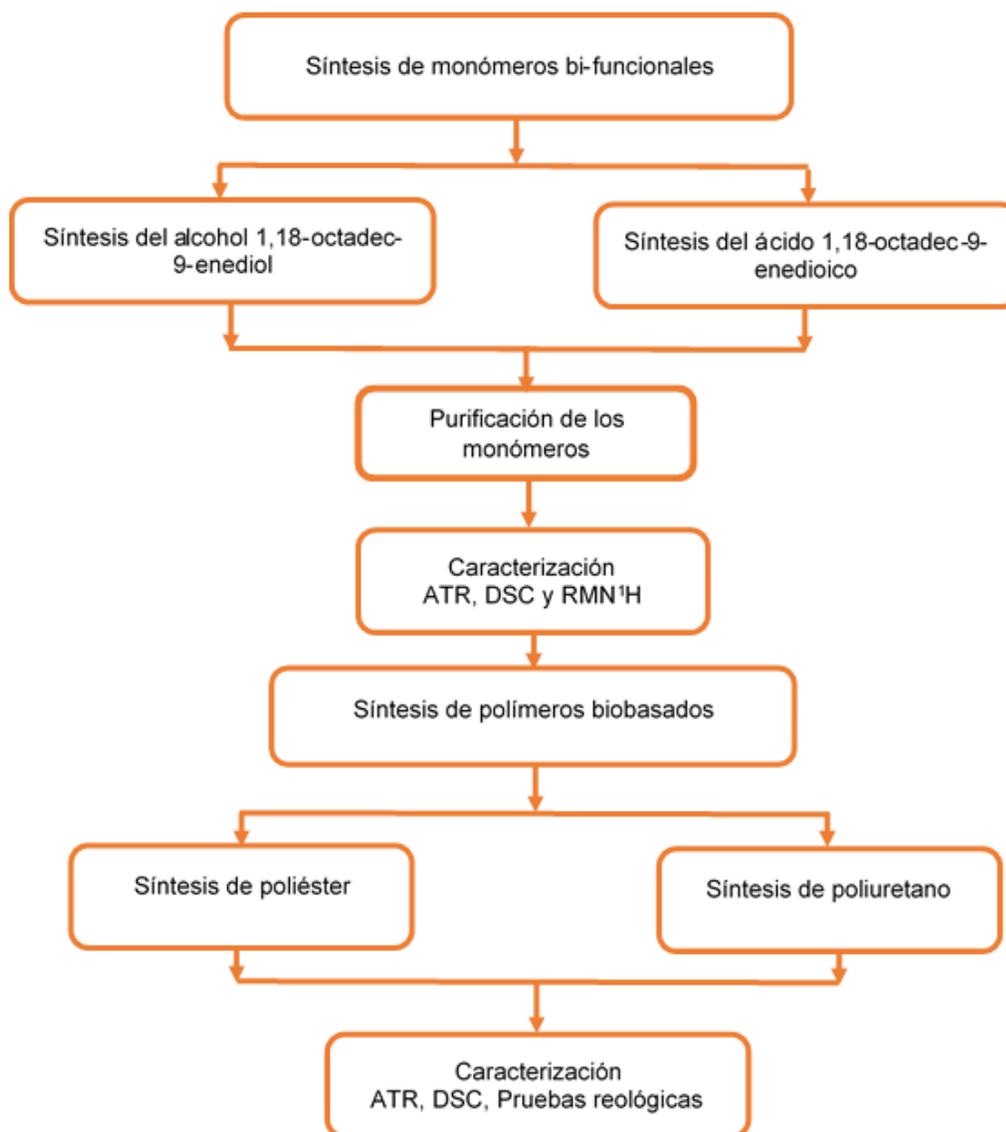


Figura 3.1. Diagrama de proceso.

3.2. REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS

3.2.1. Reactivos

Los reactivos utilizados se describen brevemente. El fabricante de estos fue SIGMA ALDRICH.

- Catalizador de Grubbs Segunda Generación: masa molecular 848.97 g/mol y temperatura de fusión 143.5-148.5 °C.
- Alcohol Oleico: grado técnico, masa molecular 268.48 g/mol, densidad 0.849 g/mL a 25°C y pureza 85.0%.
- Ácido Oleico: densidad 0.89 g/mL a 25°C, peso molecular 282.46 g/mol y pureza: $\geq 99\%$.
- Cis-2-buteno-1,4-diol: densidad 1.072 g/mL a 20°C, peso molecular 88.10512 g/mol y pureza 97%.
- Difenil metano-diisocianato: densidad 1.18 g/mL a 25°C, peso molecular 250.25 g/mol y pureza 98%.
- Acido p-Tolueno Sulfónico: peso molecular 190.22 g/mol, y pureza $\geq 98.5\%$.
- 1,5,7-Triazabicyclo [4,4,0] dec-5-ene (TBD): peso molecular 139.20 g/mol y pureza 98%.
- Hexano: masa molecular 86.18 g/mol, densidad 654.8 kg/m³ y pureza 95%.
- Acetato de etilo: masa molecular 88.11 g/mol, densidad 0.90 g/cm³ a 20 °C y pureza 99.8%.

3.2.2. Material de vidrio y general

Dentro de esta sección del trabajo escrito se menciona el material de vidrio y general, utilizado en la parte experimental de este proyecto.

- Matraz Schlenck (250 mL)
- Matraz Kitasato (1L)
- Tazón de porcelana (1L)
- Llave de vidrio
- Matraz de bola (50 mL)
- Embudo Buchner
- Vaso de Precipitados (250 mL)
- Barra Magnética
- Papel filtro

3.2.3. Equipos

a) Parrilla eléctrica: marca Thermo scientific, modelo Cimarec, rango de temperatura +5°C a 540°C, agitación 60 a 1200 rpm, peso máximo 11 Kg, cuenta con indicador rojo para sobrecalentamiento.

b) Bomba de vacío: aplicaciones para filtración de laboratorio, tecnología de membrana y cuenta con diafragma y un cabezal resistente a químicos para utilizarla con disolventes y químicos corrosivos.

c) Criotermostato de circulación: rango de temperatura -35°C a 200°C, voltaje 220 V CA, capacidad de flujo de bomba 11-16 L/min y volumen de refrigerante 8 L.

d) Termómetro: modelo cc-4371, termómetro digital de vástago a prueba de agua y rango de temperatura -50°C a 300°C.

e) Espectrómetro Infrarrojo: modelo Cary 4500a serie portable, rango de medición de 4000 cm⁻¹ a 650cm⁻¹ y ventana de diamante

f) Calorímetro Diferencial TA-Instruments: modelo Q2000, rango de temperatura ambiente a 725 ° C, accesorio de enfriamiento de -180 ° C a 725 ° C, exactitud de temperatura ±0.1°C y precisión calorimétrica: ±0.05%.

g) Reómetro rotacional TA Instruments, modelo 2000: máximo torque 200mN.m, rango de frecuencia 7.5 E-7 a 628 rad/s, rango de fuerza normal/axial 0.005 a 50N y plato peltier -40 a 200°C.

h) Microscopio vertical Zeiss Axio Imager A2m: luz transmitida: campo claro, campo oscuro, DIC, C-DIC, polarización, luz reflejada: campo claro, campo oscuro DIC, C-DIC, polarización, platina de calentamiento Lincam 20-600°C, alcance de medición 5x - 100x, exactitud: 5mm – 0.7mm.

3.3. SÍNTESIS DE MONÓMEROS BI-FUNCIONALES

Para la síntesis de los monómeros bi-funcionales se prepararon dos sistemas de reacción, variando los compuestos ácido oleico y alcohol oleico. El sistema de reacción utilizado consta de: matraz Schlenk de vidrio (250 mL) con agitación mecánica, un tazón de porcelana para baño María y parrilla eléctrica para control de temperatura. El matraz está conectado a un sistema de vacío/nitrógeno a través de una llave para mantener la atmosfera inerte, figura 3.2.



Figura 3.2. Sistema de reacción monómeros bi-funcionales.

3.3.1. Síntesis del ácido 1,18-octadec-9-enedioico

El procedimiento seguido para la síntesis del ácido 1,18-octadec-9-enedioico (bis ácido oleico) se enlista en los siguientes incisos:

1. Se mezclaron 100.0 mL de ácido oleico y 0.122 g de catalizador de Grubbs de segunda generación (previamente disueltos en 5 mL de diclorometano).
2. La mezcla se mantuvo a una temperatura de 50°C y agitación constante, bajo atmosfera de nitrógeno, por un periodo de 48 h.
3. Pasado este tiempo la reacción se detuvo con 4 mL de dietilhidroxilamina (DEHA).
4. El producto obtenido se purificó con una mezcla de hexano/acetato de etilo (60/20 v:v) dejándolo reposar por 2 días, para garantizar la eliminación completa de impurezas (monómero residual y subproductos de reacción).
5. El compuesto obtenido de la reacción con la mezcla de solventes se filtró a vacío.
6. Finalmente el monómero bis ácido oleico se secó en una estufa de laboratorio a una temperatura de 40°C por 4 h.

3.3.2. Síntesis del alcohol 1,18-octadec-9-enediol

Para la síntesis del alcohol 1,18-octadec-9-enediol se siguió el procedimiento que se presenta:

1. Se mezclaron 100.0 mL de alcohol oleico y 0.144 g de catalizador de Grubbs de segunda generación (previamente disueltos en 5 mL de diclorometano).
2. La reacción se mantuvo a una temperatura de 50°C y agitación constante, bajo atmosfera de nitrógeno, por un periodo de 48 h.

3. Pasado este tiempo la reacción se detuvo con 4 mL de dietilhidroxilamina (DEHA).
4. Para la purificación del producto se usaron 100 mL de hexano dejándolo reposar por 2 días.
5. Posteriormente se realizó una filtración a vacío.
6. Finalmente la muestra filtrada (bis- alcohol oleico) se secó en una estufa de laboratorio a una temperatura de 40°C por 4 h.

3.4. SÍNTESIS DE PLÁSTICOS BIOBASADOS

Para la síntesis de los plásticos biobasados se dispusieron dos sistemas de síntesis, donde se variaron los monómeros obtenidos (bis-ácido oleico, bis-alcohol oleico), difenil metil diisocianato, cis-2-buteno-1,4-diol y ácido adípico en presencia o ausencia de catalizadores ácido p-tolueno sulfónico (p-TSA) y 1, 5,7-triazobicyclo [4, 4,0] dec-5-ene (TBD).

Se utilizó un sistema de reacción de laboratorio, que consta de un matraz de vidrio de 50 mL con agitación mecánica, un vaso de precipitado de 250 mL para baño María con control de temperatura a través de una parrilla de calentamiento y conexión a un sistema de vacío para el poliéster y de nitrógeno para el poliuretano. Los tiempos de reacción fueron de 6 a 24 horas, transcurrido este tiempo, el producto se enfrió a temperatura ambiente, figura 3.3.

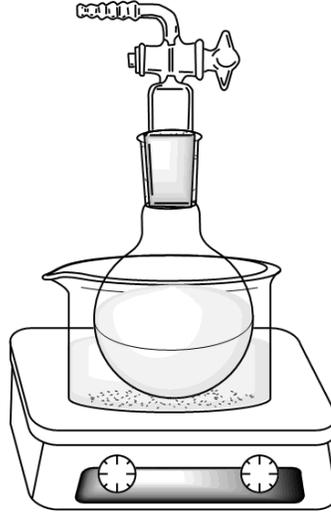


Figura 3.3. Sistema de reacción polímeros biobasados.

3.4.1. Síntesis de poliésteres

Para la síntesis de los poliésteres biobasados se planeó un diseño experimental. El método utilizado se basó en el artículo “*Preparation and characterization of polyesters with controlled molecular weight method*”. [30]

1. Se prepararon 10 diferentes sistemas de reacción, mismos que se muestran en la tabla 3.1.
2. A cada sistema se le agrego la concentración de monómeros y catalizador según lo indicado en el DOE.
3. Se inició el calentamiento manteniendo los sistemas de reacción bajo las condiciones mencionadas en el DOE y en agitación constante.
4. Pasado el tiempo de reacción indicado para cada sistema, se suspende el calentamiento.

Tabla 3. 1. Condiciones de reacción del diseño experimental para la síntesis de poliéster.

Exp.	*Monómero/ Cat	*Di-acido/ diol	Cat.	Diol	Di-ácido	Diol (g)	Di- acido (g)	Cat. (g)	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (°C)
1	60	1	p-TSA	Bis-alcohol oleico	Bis-ácido oleico	0.7245	0.7917	0.0082	6	160
2	60	1	p-TSA	Bis-alcohol oleico	Bis-ácido oleico	0.7030	0.7854	0.0093	6	160
3	120	1	p-TSA	Bis-alcohol oleico	Bis-ácido oleico	0.7028	0.7886	0.0051	6	160
4	60	1	p-TSA	Bis-alcohol oleico	Bis-ácido oleico	0.7093	0.7845	0.0086	12	160
5	-	1	-	Bis-alcohol oleico	Bis-ácido oleico	0.7088	0.7896	-	6	160
6	60	1	p-TSA	Cis-2-buteno-1,4- diol	Bis-ácido oleico	0.3208	1.1518	0.0089	6	160
7	-	1	-	Cis-2-buteno-1,4- diol	Bis-ácido oleico	0.2200	0.7905	-	6	160
8	60	1	TBD	Bis-alcohol oleico	Bis-ácido oleico	0.7090	0.7905	0.0065	24	140
9	-	1	-	Bis-alcohol oleico	Bis-ácido oleico	0.284	0.312	-	6	190
10	-	1	-	Bis-alcohol oleico	Ácido adípico	0.631	0.2925	-	6	190

*Relación molar

El experimento 1 se llevó a cabo sin vacío, mientras que los experimentos 2 a 10 se mantuvieron bajo vacío durante el tiempo de reacción. Para los primeros 8 experimentos los monómeros bis-ácido oleico, bis-alcohol oleico y Cis-2-buteno-1,4-diol, los catalizadores p-TSA y TBD fueron cargados al mismo tiempo, se inició el calentamiento y se mantuvo agitación constante.

En el experimento 9 el sistema de reacción se calentó a 190°C y posteriormente se agregó la mezcla de diol+di-ácido. Para el experimento 10 el ácido adípico fue calentado a 190°C y seguidamente se agregó bis-alcohol oleico.

Se evaluó la influencia de diferentes variables de reacción en las propiedades del poliéster final, tomando en cuenta: vacío, temperatura, concentración de catalizador y tiempo de reacción.

Finalmente, la estructura y propiedades de los poliésteres sintetizados se evaluaron mediante Espectroscopia de Reflexión Total Atenuada. (ATR), Microscopia óptica, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Reometría rotacional.

3.4.2. Síntesis de poliuretanos

En la tabla 3.2 se muestra el planteamiento de dos sistemas de reacción, para la síntesis de los poliuretanos.

Tabla 3. 2. Diseño experimental para la síntesis de Poliuretano.

Muestra	*MDI/ Diol	MDI	Diol	Diol (g)	Temp. 1 (°C)	Temp. 2 (°C)
Exp. 1	1	0.9415	Bis-alcohol oleico	1.0644	70	120
Exp. 2	1	3.7189	Cis-2- buteno-1,4- diol	1.3082	70	120

*Relación molar

El procedimiento seguido para esta polimerización fue:

1. Montar los sistemas de reacción con agitación constante.
2. En los dos experimentos el bis alcohol oleico o el cis-2-buteno-1,4-diol con el MDI, fueron cargados en el matraz al mismo tiempo.
3. Se inició el calentamiento controlando la “temperatura 1” por dos horas, y la “temperatura 2” por 5 horas más.
4. Finalizado el tiempo de reacción el producto se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Al finalizar, la estructura y propiedades de los poliuretanos sintetizados se evaluaron mediante Espectroscopia de Reflexión Total Atenuada. (ATR) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

3.5. CONDICIONES DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Las condiciones utilizadas para las técnicas de caracterización realizadas se describen dentro de esta sección del trabajo.

3.5.1. Espectroscopia de reflexión rotal atenuada (ATR)

Para el análisis no fue necesario darle una preparación previa a la muestra, esta fue colocada directamente en la ventana de diamante. Las condiciones del equipo fueron: fuente IR con rango de longitud de onda 4000-650 cm^{-1} .

3.5.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se colocaron aproximadamente 3 mg de muestra en un panel de aluminio hermético y las pruebas se realizaron bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Las muestras se sometieron a un primer calentamiento de 25° C a 200°C con una rampa de 5°C/min, y una isoterma de 2 min, posteriormente las muestras fueron enfriadas a temperatura de -90°C con una rampa de 5°C/min, se realizó nuevamente una isoterma de 2 min, finalmente se realizó un segundo calentamiento hasta 200°C con rampa de 5°C/min.

3.5.3. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN¹H)

Las muestras se disolvieron previamente en metanol deuterado (CD_3OH) y posteriormente se sometieron al equipo para su análisis. Las condiciones de operación del equipo fueron: potencia del transmisor=500 MHz; número de barridos=48; tiempo de ciclo=1.0 s.

3.5.4. Microscopia óptica

Se cortaron muestras muy pequeñas de los poliésteres que se colocaron en un portaobjetos para su análisis. Las muestras se sometieron a un calentamiento desde los 25°C a 70°C con una rampa de 20°C/min y posteriormente fueron enfriadas a 30°C con una rampa de 5°C/min.

3.5.5. Reometría rotacional

Para el análisis de los poliésteres en este equipo fue necesario cortar muestras delgadas. Se utilizó una geometría de 25 mm de diámetro y Gap de 1000 micros. Para obtener la curva maestra de Superposición Tiempo Temperatura (TTS), las condiciones utilizadas fueron: frecuencia de 0.01 Hz a 100 Hz, temperatura de 70 a 120°C. En la prueba de Rampa de temperatura la frecuencia utilizada fue de 1.0 Hz, rango de temperatura de 120°C a 10°C, rampa de 3 °C/min y porcentaje de deformación de 1.25%.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el capítulo se presentan los resultados obtenidos en las síntesis y técnicas de caracterización.

4.1. Monómeros bi-funcionales

En la figura 4.1 y figura 4.2, se observa la reacción química entre los monómeros para la formación del poliéster.

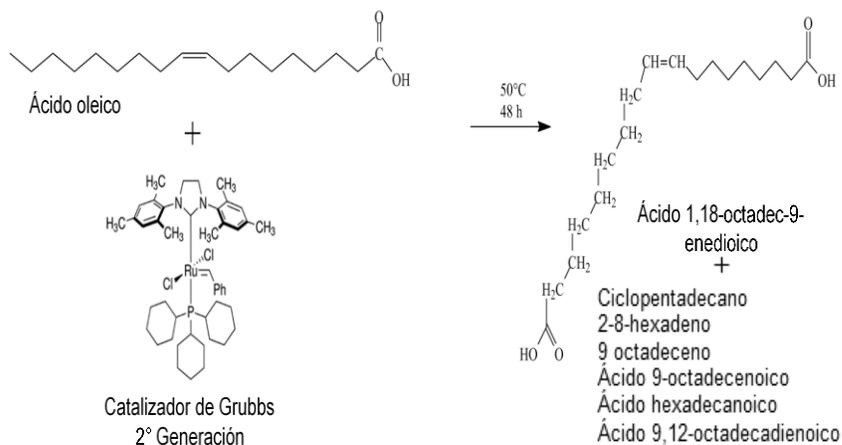


Figura 4. 1. Reacción química Ácido 1,18-octadec-9-enedioico.

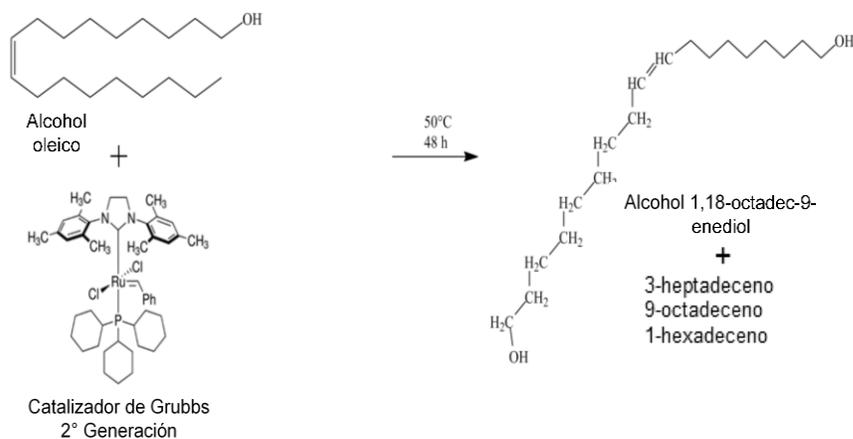


Figura 4. 2. Reacción química Alcohol 1,18-octadec-9-enediol.

En la tabla 4.1 se observa que los monómeros se obtuvieron como un polvo blanco que precipito durante la reacción, obteniendo productos solidos a diferencia de los reactivos iniciales que se encuentran en estado líquido.

Tabla 4. 1. Monómeros bi-funcionales.

Monómeros	
Acido 1,18-octadec-9-enedioico (Bis-ácido oleico)	
Alcohol 1,18-octadec-9-enediol (Bis-alcohol oleico)	

En la tabla 4.2 se presentan los resultados de rendimiento y pesos moleculares de las reacciones de síntesis de los monómeros bi-funcionales. Se observa que el ácido oleico tuvo un rendimiento de alrededor de 56%, mientras que para el alcohol oleico el rendimiento mostrado fue de 71%. En el trabajo previo de investigación “*Síntesis de Polímeros telequelicos vía ROMP usando monómeros bi-funcionales obtenidos a partir de compuestos derivados de ácidos grasos*” se obtuvo un rendimiento menor en la síntesis de los monómeros, 51.48% para el ácido 1,18-octadec-9-enedioico y de 34.21% de alcohol 1,18-octadec-9-enediol. [48] El aumento de rendimiento en este trabajo fue debido a la técnica de purificación utilizada, los productos se mantuvieron por 48 horas con los solventes de lavado y posteriormente se prosiguió a filtrarlos al vacío.

Tabla 4. 2. Rendimientos obtenidos en metátesis olefínica.

Monómero	Reactivo	Masa reactiva (g)	Rendimiento teórico al 100% de conversión. (g)	Masa de monómero obtenida (g)	Rendimiento Real (%)	Peso Molecular ($\frac{g}{gmol}$)
Acido 1,18-octadec-9-enedioico	Ácido oleico	89	24.612	13.835	56.21	312
Alcohol 1,18-octadec-9-enediol	Alcohol oleico	84.9	22.48	16.1192	71.70	284

Los monómeros bi-funcionales fueron caracterizados por tres técnicas; espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR), calorimetría diferencial de barrido DSC y resonancia magnética nuclear de protón RMN¹H.

4.1.1. Espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR)

En la figura 4.3 se observan los espectros de IR del ácido oleico y bis-alcohol oleico.

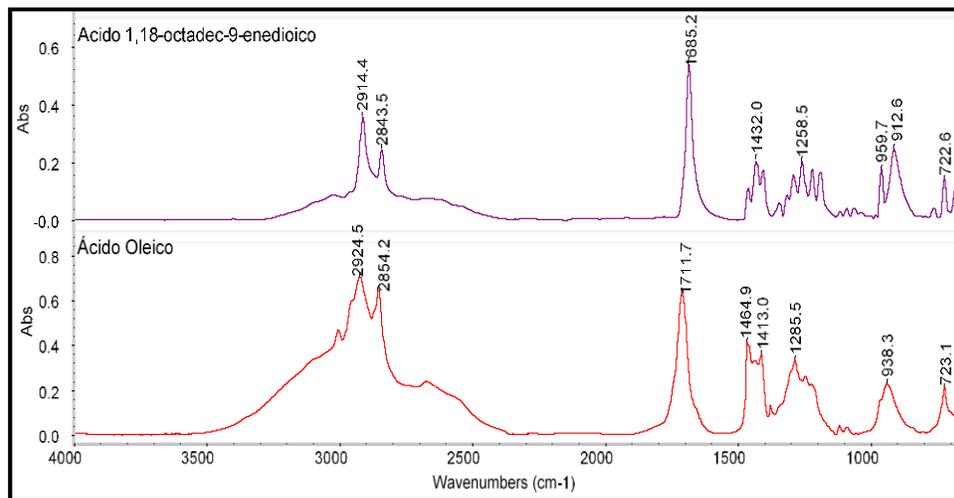


Figura 4. 3. Comparación de espectros de IR del Ácido 1,18-octadec-9-enedioico y Ácido oleico.

En la tabla 4.3 se hacen las asignaciones de las bandas de absorción identificadas en los espectros de IR.

Tabla 4. 3. Asignación de bandas de absorción en Bis-ácido oleico y Ácido oleico.

	Asignación	Banda de absorción (cm ⁻¹)	
		Bis Ácido oleico	Ácido oleico
1	-CH ₂ Extensión asimétrica de C-H	2914.4	2924.5
2	-CH ₂ Extensión simétrica de C-H	2843.5	2854.2
3	COOH Estiramiento de dobles enlaces en grupo Carboxilo	1685.2	1711.7
4	-CH=CH- (cis) Flexión en el plano de C-H		1413.0
5	-CH=CH- (trans) Deformación fuera del plano de C-H	959.7	-
6	Torsión fuera del plano del dímero del carboxílico	912.6	938.3
7	-(CH ₂) _n - Para n≥4, vibración de -CH ₂ -	722.6	723.1

A una longitud de onda de 1685.2 cm⁻¹, se produce el estiramiento de los dobles enlaces del grupo carboxilo (COOH), esta banda presenta una mayor intensidad en el bis-ácido oleico, lo que indica una mayor concentración de grupos carboxílicos, comprobando la adición del grupo funcional en el extremo de la cadena del ácido oleico. Entre longitudes de onda de 3100 a 2200 cm⁻¹ las señales producidas son asociadas a los estiramientos de los enlaces en compuestos alifáticos. Se presenta un ensanchamiento de la señal asociada al grupo ácido carboxílico.

Cabe resaltar que inicialmente en el ácido oleico existe configuración *cis*, señal que se encuentra a una longitud de onda de 1415 cm⁻¹ y en el bis-ácido oleico predominan la configuración de olefina *trans* que aparece a longitudes de onda de entre 970 a 960 cm⁻¹.

En el libro Handbook of metathesis Vol.2 Applications in Organic Synthesis de R.H. Grubbs (Ed) se menciona que la formación de olefinas *trans* en la metátesis olefínica cruzada, esta beneficiada por la diastereoselección olefínica que está dirigida por la esteoquímica relativa de los sustituyentes en la posición alílica y homoalílica. Otro factor que aumenta este tipo de selectividad *trans* es la adición de grupos metilo en posición alílica. [49]

Los espectros de IR generados por el bis-alcohol oleico y alcohol oleico se observan en la figura 4.4.

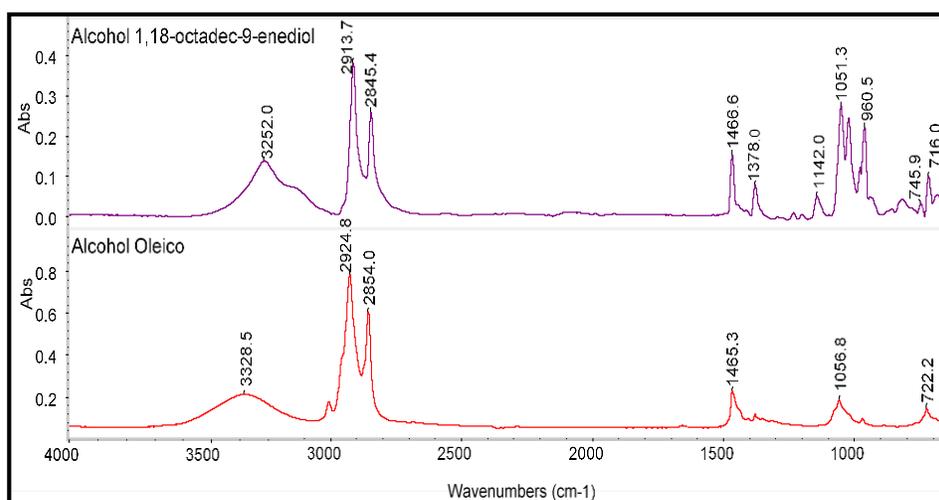


Figura 4. 4. Comparación de Espectro de IR del alcohol 1,18-octadec-9-enediol y alcohol oleico.

Mientras que en la tabla 4.4 se muestran las asignaciones de las bandas de adsorción identificadas en los espectros del bis-alcohol oleico y alcohol oleico.

Tabla 4. 4. Asignación de bandas de absorción en Bis-alcohol oleico.

	Asignación	Banda de absorción (cm ⁻¹)	
		Bis Alcohol oleico	Alcohol oleico
1	-OH Extensión O-H (ancho y fuerte)	3252.0	3328.5
2	-CH ₂ - Extensión asimétrica de C-H	2913.7	2924.8
3	-CH ₂ - Extensión simétrica de C-H	2845.4	2854.0
4	-CH ₂ - Flexión de C-H	1466.6	1465.3
5	Balaneo -(CH ₂) _n -	1378	
6	Balaneo -(CH ₂) _n -	1142	
7	-CH=CH- (trans) Deformación fuera del plano de C-H	960.5	-
8	-CH=CH- (cis) Flexión en el plano C-H	-	722.2
9	-(CH ₂) _n - Para n≥4, vibración de -CH ₂ -	716.0	-

La banda generada por los grupos OH (3200 a 3400 cm⁻¹) se intensifica en el bis-alcohol oleico lo que nos indica la adición de este grupo al otro extremo de la cadena. En ambos espectros de bis-alcohol oleico y alcohol oleico se presentan las bandas generadas por -CH₂-, en absorción asimétrica aparecen a una longitud de onda de 2913.7 cm⁻¹ y 2924.8 cm⁻¹ y para absorción simétrica se encuentran en 2845.4 cm⁻¹ y 2854 cm⁻¹, respectivamente. [50] [51]

En el caso de las bandas a longitudes de onda de 1378 cm⁻¹ y 1142 cm⁻¹ presentes solo en el espectro del alcohol 1,18-octadec-9-enediol son asociadas a balanceo de -(CH₂)_n-

Al igual que en el ácido, el alcohol oleico se encuentra en configuración *cis* en longitudes de onda de 722.2 cm⁻¹, mientras que en el bis-alcohol oleico predomina la configuración *trans*, señal que aparece en 960.5 cm⁻¹.

4.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la figura 4.5 se observa el termograma de la muestra bis-ácido oleico, donde se presenta la temperatura de cristalización en un pico máximo a 80.60°C con una entalpia de 179.0 J/g y su pico de fusión a una temperatura de 96.83°C con una entalpia de 204.3 J/g.

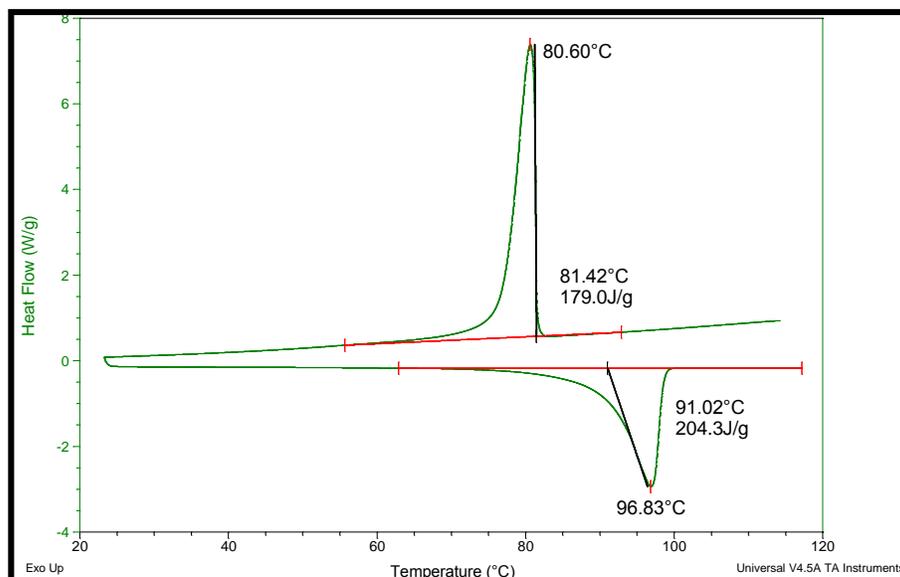


Figura 4. 5. Termograma del Ácido 1, 18-octadec-9-enedioico.

Para el caso del bis-alcohol oleico se observa en la figura 4.6 el termograma resultante para la muestra, donde se presenta un pico máximo a 49°C resultante de un proceso exotérmico que nos indica la temperatura de cristalización, con una entalpia de 52.83 J/g, el pico mínimo a 52.02°C, representa un proceso endotérmico que nos indica el punto de fusión del material, con una entalpia de 56.61 J/g.

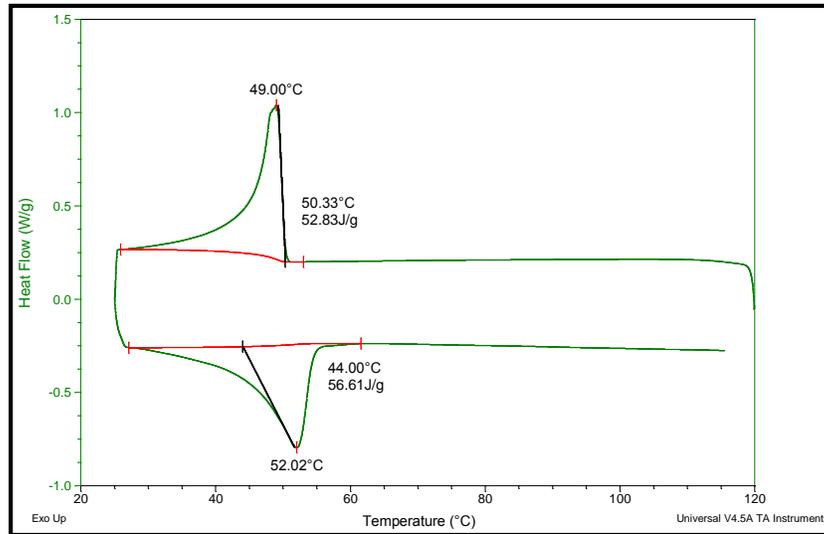


Figura 4. 6. Termograma de. Alcohol 1, 18-octadec-9-enediol.

Con los resultados obtenidos de los termogramas de los monómeros; alcohol 1, 18-octadec-9-enediol y ácido 1, 18-octadec-9-enedioico, los datos se presentan en la tabla 4.5.

Tabla 4. 5. Temperaturas de monómeros bifuncionales.

Monómeros	Temperatura de cristalización (°C)	Temperatura de Fusión (°C)	Entalpia de fusión(J/g)
Ácido 1, 18-octadec-9-enedioico	80.60	96.83	204.3
Alcohol 1, 18-octadec-9-enediol	49.0	52.02	56.61

Comparando los resultados de los termogramas se observa que el bis-ácido oleico necesita mayor temperatura (alrededor de 96.83 °C) para llegar a su punto de fusión, mientras que el bis-alcohol oleico funde a menor temperatura (52.02°C).

4.1.3. Resonancia magnética nuclear de protón (RMN¹H)

La figura 4.7 presenta el espectro de RMN ¹H de la muestra de ácido 1,18-octadec-9-enedioico con la identificación de los protones característicos a su estructura.

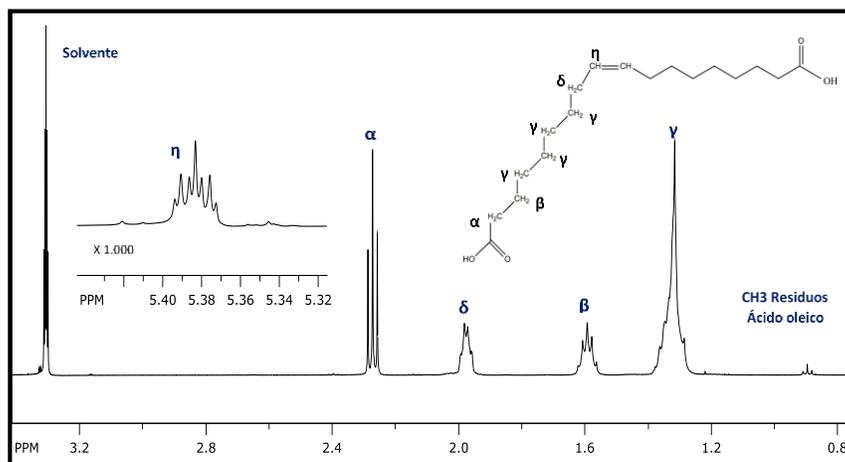


Figura 4.7. Espectro de RMN¹H de Bis-ácido oleico.

En la tabla 4.6 se observan las áreas y desplazamientos de las señales proporcionadas por el espectro.

Tabla 4. 6. Protones identificados en RMN¹H del ácido 1,18-octadec-9-enedioico.

Asignación	Tipo de ¹ H	Área	Protones ¹ H	Desplazamiento
Residuos	-CH ₃	0.200	3	0.8948
γ	-CH ₂ -	16.000	16	1.3152
β	-CH ₂ -	3.720	4	1.5917
δ	-CH ₂ -	3.613	4	1.9760
α	-CH ₂ -COOH	3.700	4	2.2723
η	-CH=CH-	1.787	2	3.3078

Se comprobó que se obtuvo bis-ácido oleico por la relación de las áreas de desplazamiento químico en los protones α con respecto al área de los protones η, que fue calculada, dando como resultado 2. En

el ácido oleico la relación α/η es de 1 mientras que el bis-ácido oleico la relación α/η es de 2, lo que comprobó la estructura del monómero bi-funcional.

El área calculada de los singletes en el espectro, nos indica el número de protones (^1H) responsable de cada señal, en la tabla 4.6 se observan valores con decimales, esto como resultado de los residuos del ácido oleico presentes en el monómero. El primer grupo de $-\text{CH}_2-$ (γ) se observa a 1.3152 ppm, mientras que los $-\text{CH}_2-$ β y δ están desplazados a campo más bajo en 1.5917 y 1.9760 ppm respectivamente, para el caso de β el desplazamiento es producido por el efecto de apantallamiento ocasionado por el oxígeno presente en el grupo carboxílico, mientras que δ es desplazado a campo más bajo a causa del doble enlace presente.

La relación entre el número de protones y el área de η , α y los $-\text{CH}_3-$, nos permitió obtener el porcentaje de residuos de ácido oleico presente en el monómero, dando como resultado 6.65% presente.

En la figura 4.8 se presenta el espectro de RMN ^1H para la muestra alcohol 1,18-octadec-9-enediol con la identificación de los protones y las asignaciones de los desplazamientos químicos correspondientes

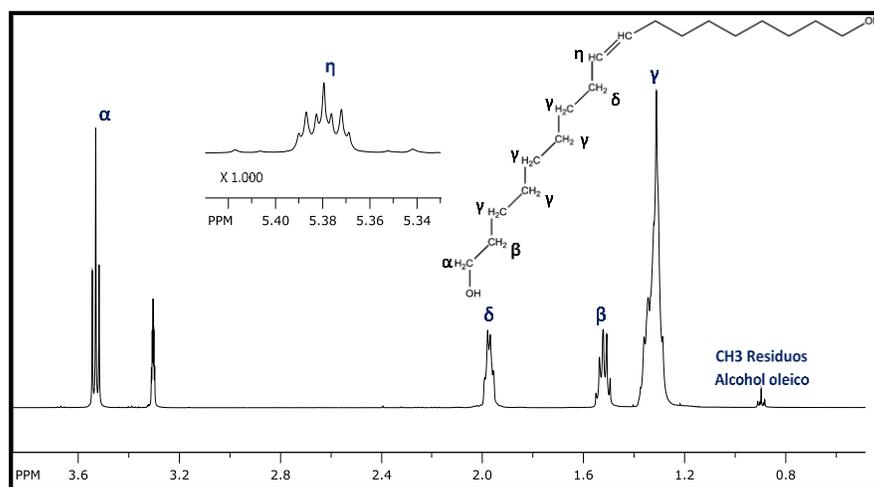


Figura 4. 8. Espectro de RMN ^1H de Bis-alcohol oleico.

La tabla 4.7 muestra las áreas y desplazamientos de los singletes identificados en el espectro.

Tabla 4. 7. Protones identificados en RMN¹H del alcohol 1,18-octadec-9-enediol.

Asignación	Tipo de ¹ H	Área	Protones ¹ H	Desplazamiento
Residuos	-CH ₃	0.318	3	0.8954
γ	-CH ₂ -	20.000	20	1.3113
β	-CH ₂ -	3.734	4	1.5211
δ	-CH ₂ -	3.824	4	1.9747
α	-CH ₂ -OH	3.684	4	3.5316
η	-CH=CH-	1.953	2	5.3802

Análogo al caso del bis-ácido oleico, el diol presentó una relación entre las áreas α/η cercana a 2 (1.9), lo que indica que la estructura corresponde al compuesto bi-funcional.

En la tabla 4.7 se observa el área de los singletes presentes en el espectro de RMN¹H, que igual al bis-ácido oleico son valores decimales debido a los residuos presentes del alcohol oleico. También se puede observar en la tabla que el primer grupo de -CH₂- (γ) se observa a 1.3113 ppm, que es desplazamiento normal de los metilenos, mientras que β se desplaza a campo más bajo a causa del efecto de apantallamiento ocasionado por el oxígeno presente en el grupo alcohol, mientras que δ es desplazado aún más debido al doble enlace presente.

Se calculó el porcentaje de residuos de alcohol oleico presente en el monómero, dando como resultado 10.32% presente.

Por otra parte, la metátesis olefínica no solo puede utilizarse para la síntesis de monómeros sino también como técnica de polimerización. En el trabajo de *Warwel* y colaboradores utilizaron el catalizador de

Grubbs de primera generación en una etenólisis de ésteres metílicos de ácidos grasos para la preparación de ésteres metílicos, que fueron tomados para la síntesis de diferentes polímeros tales como poliolefinas, poliésteres y poliéteres. [52]

4.2. Poliésteres

La reacción efectuada entre el diol y el di-ácido para la formación del poliéster se observa en la figura 4.9.

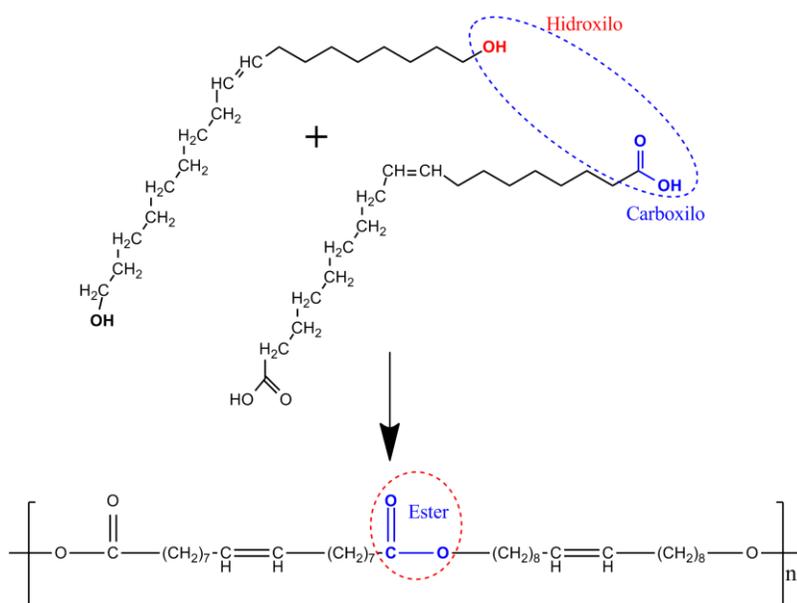


Figura 4. 9. Reacción de polimerización para el poliéster.

Mientras que en la tabla 4.8 se presentan las condiciones de reacción para cada experimento.

Tabla 4. 8. Condiciones de reacción para PE experimentos 1-10.

Exp.	*Monómero/ Cat	*Di- ácido/ diol	Cat.	Diol	Di-ácido	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (°C)
1	60	1	p-TSA	Bis-alcohol oleico	Bis-ácido oleico	6	160
2	60	1	p-TSA	Bis-alcohol oleico	Bis-ácido oleico	6	160
3	120	1	p-TSA	Bis-alcohol oleico	Bis-ácido oleico	6	160
4	60	1	p-TSA	Bis-alcohol oleico	Bis-ácido oleico	12	160
5	-	1	-	Bis-alcohol oleico	Bis-ácido oleico	6	160
6	60	1	p-TSA	Cis-2- buteno- 1,4-diol	Bis-ácido oleico	6	160
7	-	1	-	Cis-2- buteno- 1,4-diol	Bis-ácido oleico	6	160
8	60	1	TBD	Bis-alcohol oleico	Bis-ácido oleico	24	140
9	-	1	-	Bis-alcohol oleico	Bis-ácido oleico	6	190
10	-	1	-	Bis-alcohol oleico	Ácido adípico	6	190

En la tabla 4.9 se muestran los poliésteres obtenidos en las reacciones de polimerización por condensación. Se obtuvieron plásticos quebradizos, con baja resistencia, en color café, que cuentan con una consistencia cerosa.

Tabla 4. 9. Poliésteres obtenidos por polimerización en condensación.

Exp.	Poliéster	Exp.	Poliéster	Exp.	Poliéster
1		5		9	
2		6		10	
3		7			
4		8			

Los poliésteres obtenidos fueron sometidos a cuatro pruebas de caracterización; espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), microscopia óptica y reometría rotacional. Los resultados obtenidos son analizados y descritos en los subtítulos siguientes.

4.2.1. Espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR)

Se comprobó la formación de los poliésteres con los espectros de IR resultantes de la prueba de análisis ATR. En las 10 muestras analizadas se presentan las bandas del grupo éster y de los enlaces -CH₂- características de este tipo de plásticos. [53] [54]

En el APENDICE A se muestran los espectros de los 10 experimentos que fueron analizados y comparados. En la figura 4.10 se observan los espectros de los 7 experimentos que reaccionaron totalmente.

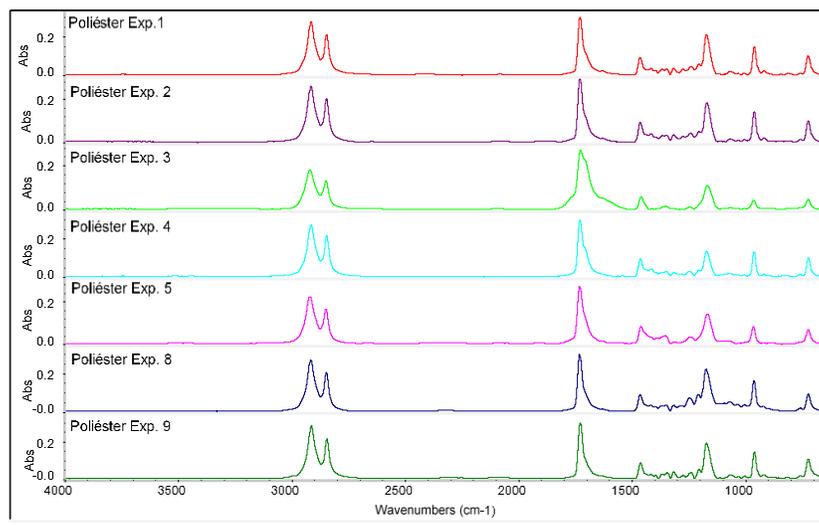


Figura 4. 10. Espectro de IR Poliésteres experimentos 1-5, 8 y 9.

En la tabla 4.10 se hacen las asignaciones de las principales bandas de absorción identificadas en los espectros de ATR para los 10 experimentos de la síntesis de poliésteres.

Tabla 4. 10. Asignación de bandas de absorción de Poliésteres

Asignación		Banda de absorción (cm ⁻¹)
1	-CH ₂ Extensión asimétrica de C-H	2920-2930
2	-CH ₂ Extensión simétrica de C-H	2848-2858
3	-C=O Extensión carbonilo (Ester)	1735
4	-C=O Extensión carbonilo (ácido carboxílico)	1690-1710
5	-CH ₂ - Flexión de C-H	1450-1480
6	C-O Estiramiento del enlace alquil ester	1170-1220
7	-CH=CH- (trans) Deformación fuera del plano de C-H	960-970
8	-(CH ₂) _n - Para n≥4, vibración de -CH ₂ -	720-740

En los espectros se observan las bandas características de los poliésteres que están presentes en los 10 experimentos. A longitud de onda de 1735 cm^{-1} , se encuentra la banda que produce la extensión del grupo carbonilo (-C=O), lo que nos indica el cambio del grupo carboxílico a un carbonilo perteneciente al grupo éster, en la señal de 1160 a 1220 cm^{-1} , se encuentra la banda correspondiente al estiramiento del enlace alquil C-O presente en el grupo éster.

En longitudes de onda de $2930\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ y $2858\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$ se observan las bandas pertenecientes a los enlaces $\text{-CH}_2\text{-}$ extensión asimétrica y simétrica respectivamente. [55] La señal que caracteriza a las olefinas *trans* aparece en las longitudes de onda de entre 970 a 960 cm^{-1} , la banda con longitud de onda en $720\text{-}740\text{ cm}^{-1}$ representa a los enlaces $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$.

En las figuras 4.11, 4.12 y 4.13 se comparan los espectros de los monómeros bi-funcionales (ácido 1,18-octadec-enedioico y alcohol 1,18-octadec-enediol), ácido adípico y cis-2-butene-1,4-diol y de los poliésteres; experimento 1, experimento 6, experimento 7 y experimento 10.

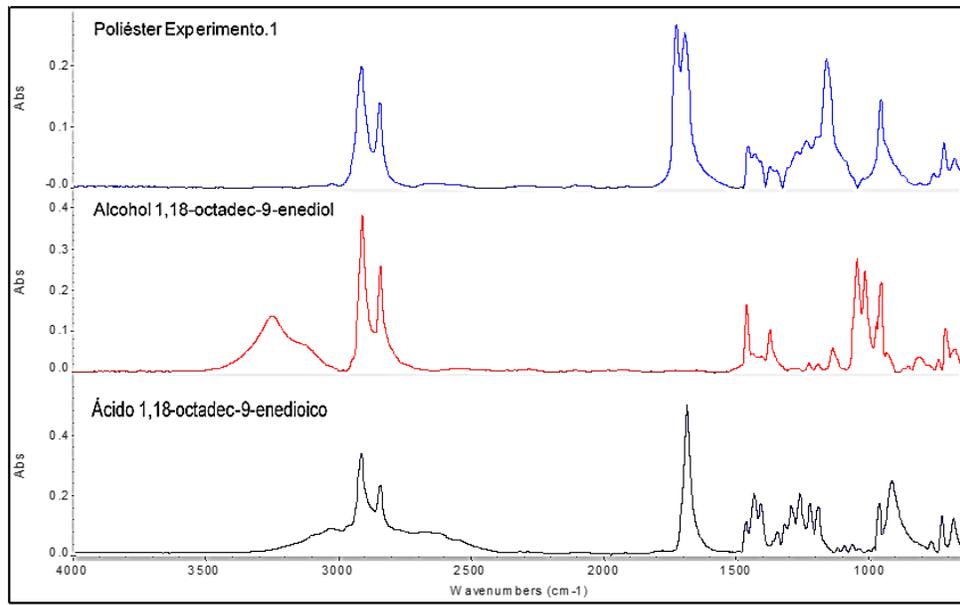


Figura 4. 11. Comparación Espectros de IR monómeros y Experimento 1.

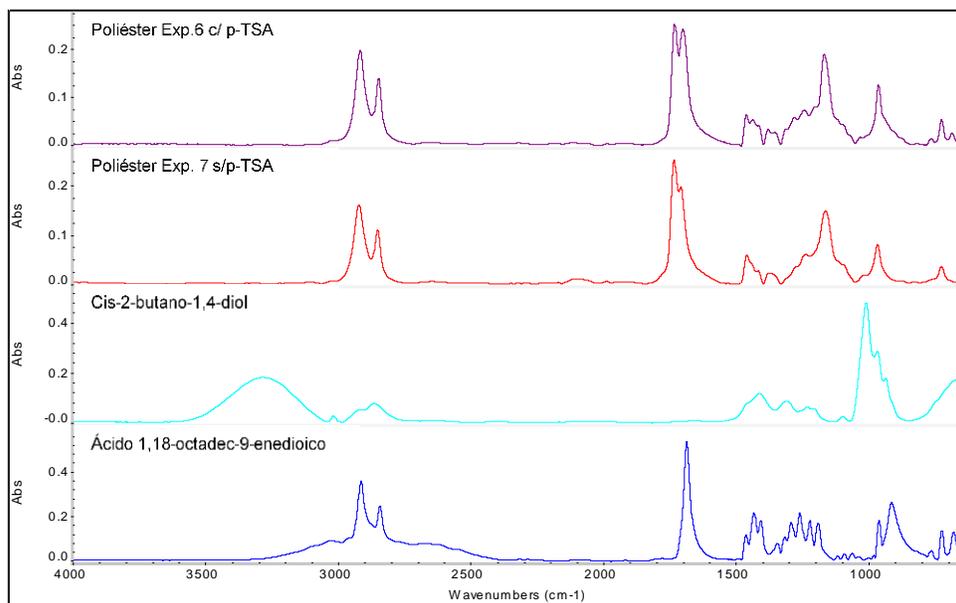


Figura 4. 12. Comparación Espectros de IR monómeros y Experimento 6 y experimento 7.

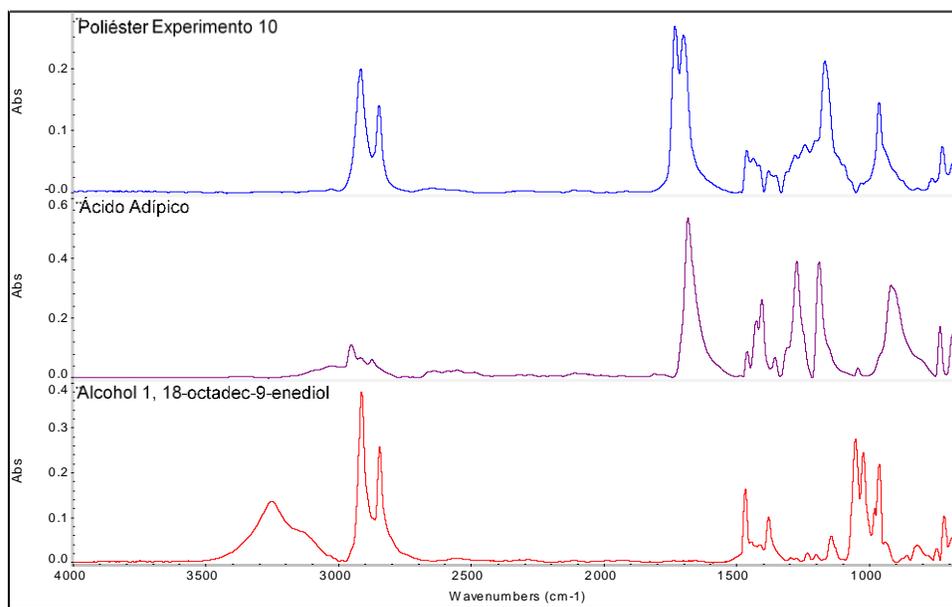


Figura 4. 13. Comparación Espectros de IR monómeros y Experimento 10.

Se observa como desaparece la banda del alcohol (3252.2 cm^{-1}) en los poliésteres y como la banda del grupo carbonilo perteneciente al ácido carboxílico se desplaza a 1729.5 cm^{-1} demostrando la formación del carbonilo presente en el éster. Así mismo se observa que en la región de 2800 a 3100 los ácidos carboxílicos presentan una inclinación en la línea base, la cual desaparece en los poliésteres.

En la figura 4.13 se observa que el ácido adípico presenta dos picos entre los 1100 y 1400 cm^{-1} , indicando torsión/estiramiento del carboxilo, señales que desaparecen en el espectro del éster, presentando solo un pico a 1170 cm^{-1} indicando la presencia del grupo alquil ester.

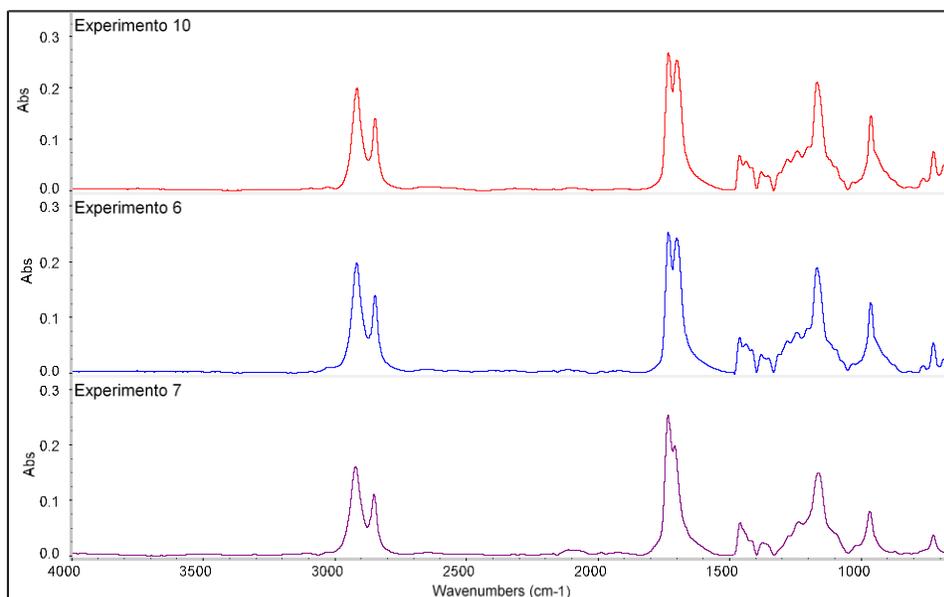


Figura 4. 14. Comparación de IR; experimento 6, experimento 7 y experimento 10.

Condiciones de reacción:

- Experimento 6: cis-2-butene-1,4-diol, catalizador p-TSA, 6 horas de reacción, 160°C.
- Experimento 7: cis-2-butene-1,4-diol, 6 horas de reacción, 160°C.
- Experimento 10: ácido adípico, 6 horas de reacción 190°C.

Para los experimentos 6, 7 y 10 (figura 4.14) donde se usaron cis-2-butene-1,4-diol y ácido adípico para las reacciones de polimerización se presentan dos bandas; a 1735 cm^{-1} que hace referencia al carbonilo del grupo éster y a $1710\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ del carbonilo en el ácido carboxílico, lo que nos indica la presencia de residuos de di-ácidos que no reacciono totalmente. De acuerdo al análisis se observa que el experimento 7 sintetizado con cis-2-butene-1,4-diol sin catalizador, presenta menos residuos de ácido.

Así mismo en los espectros de los poliésteres experimentos 6 y 7, se observa como disminuye la intensidad de la banda que hace referencia a las cadenas alifáticas ($-\text{CH}_2-$ extensión asimétrica y simétrica)

localizadas a longitudes de onda de 2930 a 2848 cm^{-1} , debido a la corta cadena que tiene el cis-2-butene-1, 4-diol. Además se observa que el pico referente al grupo carbonilo del ácido carboxílico, presente en los espectros de los experimentos 6, 7 y 10, no emite una señal muy intensa en el experimento 7, comparando las condiciones de reacción se observa que este no presenta catalizador como el experimento 10.

Es importante mencionar que los monómeros bi-funcionales sintetizados en el laboratorio (ácido 1,18-octadec-enedioico y alcohol 1, 18-octadec-enediol) reaccionaron de una forma más satisfactoria entre ellos, ya que al mezclar alguno de estos con otro tipo de monómero (cis-2-butene-1,4-diol y ácido adípico) el poliéster presentó residuos de di-ácidos.

En base a los espectros de IR realizados a los experimentos 1-10 y a los trabajos de Zia Km (colaboradores), Nicolai Kolb (colaboradores) y Alessandro Gandini (colaborador) donde mencionan es posible la síntesis de poliésteres a partir de recursos de origen renovable como los ácidos grasos, aprovechando la versatilidad en sus estructura y propiedades, se logra corroborar que es posible la síntesis de un poliéster biobasado a partir de monómeros bi-funcionales obtenidos por metátesis olefínica provenientes de ácidos grasos. [56] [57] [58]

4.2.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Dentro del APENDICE B se muestran los termogramas resultantes de la prueba de DSC realizados a los 10 experimentos. El primer pico máximo muestra un proceso exotérmico que nos proporciona la temperatura de cristalización mientras que el pico mínimo nos indica un proceso endotérmico y nos da la temperatura de fusión de los materiales.

En la figura 4.15 se comparan los termogramas de los monómeros (ácido 1,18-octadec-enedioico y alcohol 1, 18-octadec-enediol) y de

los poliésteres (Exp. 1 y Exp. 9), donde se observa el desplazamiento de los picos de cristalización y fusión de los monómeros para dar origen a las transiciones de fase de los poliésteres. La estructura del diol o del diácido es de gran importancia para las propiedades térmicas de los poliésteres como se presenta en el trabajo de Claudio Gioia y colaboradores, donde menciona que los dioles o di-ácidos con estructuras aromáticas proporcionan mejores propiedades térmicas en los poliésteres. [59]

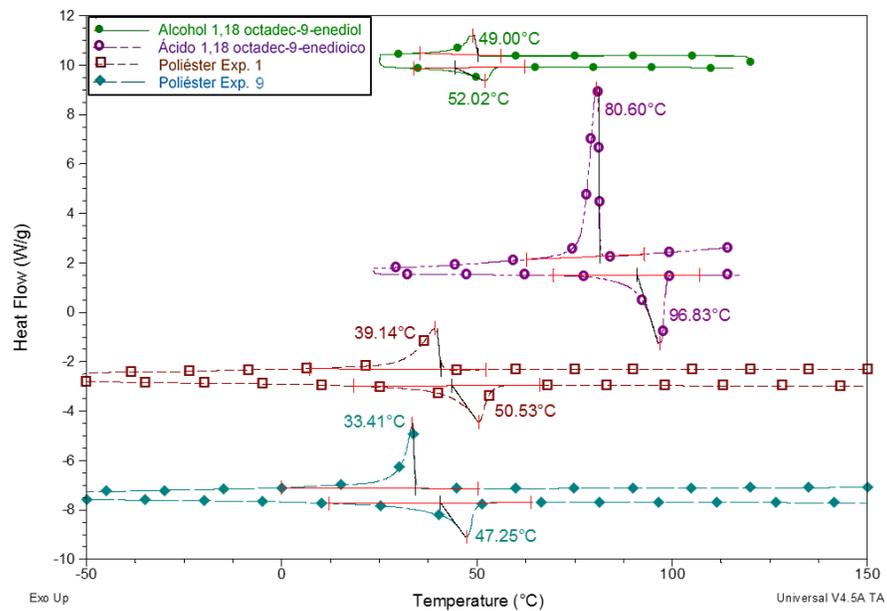


Figura 4. 15. Comparación de termogramas monómeros bi-funcionales y poliésteres Exp. 1 y 9.

En las figuras 4.16 y 4.17 se comparan las temperaturas de cristalización y fusión para los poliésteres 100% biobasados mientras que en las figuras 4.18 y 4.19 se observan los poliésteres 50% biobasados.

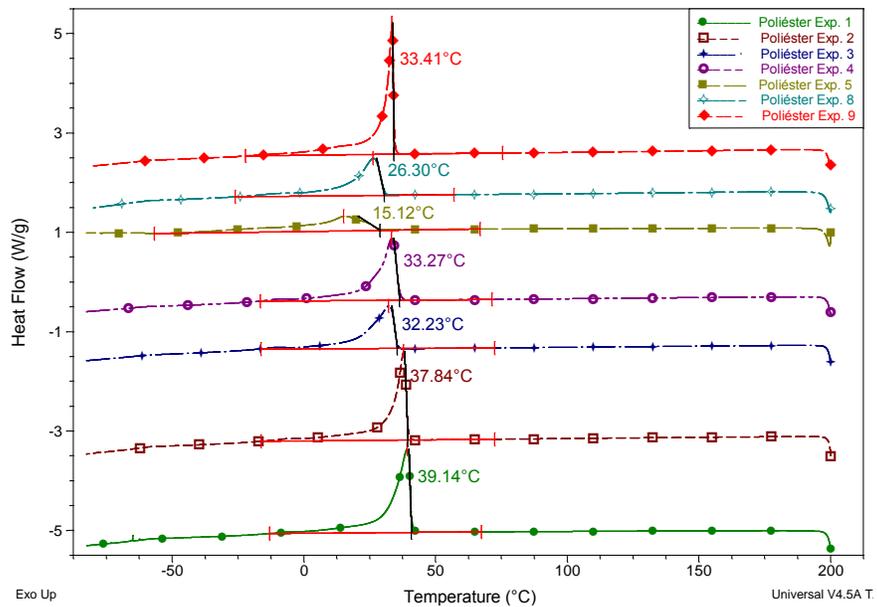


Figura 4.16. Termograma, Cristalización (pico máximo) de Poliésteres 100% Biobasados.

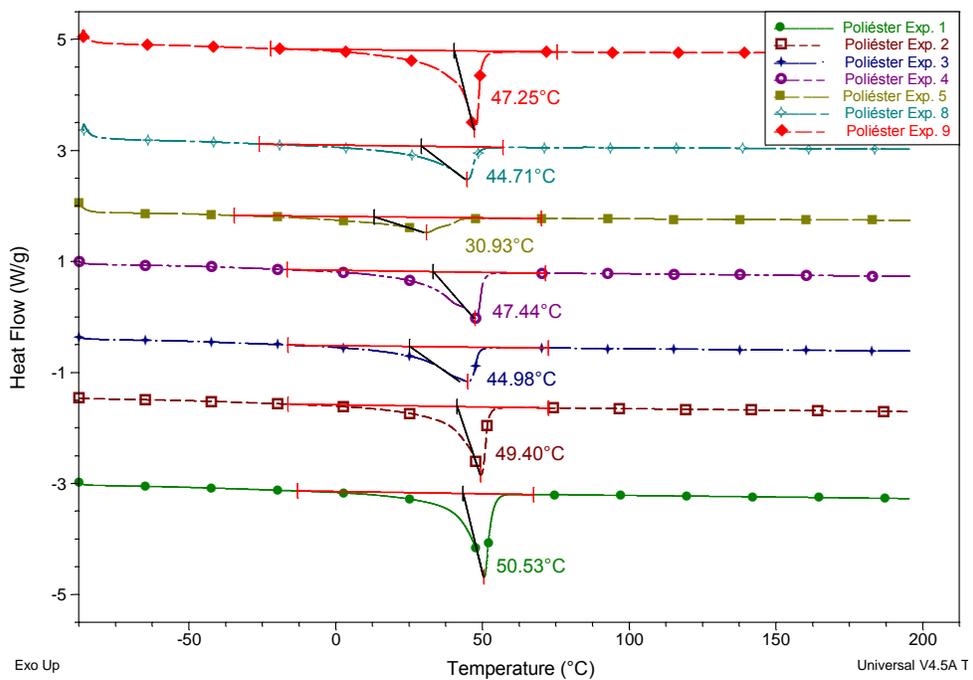


Figura 4. 17. Termograma, fusión (pico mínimo) de poliésteres 100% biobasados.

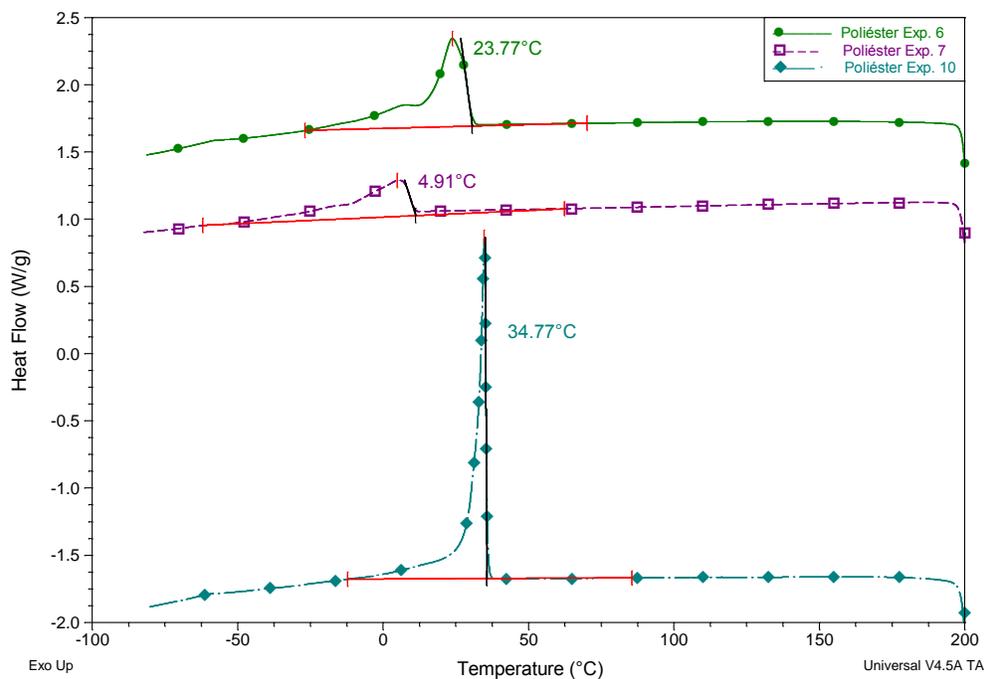


Figura 4. 18. Termograma, cristalización (pico máximo) de poliésteres 50% biobasados.

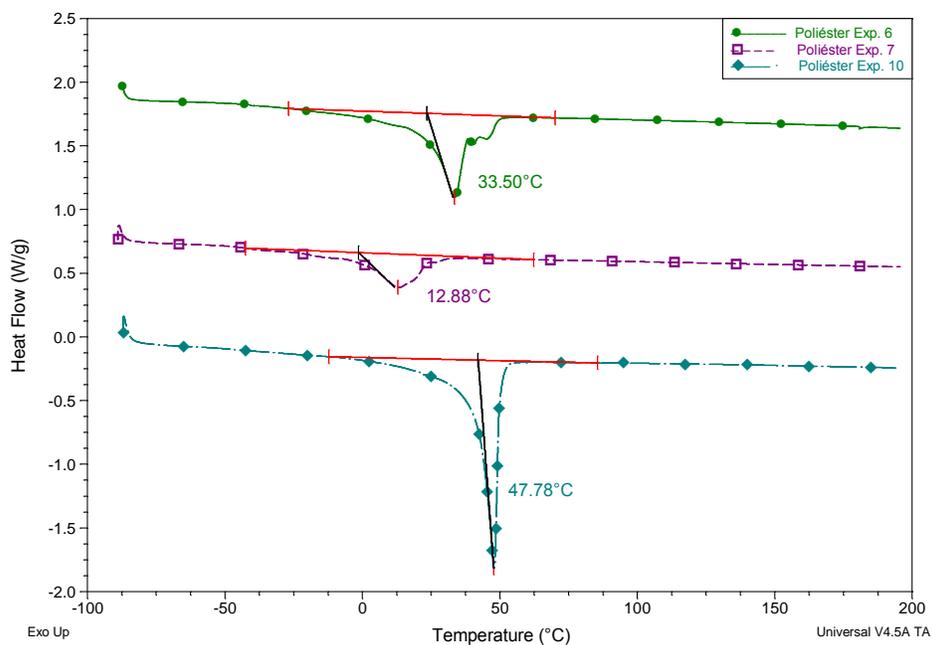


Figura 4. 19. Termograma, fusión (pico mínimo) de poliésteres 50% biobasados.

El primer pico máximo nos proporciona la temperatura de cristalización del material y el pico mínimo nos indica la temperatura de fusión.

En la tabla 4.11 se muestra la entalpía, las temperaturas de cristalización y fusión de los poliésteres, así como sus condiciones de reacción.

Tabla 4.11. Temperatura de Poliésteres.

Poliésteres	Monómeros	*Monómero/ Cat	Tiempo de reacción (h)	Temperatura (°C)	Catalizador	Temperatura de cristalización (°C)	Temperatura de Fusión (°C)	Entalpia (J/g)
Exp. 1	Bis-ácido oleico/bis- alcohol oleico	60	6	160	p-TSA	39.14	50.53	97.16
Exp. 2	Bis-ácido oleico/bis- alcohol oleico	60	6	160	p-TSA	37.84	49.40	78.42
Exp. 3	Bis-ácido oleico/bis- alcohol oleico	120	6	160	p-TSA	32.23	44.98	70.49
Exp. 4	Bis-ácido oleico/bis- alcohol oleico	60	12	160	p-TSA	33.27	47.44	76.22
Exp 5	Bis-ácido oleico/bis- alcohol oleico	-	6	160	-	15.12	30.93	33.71
Exp. 6	Cis-2-buteno-1,4- diol/bis-ácido oleico	60	6	160	p-TSA	23.77	33.50	58.01
Exp. 7	Cis-2-buteno-1,4- diol/bis-ácido oleico	-	6	160	-	4.91	12.88	36.43
Exp. 8	Bis-ácido oleico/bis- alcohol oleico	60	24	140	TBD	26.30	44.71	64.24
Exp. 9	Bis-ácido oleico/bis- alcohol oleico	-	6	190	-	33.41	47.25	95.27
Exp. 10	Ácido adípico/bis- alcohol oleico	-	6	190	-	34.77	47.78	92.03

Comparando las temperaturas de cristalización y fusión de los experimentos 1-8, se observó que la resistencia térmica de los poliésteres tiene relación con la cantidad de catalizador presente en la reacción. Esto se puede observar al comparar los resultados entre los experimentos 1-4, 6 y 8 sintetizados en presencia de catalizador (p-TSA o TBD) y los experimentos 5 y 7 sin catalizador, notando que las temperaturas de fusión y cristalización disminuyen aproximadamente un 50%. Se observa también que el tipo de catalizador usado tiene un efecto sobre la entalpía ya que con el TBD presentaron una entalpía mucho menor (64.24 J/g) en comparación con el experimento 1 (97.16 J/g) en el que se usó p-TSA.

Así mismo, se observa que el uso de cis-2-buteno-1,4-diol para la síntesis de poliésteres en los experimentos 6 y 7 disminuyó tanto la temperatura como la entalpía de fusión en los materiales debido a la relación de esta propiedad con la longitud de cadena, ya que se obtienen mejores propiedades térmicas con cadenas largas de diácidos y dioles. [60] Mientras que el experimento 10 sintetizado con ácido adípico y en ausencia de catalizador, presenta mejores propiedades térmicas, corroborando la importancia de la longitud de cadena en las propiedades térmicas. En el experimento 6 se presenta un segundo pico de fusión, lo que nos indica que existe una segunda población con distinto peso molecular.

En los experimentos 9 y 10 que se realizaron a mayor temperatura de reacción (190°C) presentaron buenas propiedades térmicas con temperaturas de cristalización muy similares al experimento 1.

De acuerdo a los diferentes tiempos de reacción utilizados para la síntesis de los poliésteres, se observa que este factor no afectó las propiedades térmicas finales del producto.

De acuerdo a la contribución de grupos, existe una dependencia de T_m y la entalpía con la estructura molecular y longitud de cadena,

siendo posible calcular la entalpia teórica de los poliésteres a partir de su estructura con ayuda de los valores que se proporcionan en la tabla 5.7 del libro *Properties of Polymers - Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions (4th, Completely Revised Edition)*. [61] En la tabla 4.12 se observan los valores calculados para los poliésteres 100% biobasados y 50% biobasados, usando la formula siguiente:

$$\Delta H_m = \sum n_i \Delta S_{m,i}$$

Donde:

- n_i : es el número de grupos
- $\Delta S_{m,i}$: son los valores por contribución de grupos.

Tabla 4. 12. Entalpia calculada con la teoría de contribución de grupos.

Grupo funcional	No. de grupos funcionales (a)	Valor de entropía de fusión ΔH_{m1} (kJ mol ⁻¹) (b)	(a*b) ΔH_{m1} (kJ mol ⁻¹)
Poliéster 100% biobasado Mw= 579.89 mol/g			
-COO-	2.0	-2.5	-5.0
-CH2-	30.0	4.0	120.0
-CH=CH-	2.0	0.0	0.0
-O-	1.0	1.0	1.0
$\Delta H_m = 116$ (kJ mol⁻¹) = 201.07 J/g			
Poliéster 50% biobasado (Cis-2-buteno-1,4-diol) Mw= 380.52 mol/g			
-COO-	2.0	-2.5	-5.0
-CH2-	16.0	4.0	64.0
-CH=CH-	2.0	0.0	0.0
-O-	1.0	1.0	1.0
$\Delta H_m = 60$ (kJ mol⁻¹) = 157.67 J/g			
Poliéster 50% biobasado (Ácido adípico) Mw= 410.59 mol/g			
-COO-	2.0	-2.5	-5.0
-CH2-	20.0	4.0	80.0
-CH=CH-	1.0	0.0	0.0
-O-	1.0	1.0	1.0
$\Delta H_m = 76$ (kJ mol⁻¹) = 185.10 J/g			

Es importante mencionar que los valores obtenidos son para poliésteres 100% cristalinos, siendo así que tomando como referencia los valores de entalpia calculados es posible obtener el porcentaje de cristalinidad de los poliésteres sintetizados. En la tabla 4.13 se observa el valor de entalpia para los poliésteres de los 10 experimentos, así como su porcentaje de cristalinidad.

Tabla 4. 13. Porcentaje de cristalinidad de los Poliésteres.

PE	Entalpia (J/g)	% Cristalinidad	PE	Entalpia (J/g)	% Cristalinidad
Exp. 1	97.16	48.32	Exp. 6	58.01	36.79
Exp. 2	78.42	39.00	Exp. 7	36.43	23.10
Exp. 3	70.49	35.05	Exp. 8	64.24	31.94
Exp. 4	76.22	37.90	Exp. 9	95.27	47.38
Exp 5	33.71	16.76	Exp. 10	92.03	49.71

Se observa que el poliéster con mayor porcentaje de cristalinidad es el experimento 10 sintetizado a 190°C con ácido adípico, seguido por el experimento 1 PE 100% biobasado, mientras que los poliésteres con menor porcentaje de cristalinidad son los experimentos 5 y 7 llevados a cabo sin catalizador y con cis-2-butene-1,4-diol en el caso de la muestra 7.

4.2.3. Microscopía óptica

Con esta técnica se buscó observar la formación de cristales en los poliésteres; experimento 9 100% biobasado y experimento 10 50%

biobasado ambos con temperatura de reacción de 190°C. En las figuras 4.20 y 4.21 se observa la formación de cristales de ambos experimentos.

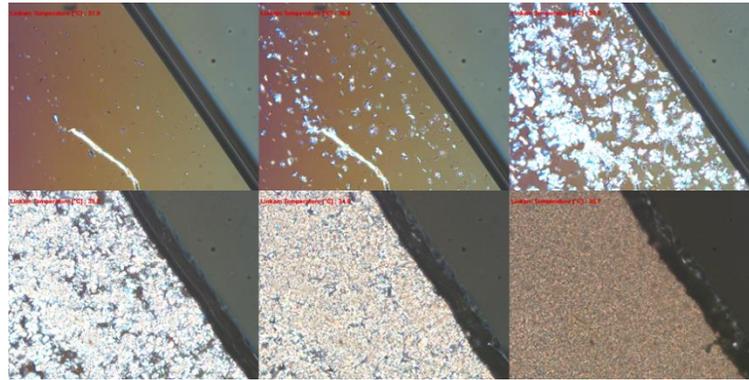


Figura 4. 20. Formación de cristales en experimento 9 "Poliéster 100% biobasado" a 190°C de reacción.

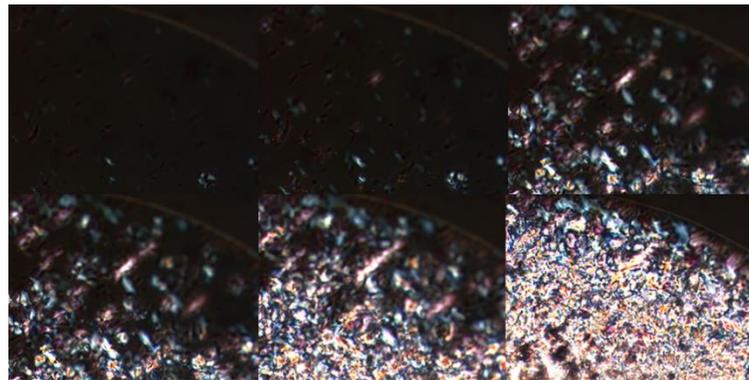


Figura 4. 21. Formación de cristales en experimento 10 "Poliéster 50% biobasado".

En la figura 4.20 se observa cómo a partir de los 38°C empiezan a aparecer los primeros cristales, y mientras la temperatura va descendiendo la formación de cristales va aumentando hasta llegar a los 31°C, temperatura a la cual se forman la totalidad de los cristales. Igualmente en la 4.21 se observa el proceso de cristalización que inicia a los 40°C, donde se logra ver la formación de cristales y como va en aumento hasta llegar a los 32°C.

4.2.4. Reometría rotacional

En la figura 4.22 se observan las curvas maestras de los poliésteres experimentos 1-10 mostrando G' , que es el módulo de almacenamiento o fase elástica. Y en la figura 4.23 se presentan las curvas maestras de cada experimento, referenciando la viscosidad compleja del material.

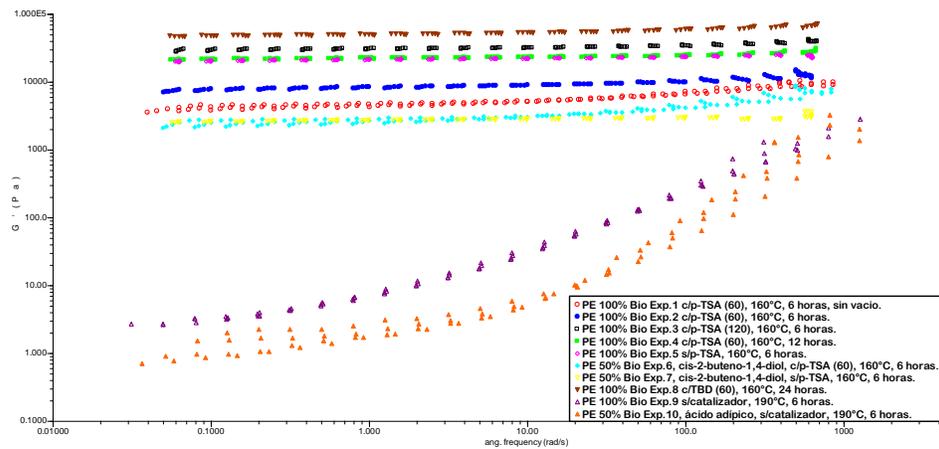


Figura 4. 22. Curva maestra (G') de Poliéster experimentos 1-10.

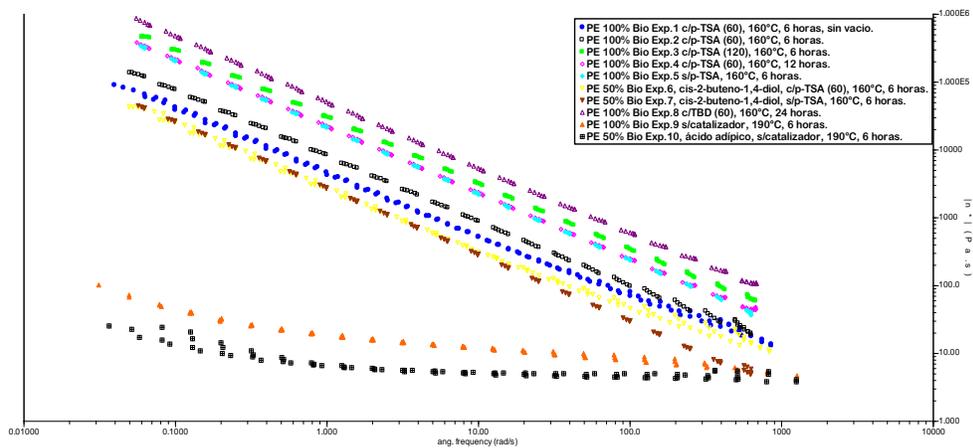


Figura 4. 23. Curva maestra, viscosidad de poliésteres experimentos 1-10.

En ambas figuras se observa que el poliéster experimento 8 sintetizado con TBD como catalizador, presenta un módulo y viscosidad más alto, indicando que es el poliéster con mayor peso molecular y por lo tanto con mejores propiedades mecánicas, contando con un módulo que va de los 48,180 Pa en bajas frecuencias y altas temperaturas y llegando hasta 72,040 Pa a altas frecuencias y bajas temperaturas.

En los poliésteres 100% biobasados, se observó que el uso de TBD proporcionó mejores propiedades reológicas (módulo y viscosidad) y por lo tanto un polímero con mayor peso molecular.

En el caso de los poliésteres 50% biobasados; los experimentos 6 y 7 llevados a cabo con cis-2-buteno 1,4-diol, con/sin catalizador, presentaron módulos y viscosidad muy similares; sin embargo, el experimento 7 que no cuenta con catalizador, a mayores frecuencias decae tanto en viscosidad como en módulo. La baja en estas características se puede referenciar a la corta longitud de cadena del diol utilizado, ya que en un polímero la viscosidad aumenta con la longitud de cadena, a mayor desorden (formación de esferulitas) dificultara más sus movimientos. Observando el caso del experimento 10 que es el poliéster con las características más bajas se asocia a la ausencia de catalizador durante su reacción y al uso de ácido adípico para su síntesis.

En las figuras 4.24 y 4.25 se observan las gráficas obtenidas en la prueba de rampa temperatura para los 10 experimentos del poliéster.

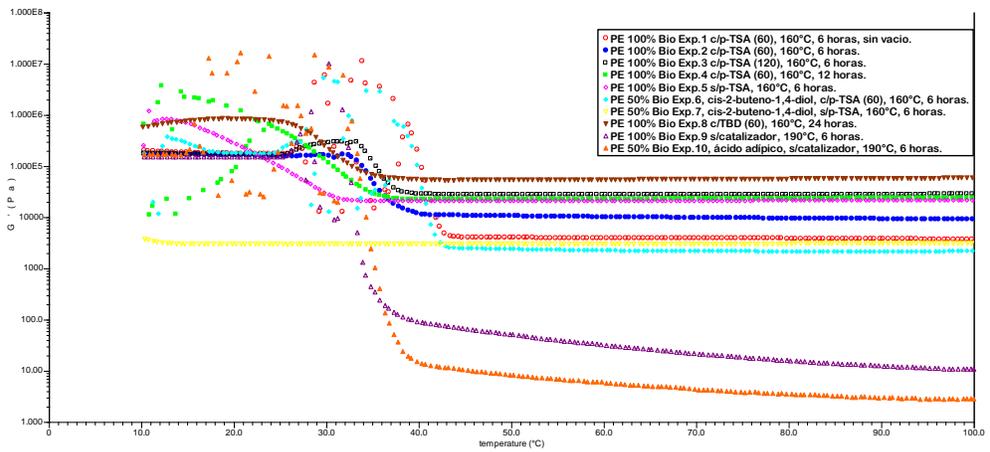


Figura 4. 24. Curva rampa de temperatura (módulo G'), poliésteres experimentos 1-10.

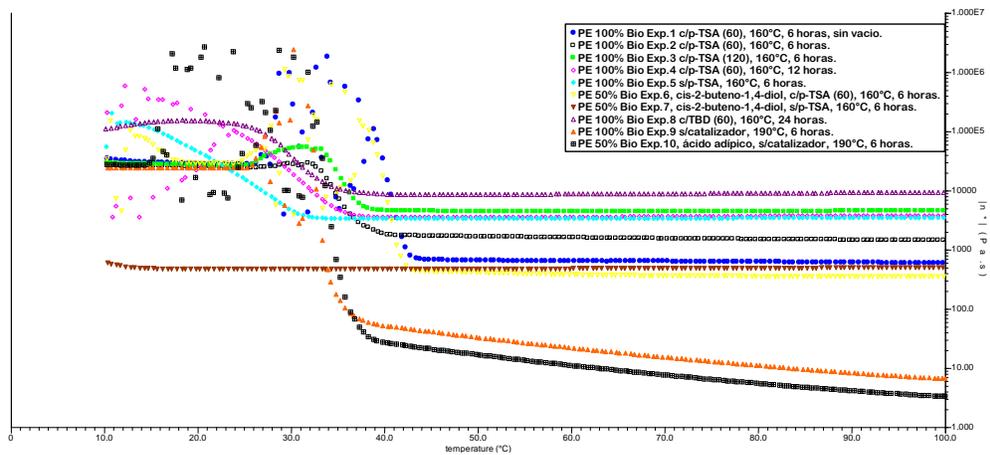


Figura 4. 25. Curva rampa de temperatura (viscosidad n*), poliésteres experimentos 1-10.

En las figuras 4.24 y 4.25 se observa que los poliésteres presentan el mismo comportamiento en modulo y viscosidad con respecto a la temperatura, donde; el experimento 8 cuenta con el valor del módulo y viscosidad más alto, comportándose ambos constantes desde los 100°C a los 35°C, donde inicia su cristalización, mostrando un salto en la curva.

De acuerdo a las condiciones de reacción utilizadas para cada experimento se logró observar que el tipo de catalizador, temperatura y tiempo de reacción utilizados en cada experimento afecta el peso molecular de los poliésteres y por lo tanto su viscosidad y modulo. En caso de los catalizadores se observa que con el TBD se obtuvo un polímero con peso molecular elevado y por lo tanto con viscosidad y modulo altos, mientras que con el catalizador p-TSA se observó que con menores concentraciones de uso o en ausencia de este el peso molecular de los polímeros aumentaba.

Analizando las temperaturas y tiempo de reacción se observó que los experimentos realizados a 190°C presentaron los módulos y viscosidades más bajos. Mientras que en el caso del tiempo se observó que a mayor tiempo de reacción se obtienen polímeros con mayor peso molecular.

4.3. Poliuretanos

La reacción llevada a cabo entre el diol y un diisocianato se presenta en la figura 4.26.

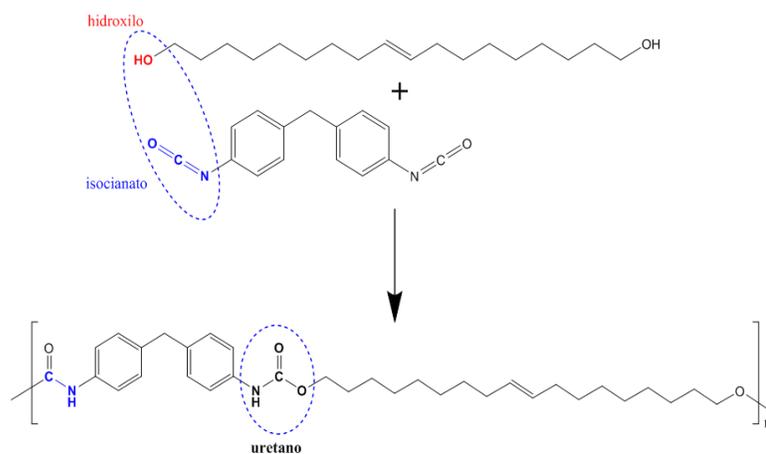


Figura 4. 26. Reacción de polimerización del Poliuretano.

En la tabla 4.14, se describe la apariencia de los plásticos obtenidos de la polimerización.

Tabla 4. 14. Poliuretanos obtenidos por polimerización en condensación.

Muestra	Poliéster	Observaciones
Exp. 1		Ambos poliuretanos se encuentran en estado sólido y presentan dureza, lo que nos indica que cuentan con un elevado peso molecular.
Exp. 2		

4.3.1. Espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR)

Se identificaron los grupos funcionales propios en un poliuretano. El análisis de la estructura de poliuretanos por espectroscopia infrarroja se ha reportado por varios artículos de investigación. [62] [63] [64] [65] [32] En la figura 4.27 se observa el espectro de IR de los poliuretanos sintetizados.

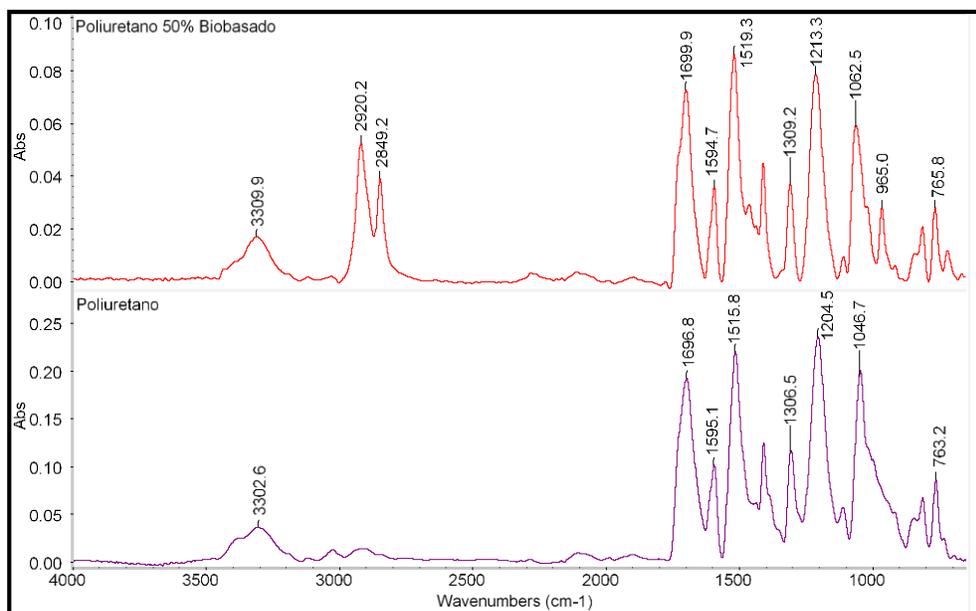


Figura 4. 27. Comparación Espectros Infrarrojos de Poliuretanos.

Mientras que en la tabla 4.15 se identifican las bandas representativas observadas en los espectros de los poliuretanos.

Tabla 4. 15. Asignación de bandas de absorción Poliuretanos.

	Asignación	Banda de absorción (cm ⁻¹)	Poliuretano 50% Biobasado (cm ⁻¹)	Poliuretano no Biobasado (cm ⁻¹)
1	R ₂ NH Extensión asimétrica de C-H	3300-3500	3309.9	3302.6
2	-CH ₂ Extensión asimétrica de C-H	2920-2930	2920.2	-
3	-CH ₂ Extensión simétrica de C-H	2848-2858	2849.2	-
4	-C=O Extensión carbonilo (Amida)	1690-1760	1699.9	1696.8
5	N-H Flexión	1490-1580	1519.3	1515.8
6	-C-N- Extensión	1300	1309.2	1306.5
7	N-C-O Extensión	1210	1213.3	1204.5
8	C-O Extensión	1050-1150	1062.5	1046.7
9	-CH=CH- (trans) flexión asimétrica de los H.	965	965	-
10	-CH ₂ - Equilibrio de C-H	700-1100	765.8	763.2

El poliuretano representa polímeros, que contienen enlaces uretano (-NHCOO-) en la cadena principal del polímero. En los espectros de ambos poliuretanos no se muestra la banda asociada con el grupo isocianato N=C=O a 2270 cm^{-1} , lo que indica que los monómeros reaccionaron adecuadamente.

En las figuras 4.28 y 4.29 se observa la formación total del poliuretano que se confirma por la presencia del enlace N-H en vibración que se produce a 3309.9 cm^{-1} en el poliuretano 50% biobasado y a 3302.6 cm^{-1} para el poliuretano, la extensión de C=O se encuentra en la banda a 1699.9 cm^{-1} en el caso del poliuretano 50% biobasado y para el poliuretano en 1696.8 cm^{-1} , ambos presentes en el grupo uretano que es la unidad repetitiva de este plástico.

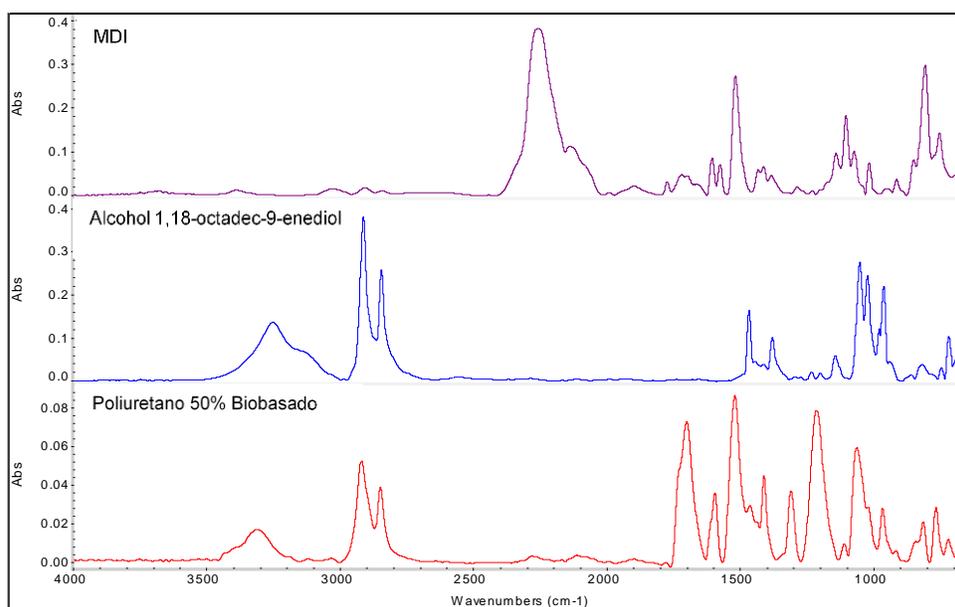


Figura 4. 28. Comparación espectro IR de monómeros y Poliuretano 50% Biobasado.

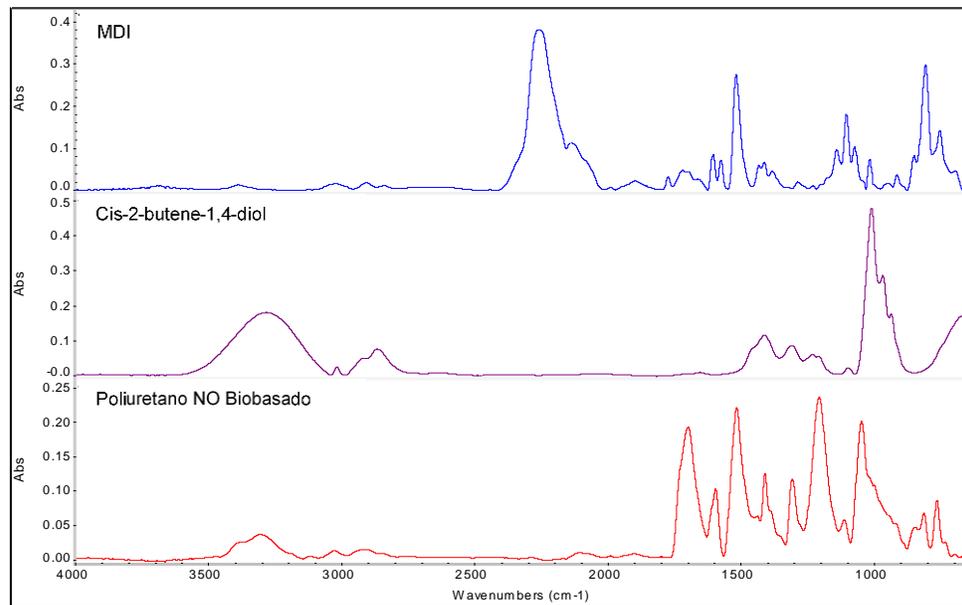


Figura 4. 29. Comparación espectro IR de monómeros y Poliuretano NO Biobasado.

Las bandas a 2849.2 cm^{-1} (extensión simétrica) y 2920.2 cm^{-1} (extensión asimétrica) presentes en el poliuretano 50% biobasado, son características de enlaces $-\text{CH}_2-$. En la figura 4.29 del monómero cis-2-butene-1,4-diol, se observa que la señal de $-\text{CH}_2-$ no es muy intensa al ser solo 2 enlaces CH_2- (extensión simétrica y asimétrica), por tal motivo que en el espectro del Poliuretano No biobasado estas bandas no emiten una señal muy intensa.

4.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los poliuretanos son plásticos termoestables que presentan solo una transición de segundo orden produciendo un salto en el flujo de calor, lo que indica la temperatura de transición vítrea del material. [66]

El termograma del poliuretano 50% biobasado donde se identifica la temperatura de transición vítrea (T_g) en 58.10°C y el termograma del poliuretano no biobasado sintetizado con cis-2-butene-1,4-diol y

alcohol 1,18-octadec-9-enediol, con transición vítrea en 86.40°C se observa en la figura 4.30.

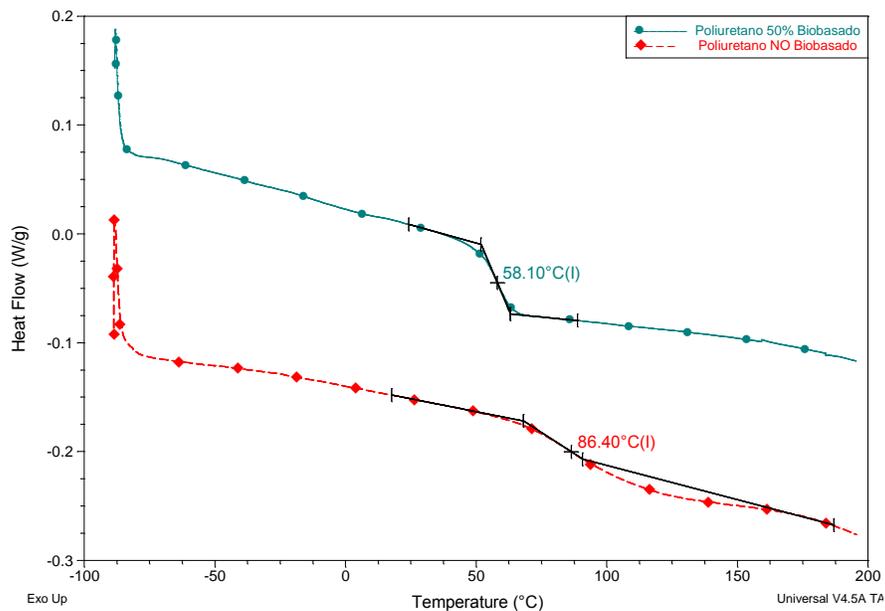


Figura 4.30. Termogramas poliuretano 50% biobasado y poliuretano no biobasado.

La temperatura de transición vítrea del polímero se ve afectada por la estructura molecular del material, ya que al incrementar la longitud de la cadena se observa que la Tg disminuye como sucede en el Poliuretano 50% biobasado que cuenta con cadenas largas, debido a que aumenta el volumen libre entre las cadenas, mientras que el poliuretano con cis-2-butene-1,4-diol tiene una cadena más corta y por lo tanto menos volumen libre en movimiento aumentando su temperatura de transición vítrea (Tg). Cualquier cambio estructural que aumenta el diámetro de las cadenas laterales invierte la tendencia, es decir la Tg aumenta. [66] [67]

Esta diferencia en Tg entre el poliuretano 50% biobasado y el obtenido con el cis-2-butene-1,4-diol sugiere que el incremento en la longitud del diol genera un poliuretano más flexible.

En el libro *Properties of polymers their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, en el capítulo 6 *Transition temperatures*, nos menciona que se puede calcular la T_g teórica de los poliuretanos, esto por la relación que existe entre su masa molecular y estructura, en este libro se encuentra la *Tabla 6.1* que nos ayudara a asignar los valores de incremento por asignación de grupo (K kg/mol). [61] En la tabla 4.16 se observa el valor calculado para ambos poliuretanos siguiendo la fórmula:

$$Tg = \frac{\sum siTgi}{Mw}$$

Donde:

- Tgi : es la contribución específica dada por el grupo.
- si : es el peso de factor atribuido al grupo estructural
- Mw : es el peso molecular de la unidad monómerica.

Tabla 4. 16. T_g de los poliuretanos calculado por teoría de contribución de grupos.

Grupo funcional	No. de grupos funcionales (a)	Contribución de grupos (K kg /mol) (b)	(a*b) (K kg/mol)
Poliuretano 50% biobasado		Mw=534.74 g/mol	
-COONH-	2.0	20.0	40.0
-CH2-	16.0	2.7	43.2
-CH=CH-	1.0	7.4	7.4
exalt -COONH-	2.0	6.5	13.0
	1	35	35.0
	1	36.1	36.1
Tg= 326.70 K = 53.55°C			
Poliuretano		Mw=338.13 g/mol	
-COONH-	2.0	20.0	40.0
-CH2-	2.0	2.7	5.4
-CH=CH-	1.0	7.4	7.4
exalt -COONH-	2.0	6.5	13.0

	1	35	35
	1	36.1	36.1
Tg= 404.87 K= 131.72°C			

Al comparar las temperaturas de transición vítreas teóricas (PU Bio 53.55°C y PU 131.72°C) y las dadas por los poliuretanos en el DSC (PU Bio 58.1°C y PU 86.4°C) se observa que para el caso del poliuretano biobasado existe una ligera variación, mientras que en el caso de los poliuretanos existe una variación por encima de los 40°C.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo de investigación sobre la síntesis de polímeros biobasados por polimerización en condensación, usando monómeros bi-funcionales obtenidos a partir de compuestos derivados de ácidos grasos, se concluye que:

- Se logró sintetizar dos monómeros bi-funcionales ácido 1,18-octadec-9-enedioico y alcohol 1,18-octadec-9-enediol.
- Fue posible cumplir la hipótesis planteada para la síntesis de plásticos biobasados (poliéster y poliuretano) a partir de recursos renovables.
- Los monómeros bi-funcionales sintetizados en el laboratorio (ácido 1,18-octadec enedioico y alcohol 1, 18-octadec-enediol) reaccionaron de una forma más satisfactoria entre ellos.
- En el caso de las propiedades térmicas de los poliésteres se observó que la estructura del diol o del di-ácido es de gran importancia en los poliésteres.
- En el caso de las propiedades reológicas en los poliésteres, de acuerdo a las condiciones de reacción utilizadas para cada experimento se logró observar que el tipo de catalizador, temperatura y tiempo de reacción utilizados en cada experimento afecta su viscosidad y modulo.
- Analizando los resultados de las pruebas de DSC y reología se observó que el catalizador p-TSA proporciona mejores propiedades térmicas a los poliésteres, sin embargo, los poliésteres obtenidos con este catalizador presentan valores bajos de viscosidad y módulo de almacenamiento a diferencia del poliéster experimento 8 llevado a cabo con TBD.
- Los poliuretanos sintetizados se encuentran en estado sólido y presentan dureza. De acuerdo a los valores arrojados de Tg para los poliuretanos, se observa que la temperatura de transición vítrea del polímero se ve afectada por la estructura molecular del material, al aumentar la longitud de la cadena se observa que la Tg disminuye.

GLOSARIO

Ácido 1,18-octadec-9-enedioico: bis ácido oleico.

Alcohol 1,18-octadec-9-enediol: bis alcohol oleico.

ATR (*Attenuated Total Reflection*): espectroscopia de reflexión total atenuada.

CM: metátesis cruzada (*Croos Metathesis*).

DEHA: di etil hidroxil amina.

DSC (*Differential Scanning Calorimetry*): calorimetría diferencial de barrido.

MDI: metil difenil isocianato.

p-TSA: ácido p-tolueno sulfónico.

PU: Poliuretano.

RMN¹H: resonancia magnética nuclear de protón.

TBD: 1, 5,7-triazobicyclo [4, 4,0] dec-5-ene.

Tg: temperatura de transición vítrea.

Tm: temperatura de fundición.

Tc: temperatura de cristalización.

TTS: superposición tiempo-temperatura.

APÉNDICE A
ESPECTROS DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA (ATR)

A.1. POLIÉSTERES

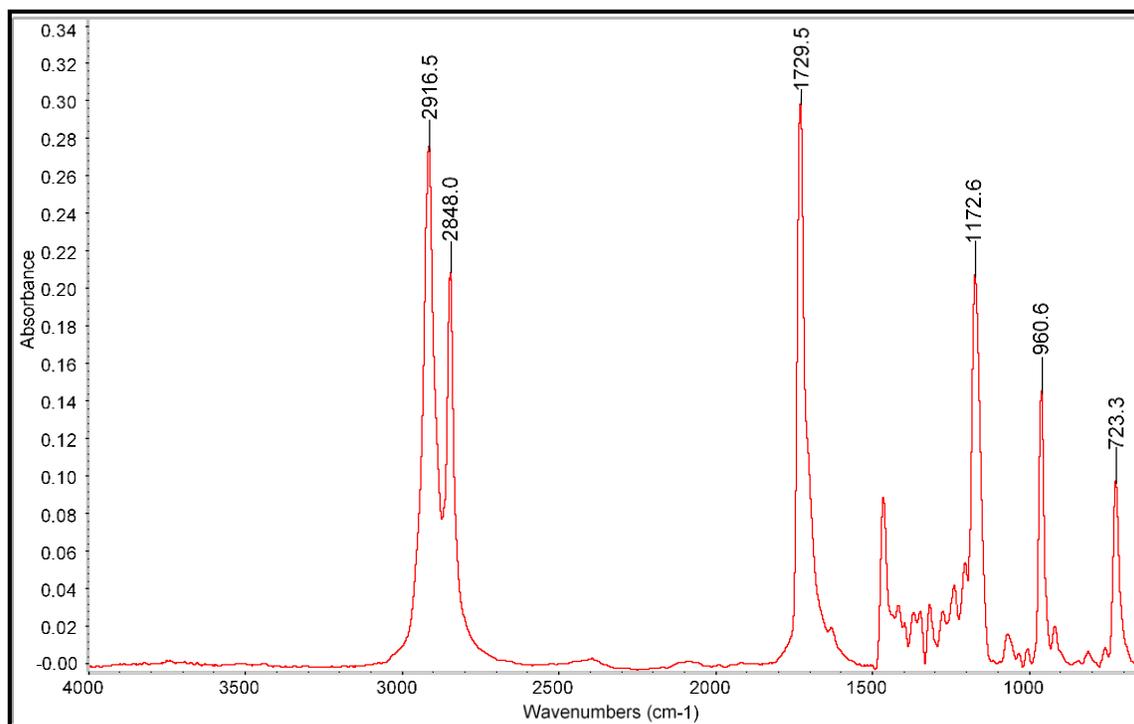


Figura A.1. Espectro de IR Experimento 1.

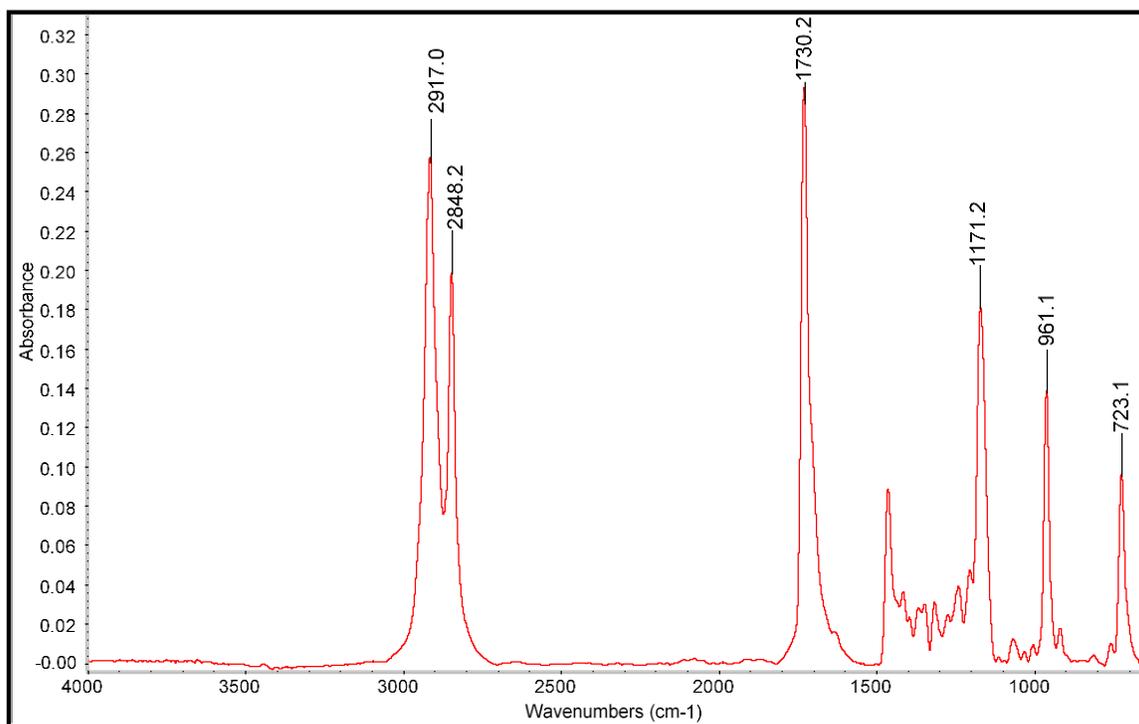


Figura A.2. Espectro de IR Experimento 2.

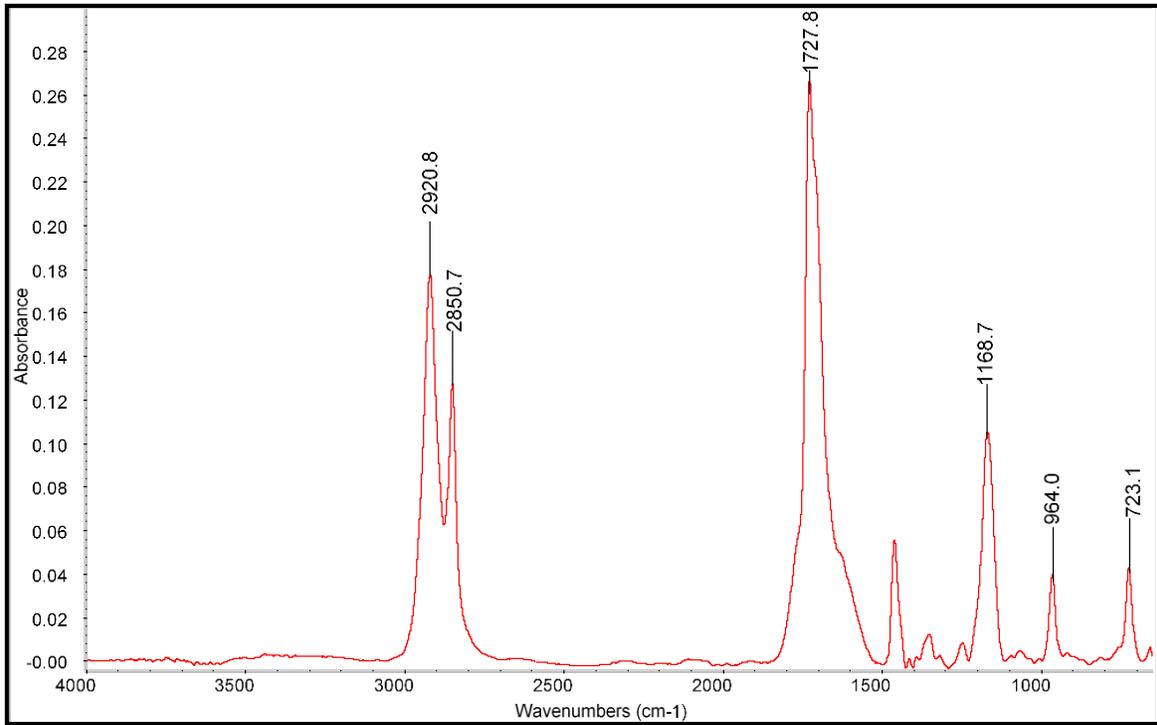


Figura A.3. Espectro de IR Experimento 3.

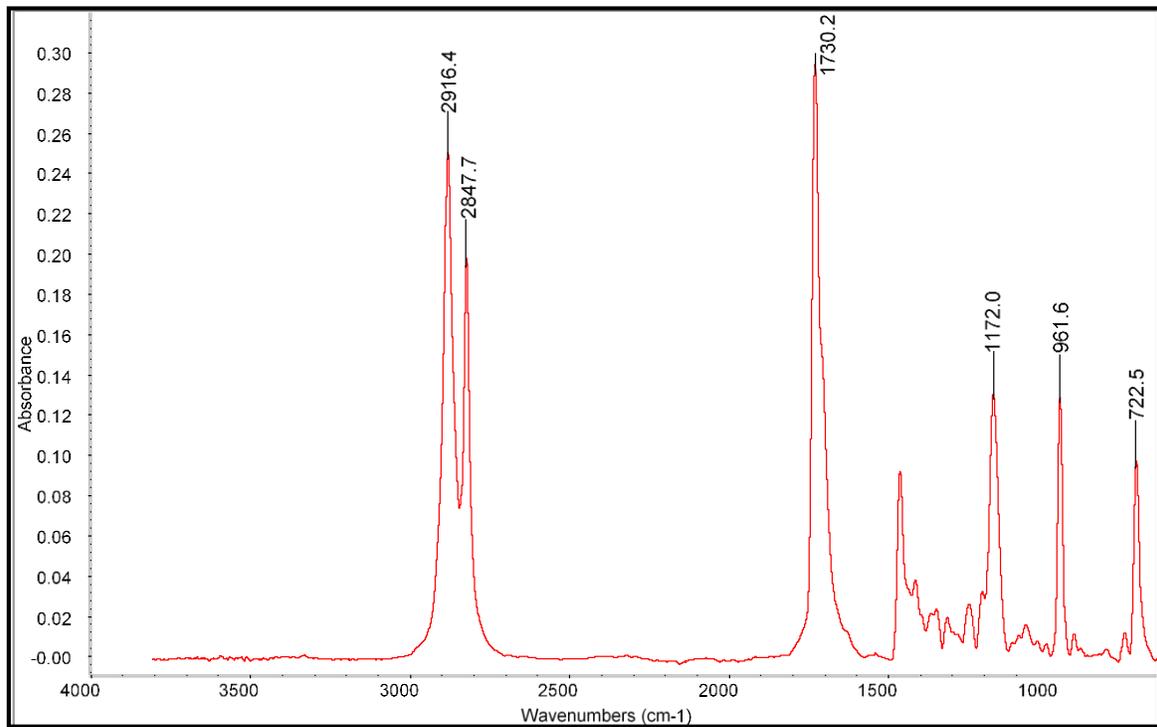


Figura A.4. Espectro de IR Experimento 4.

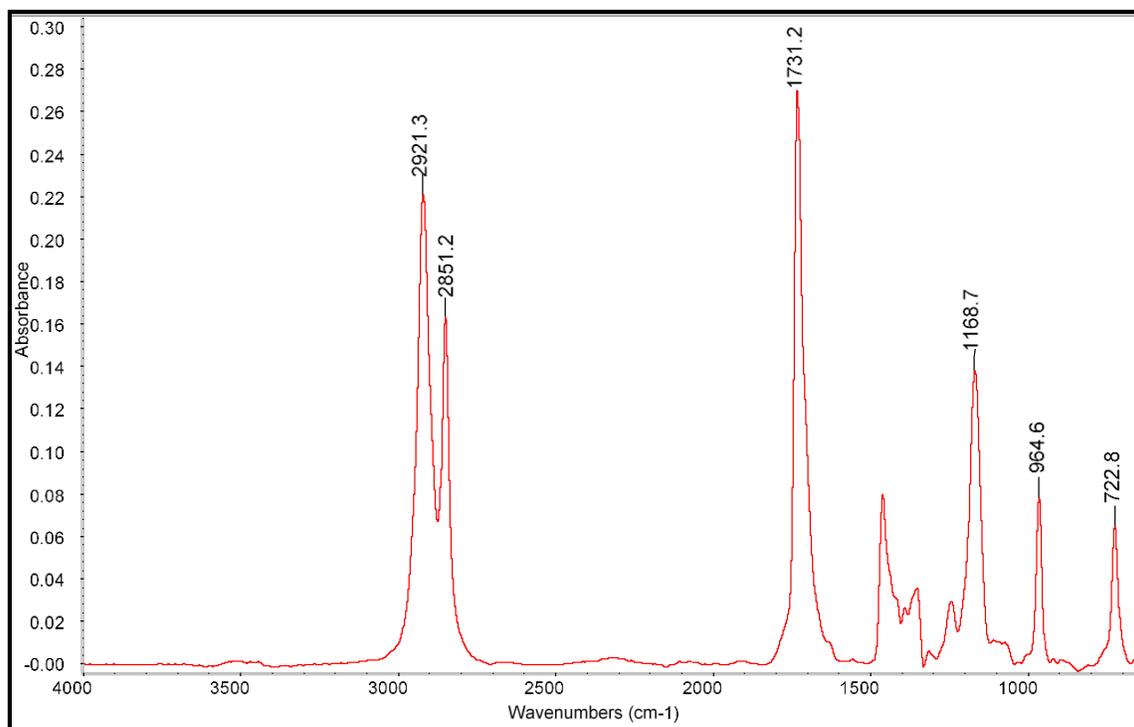


Figura A.5. Espectro de IR Experimento 5.

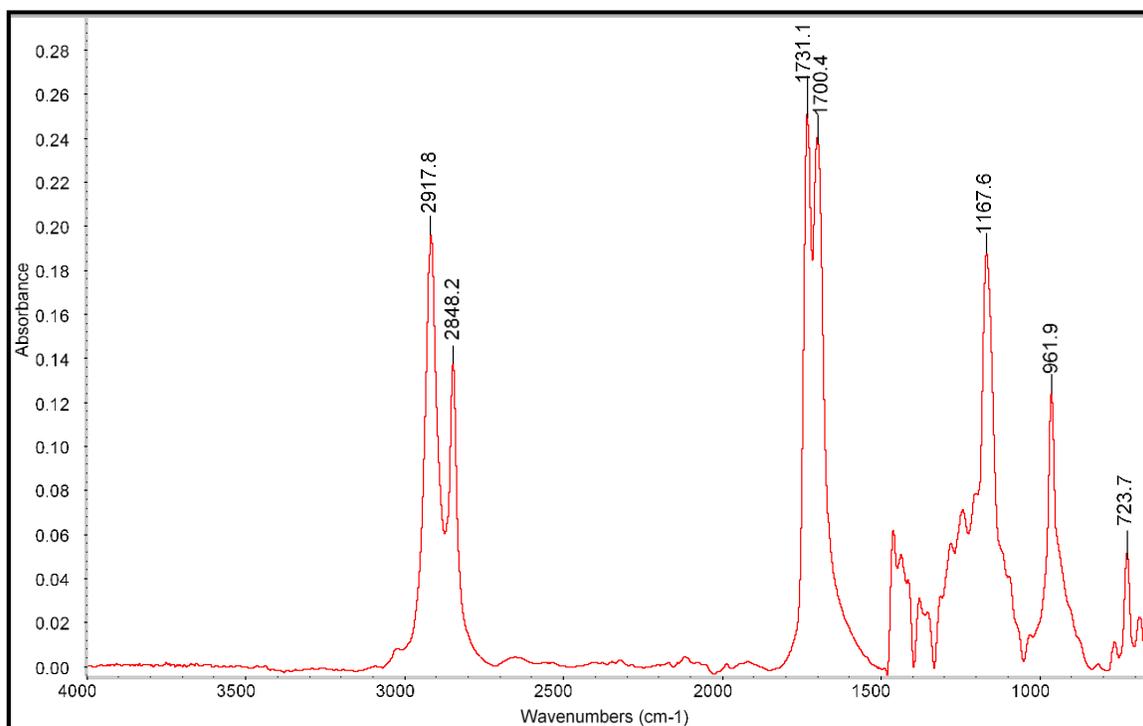


Figura A.6. Espectro de IR Experimento 6.

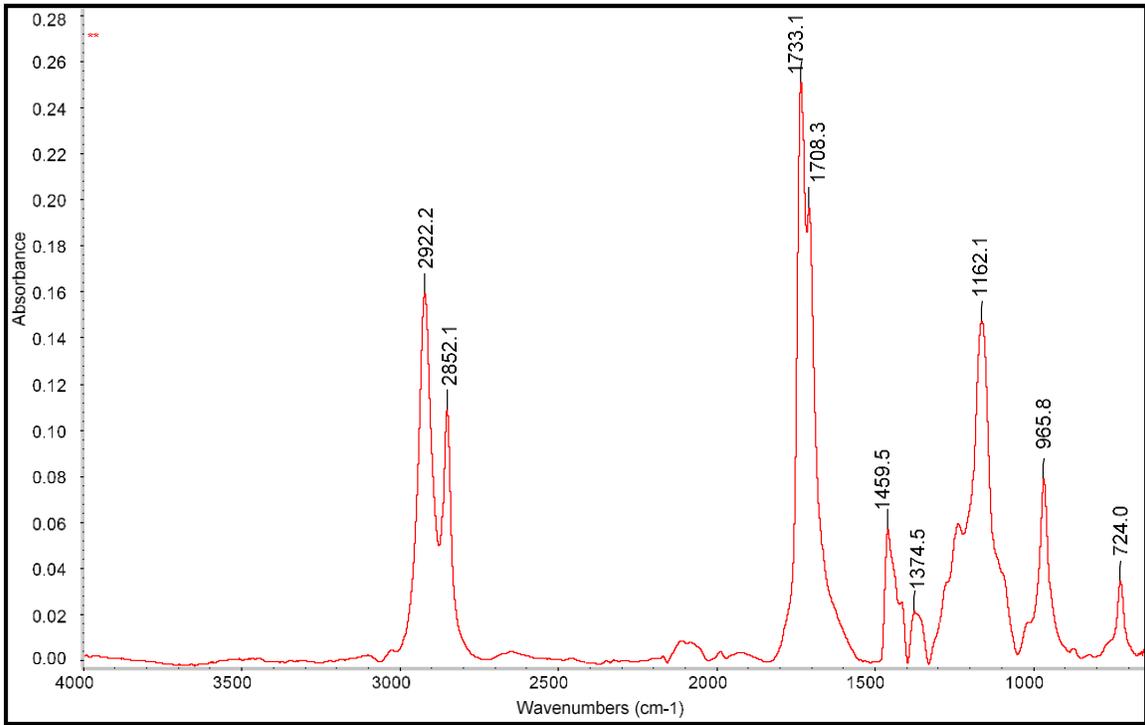


Figura A.7. Espectro de IR Experimento 7.

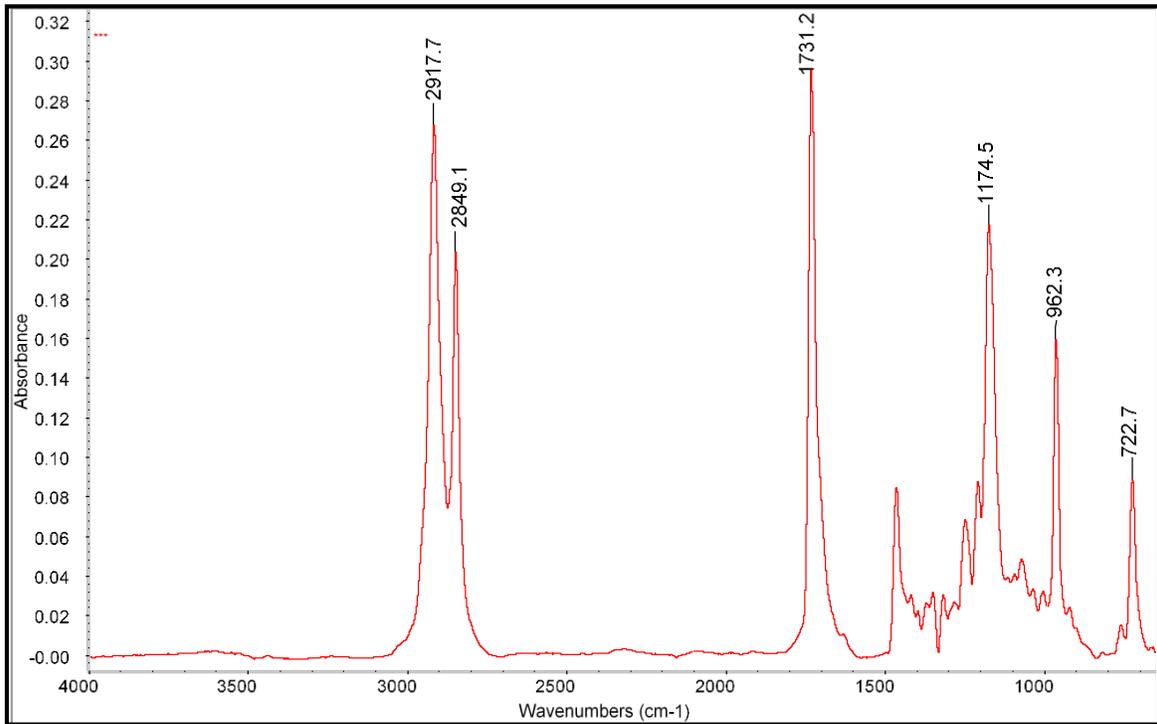


Figura A.8. Espectro de IR Experimento 8.

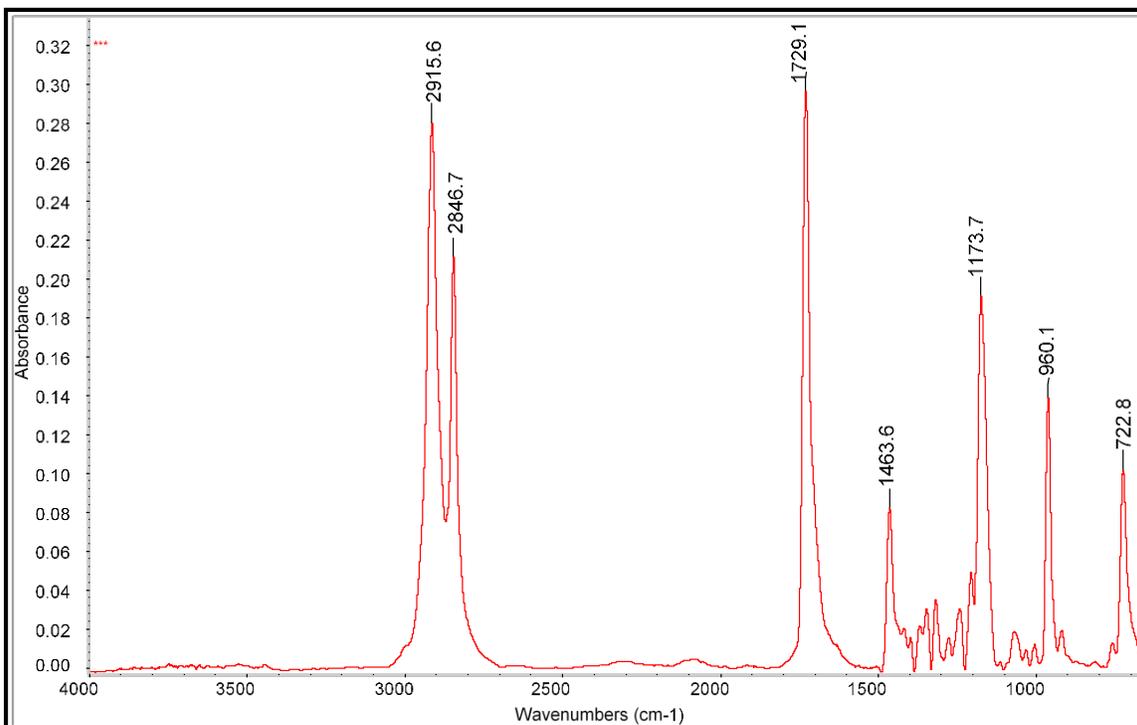


Figura A.9. Espectro de IR Experimento 9.

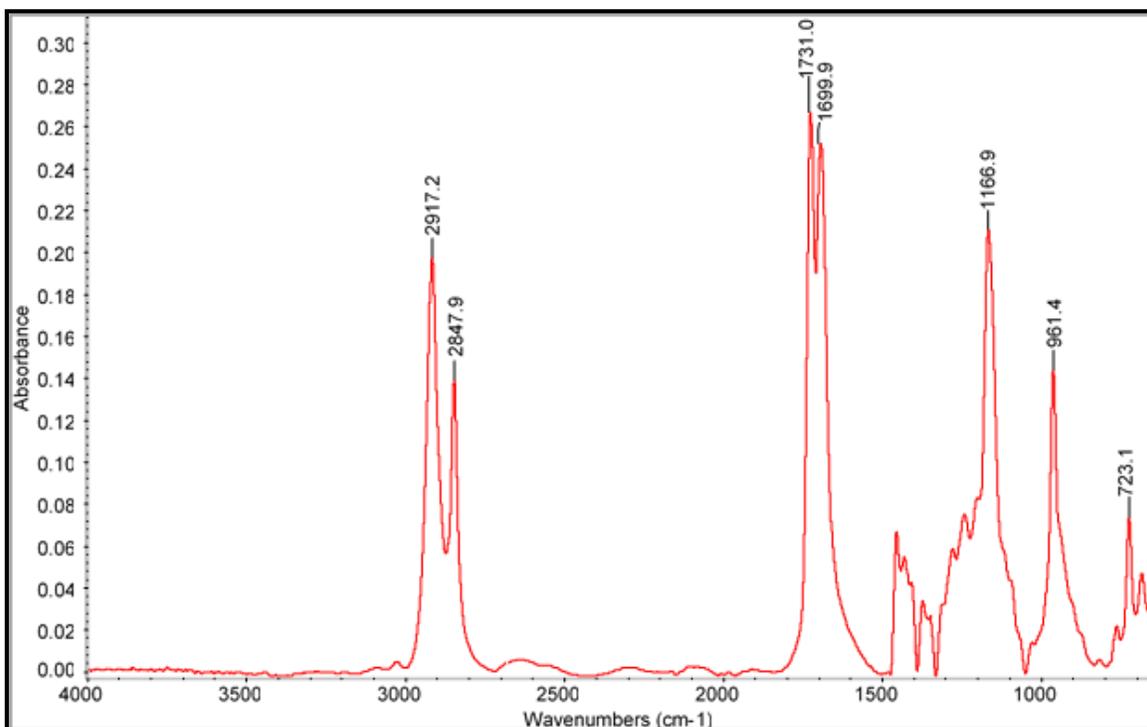


Figura A.10. Espectro de IR Experimento 10.

A.2. POLIURETANOS

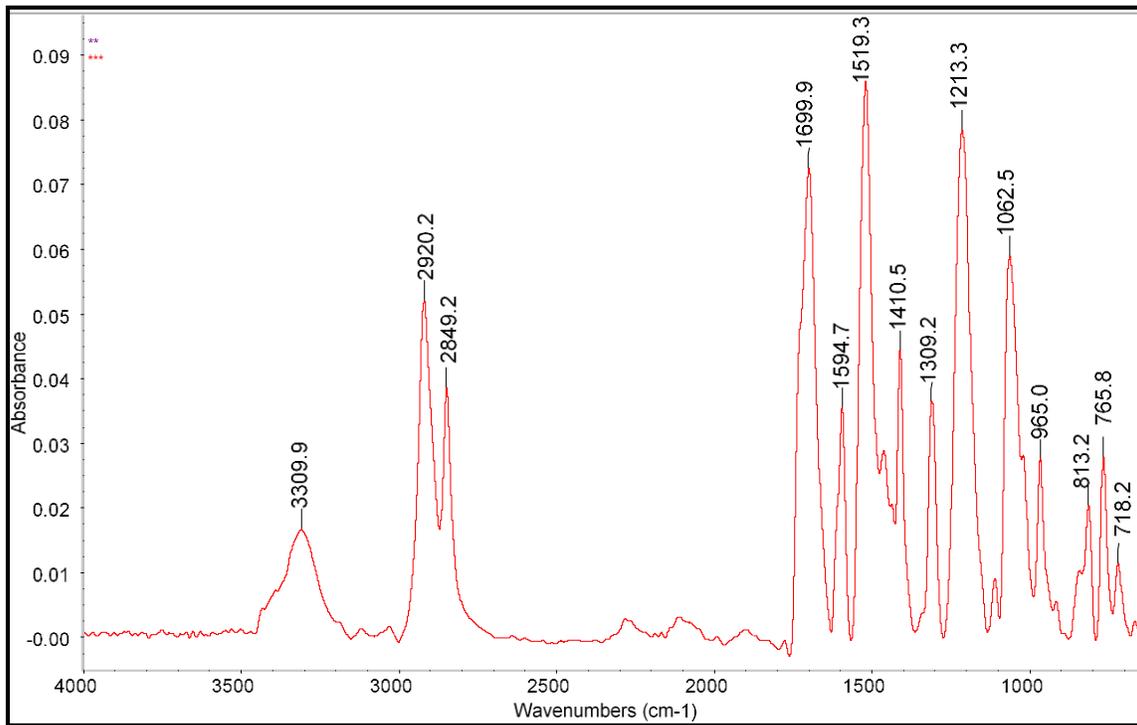


Figura A.11. Espectro de IR Poliuretano 50% Biobasado.

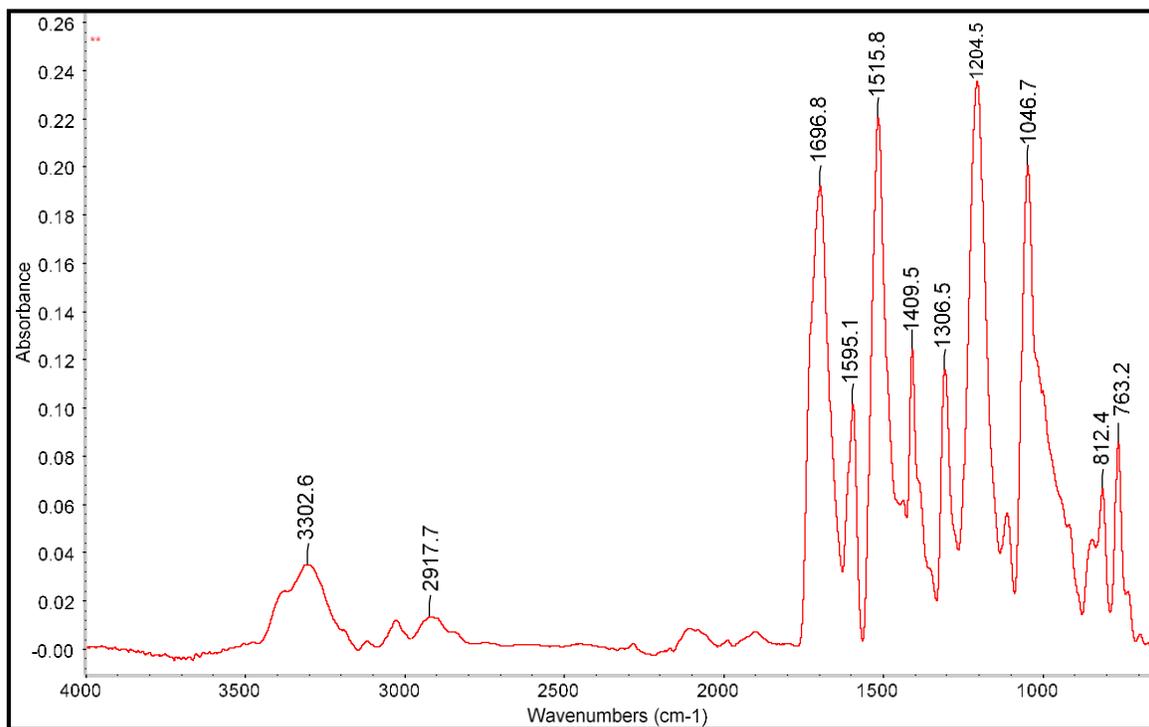


Figura A. 12. Espectro de IR Poliuretano NO Biobasado.

APÉNDICE B
TERMOGRAMAS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO
(DSC)

B.1. POLIÉSTERES

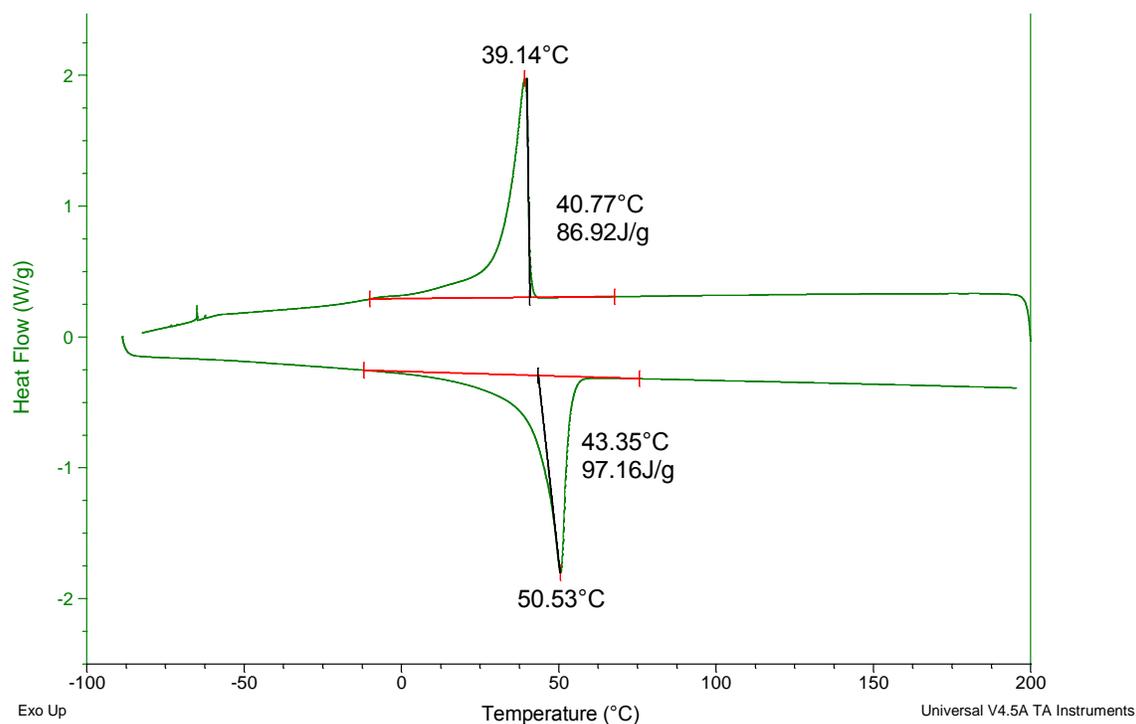


Figura B.1. Termograma Experimento 1.

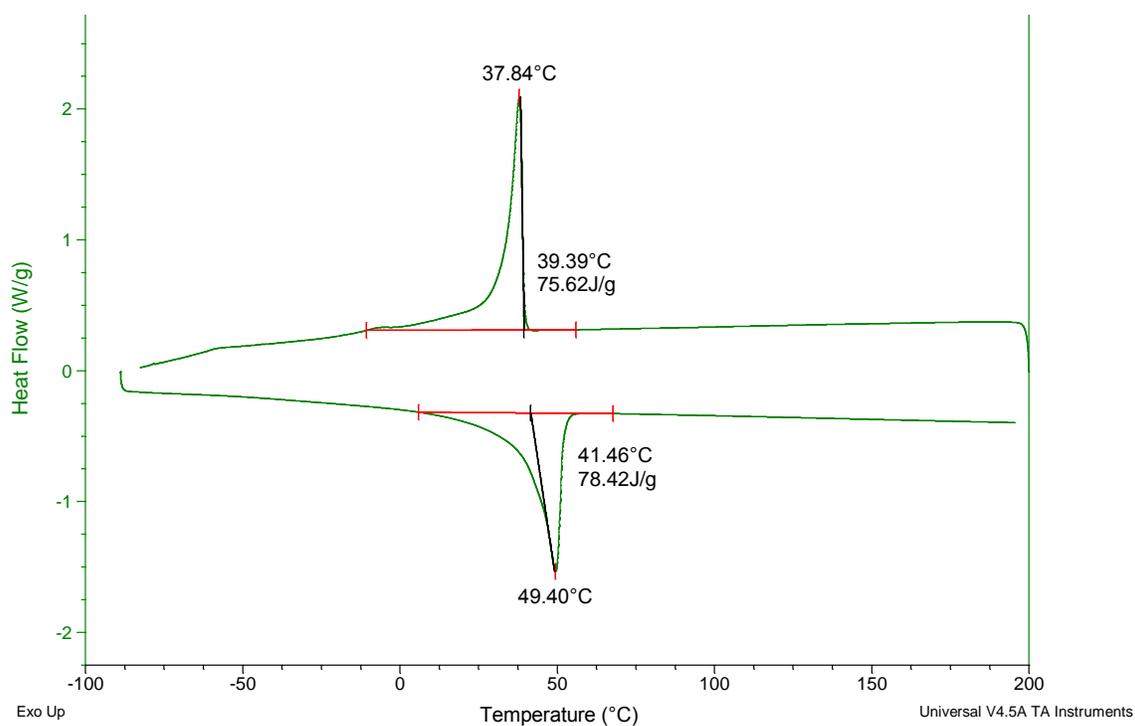


Figura B.2. Termograma Poliéster Experimento 2.

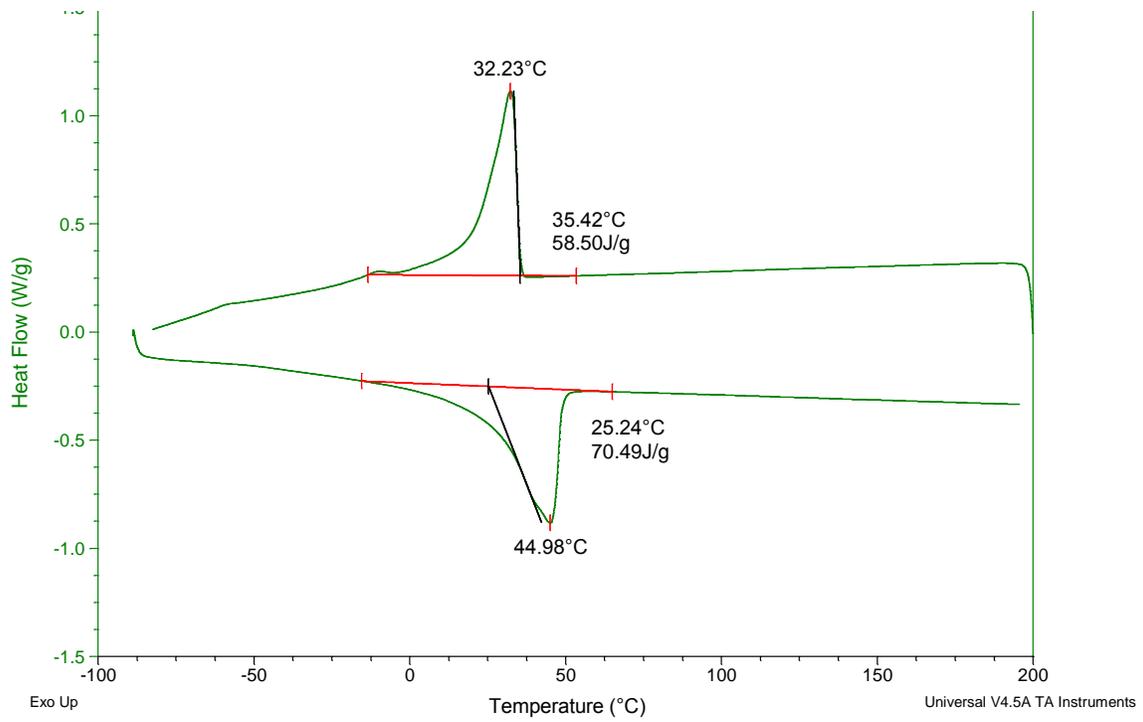


Figura B.3. Termograma Experimento 3.

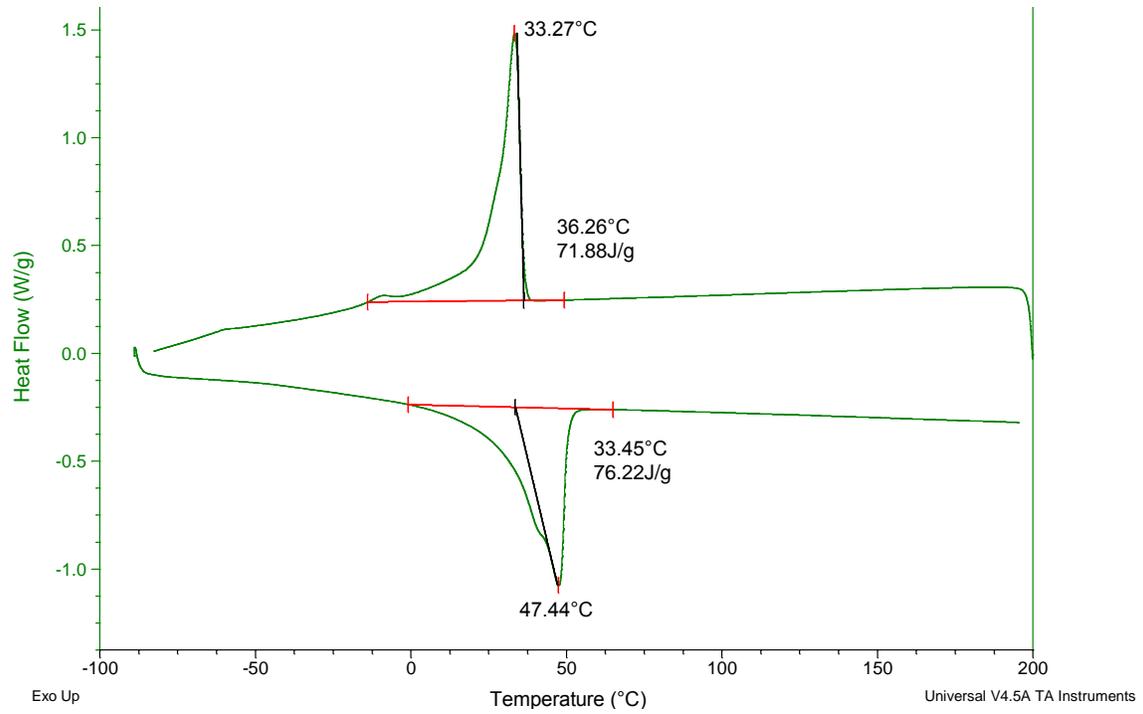


Figura B.4. Termograma Experimento 4.

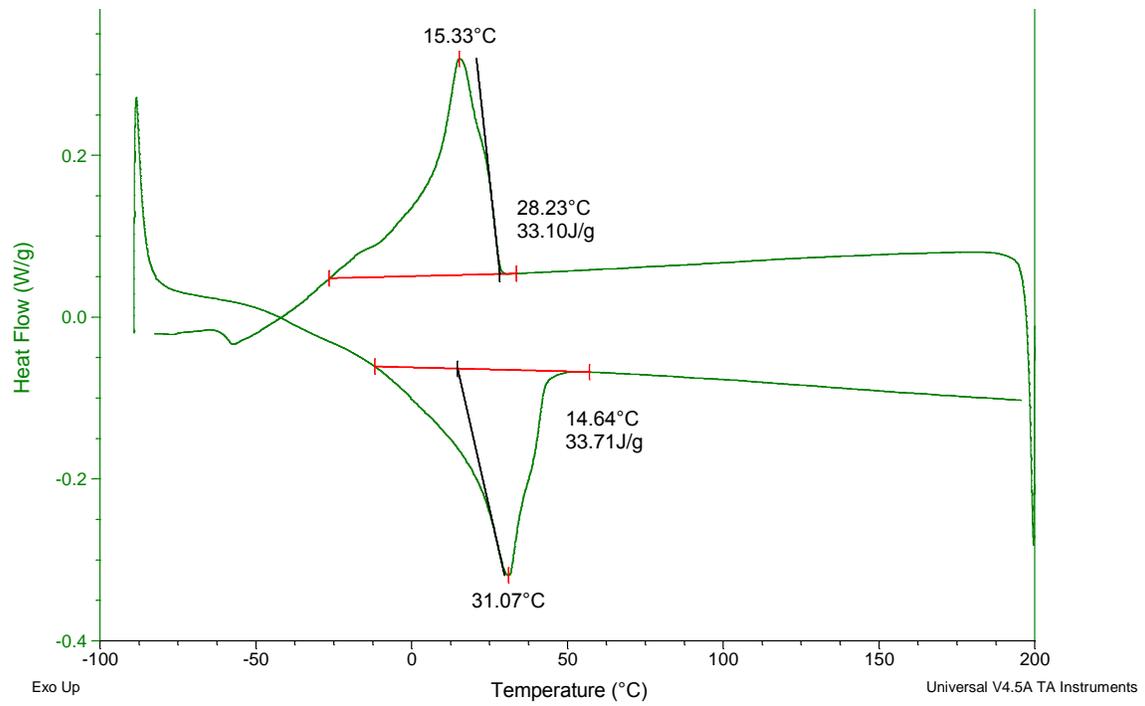


Figura B.5. Termograma Experimento 5.

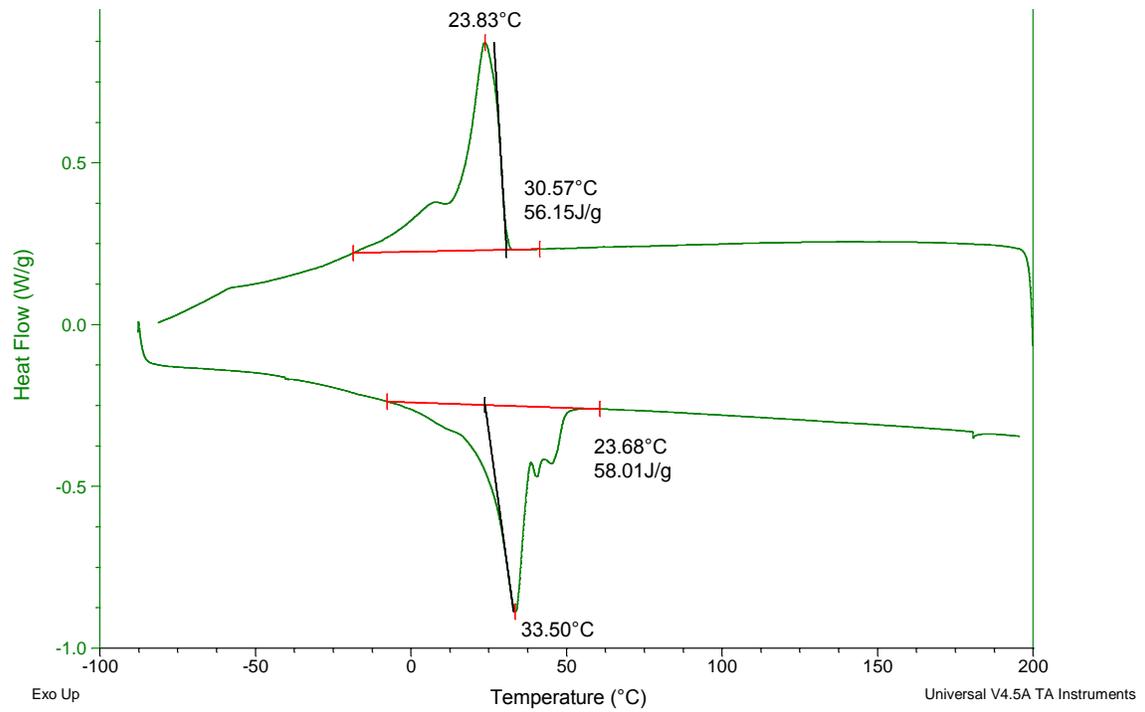


Figura B.6. Termograma Experimento 6.

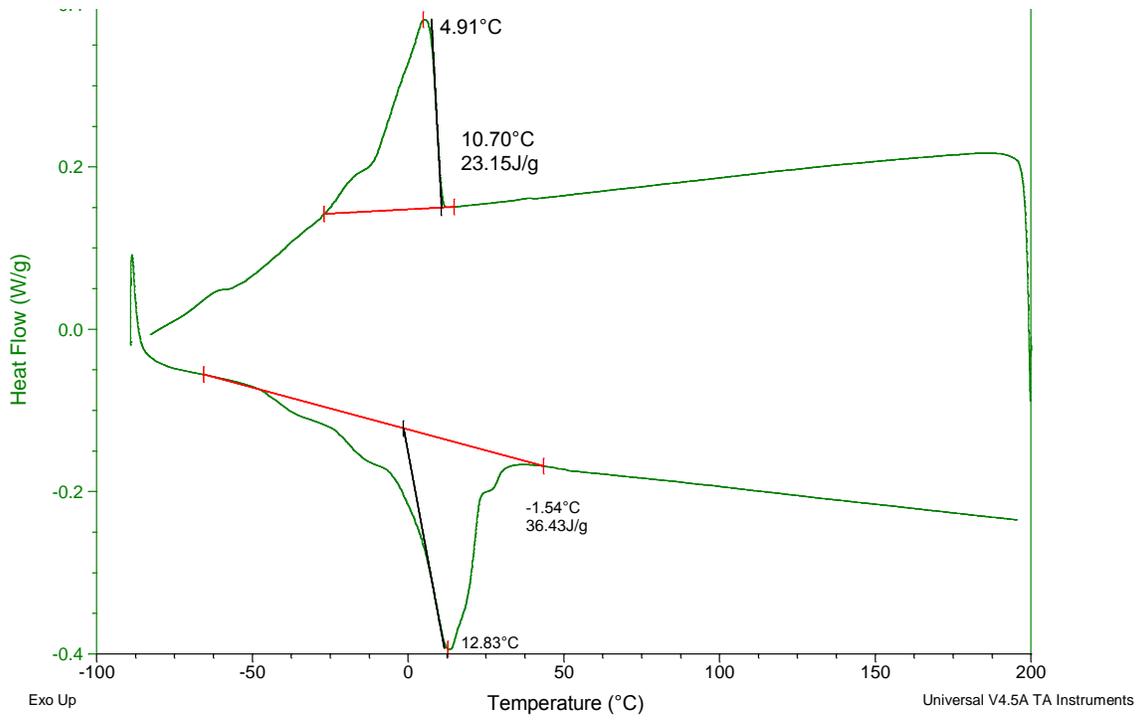


Figura B.7. Termograma Experimento 7.

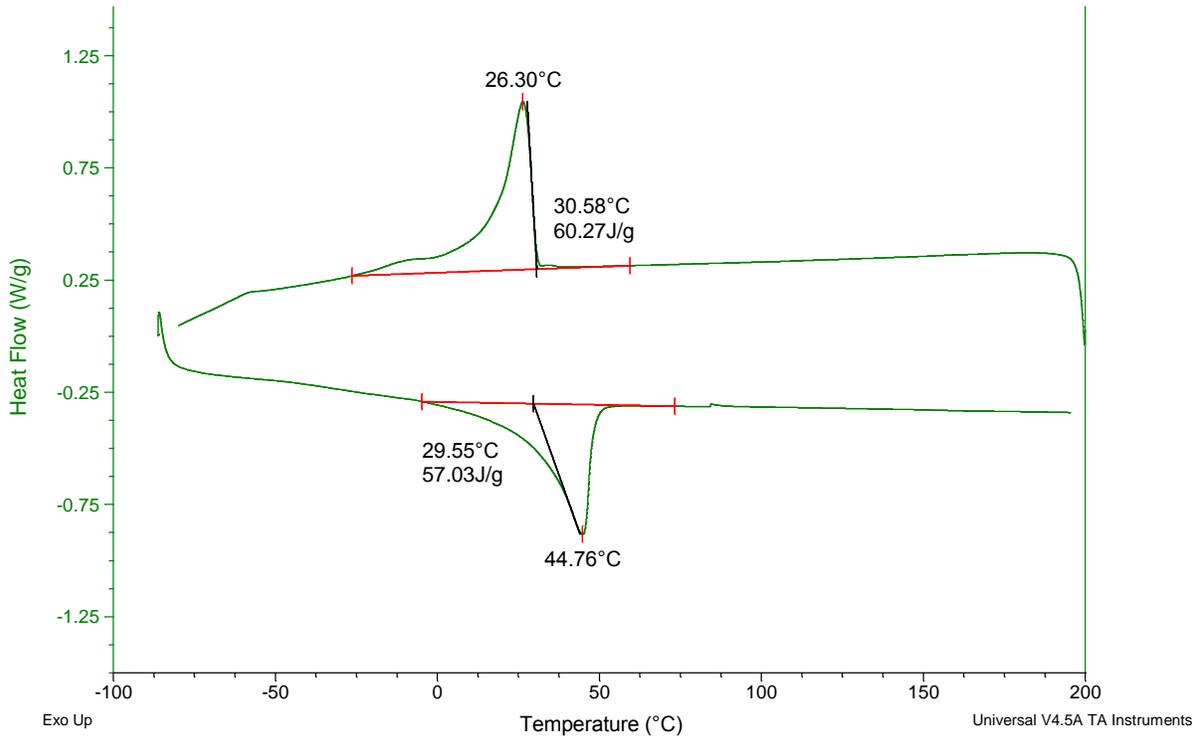


Figura B.8. Termograma Experimento 8.

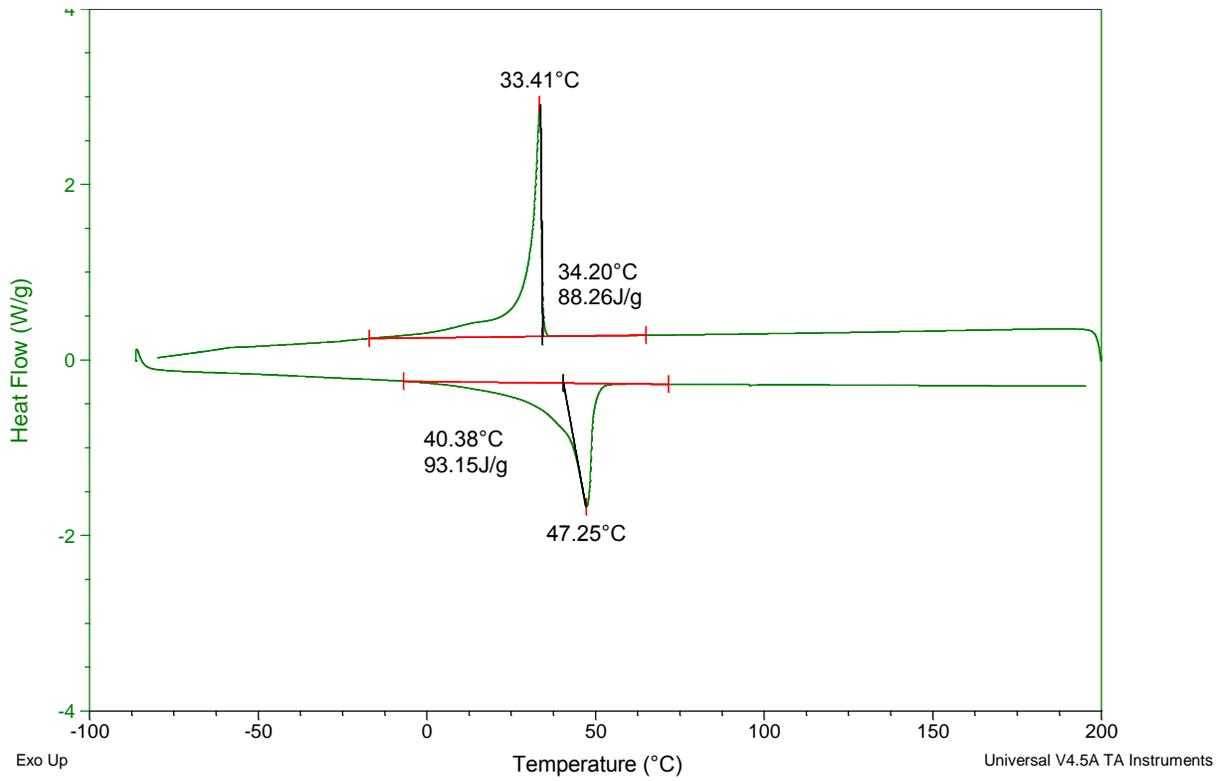


Figura B.9. Termograma Experimento 9.

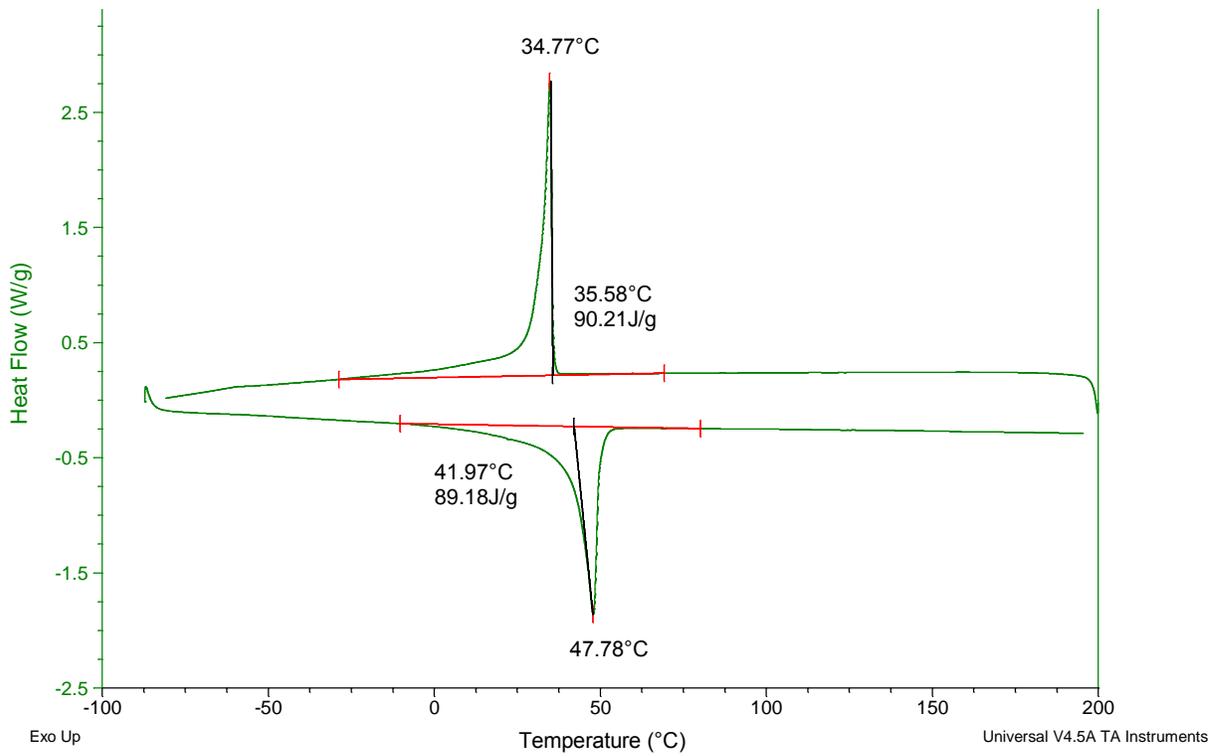


Figura B. 10. Termograma Experimento 10.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. K. Hemjyoti Kalita, «Biobased Hyperbranched Shape-Memory Polyurethanes: Effect of Different Vegetable Oils,» *Applied Polymer Science*, p. 1, 2013.
- [2] European Bioplastics, «Frequently asked questions on bioplastics,» 2014.
- [3] S. C. K. d. I. C. y. P. G. Leceta A. Etxabide, «Bio-based films prepared with by-products and wastes: environmental assessment",» *J. Clean. Prod*, Agosto 2013.
- [4] F. R. a. F. Innocenti, «Bioplastics from renewable resources: the benefits of biodegradability,» *Asia-Pacific J. Chem. Eng*, vol. 7, p. 301, 2012.
- [5] D. D. J. F. C. White, *Physiology and Biochemistry of Prokaryotes (4th Edition)*, Inglaterra: Oxford University Press, 2012, p. 255.
- [6] C. G. Eichelman, *Bioquímica*, México: LIMUSA, S.A. de C.V., 2004, p. 108.
- [7] International Food Information Service, *Dictionary of Food Science and Technology (2nd Edition)*, International Food Information Service (IFIS Publishing), 2009, p. 162.
- [8] E. P. Yúfera, *Química Orgánica Básica y Aplicada*, Barcelona: REVERTÉ, 2007, p. 928.
- [9] A. E. d. E. d. I. Química, *Termodinámica Química*, Colombia: ReCiTeIA., 2001, p. 15.
- [10] C. Bueno, *Bio-compuestos termoplásticos basados en aceites vegetales. Estudio de su aplicabilidad al envasado de alimentos.*, Departamento de química analítica, nutrición y bromatología ed., Universidad de Alicante, 2012, pp. 14-20.
- [11] P. R. C. L. S. S. e. a. M. Miranda, *Procesos organicos de bajo impacto ambiental. Quimica verde*, Madrid: UNED Ediciones, 2012, p. 34.
- [12] L. Jiménez, *Nuevo Método de Síntesis de Pterocarpanos*, Área de Química Orgánica ed., vol. Facultad de Ciencias Experimentales, Almería: Universidad de Almería, 2004, p. 44.
- [13] A. Ghosh, *Technology of Polymer Packaging*, Hanser Publishers, 2015.

- [14] M. B. y. A. Marcilla, Tecnología de polímeros Procesado y propiedades, Alicante: Universidad Alicante, 2012.
- [15] A. C. A. Peacock, Polymer Chemistry- Properties and Applications, Hansser Publishers, 2006.
- [16] C. C. R. Seymour, Introducción a la química de los polímeros, Barcelona: REVERTÉ S.A., 2002.
- [17] S. Matar y L. F. Hatch, Chemistry of Petrochemical Processes (2nd Edition), Boston: Gulf Professional Publishing, 2001.
- [18] C. L. M. D. S. Kumbar, Natural and Synthetic Biomedical Polymers, Amsterdam: ELSEVIER, 2014.
- [19] W. D. Callister, Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales, Volumen 2, Barcelona: REVERTE, 2007.
- [20] W. L. Donald. Burdick, Petrochemicals in NonTechnical Language Third Edition, Tulsa, Oklahoma: PennWell, 2001.
- [21] R. B. S. Atul Tiwari, Biotechnology in Biopolymers Developments: Applications & Challenging Areas, Shawbury: Smithers Rapra Technology Ltd, 2012.
- [22] S. Kulkarni, Robust Process Development and Scientific Molding Theory and Practice, Munich: Hanser Publications, 2010.
- [23] L. L. I. B. B. A. Santiago V., Introducción a la química orgánica, Universitat Jaume, 1997.
- [24] M. C. D. d. J. C. J. e. a. Norman Allinger, Química orgánica Segunda Edición, Barcelona: REVERTÉ S.A., 1984.
- [25] J. López, UF0726: Transformación de materiales termoplásticos, ic editorial, 2014.
- [26] M. N. S. Ballesteros, Tecnología de proceso y transformación de materiales, Catalunya: Edicions UPC, 2005.
- [27] M. M. C. Paul C. Painter, Fundamentos de ciencia de polímeros, Technomic Publishing CO. INC., 1996.

- [28] S. R. S. Serope Kalpakjian, Manufactura Ingeniería y tecnología Cuarta edición, México: PEARSON Educación, 2002.
- [29] University of Oxford, A Dictionary of Science Sixth Edition, Argentina: OXFORD University Press, 2010.
- [30] P. S. a. Z. K. A. M.S. Mohammadnia, «Preparation and characterization of polyesters with controlled molecular weight method,» International Journal of Chemical and Biochemical Sciences, vol. 2, p. 36, 2012.
- [31] N. K. Suman Thakur, «Castor oil-based hyperbranched polyurethanes as advances surface coating materials,» Progress in Organic Coatings, vol. 76, p. 157, 2013.
- [32] S. M. d. C. R. L. O. A. A. R. d. O. M. d. M. P. Breno Rocha Barrioni, «Synthesis and characterization of biodegradable polyurethane films based on HDI with hydrolyzable crosslinked bonds and a homogeneous structure for biomedical applications.,» Material Science and Engineering C, vol. 52, p. 24, 2015.
- [33] J. A. M. Luís Inácio Cavaco, Polyurethane Properties, Structure and Applications, New York: NOVA Science Publishers, Inc., 2012, pp. 1, 25.
- [34] H. D. y. S. H. Goodman, Handbook of thermoset plastics, Tercera edición ed., Oxford: ELSEVIER, 2014, p. 255.
- [35] M. Lonescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Shropshire: Rapra Technology Limited, 2005.
- [36] R. M. E. M. B. M. V. Alethia Vázquez, Bioplásticos y plásticos degradables, U. A. Metropolitana, Ed., Distrito Federal: anipac.
- [37] F. F. M. M. R. S. V. e. a. E. Ruiz-Hitzky, «Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities,» Prog. Polym. Sci, vol. 38, nº 10, pp. 1653-1689, 2013.
- [38] European bioplastics, Frequently asked questions on bioplastics, 2015, pp. 4-17.
- [39] S. Macho, Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante, aplicación a la industria petroquímica., Á. d. q. a.

Departamento de química analítica y química orgánica, Ed., Catalunya: Universitat Rovira I Virgili, 2002, p. 19.

[40] T. Crompton, Thermal methods of polymer analysis, Shawbury: SMITHERS Rapra, 2013, p. 87.

[41] R. H. C. L. e. a. Ashok Pandey, Industrial biorefineries and white biotechnology, Amsterdam: ELSEVIER, 2015, p. 590.

[42] J. E. Shelby, Introduction to glass science and technology. Second edition, New York: RSC Advancing the chemical sciences, 2005, p. 238.

[43] D. P. David. Gutsche, Fundamentos de química organica, Barcelona: Reverté S.A., 1979, pp. 151, 152.

[44] H. R. Christen, Fundamentos de la química general e inorgánica, Barcelona: Reverté S.A., 1986, p. 170.

[45] G. H. Michler, Atlas of Polymer Structures: Morphology, Deformation and Fracture Structures, Munich: Hanser Publishers, 2016, p. 28.

[46] Malvern, «Malvern,» 2016. [En línea]. Available: <http://www.malvern.com/es/products/technology/rheometry-rotational/>. [Último acceso: Septiembre 2016].

[47] C. A. H. Dávalos, Implementación de metodología para la determinación de parametros viscoelasticos de PP mediante RDA, vol. Coordinacion de Ingenieria de materiales, D. d. e. profesionales, Ed., Sartanejas: Universidad Simón Bolivar, 2012, pp. 11-19.

[48] S. R. Hernandez, Sintesis de polimeros telequelicos via ROMP usando monomeros bi-funcionales obtenidos a partir de compuestos derivados de ácidos grasos, Licenciatura ed., Toluca: Instituto Tecnológico de Toluca, 2013, pp. 57-60.

[49] R. H. Grubbs, Handbook of metathesis Volumen 2; Applications in organic synthesis, vol. 2, WILEY-VCH, 2003, pp. 254-256.

[50] H. S. M. A. C. M. I. e. a. Fuwei Pia, «Self-assembling of oleic acid (cis-9-octadecenoic acid) and linoleic acid (cis-9, cis-12-octadecadienoic acid) in ethanol studied by time-dependent attenuated total reflectance (ATR) infrared (IR) and two-

dimensional (2D) correlation spectroscopy,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 974, pp. 40-45, 2010.

[51] B. Z. T. M. R. M. M. F. S. Masur, «Characterization of the oleic acid/iron oxide nanoparticle interface by magnetic resonance,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 415, pp. 8-12, 2016.

[52] M. A. M. Lucas Montero de Espinosa, «Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!,» *European Polymer Journal*, vol. 47, pp. 837-849, 2011.

[53] T. H. C. P. M. M. A. M. O. Valerio, «Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters,» *Industrial Crops and Products*, vol. 78, pp. 141-147, 2015.

[54] H. N. W. C. T. X. e. a. X. Ma, «New high-solubility aromatic polyesters with pendent phenothiazine: Synthesis, electrochromic and optoelectronic properties,» *Reactive and Functional Polymers*, pp. 1-8, 2016.

[55] P. S. a. Z. K. M. Saleh, «Preparation and characterization of polyesters with controlled molecular weight method,» *International Journal of Chemical and Biochemical Sciences*, vol. 2, pp. 36-41, 2012.

[56] A. N. M. Z. S. T. y. M. M. K. Mahmood, «Recent developments and future prospects on bio-based polyesters derived from renewable resources: A review,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 82, pp. 1028-1048, 2015.

[57] M. W. C. S. M. M. N. Kolb, «Long-chain polyesters and polyamides from biochemically derived fatty acids,» *European Polymer Journal*, vol. 51, pp. 159-166, 2014.

[58] T. L. A. Gandini, «From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances,» *Progress in Polymer Science*, vol. 48, pp. 1-39, 2015.

[59] M. B. B. M. V. e. a. Claudio Gioia, «Resorcinol: A potentially bio-based building block for the preparation of sustainable polyesters.,» *European Polymer Journal*, n° 73, pp. 38-49, 2015.

[60] P. R. a. S. M. F. Stempfle, «Long-Chain Polyesters via Chemical Catalytic Conversions of Fatty Acid Esters,» *de Biobased Monomers, Polymers, and Materials*, Germany, American Chemical Society, 2012, pp. 151-162.

- [61] D. W. V. K. y. K. Nijenhuis, Properties of Polymers, their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions, 4° Edición ed., Amsterdam: Elsevier, 2009, pp. 118-123, 129-137.
- [62] N. G. A. A.-V. T. P. M. A. C. A. E. Tamara Calvo Correias, «Shape-memory properties of crosslinked biobased polyurethanes,» European Polymer Journal, vol. 81, pp. 256, 257, 2016.
- [63] E. G. J. Datta, «Effect of hydroxylated soybean oil and bio-based propanediol on the structure and thermal properties of synthesized bio-polyurethanes.,» Industrial Crops and Products, vol. 61, p. 87, Noviembre 2014.
- [64] D. R. X. W. M. L. S. Mihail Ionescu, «Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes,» European Polymer Journal, vol. 81, p. 9, 6 Junio 2016.
- [65] Y.-R. X. L.-J. J. L.-W. Z. Z.-S. H. Wen-Qiang Qu, «Synthesis and characterization of a new biodegradable polyurethanes with good mechanical properties,» Chinese Chemical Letters, vol. 27, nº 1, p. 136, 2015.
- [66] J. E. Mark, Physical Properties of Polymers Handbook, Segunda ed., New York: Springer Science, 2007, pp. 197, 198, 405.
- [67] P. K. Gallagher, Handbook of thermal analysis and calorimetry, Primera ed., vol. Tercer, Ohio: ELSEVIER, 2002, p. 176.