



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

LICENCIATURA EN INGENIERÍA PETROQUÍMICA

“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLIURETANO TIPO NO ISOCIANATO A BASE DE ACEITE  
DE LINAZA CARBONATADO Y DIAMINA ISOFORONA”

TESIS QUE PRESENTA:

KENIA ELIZABETH CONZUELO XINGU

PARA OBTENER EL GRADO DE

INGENIERO PETROQUIMICO

DIRIGIDA POR:

DRA. SUSANA HERNÁNDEZ LÓPEZ

DR. ENRIQUE VIGUERAS SANTIAGO

10 de octubre de 2024

## RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizó y caracterizó un Poliuretano de tipo no Isocianato (PUNI). Durante la caracterización se estudió el grado de polimerización o reticulación por las técnicas de Espectroscopia FT-IR y DSC-TGA. La síntesis inició con el aceite de linaza, el cual fue epoxidado, posteriormente carbonatado, y finalmente reticulado térmicamente en presencia de Diamina Isoforona (5-amino-1,3,3-trimethylcyclohexanemethylamine, mezcla de cis y trans  $\geq 99\%$ ).

Fue mediante el método de oxidación de alquenos de Prileschajew, que se obtuvo el aceite de linaza epoxidado (ALE) a partir del aceite de linaza. En este proceso se hicieron reaccionar los dobles enlaces carbono-carbono de los ácidos grasos presentes en el aceite de linaza, con ácido peracético sintetizado *in situ* a partir de ácido acético, peróxido de hidrógeno y utilizando Amberlita IR120H como catalizador. La reacción se llevó a cabo en agitación vigorosa a 80°C durante una hora. Mediante posterior extracción acuoso orgánica y secado de la parte oleosa, se obtuvo el aceite de linaza epoxidado.

Para la carbonatación del ALE, se utilizó un reactor tipo autoclave, una atmósfera de dióxido de carbono, TBABr (Bromuro de Tetra-N-Butilamonio) como catalizador, una temperatura de 90°C por 48 horas. El catalizador fue separado por filtración y el producto separado por extracción acuoso orgánica.

Finalmente se prepararon mezclas de ALEC (Aceite de Linaza Carbonatado) y DI (Diamina Isoforona) en diferentes proporciones (ALEC: DI; 1:0.8, 1:1.6 y 1.2), se realizaron estudios térmicos por DSC a diferentes temperaturas: 60, 70, 80 y 90°C, para definir la relación y la temperatura más adecuadas para el estudio de seguimiento mediante FTIR del PUNI correspondiente.

## ABREVIATURAS

<b>AL</b>	<b>Aceite de Linaza</b>
<b>ALE</b>	Aceite de Linaza Epoxidado
<b>ALEC</b>	Aceite de Linaza Carbonatado
<b>PUNI</b>	Poliuretano Tipo No Isocianato
<b>NIPU</b>	Non Isocyanate Polyurethane (Poliuretano Tipo No Isocianato)
<b>PU</b>	Poliuretano
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido De Carbono
<b>DI</b>	Diamina Isoforona
<b>TBABr</b>	Bromuro de Tetra-N-Butilamonio
<b>RAII</b>	Resinas Ácidas de Intercambio Iónico
<b>RASE</b>	Recubrimientos, Adhesivos, Selladores y Elastómeros
<b>TBHP</b>	Hidroperóxido de Terc-Butilo
<b>CHP</b>	Hidroperóxido de Cumilo
<b>C=C</b>	Enlaces Carbono-Carbono Insaturados
<b>PHU</b>	Polihidroxiuretanos
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Ácido Sulfúrico
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Ácido Fosfórico
<b>COV</b>	Compuestos Orgánicos Volátiles
<b>AMCPB</b>	Ácido Metacloroperbenzóico
<b>MDI</b>	Diisocianatos de metileno
<b>TDI</b>	Diisocianatos de tolueno
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>	ácido acético

<b>HCOOH</b>	ácido fórmico
<b>DE</b>	Dobles enlaces
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno
<b>FTIR</b>	Espectroscopía de Infrarrojo, por Transformada de Fourier
<b>TGA</b>	Análisis Termogravimétrico
<b>DSC</b>	Calorimetría Diferencial de Barrido
<b>No</b>	Número

---

## SÍMBOLOS

<b><math>\delta</math></b>	<b>Número de onda</b>
----------------------------	-----------------------

---

## ÍNDICE GENERAL

	Página
RESUMEN .....	3
ABREVIATURAS .....	4
SÍMBOLOS .....	5
ÍNDICE .....	6
ÍNDICE DE FIGURAS .....	9
ÍNDICE DE GRÁFICAS .....	11
ÍNDICE DE TABLAS .....	12

## ÍNDICE

	Página
<b>CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES</b>	
1.1 INTRODUCCIÓN	14
1.2 OBJETIVO GENERAL	15
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
1.4 HIPÓTESIS	15
<b>CAPÍTULO 2 ESTADO DEL ARTE</b>	16
2.1 POLIURETANOS	17
2.2 POLIURETANOS TIPO NO ISOCIANATO	20
2.3 ACEITES VEGETALES	23
2.3.1 ÍNDICE DE YODO	26
2.3.2 ACEITE DE LINAZA	27
2.3.3 MODIFICACIONES DE LOS ACEITES VEGETALES EN GENERAL	28
2.4 EPÓXIDOS	29
2.4.1 EPOXIDACIÓN DE ACEITES VEGETALES	29
2.5 CARBONATOS CICLICOS DE 5 MIEMBROS	34

2.6 AMINÓLISIS	39
2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	40
2.7.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	40
2.7.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER	40
2.7.3 ANÁLISIS TÉRMICOS	42
2.7.3.1 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC, DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY)	42
2.7.3.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA, THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS)	43
<b>CAPÍTULO 3 METODOLOGIA</b>	<b>44</b>
3. METODOLOGÍA GENERAL	45
3.1 INFRAESTRUCTURA Y EQUIPOS UTILIZADOS	45
3.2 DISOLVENTES Y REACTIVOS	46
3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	47
3.3.1 EPOXIDACIÓN DEL ACEITE DE LINAZA	47
3.3.2 CARBONATACIÓN DEL ACEITE DE LINAZA	48
3.4 OBTENCIÓN DEL POLIURETANO NO ISOCIANATO	48
3.4.1 PREPARACIÓN DE LA MEZCLA	48
3.4.2 SEGUIMIENTO Y DETERMINACIÓN DE GRADO DE RETICULACIÓN	49
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>50</b>
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE DE LINAZA	51
4.2 CARACTERIZACIÓN DE ACEITE DE LINAZA EPOXIDADO	54
4.2.1 % CONVERSION DE ALE	57
4.2.2 % EPOXIDACIÓN DE AL	57
4.2.3 % SELECTIVIDAD DE ALE	57
4.3 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE DE LINAZA CARBONATADO	60
4.3.1 % CONVERSIÓN ALEC	62
4.3.2 % CARBONATACIÓN DE ALE	63

4.3.3 % SELECTIVIDAD DE ALEC	63
4.4 ANÁLISIS DSC-TGA DE LA MEZCLA DE ESTUDIO (ALEC:DI, 1:1.6)	69
4.5 CARACTERIZACIÓN DEL POLIURETANO DE TIPO NO ISOCIANATO	72
4.5.1 ANÁLISIS DSC DEL NIPU	76
4.5.2 ANÁLISIS TGA DEL NIPU	77
<b>CONCLUSIONES</b> .....	78
<b>REFERENCIAS</b> .....	80
<b>ANEXOS</b> .....	85
ANEXO A: PREPARACIÓN DE MEZCLAS A DIFERENTES RELACIONES MOLARES.	86
ANEXO B: CARACTERIZACIÓN DSC-TGA E FT-IR DE MATERIAS PRIMAS	100
ANEXO C: ANÁLISIS TGA DEL POLÍMERO A DIFERENTES HORAS DE CURADO	103

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Esquema general de la Síntesis de Poliuretano a nivel industrial	18
Figura 2. Reacción de Aminólisis de un CC <sub>5</sub> .	21
Figura 3. Estructura de una molécula típica de triglicérido, con las tres cadenas representativas de ácidos grasos	23
Figura 4. Estructura de Aceite de linaza	27
Figura 5. Representación del Aceite de linaza epoxidado	27
Figura 6. Reacciones secundarias de la epoxidación	32
Figura 7. Síntesis tradicional de carbonatos cíclicos, utilizando fosgeno a partir de 1,2-dioles funcionalizados	35
Figura 8. Características de catalizadores homogéneos y heterogéneos	38
Figura 9: Aplicaciones de los carbonatos cíclicos de cinco miembros	38
Figura 10. Aminólisis de carbonatos cíclicos de cinco miembros	39
Figura 11. Rangos de absorbancias y su respectivo número de onda.	41
Figura 12. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Aceite de Linaza sin modificar	51
Figura 13. Espectro FT-IR de Aceite de Linaza sin modificar	53
Figura 14. Espectro de RMN 1H del ALE (93.15% de epoxidación)	54
Figura 15. Espectro de Aceite de Linaza sin modificar (azul) y Aceite de Linaza Epoxidado (rosa).	59
Figura 16. Espectro de RMN 1H del ALEC (0.24 de epóxidos y 4.6 carbonatos cíclicos), donde la señal en 5.25 corresponde al Hidrógeno central del glicerol (CH-).	60
Figura 17. Espectro de Aceite de Linaza Epoxidado (rosa) y Aceite de Linaza Carbonatado (morado).	65
Figura 18. Representación de las relaciones molares.	67
Figura 19. Representación de la polimerización a temperatura ambiente de la mezcla con relación molar 1:2 y 1:1.6, recién preparada la mezcla	68

Figura 20. Representación de la polimerización a temperatura ambiente de la mezcla con relación molar 1:2 y 1:1.6, 3.5h después de la preparación de la mezcla	68
Figura 21. Termograma DSC-TGA de mezcla relación molar ALEC: DI, 1.1.6	69
Figura 22. Espectros de IR, relación molar 1 a 1.6, a 80°C	74
Figura 23. Termograma DSC, de polímeros a 8 y 2 horas de curado.	76
Figura 24. Espectros de IR, relación molar 1 a 0.8.	87
Figura 25. Línea rosa correspondiente a la medición de la hora 3. Línea verde correspondiente a la medición de la hora 4.	88
Figura 26. Línea verde correspondiente a la medición de la hora 4. Línea anaranjada correspondiente a la medición de la hora 5.	88
Figura 27. Espectros de IR, relación molar 1 a 1.6, a 60°C	91
Figura 28. Espectros de IR, relación molar 1 a 1.6, a 70°C	93
Figura 29. Espectros de IR, relación molar 1 a 2.0, a 80°C	96
Figura 30. Espectros De IR, Relación Molar 1 A 2.0, A 90°C	98
Figura 31. Espectro Infrarrojo de Aceite De Linaza	100
Figura 32. Espectro Infrarrojo de Aceite De Linaza Epoxidado	100
Figura 33. Espectro Infrarrojo de Aceite De Linaza Carbonatado	101
Figura 34. Espectro Infrarrojo de Diamina Isoforona	101
Figura 35. Termograma DSC TGA de Diamina Isoforona	102
Figura 36. Termograma DSC TGA de Aceite De Linaza Carbonatado	102

## ÍNDICE DE GRÁFICAS

	Página
Grafica No 1. Porcentaje de conversión de la mezcla 1 a 1.6, ALEC:DI a 80°C	75
Gráfica No 2. Gráfico de promedio de $T_{10}$ a diferentes horas de curado	77
Gráfica No 3. % de Conversión de relación molar, Aceite de Linaza Carbonatado y Diamina Isoforona, relación molar. 1 a 0.8.	89
Grafica No 4. Porcentaje de conversión de la mezcla 1 a 1.6, ALEC:DI a 60°C	92
Grafica No 5. Porcentaje de conversión de la mezcla 1 a 1.6, ALEC:DI a 70°C	94
Grafica No 6. Porcentaje de conversión de la mezcla 1 a 2.0, ALEC:DI a 80°C	97
Grafica No 7. Porcentaje de conversión de la mezcla 1 a 2.0, ALEC:DI a 90°C	99
Gráfica No 8. Termogramas TGA, del polímero a 2, 4, 6, 8 horas y post curado.	103

## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla No 1. Tipos de saturaciones en aceites vegetales	25
Tabla No 2. Contenido de ácidos grasos en aceites vegetales	26
Tabla No 3. Efectos De Temperatura Y Tiempo Sobre Las Relaciones Molares Propuestas	66
Tabla No 4. Peso molecular y porcentaje de ALEC	70
Tabla No 5. Peso molecular de No. De Carbonatos	70
Tabla No 6. Efecto de las Temperatura de curado propuesta	72
Tabla No 7. Relación molar mezcla Aceite de Linaza Carbonatado y Diamina Isoforona, relación molar. 1 a 0.8.	89
Tabla No 8. Porcentajes de polimerización, relación molar 1 a 1.6, ALEC:DI a 60°C, 70°C y 80°C.	90
Tabla No 9. Porcentajes de polimerización, relación molar 1 a 2.0, ALEC:DI a 80°C y 90°C.	95

# **CAPÍTULO 1:**

# **ANTECEDENTES**

## INTRODUCCIÓN

Debido al crecimiento exponencial en los últimos años de los problemas ambientales derivados del uso de petropolímeros, se ha tomado conciencia y compromiso a nivel mundial de investigar y desarrollar materiales más sostenibles y responsables con el medio ambiente. Derivado de eso surge el interés y compromiso de desarrollar nuevos polímeros con materias primas más amigables al medio ambiente, dejando a un lado las materias primas derivadas del petróleo debido a que es un recurso no renovable.

Los poliuretanos convencionales suelen obtenerse de la reacción entre diisocianatos con dioles; sin embargo, sabemos que la obtención de isocianatos requiere de fosgeno, que es una materia prima altamente tóxica, contaminante y que a la larga puede producir efectos nocivos para el ser humano (Paraskar et al., 2021). Incluso se sabe que la exposición del ser humano ante estas materias primas (fosgeno, diisocianatos/poliisocianatos) incluso a bajas concentraciones, tienen repercusiones sobre la salud. Por mencionar, la volatilidad de los isocianatos repercute en síntomas asmáticos (Akindoyo et al., 2016).

En los últimos años la comunidad científica ha propuesto la síntesis de Poliuretanos Tipo No Isocianato (PUNI's). La síntesis de PUNI's han llamado la atención en los últimos años, ya que disminuyen e incluso eliminan la utilización de compuestos orgánicos volátiles (COV) (Paraskar et al., 2021), así como el empleo de diisocianatos, ya que los grupos funcionales participantes en la síntesis de estos poliuretanos son los carbonatos cíclicos de 5 miembros ( $CC_5$ ) y diaminas. Es de nuestro conocimiento que el exceso de  $CO_2$  presente en la atmósfera, contribuye significativamente al efecto invernadero, por lo cual hay investigaciones que se han centrado en emplear este gas como una materia prima y un ejemplo es en la síntesis de  $CC_5$ . Todavía más, este tipo de grupos funcionales se han podido sintetizar en aceites vegetales con insaturaciones presentes en sus cadenas de ácidos grasos. Estos dobles enlaces se aprovechan para primero, oxidarlos a grupos epóxicos y posteriormente éstos funcionalizarlos a  $CC_5$  los cuales son capaces de reaccionar con diaminas para generar PUNI's. En este trabajo se propuso estudiar el proceso de reticulación térmica por la técnica espectroscópica de FTIR entre Aceite de Linaza Carbonatado y Diamina Isoforona en una relación 1 a 1.6 a  $80^\circ C$  y las propiedades térmicas del polímero por DSC/TGA.

Cabe mencionar que los PUNI's presentan propiedades térmicas y fisicoquímicas semejantes a las de los poliuretanos convencionales (Akindoyo et al., 2016). Con todo lo mencionado hasta ahora, se

espera que los PUNI's puedan sustituir a los poliuretanos convencionales en algunas aplicaciones industriales en el futuro, posicionándose como una alternativa para satisfacer la demanda de productos petroquímicos.

## **1.2 OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar y caracterizar un Poliuretano de tipo No Isocianato a base de Aceite de Linaza Carbonatado y la Diamina Isoforona.

## **1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- A. Sintetizar el aceite de linaza epoxidado (ALE) a partir de aceite de linaza industrial por el método oxidación de alquenos de Prileschajew
- B. Sintetizar el aceite de linaza carbonatado (ALEC) a partir del aceite de linaza epoxidado, utilizando el método de adición de CO<sub>2</sub> industrial.
- C. Caracterizar los productos (ALE y ALEC) por las técnicas de Espectroscopia FTIR, RMN de Hidrógeno, DSC y TGA
- D. Estudiar la polimerización (grado de reticulación) del ALEC con la 5-amino-1,3,3-trimethylcyclohexanemethylamine (Diamina Isoforona, DI) en diferentes proporciones y temperaturas de curado, por las técnicas de DSC y FTIR.
- E. Analizar la Temperatura de Transición vítrea y la Temperatura de descomposición de los polímeros obtenidos.

## **1.4 HIPÓTESIS**

A mayor grado de reticulación, incrementan las temperaturas de transición vítrea y de descomposición del polímero.

# **CAPÍTULO 2:**

# **ESTADO DEL ARTE**

## 2.1 POLIURETANOS

Actualmente los poliuretanos son de los polímeros más utilizados debido a sus excelentes propiedades físicas y mecánicas. La primera aparición fue en 1937 cuando Otto Bayer realizó la primera síntesis de un poliuretano mediante la reacción entre diisocianato y un diol; en las décadas posteriores hasta el día de hoy continúan apareciendo con múltiples aplicaciones en espumas rígidas, adhesivos, tintas, elastómeros, espumas flexibles, revestimientos, fibras, impermeabilizantes, encapsulamiento eléctrico, pegamentos, hasta aplicaciones médicas. (Gil Pilonieta et al., 2007; Rajput et al., 2023).

Es bien sabido que la síntesis de un poliuretano comercial requiere de moléculas con dos o más grupos funcionales Isocianato NCO, que pueden ser de naturaleza alifática y/o aromática, para hacerlos reaccionar con polioles (moléculas con grupos funcionales OH tales como glicoles o, poliéteres o poliésteres con terminales dihidroxilo (Figura 1), generalmente en presencia de un extensor de cadena, catalizador u otros aditivos como rellenos, eliminadores de humedad (Rajput et al., 2023<sup>a</sup>; Sharmin & Zafar, 2012), colorantes; los cuales permiten controlar la reacción (acelerar o retardar) y terminar o modificar el producto final. Se sabe que emplear catalizadores en estas reacciones, ejercerá una fuerte influencia sobre las velocidades de reacciones de isocianatos con compuestos de hidrógeno activos. Entre los compuestos más utilizados como catalizadores están las aminas terciarias y las sales metálicas (entre ellos los compuestos de estaño) (George Odian, 2004).

La obtención de isocianatos es un proceso que implica hacer reaccionar fosgeno y aminas. El fosgeno es un gas incoloro, altamente reactivo y altamente tóxico. La exposición a este gas tóxico puede causar efectos respiratorios severos; se ha informado irritación ocular y quemaduras en los ojos y la piel e incluso la muerte. Por lo tanto, la obtención de estas materias primas se refleja en riesgos preocupantes para la salud y el medio ambiente, incluso se han publicado regulaciones sobre los peligros y los límites de exposición de los isocianatos. (Rokicki et al., 2015). Teniendo en cuenta la conciencia de la necesidad de garantizar la seguridad del personal y de los consumidores, por ello hoy en día existe una demanda en la búsqueda y desarrollo de procesos y productos respetuosos con el medio ambiente, intentando que sean nuevas alternativas para los recursos provenientes del petróleo (Rokicki et al., 2015).

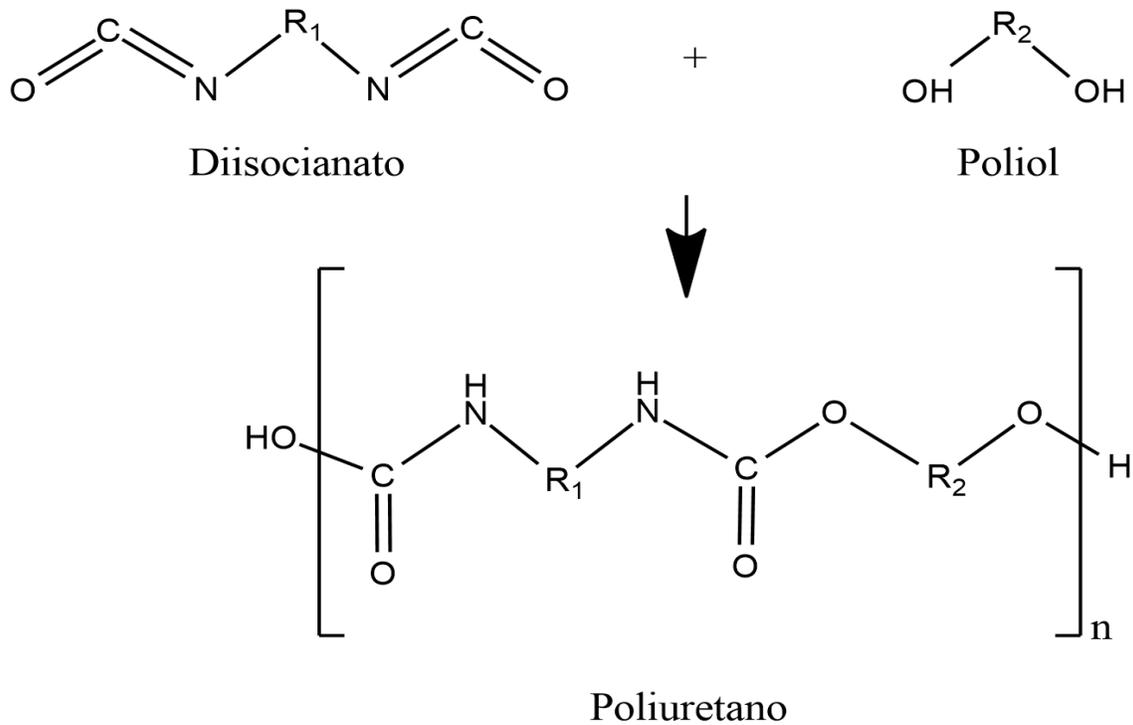


Figura 1. Esquema general de la Síntesis de Poliuretano a nivel industrial

(Panda et al., 2018).

Las propiedades del PU son controladas por la estructura de los monómeros participantes. Por ejemplo, los polioles de bajo peso molecular producen PU rígido, mientras que los polioles de cadena larga producen PUs flexibles; en tanto que para la obtención de un Poliuretano rígido y flexible se utilizan isocianatos aromáticos, por mencionar: diisocianatos de metileno (MDI) y diisocianatos de tolueno (TDI) así como polioles flexibles. Y las aplicaciones de los PUs son dependientes de esas diversas estructuras que se pueden obtener. A continuación, se describen algunas aplicaciones de estos materiales y la relación con su estructura:

1.- **Espumas rígidas de poliuretano:** son efectivas como materiales de aislamiento de ventanas, paredes y techos como selladores de barrera para aire y puertas; también son consideradas ahorradores de energía. La preparación comercial de estas espumas se realiza utilizando polioles a base de petróleo, recientemente se han hecho investigaciones para la síntesis de polioles a base de aceites vegetales. Es importante mencionar que las propiedades del Poliuretanos están dadas por la categoría del grupo hidroxilo presente en el polioliol utilizado (Akindoyo et al., 2016).

2.- **Espumas de poliuretano flexibles:** la flexibilidad de estas espumas encuentra aplicación en alfombras, muebles, ropa de cama, partes interiores de automóviles, empaques, biomedicina y nanocompuestos. La síntesis de estas espumas conlleva dos pasos principales: soplado y gelificación. En la reacción de soplado se producen dióxido de carbono y urea, estos se expanden y quedan atrapados en la mezcla de reacción. Estas espumas también son químicamente resistentes debido al alto grado de reticulación y poseen una cristalinidad adecuada; sin embargo, son débiles en términos de propiedades de tracción y desgarre (Akindoyo et al., 2016).

3.- **Poliuretanos termoplásticos:** estos poliuretanos son flexibles, elásticos, resistentes al impacto, la abrasión y la intemperie; con propiedades inertes, no iónicas e insolubles en agua. Dadas las amplias propiedades físicas pueden incorporarse con otro producto y así podrían mejorar la durabilidad general del mismo, algunos ejemplos están en la industria automotriz, de calzado y la construcción. En las investigaciones recientes se han empleado disocianatos basados en ácidos grasos con una estabilidad térmica aceptable para la síntesis de poliuretanos termoplásticos (Akindoyo et al., 2016).

4.- **Ionómeros de poliuretano:** poseen una mejor dispersión en disolventes polares debido a una mayor hidrofobicidad y mejores propiedades térmicas y mecánicas (atribuidas a la presencia de grupos iónicos en la cadena principal del poliuretano), recientemente han sido utilizados en dispositivos biomédicos, con memoria de forma y biocompatibles (Akindoyo et al., 2016).

5.- **Recubrimientos, Adhesivos, Selladores y Elastómeros (RASE):** sabiendo que los poliuretanos tienden a mostrar excelentes propiedades mecánicas, químicas y físicas excelentes y versátiles suelen tener diversas aplicaciones; por mencionar a los recubrimientos, los cuales poseen buenas propiedades adhesivas, alta resistividad química, excelente secado, flexibilidad a bajas temperaturas y adecuada resistividad al rayado. Los adhesivos ofrecen buenas propiedades de unión, mientras que los selladores permiten obtener sellos muy herméticos. Los elastómeros se pueden usar para suelas de zapatos, artículos para el hogar, tablas de surf, gafas, botas de esquí, etc. Se pueden moldear en una amplia variedad de formas, colores y diseño, aunque tienen propiedades elásticas, también poseen cierta naturaleza plástica, sin embargo, ésta no puede obtenerse al máximo. Las recientes investigaciones se han desplazado hacia la producción de materiales a partir de recursos renovables, destacando especialmente aceites vegetales (Akindoyo et al., 2016).

6.- **Aglutinantes:** son utilizados para unir diferentes tipos de fibras y materiales orgánicos como: maderas de hebras largas, tableros de virutas orientadas, madera de chapa laminada, tableros de fibra de densidad media, tableros de partículas y tableros de paja. La proporción de segmento duro/blando de PU debe ser alta y se requiere una buena estabilidad térmica. Tienen aplicación en superficies elastoméricas (o de caucho) para pisos, en la fabricación de paneles de madera, la impresión por chorro de tinta, la fundición en arena, entre otros (Akindoyo et al., 2016).

7.- **Dispersiones de poliuretano a base de agua:** cuando un revestimiento o adhesivo requiere agua como disolvente se le denomina “Poliuretano a base de agua”. La dispersión está compuesta de un sistema coloidal de dos fases, incluye las partículas de poliuretano y el medio acuoso. Las propiedades de las dispersiones son atribuidas a los tipos y cantidades de polioles, isocianatos, ionómeros y extensores de cadena empleados. Recientemente novedosas rutas de síntesis han surgido, para cumplir con los requisitos de seguridad ambiental, siendo una alternativa adecuada para los materiales convencionalmente obtenidos a base de petróleo (Akindoyo et al., 2016).

Una alternativa para evitar el uso de diisocianatos en la síntesis de poliuretanos, es la reacción entre carbonatos cíclicos de 5 miembros (CC<sub>5</sub>) con aminas, mejor conocida como “aminólisis”, donde ocurre la formación del grupo uretano y por consiguiente la formación de Poliuretanos de Tipo No Isocianato (PUNI's), diversas investigaciones han reportado que los carbonatos cíclicos se utilizan como materia prima en la síntesis de policarbonatos y poliuretanos, ya que pueden sufrir una polimerización con apertura de anillo; la propuesta más desarrollada se abordará a continuación.

## 2.2 POLIURETANOS TIPO NO ISOCIANATO

Los Poliuretanos Tipo No Isocianato (PUNI's) representan una excelente alternativa para sustituir a los Poliuretanos (PU) convencionales, obteniendo materias primas con adecuadas propiedades físicas y mecánicas que pueden competir en muchos aspectos con los derivados petroquímicos o podrían ser una alternativa para satisfacer la demanda de productos provenientes del petróleo.

La síntesis del grupo uretano tiene lugar mediante la reacción de carbonatos cíclicos con aminas primarias alifáticas o aromáticas (Figura 2):

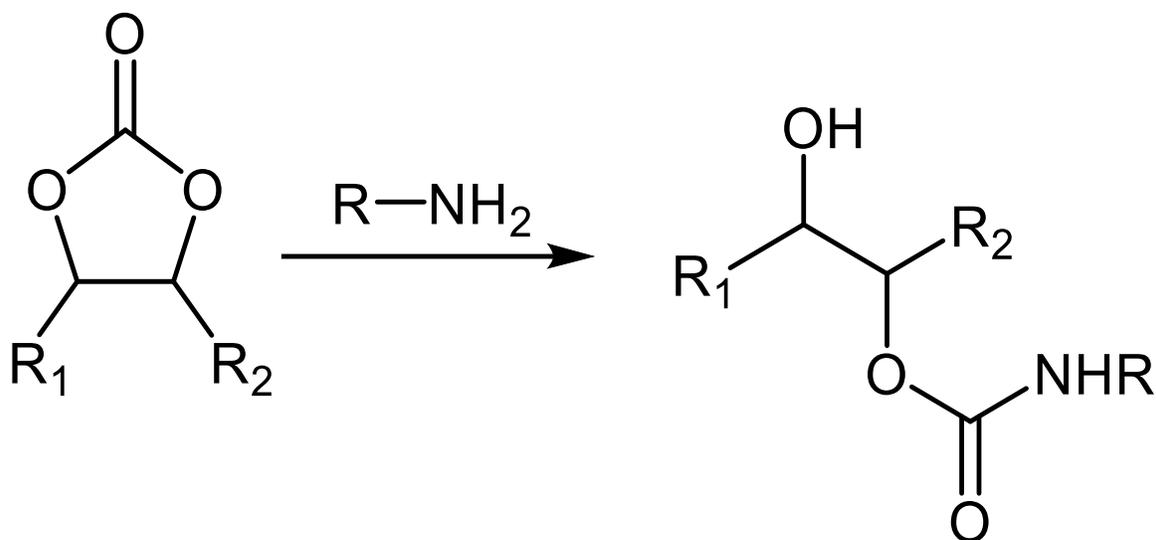


Figura 2. Reacción de Aminólisis de un CC<sub>5</sub>.

Los grupos CC<sub>5</sub> brindan a las moléculas estabilidad química, baja volatilidad, alta polaridad y sobre todo, baja o nula toxicidad. Para el caso de síntesis de PUNI's, se requiere de moléculas que contengan en su estructura dos o más CC<sub>5</sub> y moléculas tipo diamina o poliamina. Existen en la literatura varios sistemas estudiados con base en esos grupos funcionales (Baki et al., 2022; Błazek et al., 2019); se han estudiado sus propiedades. La gran ventaja que ha otorgado el empleo de estos sistemas, es que la síntesis de CC<sub>5</sub>, la cual detallaremos más adelante, se ha realizado en materias primas renovables provenientes de fuentes naturales como glicerol, monosacáridos y derivados, terpenos y aceites vegetales, principalmente de manera relativamente sencilla, empleando dióxido de carbono, haciendo de esta una ruta de síntesis sostenible y amigable con el medio ambiente (Rokicki et al., 2015).

## VENTAJAS Y DESVENTAJAS

### POLIURETANOS DE TIPO ISOCIANATO Y POLIURETANOS DE TIPO NO ISOCIANATO

POLIURETANO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
<p style="text-align: center;"><b>POLIURETANOS DE TIPO ISOCIANATO</b></p>	<p>Excelentes propiedades físicas y mecánicas: tenacidad, durabilidad, elasticidad y resistencia a la abrasión. (Rokicki et al., 2015)</p> <p>Amplia aplicación en pegamentos, barnices, matrices compuestas, espumas y componentes de pintura.</p>	<p>Las materias primas como fosgeno, diisocianatos o poliisocianatos tienen repercusiones sobre la salud. La obtención de fosgeno es dañina y contaminante (rajput et al., 2023)</p> <p>La volatilidad de los isocianatos incluso a bajas concentraciones, se refleja en síntomas asmáticos, debido a la exposición humana (Akindoyo et al., 2016)</p>
<p style="text-align: center;"><b>POLIURETANOS DE TIPO NO ISOCIANATO</b></p>	<p>Estabilidad térmica y resistencia hidrolítica (Sharmin &amp; zafar, 2012)</p> <p>Buenas propiedades térmicas y fisicoquímicas, de adhesión, resistencia al impacto, flexibilidad y brillo (Akindoyo et al., 2016).</p> <p>Excelente tenacidad, resistencia a la abrasión, resistencia a la corrosión y a los productos químicos, flexibilidad a baja temperatura y aplicaciones industriales prósperas.</p> <p>Disminuyen/eliminan el uso de compuestos orgánicos volátiles (COV) (Paraskar et al., 2021).</p>	<p>Su aplicación se ve limitada en recubrimientos, difícilmente tendrán aplicación como telas en la industria textil.</p>

### 2.3 ACEITES VEGETALES

Los aceites vegetales son compuestos orgánicos (donde predominan triglicéridos) que se extraen de diferentes partes de las plantas, dependiendo de los ácidos grasos que contenga cada aceite, se le atribuyen las propiedades, hasta ahora los aceites más empleados han sido de linaza, ricino, jatrofa, palma, soya. En estas modificaciones químicas, se ha encontrado que el CO<sub>2</sub> puede reaccionar con un epóxido en presencia de catalizador, logrando la síntesis de carbonatos cíclicos con excelentes aplicaciones; por lo tanto, el CO<sub>2</sub> podría pasar de ser un gas de efecto invernadero a posicionarse como una materia prima prometedora para un futuro sustentable, ya que no es inflamable, tiene baja toxicidad, es un subproducto económico de la mayoría de las industrias y es abundante.

Dentro de las tecnologías desarrolladas, la reacción entre carbonatos cíclicos (CC) y poliaminas para formar PUNI's ha logrado ser de las más prometedoras, logrando producir recubrimientos con propiedades similares al uretano (síntesis tradicional) sin el empleo y exposición de diisocianatos. Los PUNI's exhiben una estabilidad térmica y la síntesis no es sensible a la humedad, por lo tanto, la aplicación del recubrimiento resulta ser sencilla.

En los últimos años los aceites vegetales han sido considerados materias primas renovables y alternativas a las materias primas comúnmente obtenidas del petróleo, utilizados en la industria química para fines muy distintos a los de los combustibles. En el aceite vegetal, la molécula de glicerol está unida a las tres cadenas de ácidos grasos saturados e insaturados.

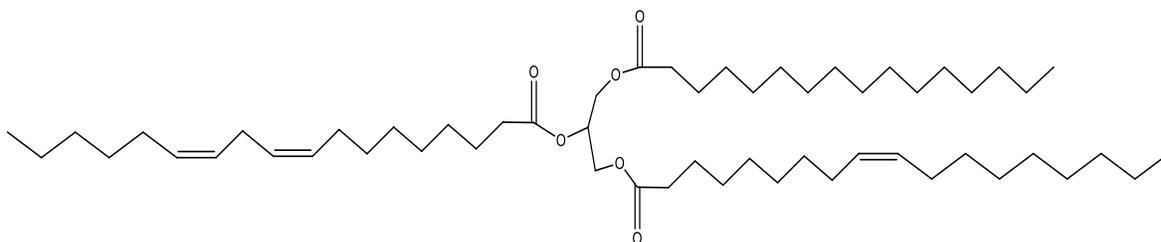
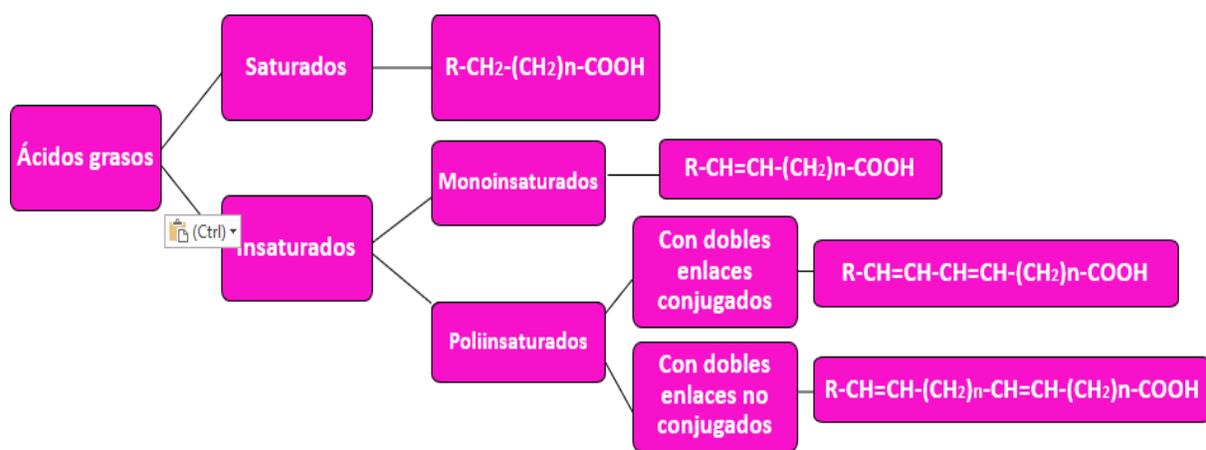


Figura 3. Estructura de una molécula típica de triglicérido, con las tres cadenas representativas de ácidos grasos (Camacho et al. 2015).

Los aceites vegetales son recursos naturales que han destacado por ser sostenibles y relevantes, se componen de triglicéridos con cadenas de ácidos grasos entre C<sub>8</sub> y C<sub>24</sub>, también se pueden sintetizar a partir de la reacción de ácidos grasos con glicerol. Los grupos funcionales presentes determinan las características físicas y químicas de los aceites, lo que también influye en la aplicación que tendrá

el aceite. Cada ácido graso tiene diversas características físicas como consecuencia de las variaciones estructurales, entonces cada aceite vegetal mostrará características fisicoquímicas únicas dependiendo de la composición de ácidos grasos. Es importante mencionar que el contenido de ácidos grasos del aceite vegetal está influenciado por el tipo de cultivo, el entorno de crecimiento, la solubilidad y la técnica de purificación utilizada para obtener el aceite (Rajput et al., 2023<sup>a</sup>).

En el siguiente esquema se puede apreciar que los ácidos grasos son saturados o insaturados (María et al., 2018)



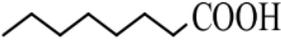
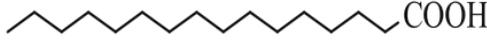
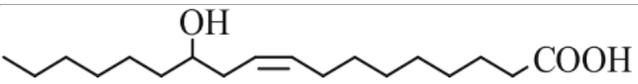
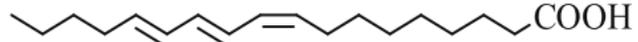
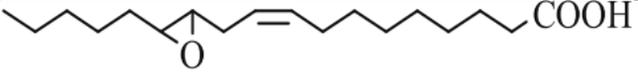
1. Los ácidos grasos saturados no tienen dobles enlaces, mientras que los ácidos grasos insaturados tienen de uno a tres enlaces dobles (C=C).
2. Los dobles enlaces conjugados son aquellos en los que los dobles enlaces C-C y C=C se presentan de forma alterna entre átomos de carbono específicos.

A continuación, se muestra los tipos de enlaces en ácidos grasos presentes en los aceites vegetales:

a) Saturado	$-H_2C - CH_2 - CH_2 - CH_2$
b) Insaturado	$-H_2C - CH = CH - CH_2 -$
c) Aislado	$-H_2C - CH = CH - CH_2 - CH = CH - CH_2 -$
d) Conjugado	$-H_2C - CH = CH - CH = CH - CH_2 -$

En la literatura se ha encontrado que ciertos ácidos grasos naturales tienen estructuras únicas que incluyen cadenas ácidas que contienen triples enlaces, epoxi u oxirano (ácido vernólico), y grupos hidroxilo (ácido ricinoléico).

Tabla No 1. Tipos de saturaciones en aceites vegetales  
(Zhang et al., 2017)

TIPO DE ÁCIDO	FÓRMULA	ESTRUCTURA
<b>Caprílico</b>	$C_8H_{16}O_2$	
<b>Palmítico</b>	$C_{16}H_{32}O_2$	
<b>Esteárico</b>	$C_{18}H_{36}O_2$	
<b>Oleico</b>	$C_{18}H_{34}O_2$	
<b>Linoleico</b>	$C_{18}H_{32}O_2$	
<b>Linolénico</b>	$C_{18}H_{30}O_2$	
<b>Ricinoléico</b>	$C_{18}H_{34}O_3$	
<b><math>\alpha</math>-Eleosteárico</b>	$C_{18}H_{30}O_2$	
<b>Vernólico</b>	$C_{18}H_{32}O_2$	

### 2.3.1 ÍNDICE DE YODO

El índice de yodo es una prueba que permite saber el número de insaturaciones presentes en los ácidos grasos y se utiliza para demostrar la pureza y calidad de un aceite. Consiste en hacer reaccionar yodo con 100 gramos de cualquier grasa, saturando sus dobles enlaces. Cuanto mayor es la cantidad de yodo que reacciona con el aceite mayor es la presencia de dobles enlaces en la muestra. El índice de yodo se muestra en centigramos de yodo por gramo de aceite.

Los aceites vegetales se dividen en tres grupos principales según su contenido de yodo (Rajput et al., 2023):

1. Aceites no secantes (Yodo 100 mg/100 g)
2. Aceites semisecantes (Yodo 100–170 mg/100 g)
3. Aceites secantes (Yodo >170 mg/100 g).

Hasta ahora se puede inferir que cada aceite vegetal posee un perfil lipídico característico y diferente lo que le confiere propiedades físico-químicas específicas, a continuación, se muestra una resumida tabla con el contenido de ácidos grasos presentes en algunos aceites vegetales (Zhang et al., 2017):

Tabla No 2. Contenido de ácidos grasos en aceites vegetales

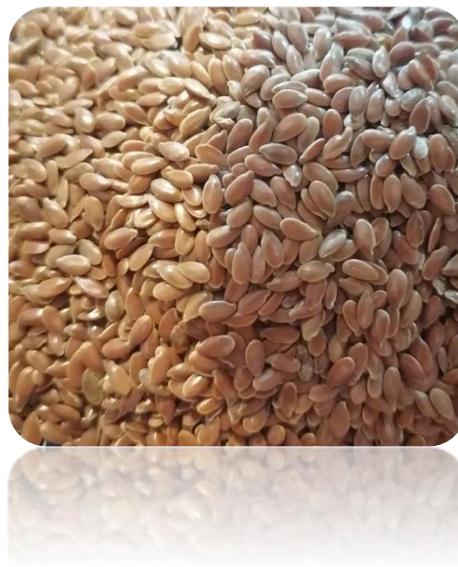
ÁCIDO GRASO	C:DE*	RICINO (CASTOR)	Maiz	Linaza	Oliva	Palma	Soya	Colza	Girasol	Canola	Algodón	Cacahuete
Palmítico	16:00	2	10.9	6	9	44.4	10.6	3.8	7	4	21.6	11.1
Estearico	18	1	2	4	2.7	4.1	4	1.2	4.5	1.8	2.6	2.4
Oleico	18.1	7	25.4	22	80.3	39.3	23.3	18.5	18.7	60.9	18.6	46.7
Linoleico	18.2	3	59.6	16	6.3	10	53.7	14.5	67.5	21	54.4	32
Linolénico	18.3	0.5	1.2	52	0.7	0.4	7.6	11	0.8	8.8	0.7	-
Índice de Yodo (mg/100g)		81-91	118-128	>177	76-88	50-55	123-139	100-115	125-140	100-115	98-118	84-100
DE en Triglicérido		3	4.5	6.6	2.8	1.7	4.6	3.8	4.7	3.9	3.9	3.4
Productor mayoritario		India	Estados Unidos de América	Europa	Europa	Malasia	Estados Unidos de América	Europa	-	Europa	-	-

\*C:DE: C=carbonatos, DE: Dobles Enlaces

El aceite de linaza contiene 52.0% en peso de ácido linolénico y tiene un valor de yodo de 177, por lo que tiene aplicaciones en revestimientos. Según los valores de yodo, los aceites de canola, soya, girasol y semilla de algodón se clasifican como aceites semisecos. Con la información obtenida hasta el momento podemos inferir que el aceite de linaza es el aceite con mayor número de dobles enlaces.

### 2.3.2 ACEITE DE LINAZA

Los aceites vegetales contienen algunos enlaces carbono-carbono insaturados (C=C) en su parte de ácidos grasos de las moléculas de triglicéridos. Este sitio insaturado permite la polimerización y modificación directa. Entre los tantos aceites vegetales, el aceite de linaza (AL) ha destacado por ser un aceite con alto grado de insaturación. La composición de ácidos grasos en AL es 52% de ácido linolénico, 16% de ácido linoleico y 22% de ácido oleico y por cada molécula de triglicérido tiene aproximadamente 6,6 dobles enlaces carbono-carbono (Zhang et al., 2017).



La reacción de epoxidación es potencialmente útil para aumentar la reactividad del AL, permitiéndonos obtener anillos epóxicos, con ello se puede obtener un producto que puede reaccionar fácilmente con otros productos químicos, puesto que se ha reportado que el aceite de linaza epoxidado (ALE), se puede utilizar como materia prima para preparar diluyentes, cargas, lubricantes, recubrimientos y estabilizadores en PVCy otros polímeros.

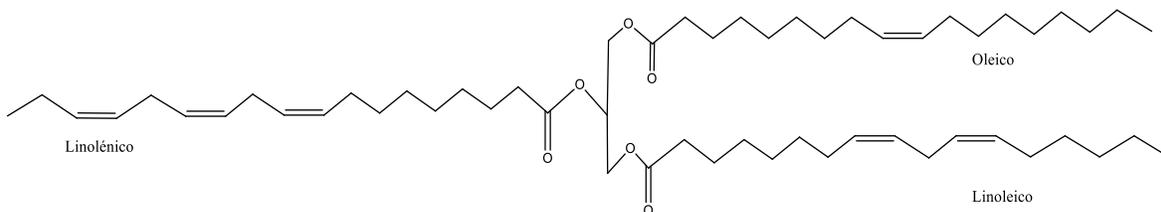


Figura 4. Estructura de Aceite de linaza (Nieto Alarcón, 2019).

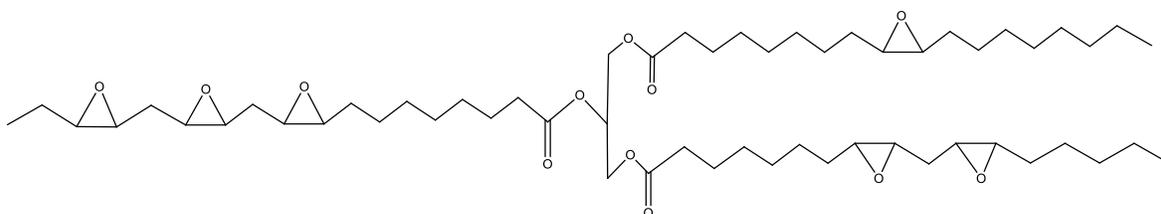


Figura 5. Representación del Aceite de linaza epoxidado (Nieto Alarcón, 2019).

La reacción química entre ALE y un agente reticulante da como resultado un polímero termoestable. Algunos agentes reticulantes pueden ser aquellos que contengan grupos funcionales amino, anhídrido o ácido carboxílico. Al momento de elegir los tipos de precursores termoendurecibles, se debe considerar las siguientes condiciones de reticulación:

1. Tiempo y temperatura de curado
2. Cantidad y el tipo de catalizador.

Con esto se puede deducir que diferentes parámetros de curado darán como resultado, materiales termoendurecibles con diferentes propiedades (Piyapon Permpoontanalap et al., 2023).

### **2.3.3 MODIFICACIONES DE LOS ACEITES VEGETALES EN GENERAL**

En la bibliografía se ha presenten algunos ejemplos de artículos donde se han realizado modificaciones a los aceites vegetales, como alternativas a las materias petroquímicas que hoy en día comienzan a escasearse, por ejemplo, Chen Y, Xi Z, y otros autores (Chen et al., 2016) realizaron un trabajo donde obtuvieron materiales poliméricos a partir de aceite de soya epoxidado y ácido maleopimárico, catalizada por 2-etil-4-metilimidazol. Se estudiaron en detalle las ventajas de utilizar ácido maleopimárico como agente de curado para el aceite de soya epoxidado, en comparación con dos análogos a base de petróleo. Los productos curados con ácido maleopimárico presentaron propiedades de tracción y temperatura de transición vítrea cercanas a las de los productos curados, además de un mayor alargamiento de rotura, módulo de almacenamiento a temperatura ambiente, mejor estabilidad térmica, junto con una resistencia química y al agua satisfactoria.

Así mismo Piyapon Permpoontanalap W. y su equipo de trabajo (Piyapon Permpoontanalap et al., 2023) estudiaron la reacción de reticulación entre aceite de linaza epoxidado y reticulantes a base de aceite vegetal. Se hicieron reaccionar dos tipos de reticulantes, incluido el dímero de ácido graso y el trímero de ácido graso, con aceite de linaza epoxidado. El reticulante trifuncional fue más eficaz para un sistema no catalizado a la temperatura de reacción de 120°C. Cuando la temperatura de reticulación del sistema trímero-reticulante aumentó de 120°C a 140°C, el tiempo para el curado disminuyó aproximadamente tres veces. Al hacer reaccionar aceite epoxidado y el ácido trímero, empleando 4-metilaminopiridina como catalizador en un 2%, la reacción se aceleró, logrando

llevarse a cabo a 120 °C durante 18 minutos, reduciendo el tiempo de curado hasta aproximadamente siete veces.

Otro de los aportes significativos ha sido el de Członka S, Bertino M. y otros colaboradores (Członka et al., 2018), quienes llevaron a cabo un trabajo sobre el desarrollo de un nuevo tipo de espumas rígidas de poliuretano, que contienen aceite de linaza como modificador natural de las espumas rígidas de poliuretano y que puedan tener lugar en la producción de espumas plásticas, compuestos, recubrimientos, selladores o adhesivos. El uso de aceites naturales para compuestos de poliuretano amplía la gama de propiedades funcionales y reduce los costes de producción. Los “biocompuestos” son más respetuosos con el medio ambiente y crean la oportunidad de utilizar aceite de linaza, una materia prima. Se investigó y demostró que las espumas de poliuretano que contienen aceite de linaza muestran una variedad de propiedades favorables, como la mejora de las características de resistencia mecánica. Los resultados mostraron que la adición de un 5% de aceite de linaza mejora las propiedades mecánicas y térmicas del material.

## **2.4 EPÓXIDOS**

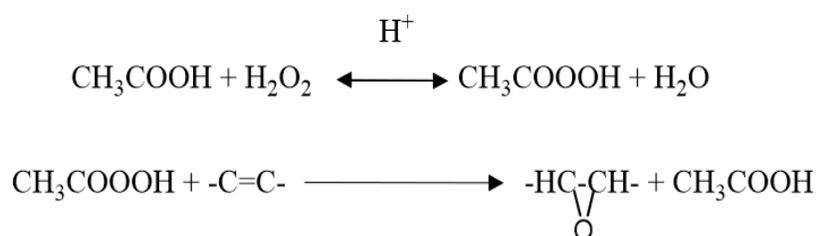
Los éteres son grupos funcionales (R-O-R') donde un oxígeno está unido a dos sustituyentes y R es un grupo alquilo o arilo, R y R' pueden ser iguales (éteres simétricos) o diferentes (éteres asimétricos); también pueden ser cíclicos o acíclicos, los cuales experimentan la ruptura del enlace C-O. El término “epóxido” hace alusión a los éteres cíclicos con un anillo de tres miembros que contiene oxígeno; los epóxidos también son conocidos como “oxiranos”; debido a la tensión en el anillo, los epóxidos son muy reactivos, motivo por el cual son susceptibles a reacciones de apertura de anillos.

### **2.4.1 EPOXIDACIÓN DE ACEITES VEGETALES**

La epoxidación de un ácido graso es una reacción entre el doble enlace carbono-carbono con oxígeno activo, que resulta en la adición de un átomo de oxígeno que convierte el doble enlace original en un anillo de tres miembros, obteniendo un epóxido u oxirano (Carbonell-Verdu et al., 2015). La reacción más empleada es la de Prileschajew, la cual utiliza a un peroxiácido como donador de oxígeno que oxidará al doble enlace.

El ácido meta-cloroperoxibenzoico (AMCPB) es un fuerte agente oxidante que se prepara comercialmente, cuando los alquenos se tratan con peroxiácidos como el ácido meta-cloroperoxibenzoico (AMCPB), se forman enlaces C-O y se rompe un enlace doble C-C, formando un epóxido. También se rompe un enlace O-O de AMCPB, que es la fuente de oxígeno en el epóxido. El subproducto es el ácido m-clorobenzoico. La reacción sólido-líquido del AMCPB con alquenos líquidos altamente reactivos en ausencia de agua es fuertemente exotérmica y difícil de controlar. Cuando es posible controlar la temperatura (usando pequeñas cantidades de reactivos), el tiempo de reacción se reduce considerablemente y el epóxido se aísla fácilmente con alto rendimiento (Germani et al., 1989). Este método es laborioso, ya que posee inestabilidad térmica y el carácter explosivo de los peróxidos impiden el aumento de escala (Carlson et al., 1994; Van Den Broek et al., 2012).

Otra alternativa en el proceso de epoxidación de Prileschajew, es utilizar ácido peracético generado *“in situ”* a partir de ácido acético y peróxido de hidrógeno en presencia de un medio ácido (ácido sulfúrico); el ácido sulfúrico es utilizado como catalizador, incluso al aumentar la concentración de ácido sulfúrico se puede reducir el tiempo de reacción y obtener una mayor conversión de oxirano, con una adecuada estabilidad química (evitando la ruptura de oxirano a glicol) (Carbonell-Verdu et al., 2015; Goud et al., 2006; Vaibhav V. Goud, 2006). Un obstáculo en esta epoxidación es el uso de ácidos fuertes en ambientes oxidativos, ya que causan problemas de corrosión importantes que dañina los equipos y generan altos costos de mantenimiento (Jiménez Useche, 2006).



Ecuación No 1. Reacción general de epoxidación

La resina ácida de intercambio iónico (AIER, por sus siglas en inglés) es un catalizador de tipo gel insoluble, que se emplea durante la epoxidación de aceites vegetales. Primero se forma un peroxiácido (obtenido mediante la reacción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con ácidos carboxílicos), este peroxiácido interactúa con el catalizador llenando los poros del mismo. Posteriormente se lleva a cabo la epoxidación *“in situ”* del aceite vegetal (Espinoza Pérez et al., 2009; Mungroo et al., 2008). Entre

las ventajas de la resina destacan que es reutilizable y muestra una pérdida insignificante de actividad (Mungroo et al., 2008).

Emplear la resina tiene destacables ventajas sobre los métodos químicos establecidos, ya que reduce la formación de reacciones secundarias indeseables, se disminuye la apertura del anillo epóxico en la reacción de epoxidación debido a que los triglicéridos no pueden entrar en la estructura del gel de la resina y se mejora la selectividad en la reacción (Espinoza Pérez et al., 2009; Goud et al., 2007; Kim & Sharma, 2012; Sinadinović-Fiser et al., 2001).

Las oxidaciones quimioenzimáticas también son importantes de mencionar, éstas son catalizadas por lipasas y parecen proporcionar una técnica nueva y muy prometedora para la epoxidación de dobles enlaces, entre las ventajas más importantes son las condiciones de reacción suaves, la formación de hidroperóxidos estables (es decir, no requiere de ácido), presentan alta estereoselectividad, supresión significativa de reacciones secundarias y alta conversión (Rü et al., 1999). No obstante, hoy en día una limitante para este tipo de epoxidación es el alto costo de la enzima.

La epoxidación quimioenzimática ha demostrado ser una reacción eficiente en la generación "*in situ*" de peroxiácidos. En la década de los 90's la empresa Novo Nordisk reportó el uso de una enzima como catalizadora en la producción de perácidos a partir de ácidos grasos, a partir de ese entonces las investigaciones se centraron en la epoxidación de diferentes aceites vegetales utilizando Novozima 435. En la misma década Björkling describió un método alternativo para epoxidar alquenos, utilizando una lipasa, peróxido de hidrógeno y ácidos grasos; explicando que la lipasa cataliza la conversión de un ácido graso en un ácido peroxicarboxílico mediante la transferencia de un átomo de oxígeno del peróxido de hidrógeno al grupo carboxilo del ácido graso. El peroxiácido transporta el oxígeno a un enlace insaturado de otro ácido graso, formando un anillo oxirano y regenerando el ácido graso original. Esta nueva ruta ha sido una alternativa al método tradicional de epoxidación de Prilezhaev, el mecanismo quimio-enzimático es a la vez selectivo y amigable con el medio ambiente (Vlcek et al., 2006; Warwel et al., 1995).

Finalmente, la reacción de Prileschajew es la reacción más empleada para epoxidar aceites vegetales, emplea ácidos percarboxílicos (perácidos) preformados o que se generan "*in situ*" mediante la peroxidación catalizada por ácido de los respectivos ácidos orgánicos con peróxido de hidrógeno. El aceite insaturado reacciona con los perácidos. La formación de perácidos tiene lugar

en la fase acuosa, en presencia de ácidos minerales solubles como catalizadores ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ). Después el perácido migra a la fase orgánica y reacciona con los dobles enlaces del aceite, formando grupos epóxido; posteriormente regresa a la fase acuosa y el ciclo de reacción se reinicia.

La reacción de Prileschajew es exotérmica, lo cual conlleva tres desventajas: baja selectividad (reacciones secundarias), ambiente de reacción muy corrosivo (debido a la presencia de ácidos fuertes) y alta inestabilidad de los perácidos (pueden descomponerse). Los ácidos minerales solubles promueven reacciones secundarias, como la apertura del anillo de oxirano, por lo que disminuye la selectividad de éste. El uso de resinas ácidas de intercambio iónico (RAII) minimiza las reacciones secundarias y mejora la selectividad en la reacción de epoxidación. El ambiente ácido puede propiciar reacciones secundarias (Figura 6) mismas que pueden llevarse a cabo en el anillo epoxi (Saurabh, 2011).

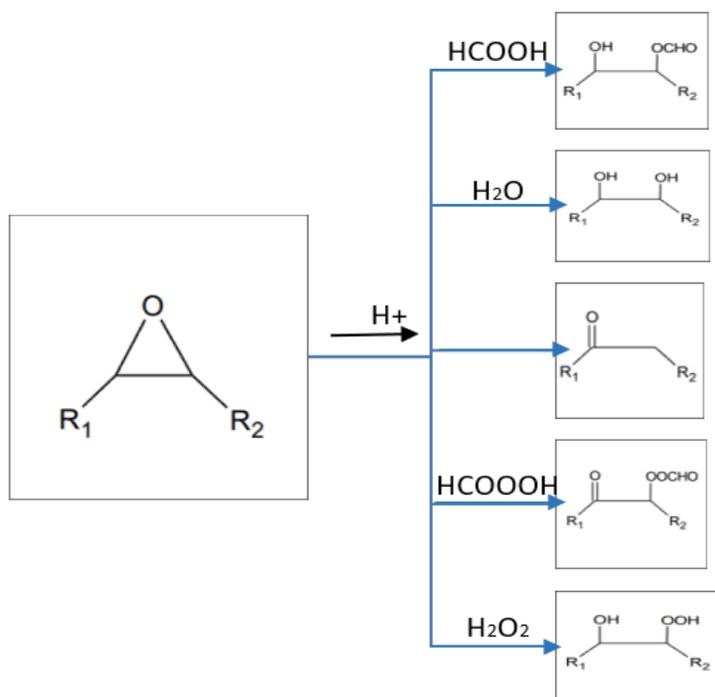


Figura 6. Reacciones secundarias de la epoxidación

Las primeras epoxidaciones de aceites vegetales se reportaron en 1940 por Daniel Swern, epoxidó aceite de soya con ácido peracético preformado. Desde ese momento comenzaron a desarrollarse diversos métodos que empleaban ácido acético y ácido fórmico, estos métodos pueden dividirse en dos interesantes categorías: la primera es donde los perácidos se preforman (sabiendo que conlleva peligros potenciales la manipulación de perácidos) y se usan en la epoxidación y la otra es donde un

perácido se produce *“in situ”*, en el mismo lugar donde se realiza el proceso de epoxidación; por ello se prefiere emplear el método *“in situ”* para los procesos de epoxidación (Jiménez Useche, 2006) .

En la literatura han destacado diversos métodos para la obtención de epóxidos, mismos que continúan en estudio y optimización continuamente (Tenorio-Alfonso et al., 2020).

La síntesis de Poliuretanos de Tipo No Isocianato, requiere de diaminas y carbonatos cíclicos los cuales se pueden sintetizar a partir de las insaturaciones que presentan los aceites vegetales mediante una secuencia de dos reacciones: una epoxidación y una carbonatación. Primero las dobles ligaduras presentes en los aceites vegetales reaccionarán con un perácido preformado, para obtener grupos epóxicos. La carbonatación se llevará a cabo mediante la inserción de CO<sub>2</sub> en el epóxido, en presencia de un catalizador heterogéneo; así finalmente se obtendrán carbonatos cíclicos que pueden reaccionar con una diamina.

## 2.5 CARBONATOS CICLICOS DE 5 MIEMBROS

El CO<sub>2</sub> puede reaccionar con un epóxido en presencia de catalizador, logrando la síntesis de carbonatos cíclicos con excelentes aplicaciones; por lo tanto, el CO<sub>2</sub> podría pasar de ser un gas de efecto invernadero a posicionarse como una materia prima prometedora para un futuro sustentable, ya que no es inflamable, tiene baja toxicidad, es un subproducto económico de la mayoría de las industrias, y es abundante.

Dentro de las tecnologías desarrolladas, la reacción entre carbonatos cíclicos (CC) y poliaminas para formar PUNI's ha logrado ser de las más prometedoras, logrando producir recubrimientos con propiedades similares al uretano (síntesis tradicional) sin el empleo y exposición de diisocianatos. Los PUNI's exhiben una estabilidad térmica y la síntesis no es sensible a la humedad, por lo tanto, la aplicación del recubrimiento resulta ser sencilla.

Actualmente el uso de combustibles fósiles como principal fuente de energía genera Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>), cuya concentración en la atmósfera ha aumentado exponencialmente en los últimos años debido a que contribuye significativamente al calentamiento global, por ello ha surgido el interés por reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, con esto se ha considerado utilizar este gas de efecto invernadero en un componente químico que pueda ser empleado en un producto de demanda comercial, así el CO<sub>2</sub> pasaría de convertirse en un gas de efecto invernadero a una materia prima prometedora.

Las centrales eléctricas de combustibles fósiles capturan y almacenan el carbono, estas mismas trabajan en el objetivo de reducir las emisiones de carbono, donde se propone utilizar el CO<sub>2</sub> residual en la producción de productos químicos comercialmente importantes, reduciendo así simultáneamente las emisiones atmosféricas de CO<sub>2</sub> y proporcionando una materia prima alternativa y renovable para la industria química (Nakibuule et al., 2020; North et al., 2010) .

Hasta ahora la estabilidad termodinámica y baja reactividad del CO<sub>2</sub> ha dificultado su activación e inserción en moléculas orgánicas, por lo que es un tema de interés, con el firme propósito de ser un proceso competente en la fijación química de CO<sub>2</sub> en la inserción de epóxidos para producir carbonatos cíclicos, logrando que sea una reacción eficiente, posicionándose como un aporte

benigno en comparación con las síntesis tradicionales que requieren de fosgeno altamente corrosivo y tóxico.

Cabe mencionar que los aceites vegetales presentan una baja volatilidad por lo que son útiles en la síntesis de carbonatación a presión atmosférica, con temperaturas cercanas a 200 °C y durante varios días; sin embargo, la conversión completa del aceite en el proceso de carbonatación a presión atmosférica es prácticamente inalcanzable, y el tiempo de proceso es poco atractiva para la implementación práctica. Por lo tanto, llevar a cabo la síntesis a presión aumentada parece más prometedora, como lo han reportado las recientes investigaciones, obteniendo alto rendimiento en la misma (Miloslavskiy et al., 2014).

Por muchos años y comercialmente los carbonatos cíclicos de cinco miembros se han preparado utilizando 1,2-dioles y fosgeno, disueltos en un disolvente orgánico, en presencia de una base para neutralizar el HCl formado. Aunque la reacción es bastante eficiente y se lleva a cabo en condiciones energéticamente suaves, el uso de fosgeno ha llevado al desarrollo de rutas de síntesis para la preparación de carbonatos cíclicos de cinco miembros.

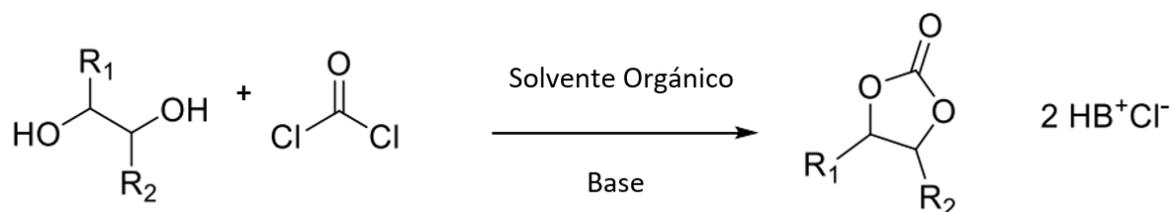
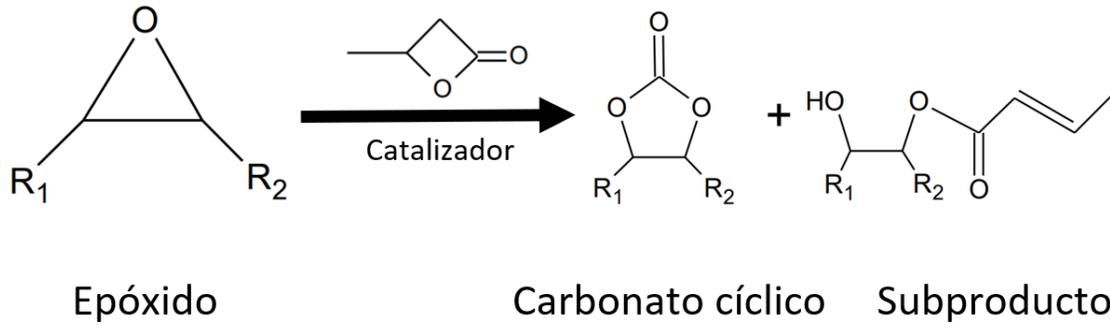
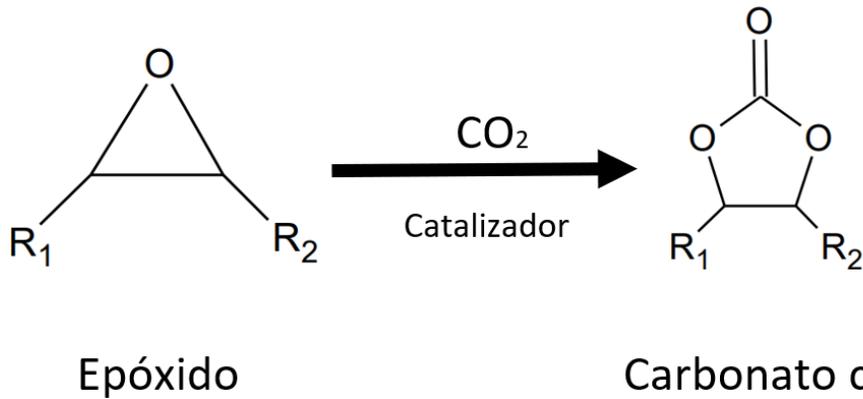


Figura 7. Síntesis tradicional de carbonatos cíclicos, utilizando fosgeno a partir de 1,2-dioles funcionalizados(Noé et al., 2019).





d) Reacción de epóxidos con  $CO_2$



Fuente: (Nieto Alarcón, 2019)

En la literatura se ha reportado que hay procesos industriales para la producción de carbonatos cíclicos a partir de  $CO_2$ , estos emplean catalizadores homogéneos y heterogéneos, a continuación, se describen las características de estos catalizadores:

### CATALIZADORES HOMOGÉNEOS

- Muestran una alta eficiencia, sin embargo se disuelven de manera indeseable en la fase que contiene los carbonatos cíclicos.
- Son difíciles de recuperar, presentan dificultad de separación y purificación, tanto del catalizador como del producto deseado al final del proceso (Nakibuule et al., 2020; North et al., 2010).

### CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

- Los catalizadores heterogéneos inorgánicos en el proceso de cicloadición permite la facilidad de separación posterior a la reacción, la reciclabilidad y la alta estabilidad térmica.
- Su actividad catalítica es insuficiente, pero hay alta probabilidad de agregar un aditivo que asegure la conversión y selectividad.
- La investigación en el desarrollo de catalizadores heterogéneos eficientes, térmicamente estables y de bajo coste para el acoplamiento de CO<sub>2</sub> y epóxidos sigue siendo un tema de interés (Nakibuule et al., 2020; North et al., 2010).

Figura 8. Características de catalizadores homogéneos y heterogéneos

A los carbonatos cíclicos se les han atribuido múltiples aplicaciones, desde disolventes polares apróticos, electrolitos en baterías secundarias, monómeros en la producción de policarbonatos, como materias primas en la síntesis de medicamentos o productos químicos agrícolas, entre otras (Figura 9):

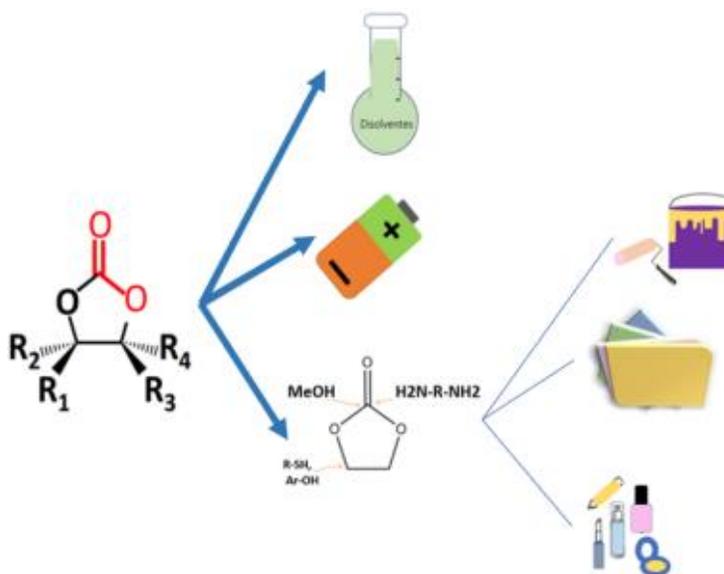


Figura 9: Aplicaciones de los carbonatos cíclicos de cinco miembros

## 2.6 AMINÓLISIS

Sabiendo que los carbonatos cíclicos pueden llevar una serie de reacciones con varios nucleófilos. La reacción más ampliamente explorada ha sido la aminólisis, es decir la reacción entre un carbonato cíclico y una amina (Webster, 2003). Durante la aminólisis, se producen polihidroxiuretanos (PHU) y hoy en día se ha vuelto la ruta más prometedora para la síntesis de Poliuretanos de Tipo No Isocianato, destacando porque los carbonatos se obtienen fácilmente mediante la carbonatación de epóxidos comerciales y emplea el CO<sub>2</sub>, un recurso barato, renovable y no tóxico.

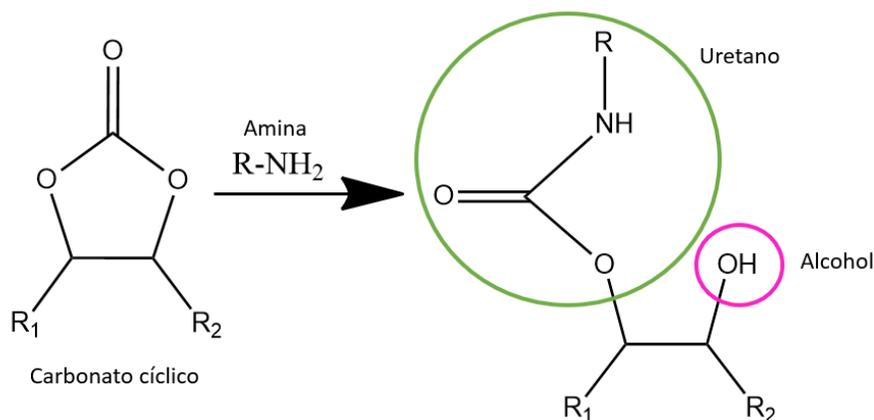


Figura 10. Aminólisis de carbonatos cíclicos de cinco miembros

Los carbonatos cíclicos de cinco miembros tienen menor reactividad en comparación con los isocianatos o los carbonatos cíclicos más grandes. Es por ello que la aminólisis de los carbonatos cíclicos se ha investigado exhaustivamente estudiando la influencia de parámetros como; disolvente, temperatura, catalizador, sustituyentes de carbonato cíclico y la estructura de la amina, todo encaminado a mejorar la aplicación final que tendrá el poliuretano (Quienne et al., 2021).

Los carbonatos cíclicos de cinco miembros son más reactivos cuando están sustituidos por grupos aceptores de electrones, debido al aumento de la electrofilia del carbono del grupo carbonilo. Por otro lado, las aminas primarias con NH<sub>2</sub> unidos a un átomo de carbono primario con α- o los sustituyentes aceptores de electrones β son las aminas más reactivas, mientras que las aminas aromáticas primarias y las alifáticas con NH<sub>2</sub> unido a un átomo de carbono secundario son las menos reactivas (Quienne et al., 2021). Algunas fuentes bibliográficas han reportado que la aminólisis puede llevar a cabo a 80°C, sin la presencia de un catalizador (Warwel et al., 1995).

## **2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

### **2.7.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

Hoy en día la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una de las herramientas más eficaces para ilustrar estructuras moleculares, su fundamento está en la propiedad que poseen algunos núcleos de absorber energía cuando son sometidos a la acción de radiofrecuencias. Este tipo de radiación provoca un tránsito entre niveles de energía ocasionado por la interacción de un campo magnético externo con las distintas orientaciones del espín nuclear. La RMN se basa en las propiedades magnéticas que poseen los núcleos de los átomos, ya que tienen carga eléctrica y a su vez se comportan como imanes, debido al momento magnético intrínseco, mejor conocido como spin nuclear. La palabra spin significa “girar” y hace referencia a una propiedad macroscópica de las cargas eléctricas (todo cuerpo macroscópico cargado en rotación genera un campo magnético perpendicular al plano de giro). Inicialmente a los núcleos se les atribuyó la propiedad de ser cargas que giran, por ello a su momento magnético se le dio el nombre de spin nuclear.

En presencia de un campo magnético, cada spin nuclear puede adoptar diferentes orientaciones. La frecuencia con que precisen los spines nucleares depende de la intensidad del campo magnético aplicado (a mayor campo, mayor velocidad de giro) y del núcleo particular del cual se trate. (Luis Laurella, 2017).

### **2.7.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER**

La Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) es una de las técnicas de caracterización más importante, principalmente usada en el estudio de polímeros ya que permite monitorear la polimerización. Esta técnica consiste en hacer pasar radiación infrarroja a través de una muestra, dependiendo de la luz infrarroja que la muestra absorba se generará un espectro, basado en los grupos funcionales del material. La energía a la que aparece un estiramiento o comúnmente llamado “pico” en un espectro de absorción corresponde a la frecuencia de una vibración de una parte de una molécula de muestra. Esta técnica permite el análisis de muestras biológicas hasta minerales duros, que pueden encontrarse en forma de líquidos, pastas, polvos, películas, fibras, superficies, entre otras. Para que una molécula muestre absorciones infrarrojas, debe poseer un momento dipolar eléctrico, esta es una regla de selección para la espectroscopia infrarroja (Stuart, 2004) .

Los espectrómetros infrarrojos aparecieron desde 1940 y con el paso de los años se han ido optimizando e innovando, entre los desarrollos más importantes está la introducción de la Transformada de Fourier (Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier o FTIR), con esta mejora se ha renovado drásticamente la calidad de los espectros infrarrojos y se ha minimizado el tiempo necesario para obtener datos (Stuart, 2004).

En el estudio de muestras por espectroscopia de infrarrojo, suele dividirse en tres zonas:

1. Región del infrarrojo lejano, que se ubica entre  $400$  y  $100\text{ cm}^{-1}$
2. Región de infrarrojo medio, comprende una región de  $4000$ – $400\text{ cm}^{-1}$  (se pueden observar la mayoría de los estiramientos)
3. Región del infrarrojo cercano (presenta absorciones que existen de  $13000$ – $4000\text{ cm}^{-1}$ ) en esta zona las bandas se superponen, lo que las hace menos útiles para el análisis cualitativo.

Gracias al espectro infrarrojo medio, la naturaleza de una frecuencia de grupo se puede determinar por la región en la que se encuentra.

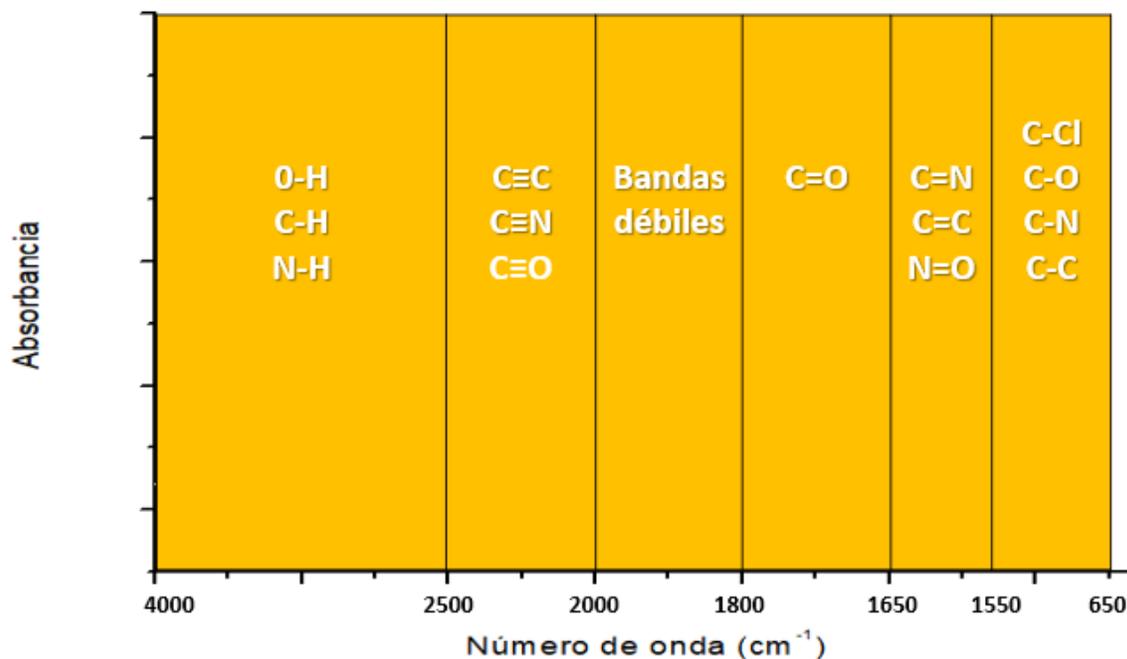


Figura 11. Rangos de absorbancias y su respectivo número de onda (Autoría propia).

### 2.7.3 ANÁLISIS TÉRMICOS

El análisis térmico proporciona información rápida sobre las propiedades de los polímeros, dentro de las técnicas térmicas más utilizadas en la síntesis de polímeros, han destacado el Análisis Termogravimétrico (TGA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

DSC	TGA
<ul style="list-style-type: none"><li>•Evalúa el efecto de la temperatura en la variación de la capacidad calorífica de un material.</li><li>•Posibilita identificar cambios en la estructura de los polímeros, como transición de fase o fusión.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>•Determina los cambios de masa durante el tratamiento térmico</li><li>•Permite detectar cambios en los polímeros que conducen a un cambio de peso, que están relacionados con la degradación del material.</li></ul>

#### 2.7.3.1 CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL (DSC, DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY)

El análisis DSC mide el flujo de calor desde una muestra y un material de referencia en función de la temperatura. Esto se realiza mientras la muestra se enfría, se calienta o se mantiene a una temperatura constante. DSC se puede utilizar para comprender mejor las características de los polímeros, como el comportamiento amorfo y cristalino, el proceso de curado y las transiciones ocurridas en función de la temperatura. También puede utilizarse para detectar puntos de fusión, temperatura de transición vítrea y cambios de fase.

Cuando un polímero se somete a una prueba de DSC, a temperaturas bajas puede observarse la Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la cuál es una propiedad típica de la porción amorfa, donde gradualmente pasa de un estado duro y relativamente quebradizo a un estado viscoso, conforme aumenta la temperatura y se puede observar como un ligero “escalón” en la curva. A temperaturas medias se pueden observar procesos de fusión de los polímeros, y a temperaturas altas se observa la descomposición, ambos procesos con picos muy bien diferenciados.

Hasta ahora podemos ver que la técnica DSC mide varias transiciones térmicas, correspondientes a una transformación física o a una reacción química. Podemos concluir que las transformaciones físicas que se pueden apreciar son la fusión, la cristalización, la conversión polimorfa, la desolvatación y la deshidratación, asociadas con un cambio de entalpía (donde ocurre un evento de absorción de calor (endotérmico) o liberación de calor (exotérmico) (Ng et al., 2018; Wagner, 2017).

### **2.7.3.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO**

#### **(TGA, THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS)**

El análisis termogravimétrico mide los cambios en la masa de la muestra con la temperatura dentro de un ambiente controlado (calentamiento o enfriamiento). Permite determinar las temperaturas donde ocurre de pérdida o ganancia de masa.

La TGA se realiza con un analizador termogravimétrico que consta de una microbalanza electrónica rodeada por un horno. La microbalanza registra cualquier cambio de masa a medida que la temperatura de la muestra aumenta o se mantiene a temperatura constante. Esta técnica se usa ampliamente para monitorear la estabilidad térmica y la pérdida de componentes volátiles, permitiendo determinar donde se produce una pérdida de masa debido a la degradación térmica o la desolvatación. Recordar que en la desolvatación, los disolventes adsorbidos o unidos abandonan el material a temperaturas elevadas provocando una disminución de la masa de la muestra, mientras que en la degradación térmica se produce una pérdida de masa (Lothenbach et al., 2016; Ng et al., 2018).

Se puede inferir que el análisis de TGA permite ver la pérdida o degradación de un polímero, pérdida de disolvente, vaporización, sublimación, descomposición térmica, oxidación, composición, etc. (Ng et al., 2018).

# **CAPÍTULO 3:**

# **METODOLOGIA**

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 INFRAESTRUCTURA Y EQUIPOS UTILIZADOS

El presente estudio se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados Laboratorios de Química e Ingeniería Edificio D, Km 12.5 Carretera Toluca–Ixtlahuaca, Toluca, Estado de México, donde se emplearon los siguientes materiales y equipos:

- 1) Equipos de ultrasonido
- 2) Rotaevaporador
- 3) Material de vidrio, metal y plástico para medición gravimétrica y volumétrica
- 4) Balanza analítica
- 5) Parrilla de calentamiento con agitación
- 6) Equipos de destilación simple
- 7) Bombas de vacío
- 8) Horno de calentamiento programable y controlado para reticulación
- 9) Reactor de teflón y acero inoxidable de 50mL
- 10) Gases reactivos ( $O_2$  y  $CO_2$ ) y gas inerte ( $N_2$ )

Para la caracterización estructural y térmica se emplearon los siguientes equipos:

- 1) Equipo de FT-IR Prestige 21 SHIMADZU equipado con un cristal de diamante de reflectancia total atenuada horizontal (HATR). La ventana espectral que se utilizó abarcó de  $4000-560\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 64 barridos.
- 2) El análisis de TGA/DSC simultáneo se realizó en un módulo PerkinElmer STA 8000; con una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}$  por minuto, en un rango de temperatura de  $30^\circ\text{C}$  a  $650^\circ\text{C}$ .

- 3) El análisis DSC se realizó en un analizador térmico Netzsch modelo STA 449 F3 Júpiter, con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto, en un rango de temperatura de -20°C a 150°C.

### 3.2 DISOLVENTES Y REACTIVOS

El aceite de linaza empleado fue de grado comercial, con un 99% de pureza; previo a su uso, fue removido el estabilizador al pasarlo por una columna empacada con  $\alpha$ -alúmina,

Con Sigma Aldrich se adquirió  $\alpha$ -Alúmina, de Grado 1. pH 4.2-4.6., con tamaño de partícula de 50-200 $\mu$ m, Amberlita IR-120 grado reactivo, Bromuro de Tetrabutilamonio con 98% de pureza y Peróxido de hidrógeno (50% en peso); así como los disolventes utilizados: Tolueno (pureza del 99.9%), acetato de etilo (pureza del 99.8%), acetona (pureza del 99.9%) y cloroformo.

El sulfato de Magnesio con un 100% de pureza, el ácido acético, el sulfato de magnesio anhidro, el alcohol isopropílico (pureza del 99.9%) y el ácido acético glacial ACS (pureza del 99.8% de pureza) se adquirieron con Fermont

El acetato de etilo con grado de pureza de 99% y el bicarbonato de sodio (pureza de 100%) se adquirieron con J.T Baker.

El Dióxido de Carbono fue de grado industrial "K" suministrado por Praxair.

### 3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La presente tesis se compone de tres etapas:

- Epoxidación del aceite de linaza
- Carbonatación del aceite de linaza.
- Obtención del Poliuretano No Isocianato

#### 3.3.1 EPOXIDACIÓN DEL ACEITE DE LINAZA

De acuerdo a la metodología de Dehonor-Marquez. La epoxidación del aceite de linaza se llevó a cabo con ácido peracético formado *in situ* donde reaccionó el peróxido de hidrógeno y el ácido acético en presencia de Amberlita 120H como catalizador, y se utilizó tolueno como disolvente; se empleó una relación molar de 1:1.5 de dobles enlaces (DB) a  $H_2O_2$  (50 % en peso), 1:0.5 de DB a ácido acético y 25% en peso de catalizador, durante 50 min. A continuación, se detalla un ejemplo de la reacción de epoxidación (Dehonor-Márquez et al., 2018).

En un matraz de bola de 250 mL se colocaron 0.016 mol (15g) de Aceite de Linaza, 7.5 mL Tolueno como disolvente, 3.75 g de Amberlita IR-120H como catalizador y 0.0555 mol (3.17 g) de ácido acético. Enseguida se añadieron gota a gota 0.222 mol (7.550 g) de peróxido de hidrógeno al 50%. Se realizó una homogenización a temperatura ambiente, con una agitación suave y posteriormente la reacción se llevó a cabo a 80°C durante 50 minutos.

La mezcla de reacción se sometió a filtración para retirar el catalizador, utilizado 100 mL de acetato de etilo. El producto se lavó con una solución saturada de bicarbonato de sodio logrando un pH neutro; en un embudo de separación se separó por gravedad la fase oleosa de estas mezclas. Para eliminar los restos de humedad se utilizó sulfato de magnesio anhidro; para retirar los disolventes la mezcla restante se sometió a destilación al vacío. Una vez caracterizado el ALE, se almacenó en un congelador a -10°C. La reacción se realizó por duplicado.

### **3.3.2 CARBONATACIÓN DEL ACEITE DE LINAZA**

La carbonatación del aceite de linaza epoxidado se realizó acorde a la metodología de Nieto-Alarcón, se utilizó un reactor tipo autoclave bajo atmósfera de dióxido de carbono (160 psi), 5% mol del catalizador (TBABr) respecto a la cantidad utilizada de aceite, y la temperatura de reacción fue de 90°C, durante 48 h. A continuación, se describe como se llevó a cabo la reacción de carbonatación(Nieto-Alarcón et al., 2023):

El procedimiento general utilizado para realizar la carbonatación de ALE consistió en colocar en el reactor 0.0149 mol (15 g) de ALE y 0.0046 mol (1.5 g) del catalizador (TBABr), sometiendo la mezcla resultante a agitación magnética hasta su homogeneización. Luego se presurizó el reactor y se purgó dos veces con dióxido de carbono para asegurar una atmósfera solo de CO<sub>2</sub>, posteriormente el reactor se calentó hasta alcanzar la temperatura de reacción (90°C). Después de completar la reacción (48 h), los productos se extrajeron usando 200 ml de acetato de etilo y el catalizador se eliminó realizando extracción con disolvente usando 1L de agua (a 50 °C) en un embudo de decantación; la fase oleosa se secó usando sulfato de magnesio anhidro para retirar las trazas de agua, los disolventes se destilaron al vacío. Finalmente, el aceite de linaza carbonatado (ALEC) resultante se colocó en un desecador de vacío para su posterior análisis.

## **3.4 OBTENCIÓN DEL POLIURETANO NO ISOCIANATO**

### **3.4.1. PREPARACIÓN DE LA MEZCLA**

La mezcla se preparó con Aceite Linaza Carbonatado y Diamina Isoforona, se empleó una relación molar de grupos carbonato en el ALEC: grupos amino en la DI, 1:1.6 a 80°C de curado, por 8 horas. A continuación, se detalla un ejemplo de la obtención del poliuretano:

Primero se colocó el ALEC y DI en un matraz, se emplearon 0.5g de ALEC y 0.293mL de Diamina Isoforona, la mezcla se agitó con ayuda de un baño ultrasónico por 5 minutos, posteriormente se vertió en un molde de Polietileno y se introdujo en un horno tubular de temperatura controlada, el cuál fue programado a 80°C durante 8 horas para la polimerización.

### 3.4.2 SEGUIMIENTO Y DETERMINACIÓN DE GRADO DE RETICULACIÓN

Durante el seguimiento de la reticulación se tomaron muestras del polímero a 2, 4, 6, y 8 horas de curado. La Espectroscopía FT-IR permitió cuantificar el grado de reticulación mediante la medición del decremento de la señal de la vibración del carbonilo de carbonato ( $1800\text{ cm}^{-1}$ ) y al aumento de la señal correspondiente a la vibración del grupo carbonilo de uretano ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) en un espectro FTIR medido en absorbancia y previamente normalizados respecto a la señal de  $773\text{ cm}^{-1}$  del carbonilo del éster del triglicérido. Se empleó la Ecuación No 2, para obtener cuantitativamente el Porcentaje de reticulación:

$$\text{Porcentaje de reticulación} = \frac{I_{1800\ t_0} - I_{1800\ t}}{I_{1800\ t_0}} * 100$$

Ecuación No 2. Porcentaje de reticulación

Donde:

$I_{t_0}$  = Intensidad de la señal del carbonilo del ALEC, sin modificar

$I_t$  = Intensidad de la señal del carbonilo del ALEC, a determinado tiempo de curado.

A continuación, se detalla un ejemplo de la determinación del grado de reticulación, caso para 6 horas de curado, empleando la Ecuación No 2.

$$\text{Porcentaje de reticulación} = \frac{I_{1800\ t_0} - I_{1800\ t}}{I_{1800\ t_0}} * 100$$

$$\text{Porcentaje de reticulación} = \frac{(1.9) - (0.22)}{(1.9)} * 100$$

$$\text{Porcentaje de reticulación} = 88.4\%$$

El porcentaje de reticulación a seis horas de curado es de 88.4%.

# **CAPÍTULO 4:**

# **RESULTADOS Y**

# **DISCUSIÓN**

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se mencionó en el capítulo anterior, la tesis está compuesta por tres etapas, la primera estuvo en la epoxidación del aceite de linaza, la segunda consistió en la carbonatación del aceite de linaza y la tercera fue la obtención del PUNI. En cada etapa los productos se caracterizaron por Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Termogravimetría (TGA) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN  $^1\text{H}$ ); el análisis de los resultados se presenta a continuación:

##### 4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE DE LINAZA

En un principio el aceite de linaza comercial se caracterizó por RMN de Hidrógeno, para identificar y cuantificar a los grupos dobles enlaces, en la Figura 12, se muestra el Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del Aceite de Linaza sin modificar, el cual fue el punto de partida.

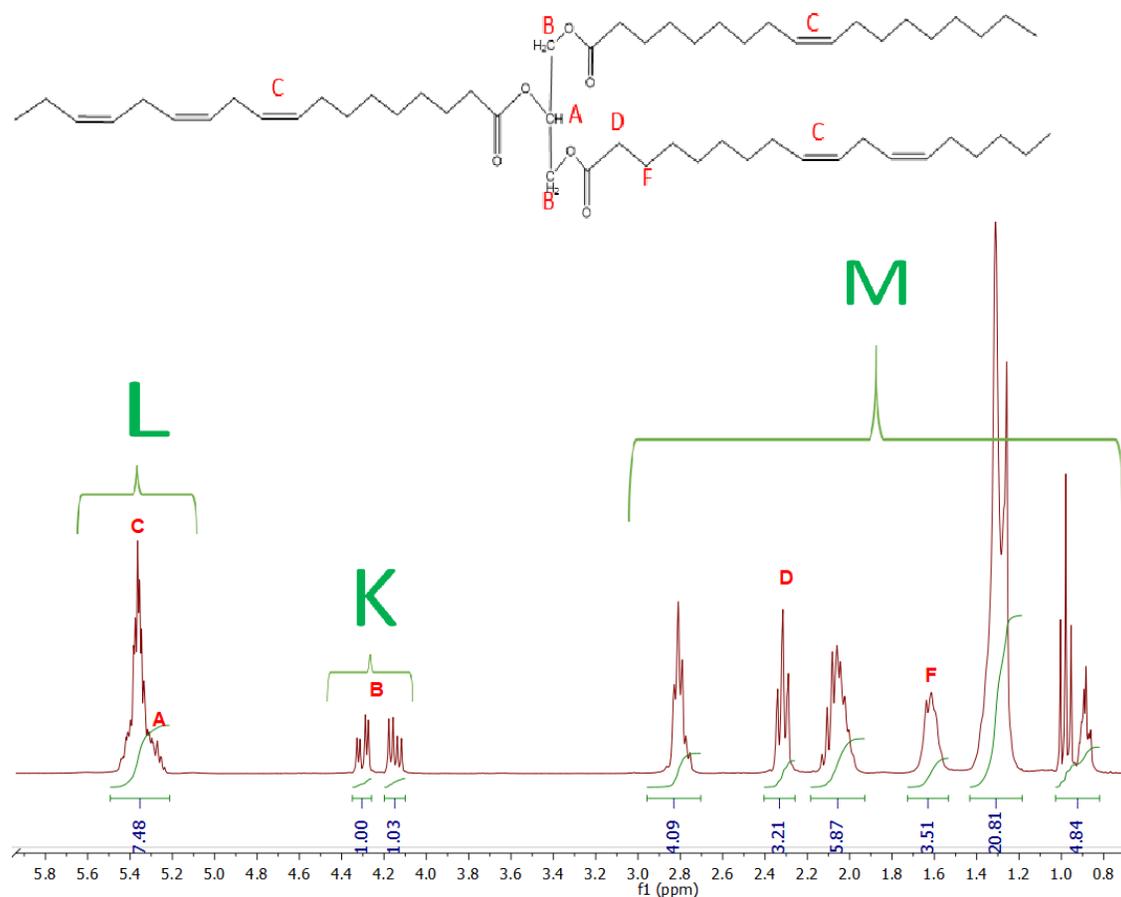


Figura 12. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Aceite de Linaza sin modificar

Valores del espectro	
Señal	Integración
K	2.03
L	7.48
M	42.33

Con los datos procedentes del espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 12 ) es posible obtener el peso molecular del aceite de Linaza. Primero se obtuvo el área por hidrógeno partir de la señal de los hidrógenos de los metilenos de la fracción del glicerol (K):

Área por hidrógeno (A):

$$A = \frac{K}{4} = \frac{2.03}{4} = 0.5075$$

A partir de la señal L, se obtuvo el número de hidrógenos olefínicos (V), los cuales forman los dobles enlaces de carbono, el valor se obtiene de la señal en 5.35 ppm (L).

$$V = \frac{L - \frac{K}{4}}{\frac{K}{4}} = \frac{7.48 - 0.5075}{0.5075} = 13.74$$

El número de dobles enlaces carbono-carbono se obtiene a partir de los hidrógenos olefínicos mediante la siguiente expresión:

$$\text{Dobles enlaces} = \frac{V}{2} = \frac{13.74}{2} = 6.87$$

La cantidad total de hidrógenos presentes en el aceite de linaza (TAL) se obtiene utilizando la siguiente ecuación:

$$T_{AL} = \frac{L+K+M}{\frac{K}{4}} = \frac{2.03+7.48+42.33}{\frac{2.03}{4}} = 102.15$$

Finalmente se obtuvo el peso molecular:

$$PM_{AL} = 120 + 7.0135T + 6.006V = 120 + 7.013(101.83) + 6.006(13.72)$$

$$PM_{AL} = 918.9 \text{ g/mol}$$

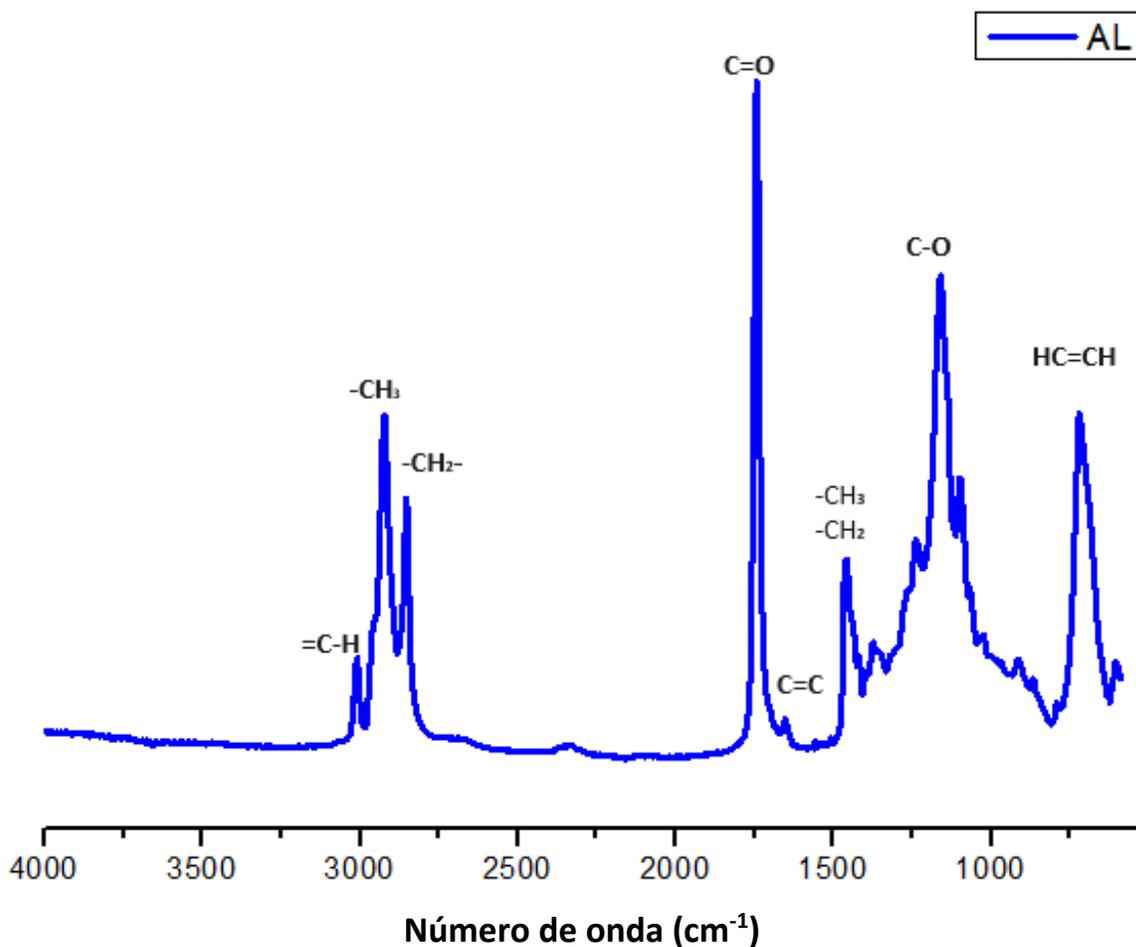


Figura 13. Espectro FT-IR de Aceite de Linaza sin modificar

Con la técnica de Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) se pudieron observar las principales vibraciones del Aceite de Linaza sin modificar, en la Figura 13, se puede observar que en 1739 cm<sup>-1</sup> aparecen vibraciones del carbonilo del éster (C=O). Los grupos vinílicos (=C-H) aparecen a un número de onda de 3021, 1652 y 720 cm<sup>-1</sup>. Las vibraciones de los grupos alquílicos largos metilo y metileno se encuentran en 2922 y 2852 cm<sup>-1</sup>.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE ACEITE DE LINAZA EPOXIDADO

La síntesis del aceite de linaza epoxidado (ALE) se llevó a cabo por el método de epoxidación basado en la reacción de Prilezhaev, se observó que las insaturaciones presentes en el aceite reaccionaron con un ácido peroxycarboxílico (perácido acético, formado *in situ* en presencia de Amberlita IR-120H como catalizador), posteriormente se formó el grupo epóxico al reaccionar los dobles enlaces con el perácido.

La Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno, permitió corroborar la modificación de AL a ALE y proporcionó información para poder cuantificar la cantidad de dobles enlaces de carbono y el número de epóxidos presentes en la estructura del aceite de linaza.

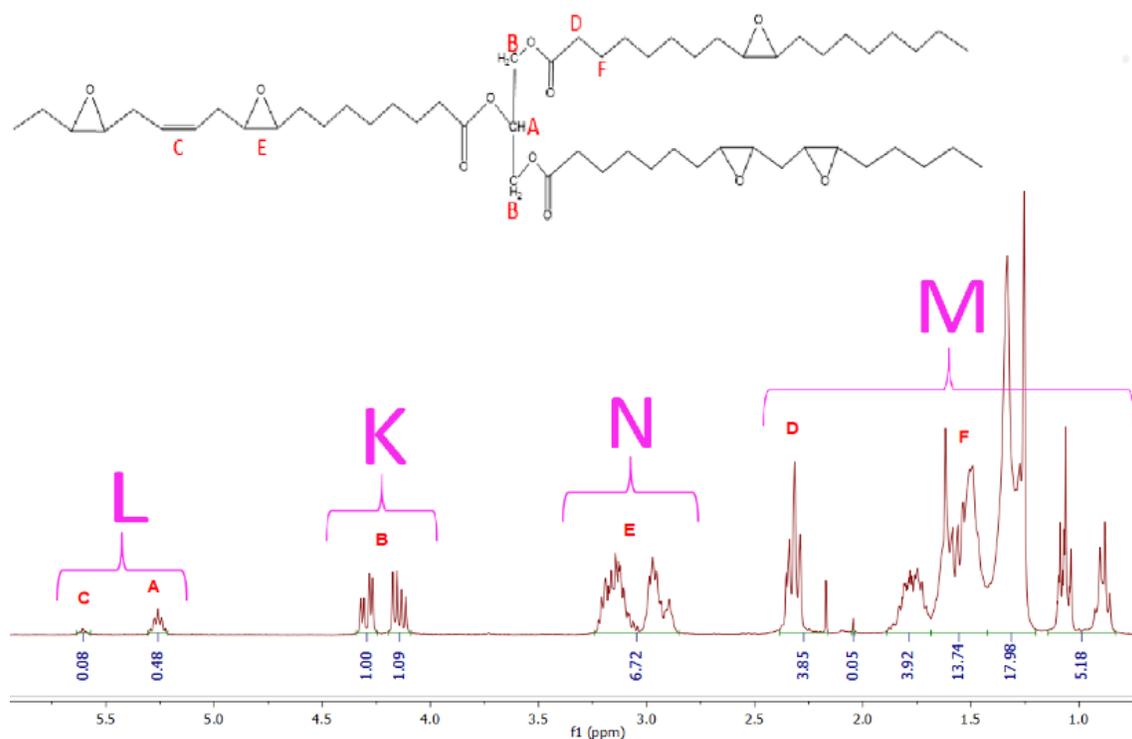


Figura 14. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ALE (93.15 % de epoxidación)

Valores del espectro	
Señal	Integración
K  (Hidrógenos de metilenos)	2.09
L  (Hidrógenos de dobles ligaduras)	0.56
N  (Hidrógenos que forman epóxidos)	6.72
M  (Hidrógenos restantes del ALE)	44.72

De la Figura 14, se obtuvo el área por cada hidrógeno (A), para lo cual se empleó el valor de la señal K (2.09), la cual correspondía a los 4 hidrógenos de los metilenos del glicerol.

$$A = \frac{K}{4} = \frac{2.09}{4} = 0.5225$$

“V” se obtuvo directamente del espectro, se integró de  $\delta$  5.35-5.70 ppm dado que la señal del hidrógeno del metino del glicerol, en  $\delta$  5.25 ppm, estaba separada y bien definida

$$V = 0.02$$

El número de dobles enlaces de carbono presentes en el ALE se obtienen mediante la siguiente expresión:

$$\text{Dobles enlaces} = \frac{V_{ALE}}{2} = \frac{0.02}{2} = 0.01$$

Posteriormente se calculó el número de hidrógenos que forman anillos epóxicos  $E$ , considerando la integral de las señales que aparecen en 2.80-3.25 ppm (señales N) y se utilizó la siguiente expresión:

$$E = \frac{N}{\frac{K}{4}} = \frac{6.72}{\frac{2.09}{4}} = 12.86$$

Entonces el número de epóxidos por molécula está dado por:

$$\# \text{ Epóxidos} = \frac{E}{2} = \frac{12.86}{2} = 6.4$$

El número total de hidrógenos se calculó empleando la siguiente ecuación:

$$H_{ALE} = \frac{L+K+N+M}{\frac{K}{4}} = \frac{0.56+2.09+6.72+44.72}{\frac{2.09}{4}} = 103.52$$

Con los datos obtenidos se obtuvo el peso molecular del ALE:

$$PM_{ALE} = 120 + 7.013T_{ALE} + 6.006V + 13.96E$$

$$PM_{ALE} = 120 + 7.013(103.52) + 6.006(0.02) + 13.96(6.4)$$

$$PM_{ALE} = 1025.7 \text{ g/mol}$$

Bajo estas condiciones, el peso molecular de AL a ALE, aumenta de 918.9 g/mol a 1025.7g/mol, donde los dobles enlaces han reaccionado para formar epóxidos.

Una vez obtenido el número de dobles enlaces iniciales y finales en el ALE, así como el número de epóxidos presentes por molécula, fue posible calcular los porcentajes de conversión, epoxidación y selectividad de la reacción de epoxidación del aceite de linaza.

#### 4.2.1 % CONVERSION DE ALE

El % conversión relaciona el número de dobles enlaces que reaccionaron respecto al número de dobles enlaces presentes inicialmente en la molécula del aceite, y se obtuvo utilizando la siguiente expresión:

$$\% \text{ Conversión}_{ALE} = \left( \frac{\text{Dobles enlaces iniciales} - \text{Dobles enlaces finales}}{\text{Dobles enlaces iniciales}} \right) * 100$$

$$\% \text{ Conversión}_{ALE} = \left( \frac{6.87 - 0.01}{6.87} \right) * 100$$

$$\% \text{ Conversión}_{ALE} = 99.85$$

#### 4.2.2 % EPOXIDACIÓN DE AL

El % epoxidación relaciona el número de epóxidos que hay por molécula respecto a los dobles enlaces de carbono iniciales y se calculó de la siguiente manera:

$$\% \text{ Epoxidación} = \left( \frac{\text{Número de epóxidos}}{\text{Dobles enlaces iniciales}} \right) * 100$$

$$\% \text{ Epoxidación} = \left( \frac{6.4}{6.87} \right) * 100$$

$$\% \text{ Epoxidación} = 93.15$$

#### 4.2.3 % SELECTIVIDAD DE ALE

El % selectividad indica el porcentaje de dobles que reaccionan para formar los epóxidos y se halló con la siguiente expresión:

$$\% \text{ Selectividad}_{ALE} = \left( \frac{\% \text{ Epoxidación}}{\% \text{ Conversión}} \right) * 100$$

$$\% \text{ Selectividad}_{ALE} = \left( \frac{93.15}{99.85} \right) * 100$$

$$\% \text{ Selectividad}_{ALE} = 93.28$$

Con este tratamiento de datos se pudo determinar que el número de dobles enlaces iniciales era de 6.87 y al culminar la reacción, el remanente fue de 0.01, es decir que efectivamente se logró un alto porcentaje de conversión, donde el 99% de dobles enlaces se epoxidó.

En cuanto a la caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) de ALE, inicialmente se obtuvo el espectro de infrarrojo del aceite de linaza (AL) y del aceite de linaza epoxidado (ALE), efectivamente se identificó la formación de los grupos epóxidos. Los espectros se obtuvieron en el modo absorbancia, con 64 barridos y una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  en el intervalo de  $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ . Los espectros fueron normalizados con respecto a la señal de  $773 \text{ cm}^{-1}$ .

Respecto al espectro del AL se identifica una señal en  $3008 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración ( $=\text{C-H}$ ) de dobles enlaces; en  $1652 \text{ cm}^{-1}$  se ve una pequeña señal que corresponde al estiramiento ( $\text{C}=\text{C}$ ) y en  $720 \text{ cm}^{-1}$  aparece una señal de  $\text{HC}=\text{CH-cis}$ . En  $1739 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la señal correspondiente a la vibración del estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{O}$ , que corresponde al carbonilo del éster, en  $1157 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra un estiramiento correspondiente a  $\text{C-O}$ .

Al observar el espectro del aceite ya epoxidado, se puede identificar que las señales asociadas a los dobles enlaces de carbono presentes en el aceite de linaza en  $3008 \text{ cm}^{-1}$  y  $1652 \text{ cm}^{-1}$ , desaparecieron en el espectro del ALE. No obstante, la señal en  $720 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{HC}=\text{CH-cis}$ ) disminuye en intensidad porque se encuentra traslapada con la señal de los metilenos. Una de las señales de interés es la del anillo epóxico, donde muestra dos señales significativas, la primera se encuentra entre  $821 \text{ cm}^{-1}$  y la segunda en  $1242 \text{ cm}^{-1}$ ; como reportó Téllez y colaboradores en 2009, esta señal se traslapa con la señal del enlace  $\text{C-O}$  (López Téllez et al., 2009).

En ambos espectros se observan las señales de los metilos y metilenos, presentes en  $2922 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ),  $2852 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ) y  $1456 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ). De igual manera se puede ver que la señal del carbonilo del éster tiene lugar en  $1739 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ) y en  $1157 \text{ cm}^{-1}$  aparece el estiramiento  $\text{C-O}$ .

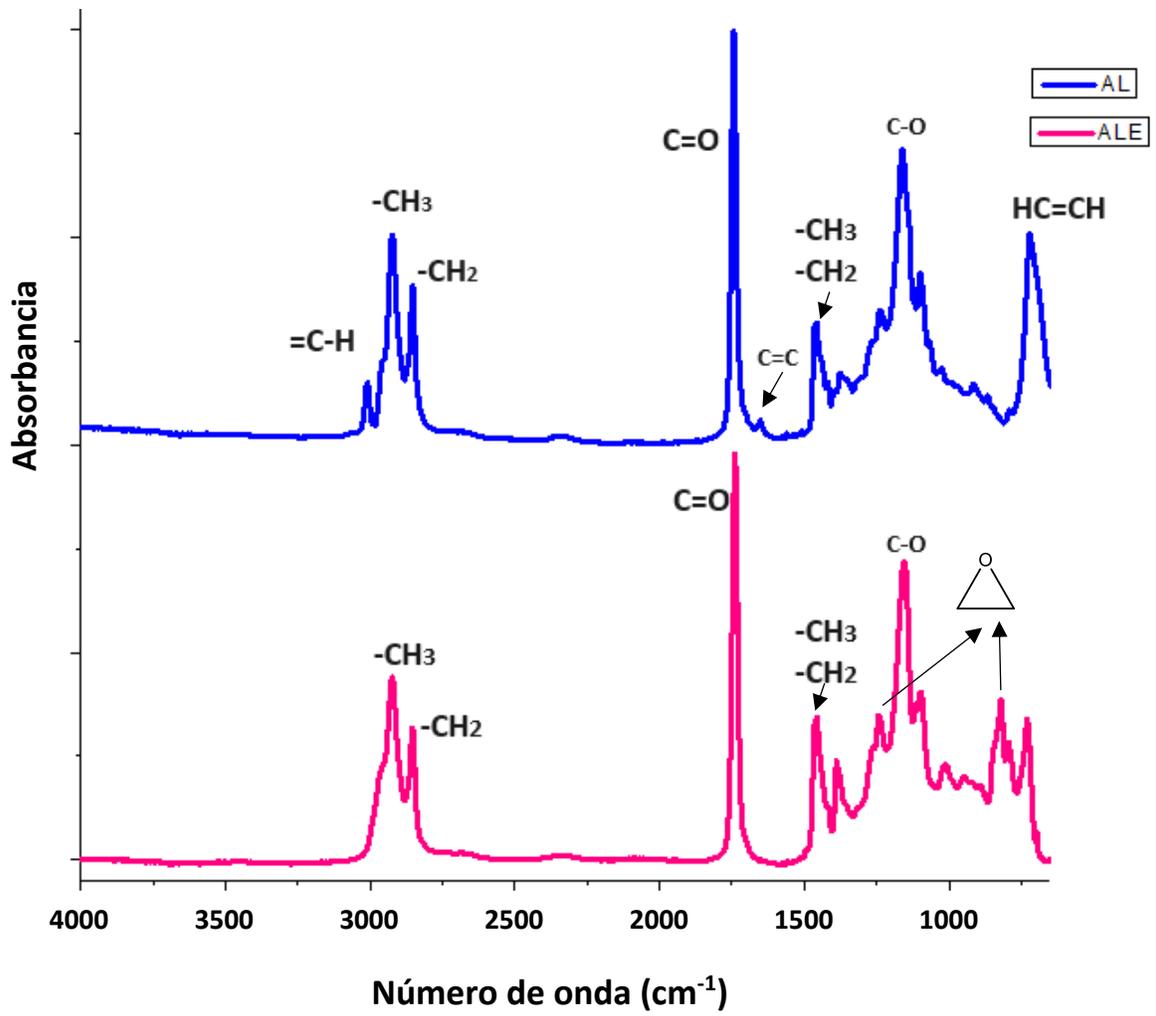


Figura 15. Espectro de Aceite de Linaza sin modificar (azul) y Aceite de Linaza Epoxidado (rosa).

### 4.3 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE DE LINAZA CARBONATADO

Para corroborar la modificación de ALE a ALEC mediante la formación de los carbonatos cíclicos de cinco miembros, la caracterización se realizó mediante FTIR y RMN <sup>1</sup>H. De la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de ALEC se obtuvo el peso molecular del Aceite de Linaza Carbonatado, que fue de 1.181 g/mol, con 4.6 grupos carbonatos. El porcentaje de Carbonatación fue de 67%, la conversión fue de 96.5% y presentó un 69.4 % de selectividad.

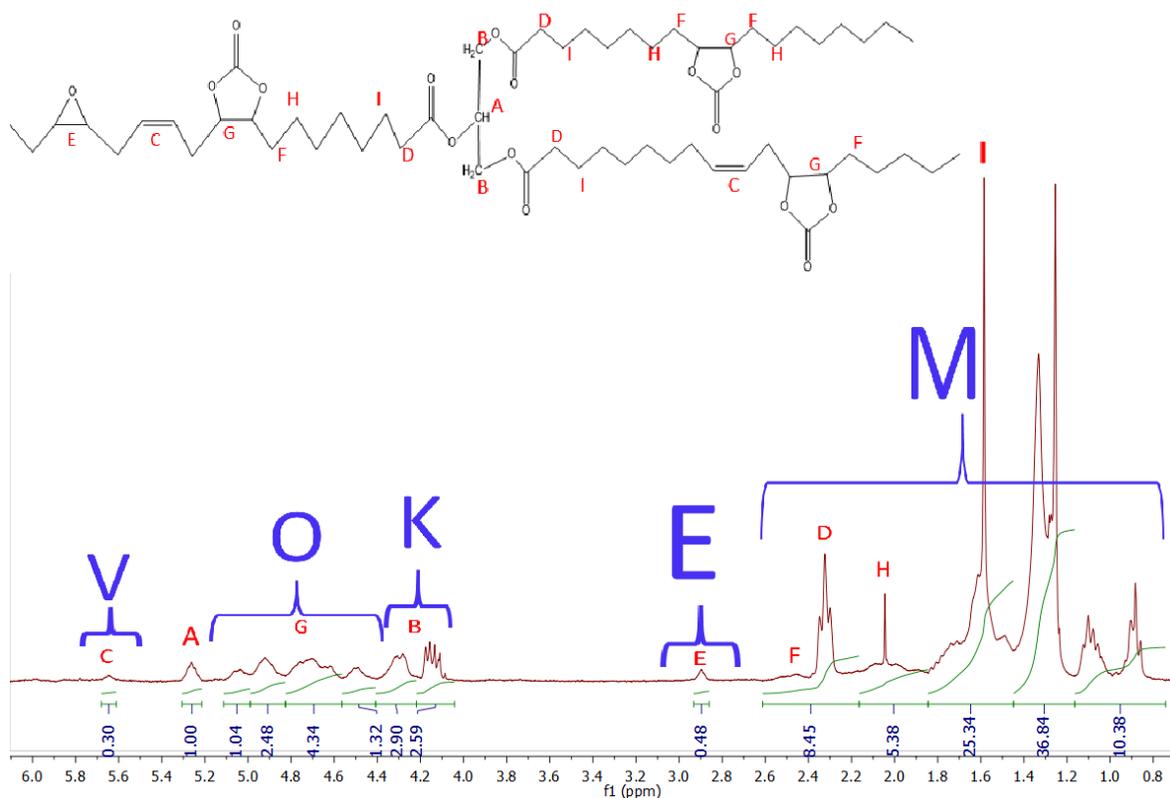


Figura 16. Espectro de RMN <sup>1</sup>H del ALEC (0.24 de epóxidos y 4.6 carbonatos cíclicos), donde la señal en 5.25 corresponde al Hidrógeno central del glicerol (CH-).

Valores del espectro	
Señal	Integración
V (Hidrógenos olefínicos)	0.3

<b>E</b> <b>(Hidrógenos que forman epóxidos)</b>	0.48
<b>O</b> <b>(Hidrógenos que forman carbonatos cíclicos)</b>	9.18
<b>K</b> <b>(Hidrógenos de metilenos del centro del glicerol)</b>	5.49
<b>M</b> <b>(Hidrógenos restantes del ALEC)</b>	86.39

Con la Figura 16, se calculó el número de epóxidos y el número de carbonatos cíclicos de cinco miembros. El número de dobles enlaces carbono-carbono (DE) presentes en el ALEC se determinó con la siguiente expresión:

$$\#Dobles\ enlaces = \frac{V}{2} = \frac{0.3}{2} = 0.15$$

Para obtener el número de hidrógenos que forman anillos epóxicos se consideraron la señales que se encontraban en 2.85-3.25 ppm. Entonces el número de epóxidos por molécula presentes en el ALEC se obtuvo con la siguiente expresión:

$$\#Epóxidos = \frac{E}{2} = \frac{0.48}{2} = 0.24$$

Para obtener el número de hidrógenos que formaron los carbonatos cíclicos (O) se consideró el grupo de señales que aparecieron en el intervalo de 4.40-5.10 ppm. Por lo tanto, el número de carbonatos cíclicos por molécula presentes en el ALEC se calculó utilizando la siguiente expresión:

$$\#Carbonatos\ cíclicos = \frac{O}{2} = \frac{9.18}{2} = 4.59 \approx 4.6$$

El número de hidrógenos totales se determinó con la siguiente ecuación:

$$T_{ALEC} = V + O + K + E + M + 1$$

$$T_{ALEC} = 0.03 + 9.18 + 5.49 + 0.48 + 86.39 + 1$$

$$T_{ALEC} = 102.8$$

Finalmente se calculó el peso molecular del ALEC utilizando la siguiente ecuación:

$$PM_{ALEC} = 119.696 + 7.036T_{ALEC} + 5.983V + 13.964E + 35.964O$$

$$PM_{ALEC} = 119.696 + 7.036(102.84) + 5.983(0.3) + 13.964(0.48) + 35.964(9.18)$$

$$PM_{ALEC} = 1,181.9\ g/mol$$

Como podemos ver, el peso molecular de ALE a ALEC aumentó de 1025.7 g/mol a 1181.9 g/mol, el cual es atribuido a la formación de los carbonatos cíclicos de cinco miembros.

Con los datos previamente obtenidos, se pudo determinar el porcentaje de conversión, el porcentaje de carbonatación y el porcentaje de selectividad de la reacción de carbonatación, misma que se presenta a continuación:

#### 4.3.1 % CONVERSIÓN ALEC

El porcentaje de conversión en el ALEC relaciona el número de epóxidos que reaccionaron respecto al número de epóxidos iniciales en la molécula y se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Conversión}_{ALEC} = \left( \frac{\text{Epóxidos iniciales} - \text{Epóxidos finales}}{\text{Epóxidos iniciales}} \right) * 100$$

$$\% \text{ Conversión}_{ALEC} = \left( \frac{6.87 - 0.24}{6.87} \right) * 100$$

$$\% \text{ Conversión}_{ALEC} = 96.50$$

#### 4.3.2 % CARBONATACIÓN DE ALE

El porcentaje de carbonatación relaciona el número de carbonatos cíclicos de cinco miembros con el número de epóxidos iniciales en la molécula y se obtuvo utilizando:

$$\% \text{ Carbonatación} = \left( \frac{\# \text{ Carbonatos cíclicos}}{\text{Epóxidos iniciales}} \right) * 100$$

$$\% \text{ Carbonatación} = \left( \frac{4.6}{6.87} \right) * 100$$

$$\% \text{ Carbonatación} = 67\%$$

#### 4.3.3 % SELECTIVIDAD DE ALEC

El porcentaje de selectividad indica la cantidad de epóxidos que contribuyeron a la formación de los carbonatos cíclicos de cinco miembros en la molécula del ALEC, está determinado por la relación entre el porcentaje de carbonatación y el porcentaje de conversión. Se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Selectividad}_{ALEC} = \left( \frac{\% \text{ Carbonatación}}{\% \text{ Conversión}} \right) * 100$$

$$\% \text{ Selectividad}_{ALEC} = \left( \frac{66.95}{96.50} \right) * 100$$

$$\% \text{ Selectividad}_{ALEC} = 69.4$$

Con la Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR), se pudieron analizar los espectros del ALE y del ALEC (Figura 17). Como se puede ver, se logró la modificación del ALE, se observó la disminución de los grupos epóxicos y se obtuvo la formación de los carbonatos cíclicos de cinco miembros. Los espectros fueron normalizados con respecto a la señal de  $773\text{ cm}^{-1}$ . Esta técnica de caracterización permitió corroborar de manera cualitativa la modificación del ALE, logrando la formación de carbonatos cíclicos.

Se observó que las señales de los epóxidos presentes en el ALE que mostraron una señal en  $821\text{ cm}^{-1}$ , disminuyeron en el espectro IR del ALEC, con lo cual se corroboró la apertura de dichos grupos epóxicos. En  $1790\text{ cm}^{-1}$  se observó el crecimiento de una señal, la cual correspondía a la del carbonilo del carbonato cíclico (C=O). En  $1043\text{ cm}^{-1}$  y en  $773\text{ cm}^{-1}$  se pudieron detectar dos señales que corresponden a la vibración del enlace carbono-oxígeno (C-O). Con la presencia de estas tres señales se pudo corroborar la formación de los carbonatos cíclicos.

Otra señal de interés fue la de  $1170\text{ cm}^{-1}$ , el incremento de esta señal se atribuye a la deformación del enlace carbono-oxígeno del éster (C-O). Como se puede observar en la Figura 17, ambos espectros comparten la señal del carbonilo de éster en  $1739\text{ cm}^{-1}$  (C=O) y las señales de los metilos y los metilenos en  $2922\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ),  $2852\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ ) y  $1456\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ). Todo lo expuesto concuerda con los resultados reportados por otros investigadores (Nieto Alarcón, 2019) .

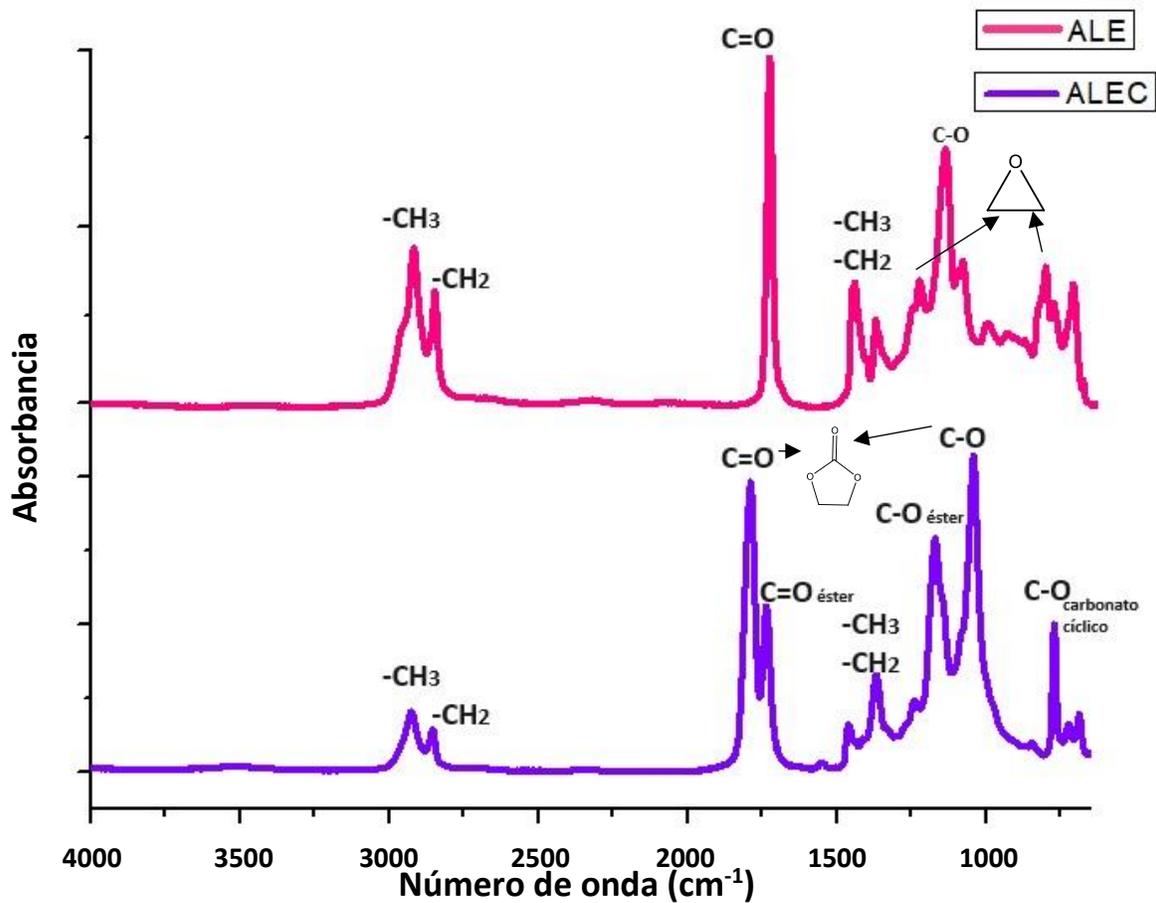


Figura 17. Espectro de Aceite de Linaza Epoxidado (rosa) y Aceite de Linaza Carbonatado (morado).

Como se mencionó desde la introducción, el método convencional para la obtención de poliuretanos consiste en la síntesis de isocianatos y polioles (reacción de policondensación de diisocianatos con Alcoholes). Por otro lado, los carbonatos cíclicos pueden experimentar reacciones con varios nucleófilos, entre las reacciones más importantes se encuentra la “aminólisis”, para dar lugar a la formación de PUNI’s. Para la obtención del poliuretano, en esta etapa se realizó una mezcla de Aceite de Linaza Carbonatado y Diamina Isoforona, al principio se realizaron pruebas a diferentes relaciones molares respecto a los grupos funcionales y a diferentes temperaturas para poder establecer aquellas que permitieran la obtención del PUNI. Las pruebas donde se comenzó a ver la formación de grupos uretano, destacaron las relaciones molares ALEC:DI 1:0.8, 1:1.6 y 1: 2.0

Tabla No 3: Efectos De Temperatura Y Tiempo Sobre Las Relaciones Molares Propuestas.

RELACIÓN MOLAR MEZCLA ALEC:DI	TIEMPO DE CURADO (h)	TEMPERATURA (°C)	% CONVERSIÓN
1 a 0.8	5	100°C, 4 horas y Post Curado (150°C, 1 hora)	72.0%
1 a 1.6	8	80°C	96.8%
1 a 2.0	4	80°C	96.8%

Cabe mencionar que el seguimiento de la polimerización se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo. Como se puede ver, para la relación ALEC:DI 1:0.8 a 100°C de curado y un post curado, solo se alcanzó el 72% de polimerización en cinco horas. Posteriormente se propuso duplicar la relación molar de Diamina Isoforona, obteniendo una relación molar 1:1.6 y utilizar una temperatura de curado de 80°C (Abdul-Karim et al., 2018), con estas condiciones si se obtuvo un PUNI rígido y termoestable, donde se alcanzó el 96.8% de polimerización durante 8 horas de curado. Con la relación molar 1:2, se obtenía el mismo grado de polimerización que con la relación molar 1:1.6 y en la mitad de tiempo de curado; sin embargo, la polimerización de la mezcla comenzaba a temperatura ambiente y se dificultaba el seguimiento preciso de la polimerización. En el anexo “A” se puede consultar detalladamente los Espectros FT-IR.

Durante el análisis con la espectroscopía de FT-IR, los espectros se normalizaron respecto a la señal de  $771\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los metilenos de las cadenas de ácido grasos. La Figura 18, se usa como la evidencia de que con las tres diferentes relaciones molares se logró la formación de los enlaces uretano, donde la señal del carbonilo en  $\text{CC}_5$  presente en  $1800\text{ cm}^{-1}$ , disminuyó con la formación de los grupos uretano. La presencia de los grupos uretanos se confirmó con la aparición de las señales del carbonilo del uretano ( $\text{C=O}$ ) en  $1700\text{ cm}^{-1}$  (más adelante se abordará detalladamente el análisis de los espectros FT-IR).

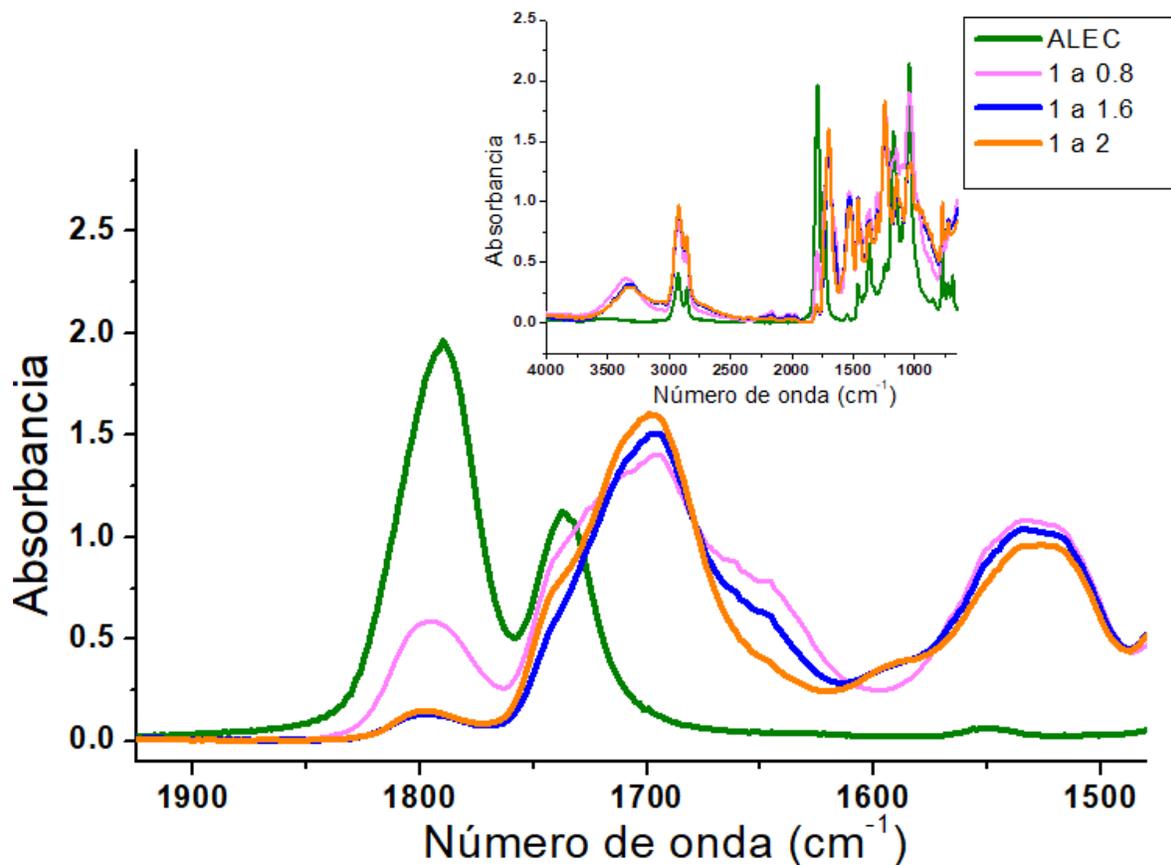


Figura 18. Representación de las relaciones molares.

El espectro IR de ALEC se muestra en color verde.

Relación molar 1 a 0.8, espectro color rosa (100°C por 4 horas y Post curado de 150°C por 1 hora).

Relación 1 a 1.6 espectro color azul (80°C por 8 horas).

Relación molar 1 a 2, espectro anaranjado (80°C, por 4h).

Finalmente pudimos valorar que con las relaciones 1:2.0 y 1:1.6, se alcanzó el mismo grado de polimerización; no obstante, durante la preparación de la mezcla la relación molar 1:2 comenzaba a polimerizar a temperatura ambiente, perdiendo información del proceso cuando se sometía a curar con temperatura. Motivo por el cual se eligió utilizar la relación molar 1:1.6, ya que era la relación molar donde se permitía dar seguimiento a la reacción.

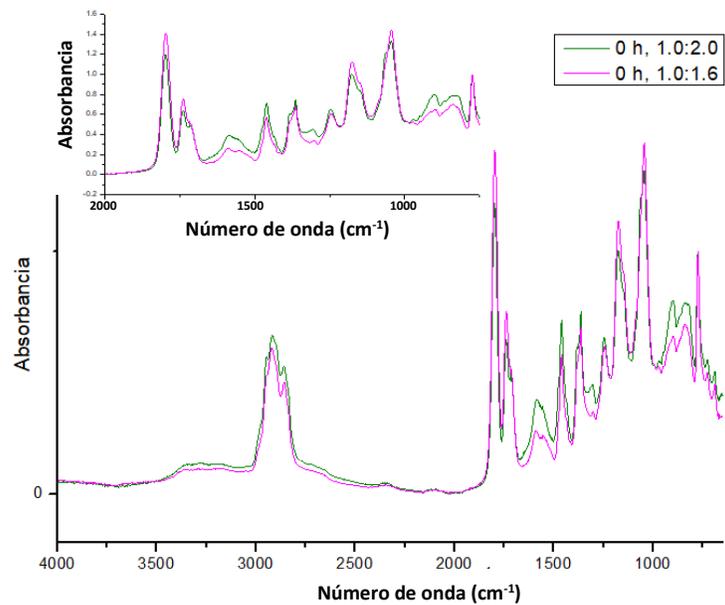


Figura 19. Representación de la polimerización a temperatura ambiente de la mezcla con relación molar 1:2 y 1:1.6, recién preparada la mezcla

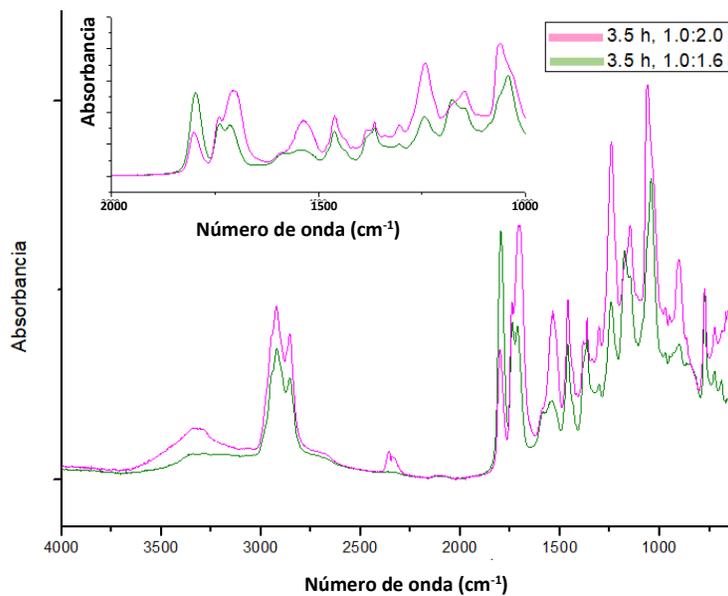


Figura 20. Representación de la polimerización a temperatura ambiente de la mezcla con relación molar 1:2 y 1:1.6, 3.5h después de la preparación de la mezcla

#### 4.4 ANÁLISIS DSC-TGA DE LA MEZCLA DE ESTUDIO (ALEC:DI, 1:1.6)

Con lo anteriormente analizado, se estableció que el objetivo se centraría en el estudio de la mezcla ALEC:DI, relación molar 1:1.6. Para ello se realizó un análisis simultáneo DSC-TGA, donde se observó un proceso endotérmico que inició desde los 105°C, con un pico en 120°C (Figura 21). De acuerdo con la literatura, este proceso no corresponde a la aminólisis; sino a la polimerización por apertura de anillo (ROP) de carbonatos cíclicos de cinco miembros, durante la cual el monómero sufre un intenso desprendimiento de CO<sub>2</sub> o descarboxilación. Este fenómeno ocurre por encima de 110 °C; lo cual concuerda con la curva endotérmica de la mezcla. Sin embargo, nuestro propósito estaba en la aminólisis dado que esta reacción genera el poliuretano; por lo que se definió hacer el estudio de formación de PUNI a una temperatura por debajo de la que ocurre este proceso de descarboxilación (Abdul-Karim et al., 2018).

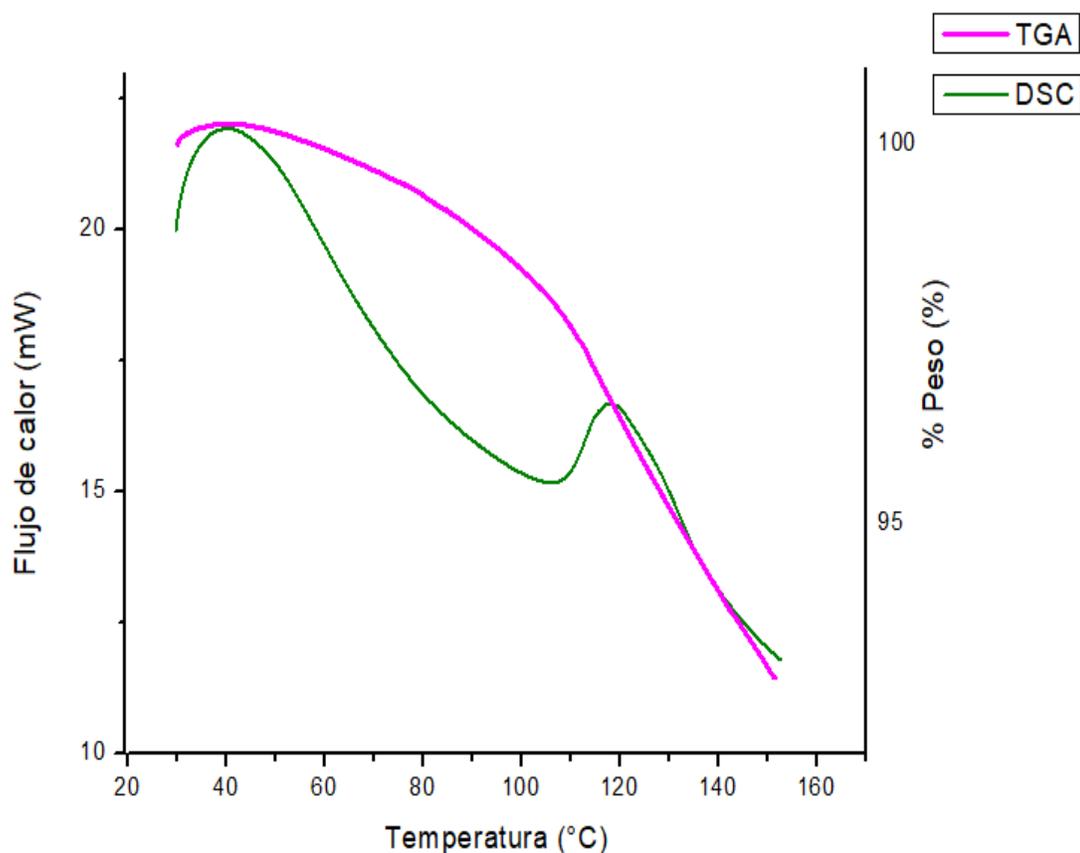


Figura 21. Termograma DSC-TGA de mezcla relación molar ALEC:DI, 1.1.6

De acuerdo a los resultados del termogramas DSC-TGA, podemos ver un proceso endotérmico (curva verde) que comienza a 105°C y culmina a los 138°C, donde la muestra ha perdido un 5.6% de peso (curva rosa). Como se observa, dicha pérdida de 5.6% de peso corresponde a un peso molecular de 66.1g/mol del total del peso molecular del ALEC.

Tabla No 4. Peso molecular y porcentaje de ALEC

<b>Peso molecular (g/mol)</b>	<b>Porcentaje</b>
<b>1181.9</b>	100%
<b>66.1</b>	5.6%

Sabemos que cada grupo carbonato tiene un peso molecular de 60.0 g/mol y la pérdida del 5.6% corresponde a un peso molecular de 66.1g/mol; es decir, que este peso molecular corresponde a la pérdida promedio de 1.1 grupos carbonato.

Tabla No. 5. Peso molecular de No. De Carbonatos

<b>Peso molecular (g/mol)</b>	<b>No. de Carbonatos</b>
<b>60.0</b>	1.0
<b>66.1</b>	1.1

Con base en el peso molecular del ALEC, se determinó que 276.0 g/mol corresponde al peso molecular de 4.6 grupos carbonatos presentes en la molécula, los cuales comprenden el 23.35% del peso total de la molécula. Sabemos que a 138°C hay 1.31% de pérdida de peso, atribuible al porcentaje de carbonatos que se descarboxilan.

<b>Peso Molecular ALEC (g/mol)</b>	<b>1181.92</b>
<b>Peso Molecular de 1 Carbonato (g/mol)</b>	<b>60.00</b>
<b>No. Carbonatos</b>	<b>4.60</b>
<b>Peso Molecular de 4.6 Carbonatos (g/mol)</b>	<b>276.00</b>
<b>% de Carbonatos al inicio</b>	<b>23.35</b>
<b>% de Carbonatos a 138°C de calentamiento</b>	<b>22.04</b>
<b>% Carbonatos que se descarboxilan</b>	<b>1.31</b>

Al realizar un análisis simultáneo DSC-TGA a la mezcla y someterla a un proceso de calorimetría, después de 100°C podemos observar una descarboxilación con un intervalo de 1.1 a 1.3 grupos carbonatos, misma que corresponde a 5.6% en peso de la muestra.

#### 4.5 CARACTERIZACIÓN DEL POLIURETANO DE TIPO NO ISOCIANATO

Retomando la literatura Monie y su equipo de trabajo (Monie et al., 2020), reportaron que la aminólisis es posible a 80°C sin la presencia de un catalizador, con esta información se decidió proponer tres diferentes temperaturas de curado: 60°C, 70°C y 80°C, para la obtención del Poliuretano. Del Anexo “A” se obtuvo la siguiente tabla:

Tabla No 6. Efecto de las Temperatura de curado propuesta

RELACIÓN MOLAR 1:1.6	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE CURADO (h)	% POLIMERIZACIÓN
	60	6 horas	52.6
	60	6 horas y Post curado (100°C y 1.5 horas)	54.9
	70	26 horas	71.0
	70	26 horas y Post curado (100°C Y 2horas)	80.3
	80	8 horas	96.8
	80	10 horas	96.8

Como se puede ver, en esta etapa se procuró no superar los 100°C de temperatura, con el firme propósito evitar la descarboxilación. Inicialmente se propuso una temperatura de curado a 60°C, durante las primeras 6 horas se alcanzó un 52.6% de polimerización, se propuso dar un post curado a 100°C, durante 1.5 horas; no obstante, el grado de reticulación solo aumentó un 2.3%. Posteriormente se decidió aumentar la temperatura a 70°C, esta prueba se realizó durante 26 horas alcanzando un 71% de polimerización; también se dio un proceso de “Post curado” durante 2 horas a 100°C, donde el grado de curado aumentó 9.3%. Finalmente se propuso una temperatura de

curado a 80°C durante 8 horas, alcanzando un 96.8% de polimerización, y con dos horas más de curado manteniendo la misma temperatura; se mantuvo el porcentaje de polimerización; por lo que no hubo un incremento de éste.

Con estos datos se determinó que el estudio de seguimiento de reticulación mediante FT-IR para la mezcla ALEC: DI, 1:1.6 sería llevado a cabo a una temperatura de 80°C durante 8 horas, dado que estas condiciones permitieron alcanzar el mayor % de polimerización, donde no es necesaria una etapa de postcurado.

La espectroscopía de Infrarrojo permitió dar seguimiento tanto a la formación del poliuretano mediante la detección del decremento de la señal de la vibración del carbonilo de carbonato ( $1800\text{ cm}^{-1}$ ) como al aumento de la señal correspondiente a la vibración del grupo carbonilo de uretano ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ), utilizando la Ecuación No 2 (descrita en la sección de Metodología). Los espectros se obtuvieron en el modo absorbancia, con 64 barridos, resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  en el intervalo de  $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  y normalizados respecto a la señal de  $771\text{ cm}^{-1}$ .

En la Figura 22 se muestran los espectros del ALEC y del PUNI a 1, 3, 6, 8 y 10 horas de curado; como se aprecia, todos los espectros comparten las señales de los metilos y metilenos en  $2924\text{ cm}^{-1}$ . La apertura de los carbonatos se corroboró gracias a las dos señales asociadas a los carbonatos cíclicos de cinco miembros (presentes en el ALEC). La primera es la señal del carbonilo en  $1800\text{ cm}^{-1}$  y la señal del enlace carbono-oxígeno en  $1045\text{ cm}^{-1}$ , las cuales disminuyeron en la formación del PUNI. La presencia de los grupos uretanos se confirmó con la aparición de las señales del carbonilo (C=O) del uretano en  $1700\text{ cm}^{-1}$  y la señal del enlace nitrógeno-hidrógeno (N-H) en  $1525\text{ cm}^{-1}$ . La señal del enlace carbono-nitrógeno (C-N) en  $1247\text{ cm}^{-1}$  y una señal ancha en el intervalo de  $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  asociada a los grupos hidroxilos (OH-); en esta última señal se encuentra traslapada la señal del enlace nitrógeno-hidrógeno (N-H) del uretano.

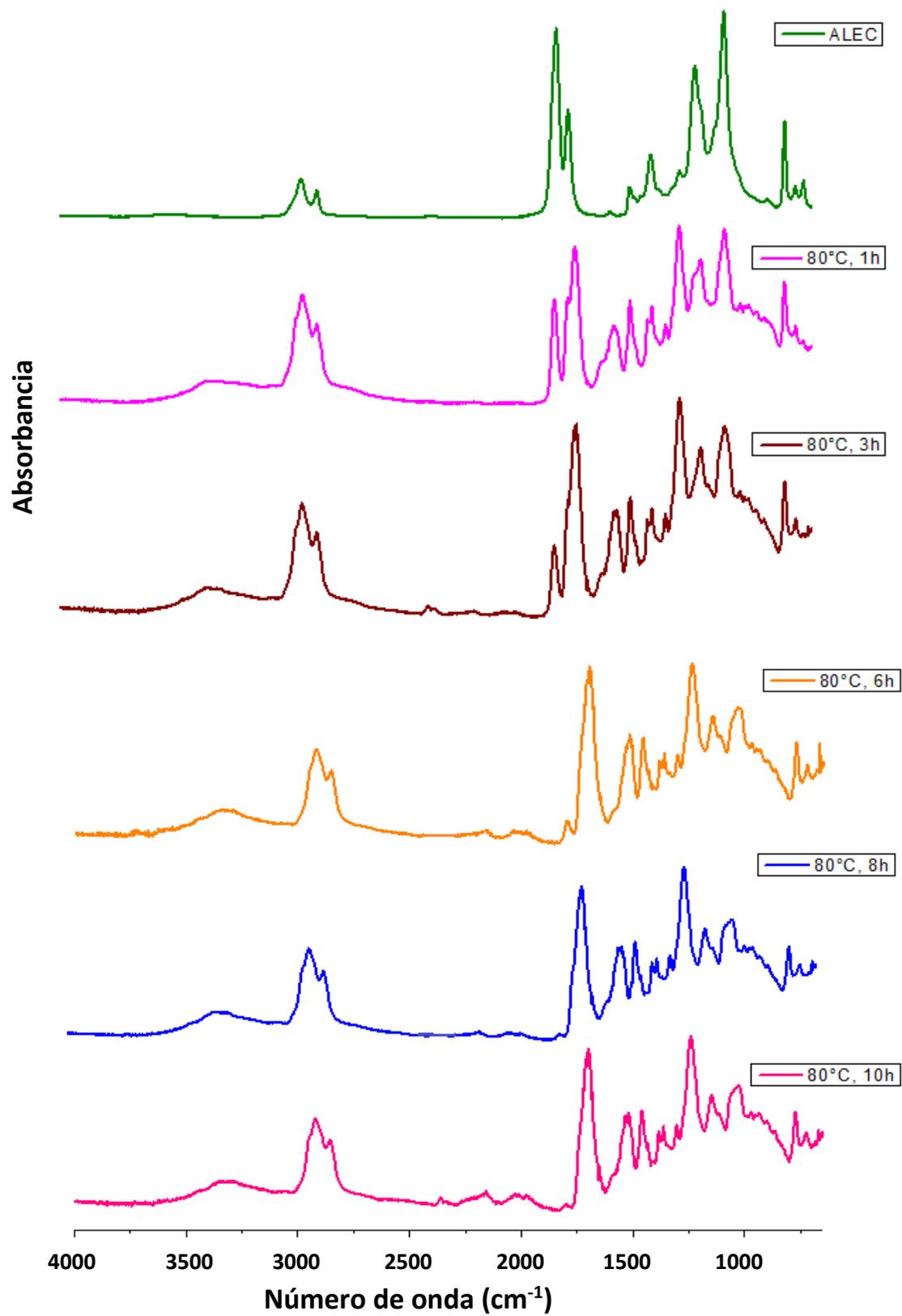
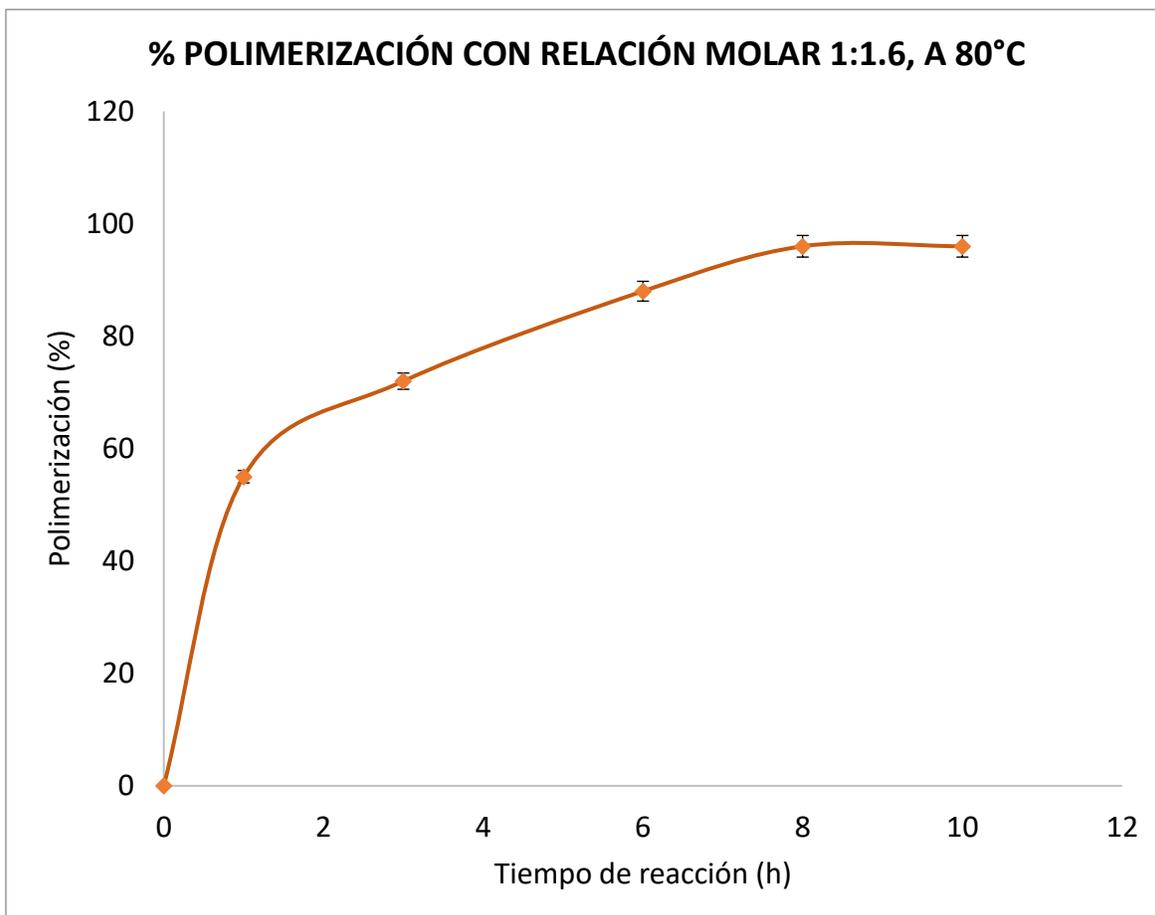


Figura 22. Espectros de IR, relación molar 1 a 1.6, a 80°C

Esta técnica de caracterización permitió cuantificar el grado de reticulación durante la formación del PUNI, en la Gráfica No 1, se puede ver el porcentaje de polimerización de la mezcla a 80°C de curado.

Gráfica No 1. Porcentaje de conversión de la mezcla 1 a 1.6, ALEC:DI a 80°C



Como se estableció, la polimerización de la mezcla se realizó durante 8 horas de curado a 80°C; con la Gráfica No 1, se puede ver que dentro de la primera hora de curado se alcanzó un alto porcentaje de conversión, es decir de 55%; a la tercera hora el porcentaje de polimerización fue de 72%, a las 6 horas se alcanzó un 88% de polimerización, para las 8 horas de curado se obtuvo un 96% de curado, este estudio se realizó 8 veces, una por cada una de las 8 preparaciones diferentes, en los cuales se alcanzó el mismo porcentaje de reticulación con una variación de  $\pm 2\%$ .

#### 4.5.1 ANÁLISIS DSC DEL PUNI

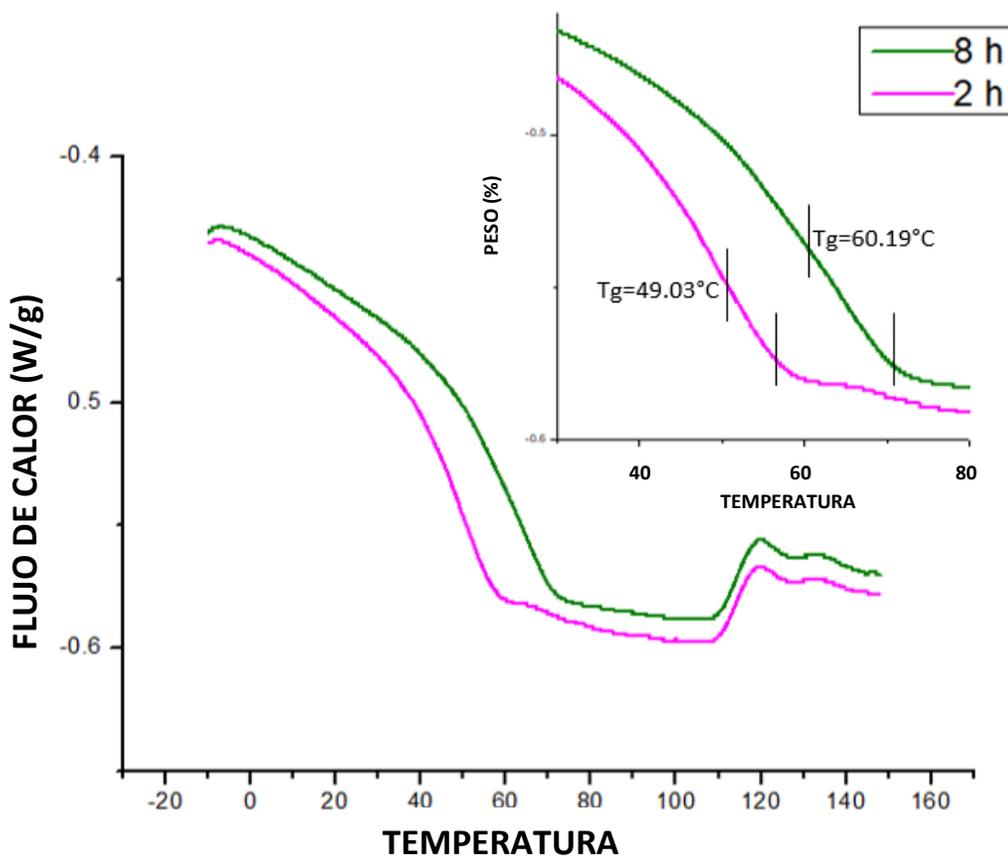
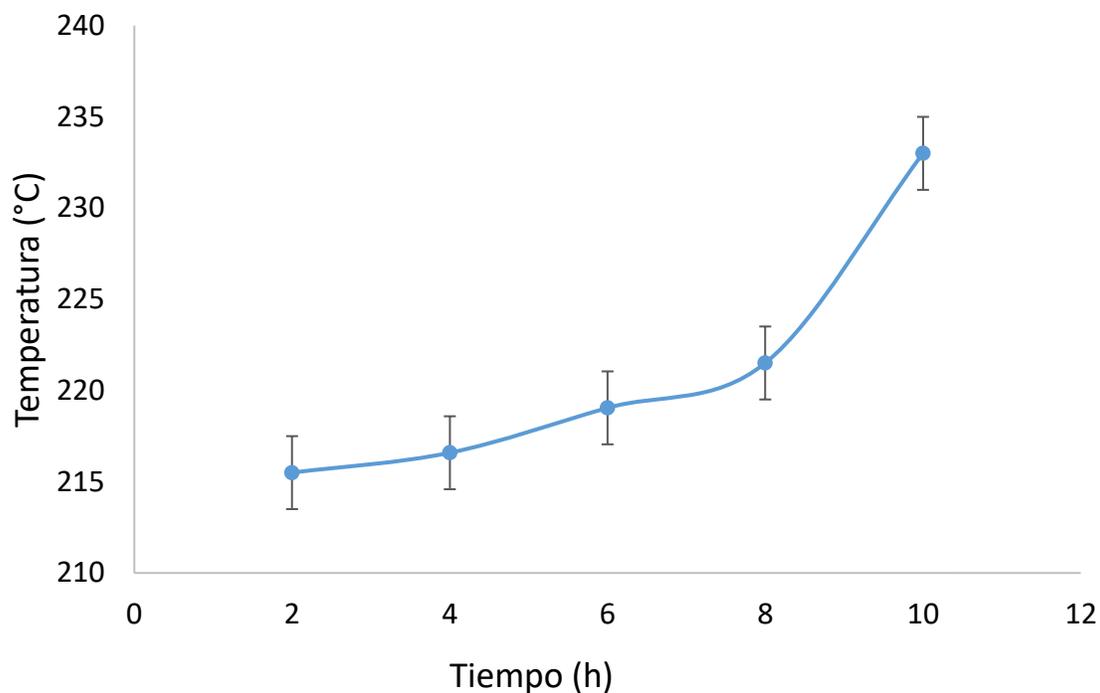


Figura 23. Termograma DSC, de polímeros a 8 y 2 horas de curado.

El análisis DSC permitió analizar dos muestras del polímero, con 2 y 8 horas de curado, para obtener la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . En la Figura 23 podemos ver que la  $T_g$  para el PUNI obtenido a 2 horas de curado es de 49.0°C, mientras que la  $T_g$  para el PUNI curado a 8 horas es de 60.2°C. Resultó que, a mayor tiempo de polimerización, incrementó la  $T_g$ , debido a que, al aumentar el tiempo de curado, el polímero alcanza un mayor grado de reticulación y, por consiguiente, hay una mayor estabilidad térmica, con esto se puede inferir que a mayor tiempo de curado requerirá mayor energía para movilizar segmentos de las cadenas disponibles.

#### 4.5.2 ANÁLISIS TGA DEL PUNI

##### PROMEDIO DE LOS VALORES DE $T_{10}$



Gráfica No 2. Gráfica de promedio de  $T_{10}$  a diferentes horas de curado

Para el análisis TGA se tomaron muestras cada dos horas de curado del polímero, para las 8 pruebas que se realizaron, y se determinó el promedio con un  $\pm$  de 1% de error. Como se puede apreciar en la Gráfica No 2, la  $T_{10}$  incrementa con el grado de reticulación, debido a la mayor cantidad de enlaces covalentes que mantienen unidas a las cadenas de ácidos grasos a través de las uniones uretano. Este proceso químico de reticulación por supuesto que también tendrá repercusiones en otras propiedades de los PUNI's; por ello la importancia de continuar con el estudio de la cinética y caracterización de distintos tipos de propiedades que brinden información sobre la potencialidad de sus aplicaciones. Todo esto con el firme propósito de solucionar futuros problema y asegurar la calidad del PUNI, entre los que se pueden mencionar: aumentar la resistencia, prolongar su vida útil o, incluso, lograr nuevas funcionalidades que no tenía.

## CONCLUSIONES

Mediante la experimentación realizada en este trabajo de tesis, se logró la síntesis y caracterización de un poliuretano de tipo no isocianato, a base de aceite de linaza carbonatado y diamina Isoforona. La caracterización y seguimiento se realizó por Espectroscopía FT-IR y DSC-TGA.

La ruta de síntesis fue favorable, inicialmente se logró la obtención de aceite de linaza epoxidado (ALE) a partir de Aceite de Linaza comercial (AL), por el método de oxidación de alquenos de Prilezhaev, donde el número de dobles enlaces iniciales era de 6.87 y al culminar la reacción, el remanente fue de 0.01; es decir que efectivamente se logró una conversión del 99.8%, con un 93.1% de epoxidación y 93.2% de selectividad.

Posteriormente se sintetizó el Aceite de Linaza Carbonatado (ALEC) a partir del ALE mediante adición de  $\text{CO}_2$ . El porcentaje de carbonatación fue de 67% (4.6 CC% por molécula), con 96.50% de conversión y una selectividad del 69.4%. Estos productos fueron caracterizados por las técnicas de Espectroscopia FTIR y RMN de Hidrógeno.

Durante el estudio de la reticulación del ALEC con la Diamina Isoforona (DI), se observó que diferentes cantidades de Diamina, así como la temperatura, influyeron en el porcentaje de reticulación. De las diferentes pruebas con distintas relaciones molares y a distintas temperaturas, se estableció que con la relación molar ALEC:DI, 1:1.6, a una temperatura de curado de  $80^\circ\text{C}$ , se logró un 96% de conversión de la reacción, por lo que fueron las condiciones establecidas para estudiar la polimerización. Con esto se cumplió el objetivo general del trabajo.

Se constató que la espectroscopia FTIR fue la técnica de caracterización adecuada para dar seguimiento a la reacción de polimerización, mediante el decremento de la señal del carbonilo en  $1800\text{ cm}^{-1}$  y la señal del enlace carbono-oxígeno en  $1045\text{ cm}^{-1}$ , las cuales disminuyeron en la formación del PUNI. La presencia de los grupos uretanos se confirmó con la aparición de las señales del carbonilo (C=O) del uretano en  $1700\text{ cm}^{-1}$  y la señal del enlace nitrógeno-hidrógeno (N-H) en  $1525\text{ cm}^{-1}$ .

La técnica de DSC-TGA no permitió dar seguimiento a la polimerización del PUNI, dado que los termogramas brindaron solo información sobre la descarboxilación (pérdida de  $\text{CO}_2$ ) de CC5's.

Acorde a la hipótesis planteada se demostró que, a mayor grado de reticulación, se incrementa la temperatura de transición vítrea y de descomposición del polímero; lo cual se evidenció con los análisis DSC-TGA.

El poliuretano obtenido con 96% de reticulación fue rígido, con una temperatura de transición vítrea de 60°C, 11 grados más alta que la correspondiente al de un PUNI de 2 horas de reticulación; y una temperatura de descomposición de 233°C, 15 °C más que la correspondiente al poliuretano de 2 horas.

## REFERENCIAS

- Abdul-Karim, R., Hameed, A., & Malik, M. I. (2018). Ring-opening polymerization of propylene carbonate: Microstructural analysis of the polymer and selectivity of polymerization by 2D-NMR techniques. *European Polymer Journal*, *105*, 95–106. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.05.028
- Akindoyo, J. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A. R. (2016). Polyurethane types, synthesis and applications-a review. In RSC Advances (Vol. 6, Issue 115, pp. 114453–114482). Royal Society of Chemistry. doi: 10.1039/c6ra14525f
- Alejandro González Martínez, D., Francisco, J., Alarcón, N., Santiago, E. V., & Hernández López, S. (n.d.). *Materiales avanzados y nanomateriales. Aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente*. doi: 10.3926/oms
- Baki, Z. A., Dib, H., & Sahin, T. (2022). Overview: Polycarbonates via Ring-Opening Polymerization, Differences between Six- and Five-Membered Cyclic Carbonates: Inspiration for Green Alternatives. In *Polymers* (Vol. 14, Issue 10). MDPI. doi: 10.3390/polym14102031
- Błażek, K., & Datta, J. (2019). Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *49*(3), 173–211. doi: 10.1080/10643389.2018.1537741
- Camacho López Marco Antonio, H. L. S. M. B. G. S. C. D. A. V. S. E. (2015). Temas selectos en ciencia de materiales I. *Universidad Autónoma Del Estado de México*.
- Carbonell-Verdu, A., Bernardi, L., Garcia-Garcia, D., Sanchez-Nacher, L., & Balart, R. (2015). Development of environmentally friendly composite matrices from epoxidized cottonseed oil. *European Polymer Journal*, *63*, 1–10. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.11.043
- Carlson, K. D., Kleiman, R., & Bagby, M. O. (1994). *Epoxidation of Lesquerella and Limnanthes (Meadowfoam) Oils Lesquerella gordonii (Gray) Wats and Limnanthes alba*.
- Członka, S., Bertino, M. F., Kośny, J., Strąkowska, A., Masłowski, M., & Strzelec, K. (2018). Linseed oil as a natural modifier of rigid polyurethane foams. *Industrial Crops and Products*, *115*, 40–51. doi: 10.1016/j.indcrop.2018.02.019
- Dehonor-Márquez, E., Nieto-Alarcón, J. F., Viguera-Santiago, E., & Hernández-López, S. (2018). Effective and Fast Epoxidation Reaction of Linseed Oil Using 50 wt% Hydrogen Peroxide. *American Journal of Chemistry*, *8*(5), 99–106. doi: 10.5923/j.chemistry.20180805.01
- Espinoza Pérez, J. D., Haagensohn, D. M., Pryor, S. W., Ulven, C. A., & Wiesenborn, D. P. (2009). PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF EPOXIDIZED CANOLA OIL. *Transactions of the ASABE*, *52*(4), 1289–1297.
- George Odian. (2004). *PRINCIPLES OF POLYMERIZATION Fourth Edition*. New York.
- Germani, R., Savelli, G., & Fringuelli, F. (1989). EPOXIDATION REACTION WITH m-CHLOROPEROXYBENZOIC ACID IN WATER. In *Tetrahedron Letters* (Vol. 30).
- GIL PILONIETA, A. M., JARAMILLO I. FRANKLIN, & CRUZ RIAÑO, L. J. (2007). Degradables polyurethanes from castor oil. *Scientia et Technica Año XIII, No 36*, 0122–1701.

- Goud, V. V., Patwardhan, A. V., & Pradhan, N. C. (2006). Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide. *Bioresource Technology*, *97*(12), 1365–1371. doi: 10.1016/j.biortech.2005.07.004
- Goud, V. V., Patwardhan, A. V., & Pradhan, N. C. (2007). Kinetics of in situ epoxidation of natural unsaturated triglycerides catalyzed by acidic ion exchange resin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *46*(10), 3078–3085. doi: 10.1021/ie060146s
- Jiménez Useche, I. C. (2006). FACTIBILIDAD TÉCNICA DE LA EPOXIDACIÓN QUIMIO-ENZIMÁTICA DE ACEITE DE PALMA. *UNIVERSIDAD DE LOS ANDES FACULTAD DE INGENIERIA DEPARTAMENTO DE INGENIERIA MECÁNICA BOGOTÁ*.
- Kim, J. R., & Sharma, S. (2012). The development and comparison of bio-thermoset plastics from epoxidized plant oils. *Industrial Crops and Products*, *36*(1), 485–499. doi: 10.1016/j.indcrop.2011.10.036
- López Téllez, G., Viguera-Santiago, G. ;, Hernández-López, E., Viguera-Santiago, E., & Hernández-López, S. (2009). *Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages*. *Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages*. *22*, 5–10. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94216148002>
- Lothenbach, B., Durdziński, P., & Weerdt, K. De. (2016). Thermogravimetric analysis. In *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials* (pp. 177–211). CRC Press. doi: 10.3139/9781569906446.010
- Luis Laurella, S. (2017). *Resonancia magnética nuclear Una herramienta para la elucidación de estructuras moleculares*.
- María, A. ;, Vela, L., María, T. ;, Morales Millán, T., & Pajuelo, N. T. (2018). *ALTERACIONES DE LOS ACEITES VEGETALES DURANTE LA FRITURA TRABAJO FIN DE GRADO*.
- Miloslavskiy, D., Gotlib, E., Figovsky, O., & Pashin, D. (2014). *Cyclic carbonates based on vegetable oils*. Retrieved from [www.ilcpa.pl](http://www.ilcpa.pl)
- Monie, F., Grignard, B., Thomassin, J.-M., Mereau, R., Tassaing, T., Jérôme, C., Detrembleur, C., & Jerome, C. (2020). Chemo-and Regioselective Additions of Nucleophiles to Cyclic Carbonates for the Preparation of Self-Blowing Non-Isocyanate Polyurethane Foams Chemo-and Regioselective Additions of Nucleophiles to Cyclic Carbonates for the Preparation of Self-Blowing Non-Isocyanate Polyurethane Foams Chemo-and regio-selective additions of nucleophiles to cyclic carbonates for the preparation of self-blowing non-isocyanate polyurethane foams. *Angewandte Chemie International Edition*, *2020*(39). doi: 10.1002/anie.202006267i
- Mungroo, R., Pradhan, N. C., Goud, V. V., & Dalai, A. K. (2008). Epoxidation of canola oil with hydrogen peroxide catalyzed by acidic ion exchange resin. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, *85*(9), 887–896. doi: 10.1007/s11746-008-1277-z
- Nakibuule, F., Nyanzi, S. A., Oshchapovsky, I., Wendt, O. F., & Tebandeke, E. (2020). Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide catalyzed by talc and other phyllosilicates. *BMC Chemistry*, *14*(1). doi: 10.1186/s13065-020-00713-2

- Ng, H. M., Saidi, N. M., Omar, F. S., Ramesh, K., Ramesh, S., & Bashir, S. (2018). Thermogravimetric Analysis of Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (pp. 1–29). Wiley. doi: 10.1002/0471440264.pst667
- Nieto Alarcón, J. F. (2019). *Estudio de la reacción de Carbonatación del Aceite de Linaza Epoxidado*.
- Nieto-Alarcón, J. F., González, D. A., Viguera-Santiago, E., & Hernández-López, S. (2023). Carbonation Reaction of Epoxidized Linseed Oil: Comparative Performance of TBABr and TBAI as Catalysts. *Journal of Chemistry*, 2023, 1–12. doi: 10.1155/2023/3169663
- Noé, M., & Mosteirín, F. (2019). *CO<sub>2</sub> Revalorization for the Organocatalytic Synthesis of Cyclic Carbonates and Vanillin-Based Non-Isocyanate Polyurethanes (NIPUs)*.
- North, M., Pasquale, R., & Young, C. (2010). Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>. *Green Chemistry*, 12(9), 1514–1539. doi: 10.1039/c0gc00065e
- Panda, S. S., Panda, B. P., Nayak, S. K., & Mohanty, S. (2018). A Review on Waterborne Thermosetting Polyurethane Coatings Based on Castor Oil: Synthesis, Characterization, and Application. In *Polymer - Plastics Technology and Engineering* (Vol. 57, Issue 6, pp. 500–522). Taylor and Francis Inc. doi: 10.1080/03602559.2016.1275681
- Paraskar, P. M., Prabhudesai, M. S., Hatkar, V. M., & Kulkarni, R. D. (2021). Vegetable oil based polyurethane coatings – A sustainable approach: A review. In *Progress in Organic Coatings* (Vol. 156). Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.porgcoat.2021.106267
- Piyapon Permpoontanalap, W. L., Journal, T., Permpoontanalap, P., & Lerdwijitjarud, W. (2023). *Effect of Preparation Conditions on Crosslinking Behavior of Linseed Oil-Based Thermosetting Polymer*.
- Quienne, B., Poli, R., Pinaud, J., & Caillol, S. (2021). Enhanced aminolysis of cyclic carbonates by  $\beta$ -hydroxylamines for the production of fully biobased polyhydroxyurethanes. *Green Chemistry*, 23(4), 1678–1690. doi: 10.1039/d0gc04120c
- Rajput, C. V., Sastry, N. V., & Chikhaliya, N. P. (2023a). Vegetable oils based precursors: modifications and scope for futuristic bio-based polymeric materials. In *Journal of Polymer Research* (Vol. 30, Issue 4). Springer Science and Business Media B.V. doi: 10.1007/s10965-023-03534-8
- Rajput, C. V., Sastry, N. V., & Chikhaliya, N. P. (2023b). Vegetable oils based precursors: modifications and scope for futuristic bio-based polymeric materials. In *Journal of Polymer Research* (Vol. 30, Issue 4). Springer Science and Business Media B.V. doi: 10.1007/s10965-023-03534-8
- Rokicki, G., Parzuchowski, P. G., & Mazurek, M. (2015). Non-isocyanate polyurethanes: Synthesis, properties, and applications. In *Polymers for Advanced Technologies* (Vol. 26, Issue 7, pp. 707–761). John Wiley and Sons Ltd. doi: 10.1002/pat.3522
- Rü, M., Klaas, G., & Warwel, S. (1999). *Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis 1*.

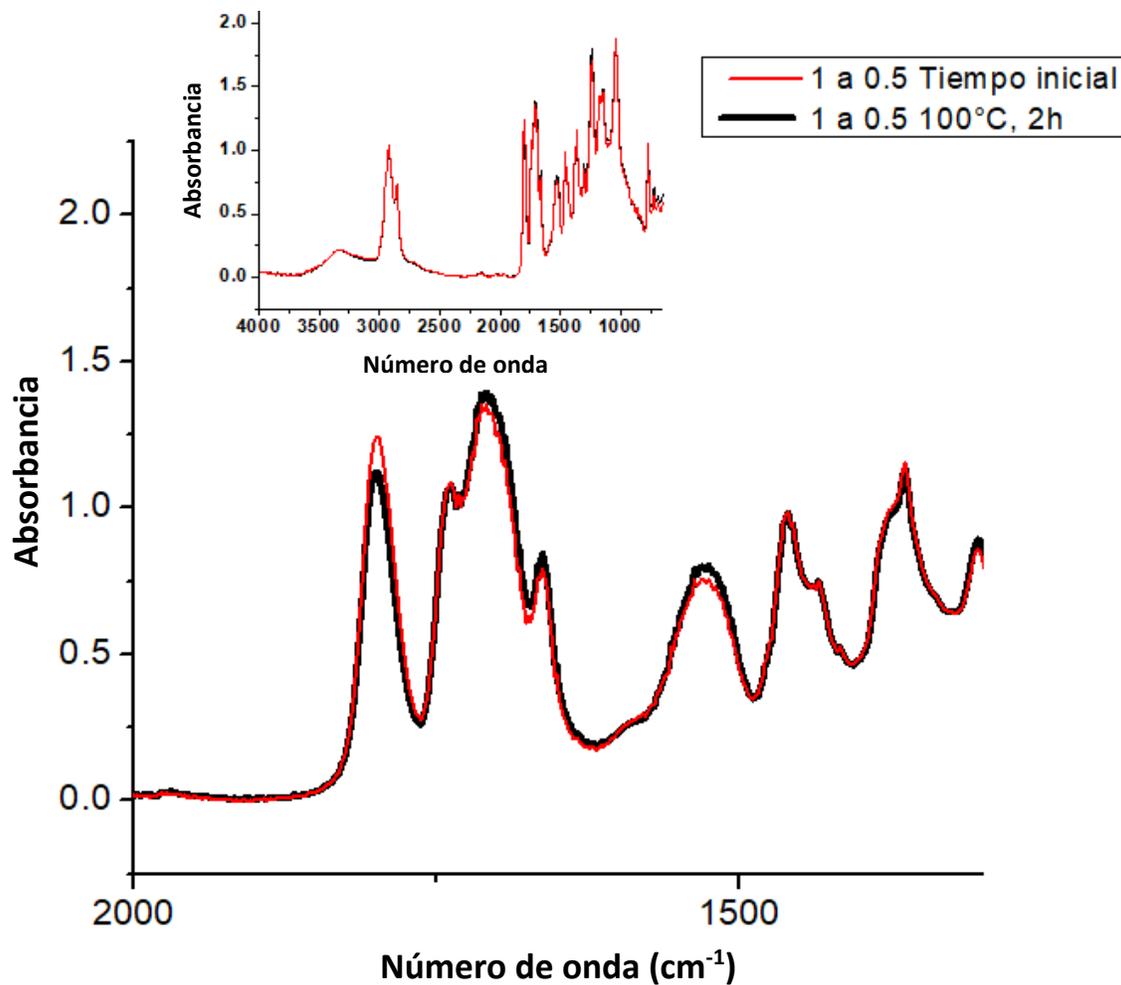
- Saurabh, T. (2011). EPOXIDATION OF VEGETABLE OILS: A REVIEW. *International Journal of Advanced Engineering Technology*.
- Sharmin, E., & Zafar, F. (2012). Polyurethane: An Introduction. In Polyurethane. InTech. doi: 10.5772/51663
- Sinadinović-Fiser, S., Jankovic, M., & S. Petrovic, Z. (2001). *EXPERIMENTAL PROCEDURES Values of Reaction Variables and Product Properties for the Maximal Content of Epoxy Oxygen Reached in Each Run of the in situ Epoxidation of Soybean Oil by Peracetic Acid in the Presence of the Ion Exchange Resin as Catalyst a*.
- Stuart, B. (Barbara H. ). (2004). *Infrared spectroscopy : fundamentals and applications*. J. Wiley.
- Tenorio-Alfonso, A., Sánchez, M. C., & Franco, J. M. (2020). A Review of the Sustainable Approaches in the Production of Bio-based Polyurethanes and Their Applications in the Adhesive Field. In *Journal of Polymers and the Environment* (Vol. 28, Issue 3, pp. 749–774). Springer. doi: 10.1007/s10924-020-01659-1
- Vaibhav V. Goud, N. C. P. and A. V. P. (2006). Epoxidación de Karanja (*Pongamia glabra*) Aceite por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology, Kharagpur, 83*.
- Van Den Broek, B. A. M. W., Becker, R., Kössl, F., Delville, M. M. E., Nieuwland, P. J., Koch, K., & Rutjes, F. P. J. T. (2012). Prilezhaev dihydroxylation of olefins in a continuous flow process. *ChemSusChem*, 5(2), 289–292. doi: 10.1002/cssc.201100342
- Vlcek, T., & S. Petrovic and Zoran. (2006). *Optimization of the Chemoenzymatic Epoxidation of Soybean Oil*.
- Wagner, M. (2017). Differential Thermal Analysis. In *Thermal Analysis in Practice* (pp. 158–161). München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG. doi: 10.3139/9781569906446.009
- Warwel, S., Riisch, M., & Klaas, G. (1995). Chemo-enzymatic epoxidation of unsaturated carboxylic acids. In *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* (Vol. 1).
- Webster, D. C. (2003). Cyclic carbonate functional polymers and their applications. *Progress in Organic Coatings*, 47(1), 77–86. doi: 10.1016/S0300-9440(03)00074-2
- Zhang, C., Garrison, T. F., Madbouly, S. A., & Kessler, M. R. (2017). Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. In *Progress in Polymer Science* (Vol. 71, pp. 91–143). Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009

# **ANEXOS**

## ANEXO A: PREPARACIÓN DE MEZCLAS A DIFERENTES RELACIONES MOLARES.

### MEZCLA 1 A 0.5

Inicialmente se preparó una mezcla relación molar 1 a 0.5. Se pesaron 0.5g de ALEC y se añadieron 0.092 mL de DI, tal mezcla se puso a curar a 100°C.



Se puede apreciar que dentro de las primeras 2 horas no se observó avance en la reticulación del polímero, por lo cual se propuso aumentar la cantidad de Diamina Isoforona, la nueva relación molar sería: ALEC:DI 1:0.8.

## MEZCLA 1 A 0.8

Se preparó una mezcla, relación molar 1 a 0.8 ALEC:DI, inicialmente se pesaron 0.5g de ALEC y se añadieron 0.147mL de DI; se planteó una temperatura de curado de 100°C, procurando la formación del PUNI.

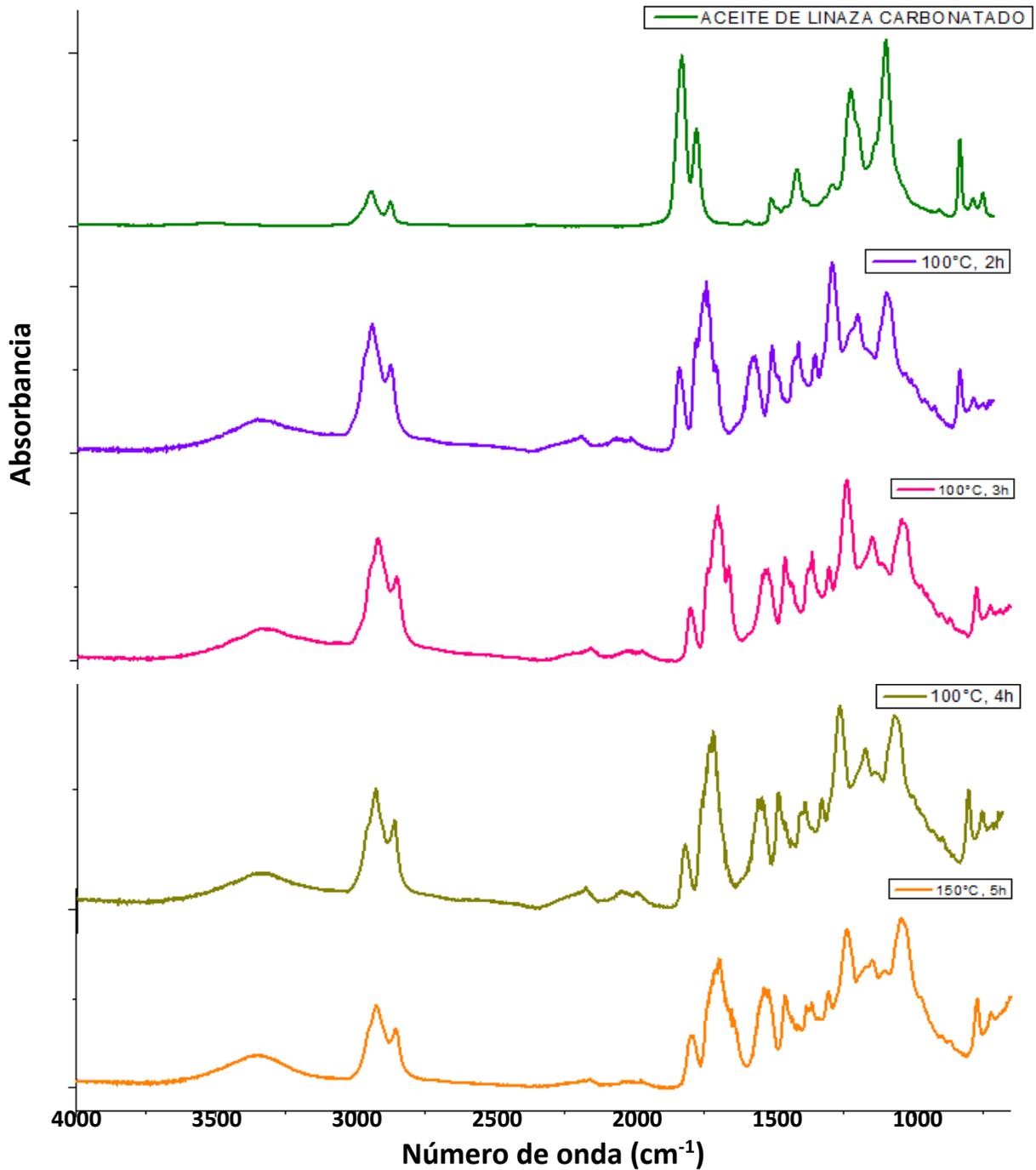


Figura 24. Espectros de IR, relación molar 1 a 0.8.

Como se puede ver, para la medición de la hora 3 y 4 de curado, no hubo un cambio significativo respecto a la disminución de la señal en  $1800\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al carbonilo de ALEC. Una vez obtenidos estos resultados, se propuso dar una etapa de "Post curado" de  $150^\circ\text{C}$ .

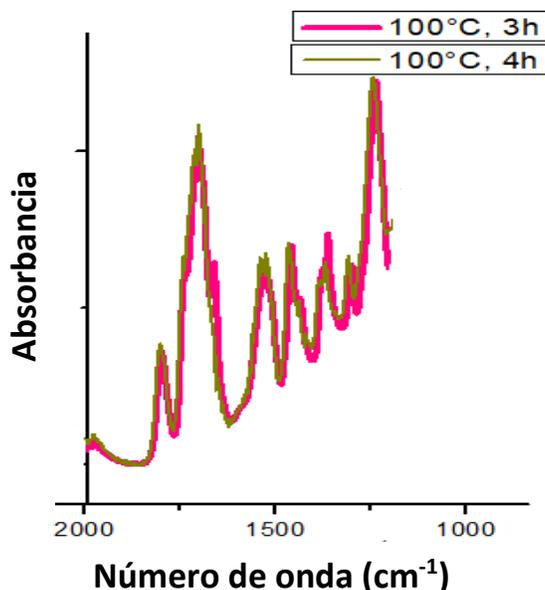


Figura 25. Línea rosa correspondiente a la medición de la hora 3. Línea verde correspondiente a la medición de la hora 4.

La temperatura de curado aumentó a  $150^\circ\text{C}$  para la medición de la hora 5, correspondiente a "Post curado" sin embargo, no presentó mayor avance en la polimerización de la mezcla.

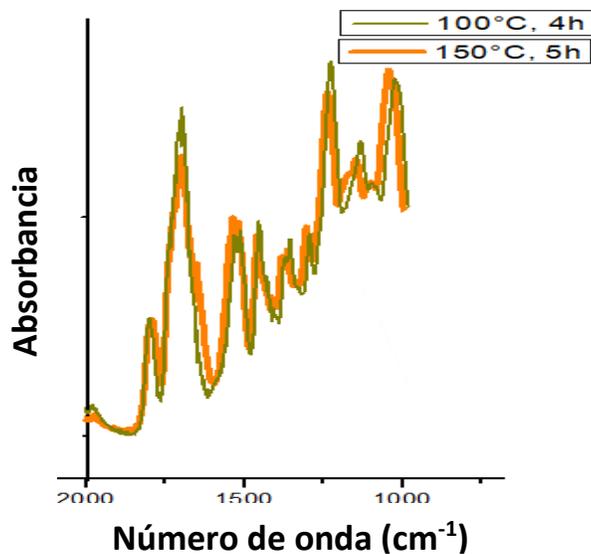
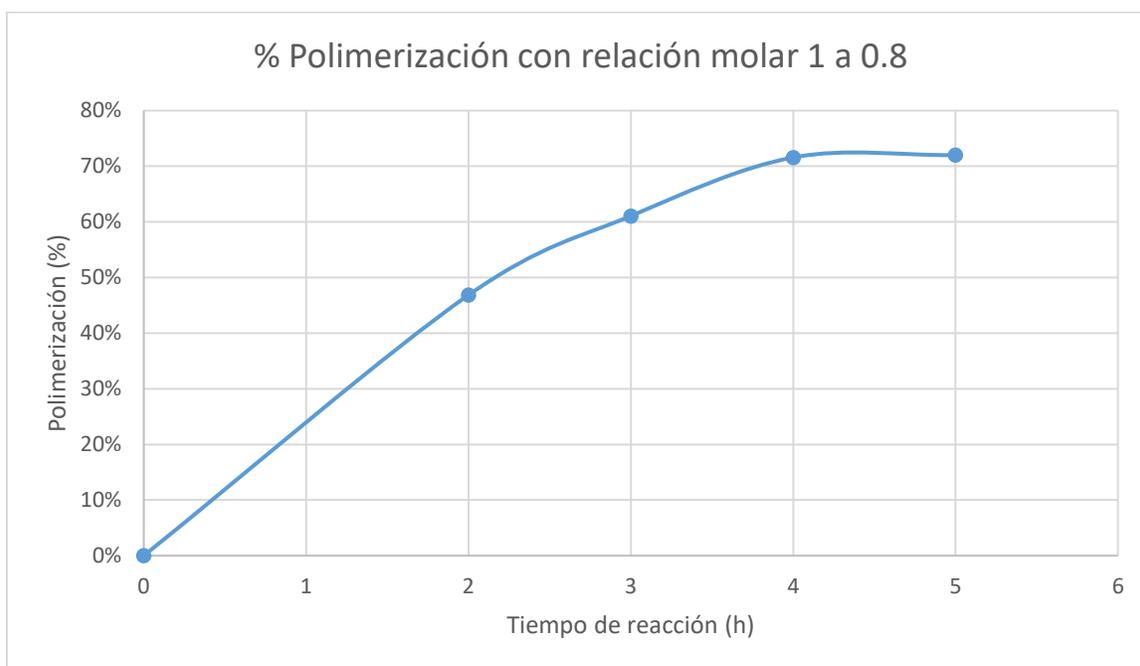


Figura 26. Línea verde correspondiente a la medición de la hora 4. Línea anaranjada correspondiente a la medición de la hora 5.

Tabla No 7. Relación molar mezcla Aceite de Linaza Carbonatado y Diamina Isoforona, relación molar. 1 a 0.8.

	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE CURADO (h)	% CONVERSIÓN
<b>RELACIÓN MOLAR MEZCLA ALEC: DI 1 a 0.8</b>	100	0	0%
	100	2	47%
	100	3	61%
	100	4	72%
	150	5	72%

Gráfica No 3. % de Conversión de relación molar, Aceite de Linaza Carbonatado y Diamina Isoforona, relación molar. 1 a 0.8.



### MEZCLA 1 a 1.6

Los datos anteriores mostraron que durante el proceso de curado de la mezcla 1 a 0.8 ALEC:DI, no se logró obtener un mayor porcentaje de polimerización, motivo por el cuál se propuso duplicar la cantidad de Diamina Isoforona. Por ello, se preparó una mezcla, relación molar 1 a 1.6, ALEC:DI, se pesaron 0.5g de ALEC y se añadieron 0.293ml de DI. Esta mezcla fue evaluada Por Calorimetría Diferencial de Barrido Yy Termogravimetría para la identificación de las transiciones térmicas de fusión y descomposición del material. En la Tabla No 8, se presentan los resultados de los porcentajes de polimerización a diferentes temperaturas, considerando la relación molar 1 a 1.6, ALEC:DI.

Tabla No 8. Porcentajes de polimerización, relación molar 1 a 1.6, ALEC:DI a 60°C, 70°C y 80°C.

RELACIÓN MOLAR 1:1.6	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE CURADO (horas)	% POLIMERIZACIÓN
	60	2 horas	41.32
	60	4 horas	52.26
	60	6 horas	52.63
	60	6 horas y Post curado (100°C y 1.5 horas)	54.95
	70	1 hora	45.26
	70	3 horas	46.21
	70	6 horas	65.37
	70	26 horas	71.00
	70	26 horas y Post curado (100°C Y 2horas)	80.32
	80	1 hora	55.26
	80	3 horas	72.63
	80	6 horas	88.42
80	8 horas	96.84	
80	10 horas	96.84	

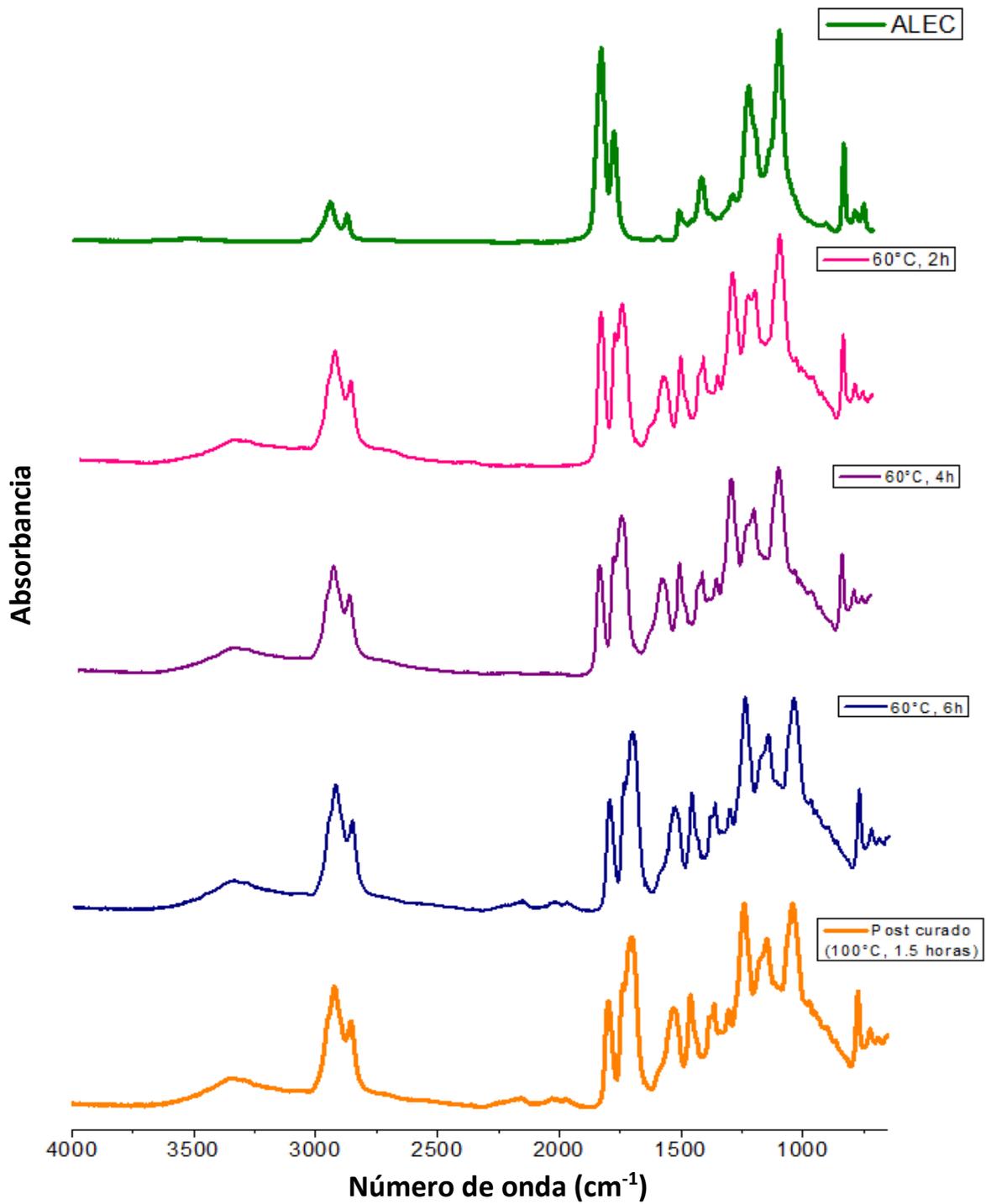
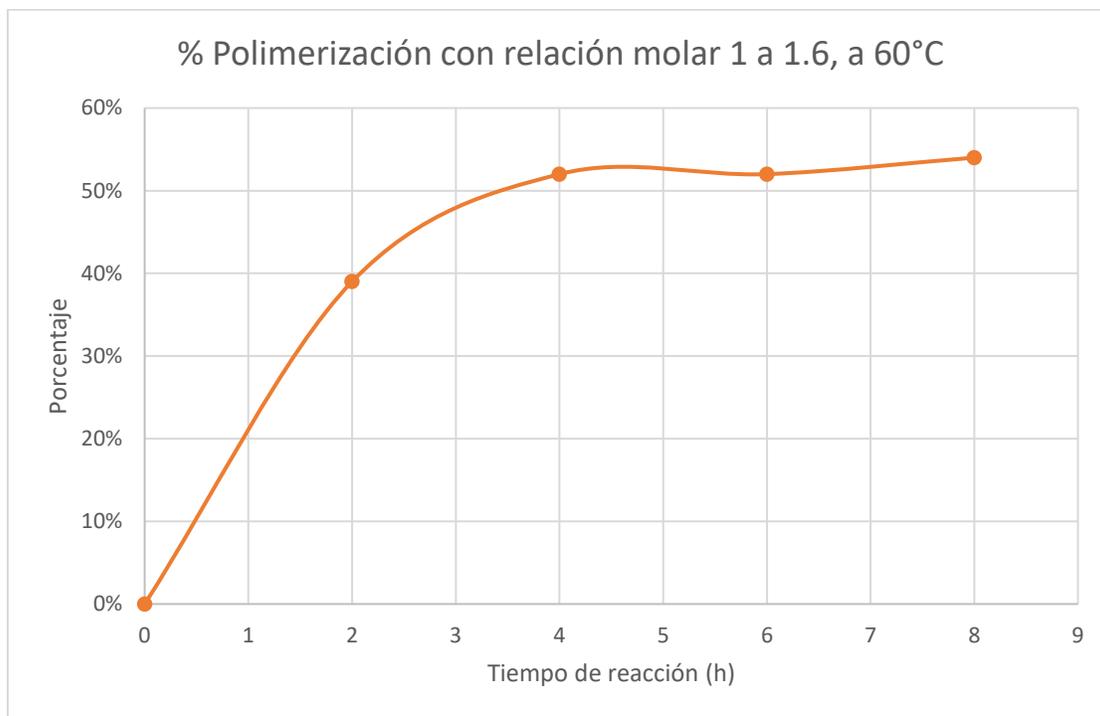


Figura 27. Espectros de IR, relación molar 1 a 1.6, a 60°C

Gráfica No 4. Porcentaje de conversión de la mezcla 1 a 1.6, ALEC:DI a 60°C



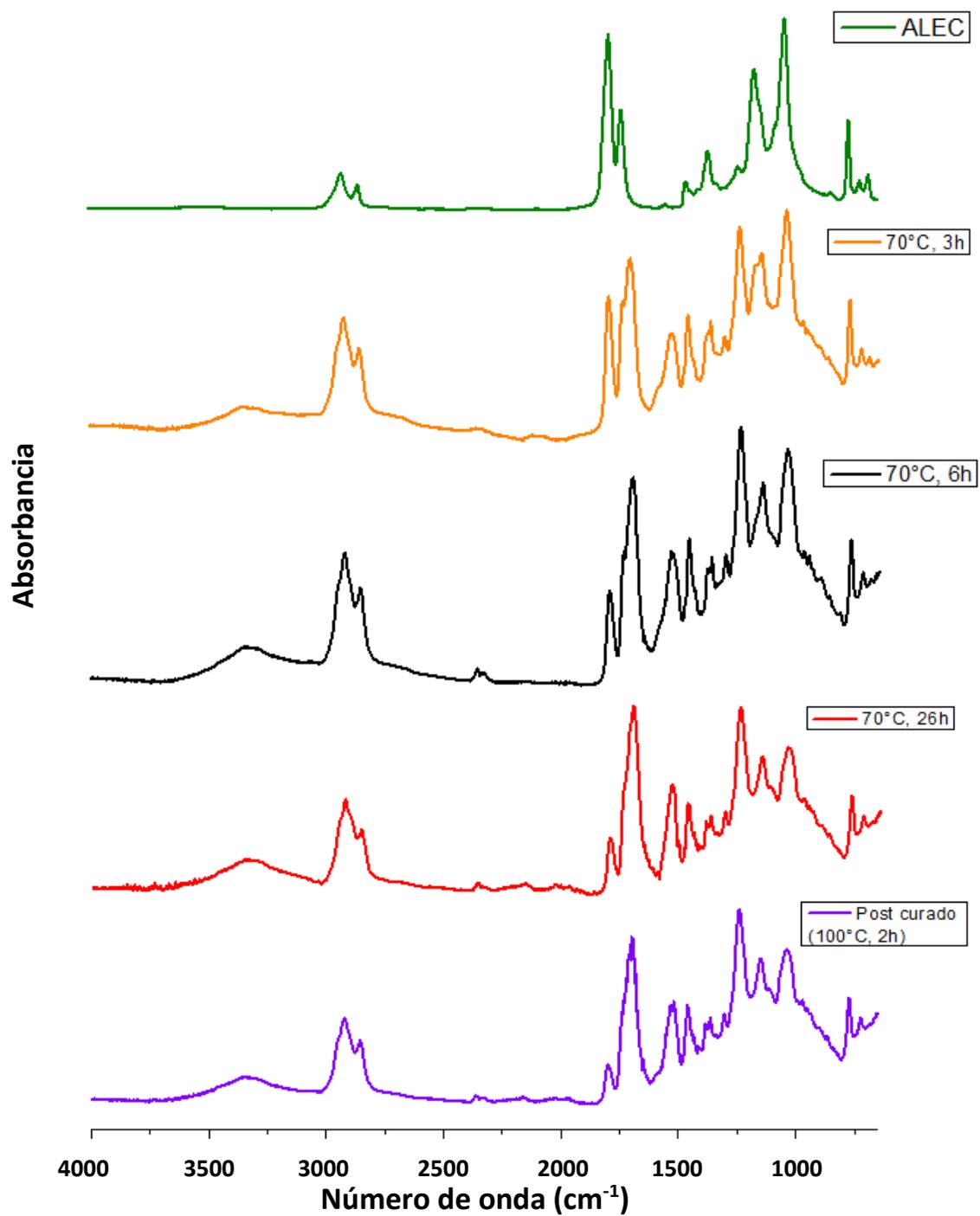
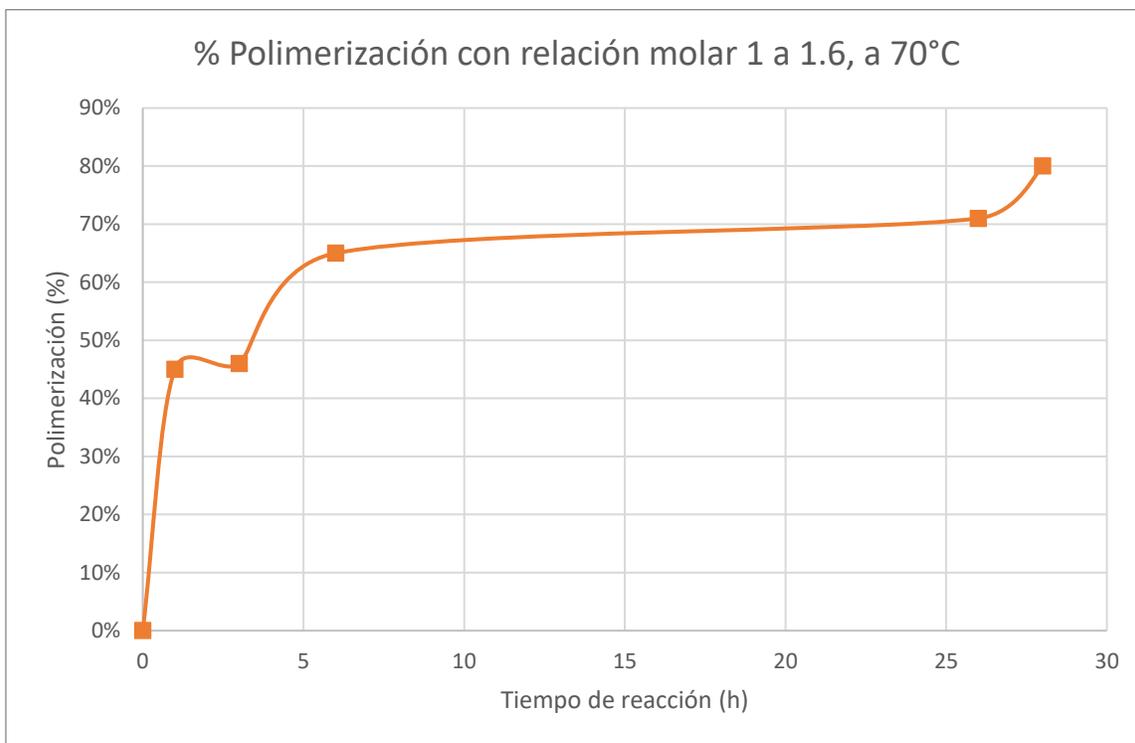


Figura 28. Espectros de IR, relación molar 1 a 1.6, a 70°C

Gráfica No 5. Porcentaje de conversión de la mezcla 1 a 1.6, ALEC:DI a 70°C



### MEZCLA 1 a 2.0

Por último se realizó una mezcla con una relación molar 1 a 2.0, ALEC:DI. Se pesaron 0.5 g de ALEC y se añadieron 0.365mL de DI; para esta mezcla se propuso poner a curar a 80° y 90°C.

Tabla No 9. Porcentajes de polimerización, relación molar 1 a 2.0, ALEC:DI a 80°C y 90°C.

RELACIÓN MOLAR 1:2.0	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO DE CURADO (horas)	% CONVERSIÓN
	80	1 hora	83.68
	80	2 horas	85.00
	80	3 horas	93.68
	80	4 horas	96.84
	80	24 horas	100.00
	90	1 hora	83.68
	90	2 horas	85.26
	90	3 horas	93.16
	90	4 horas	96.84

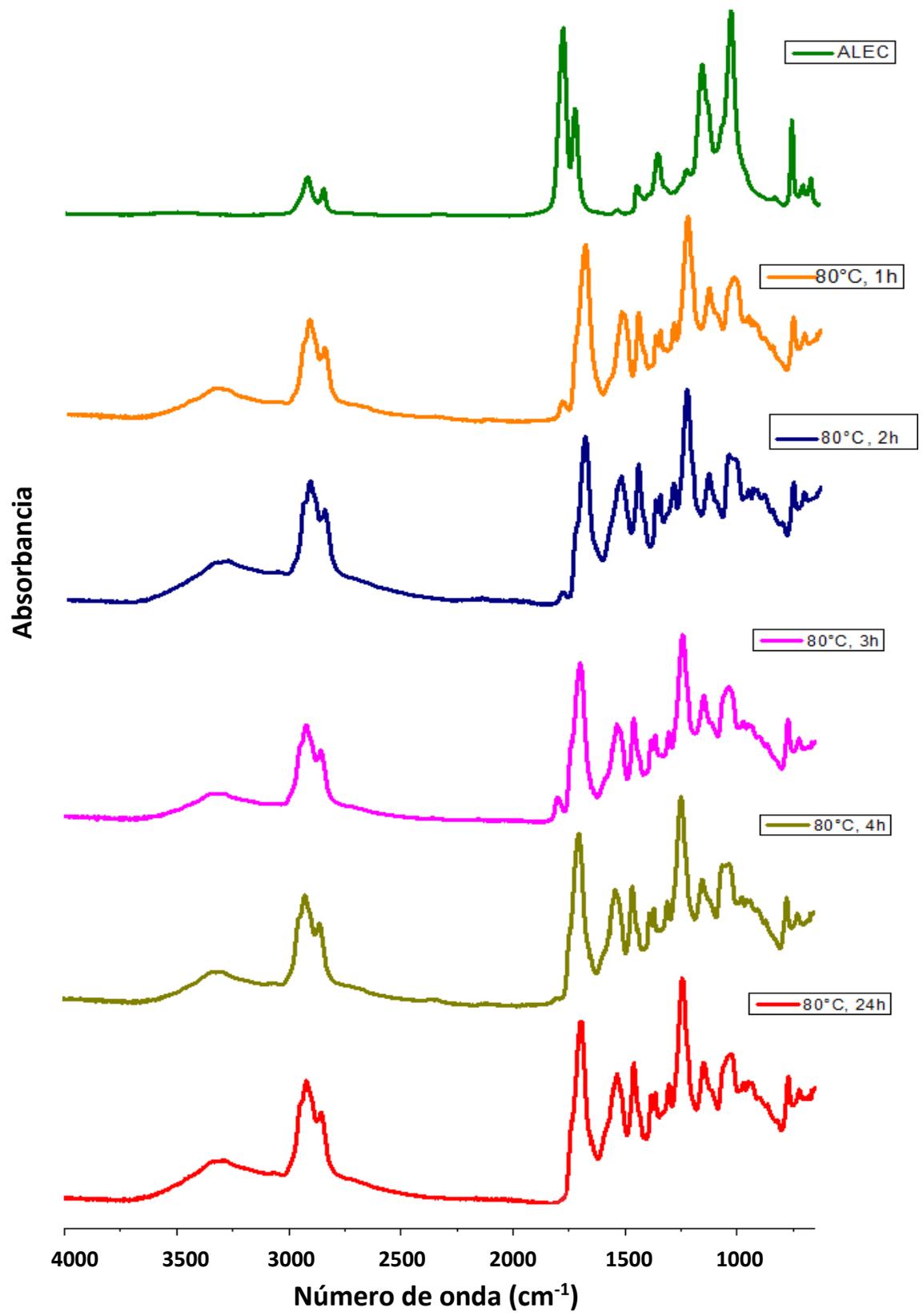
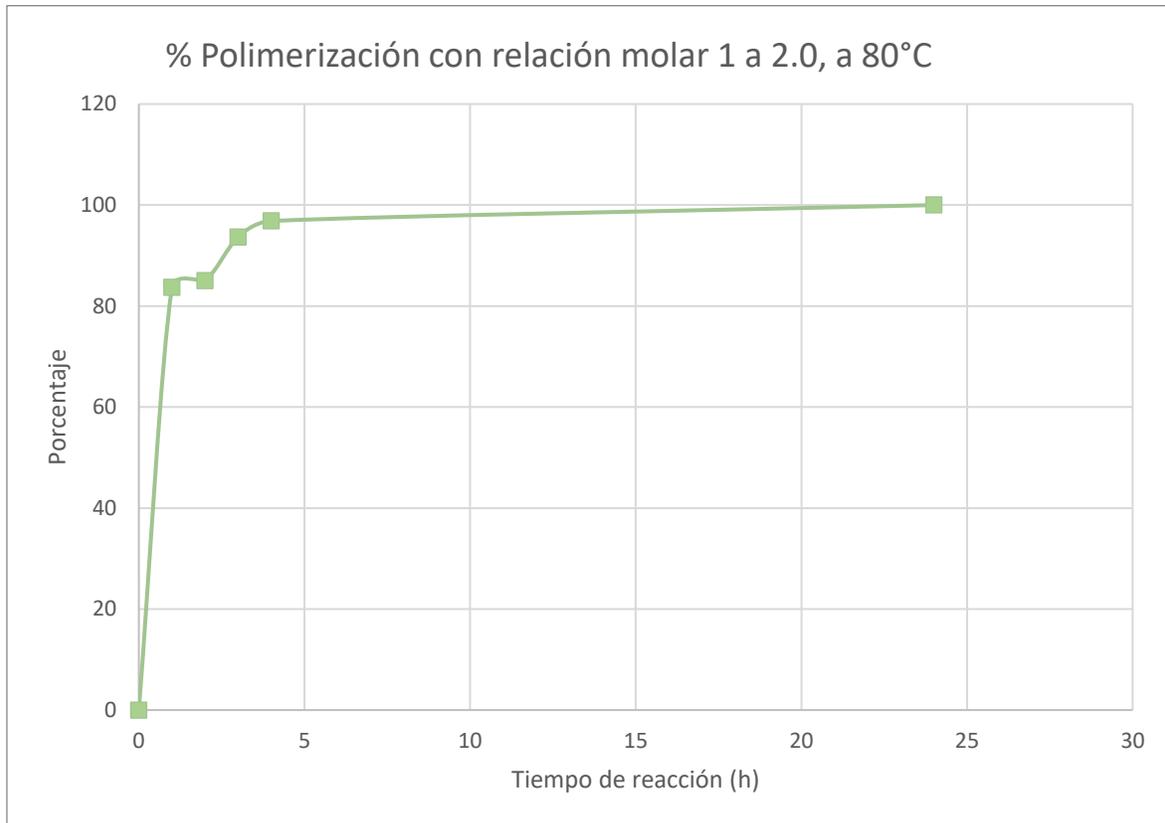


Figura 29. Espectros de IR, relación molar 1 a 2.0, a 80°C

Gráfica No 6. Porcentaje de conversión de la mezcla 1 a 2.0, ALEC:DI a 80°C



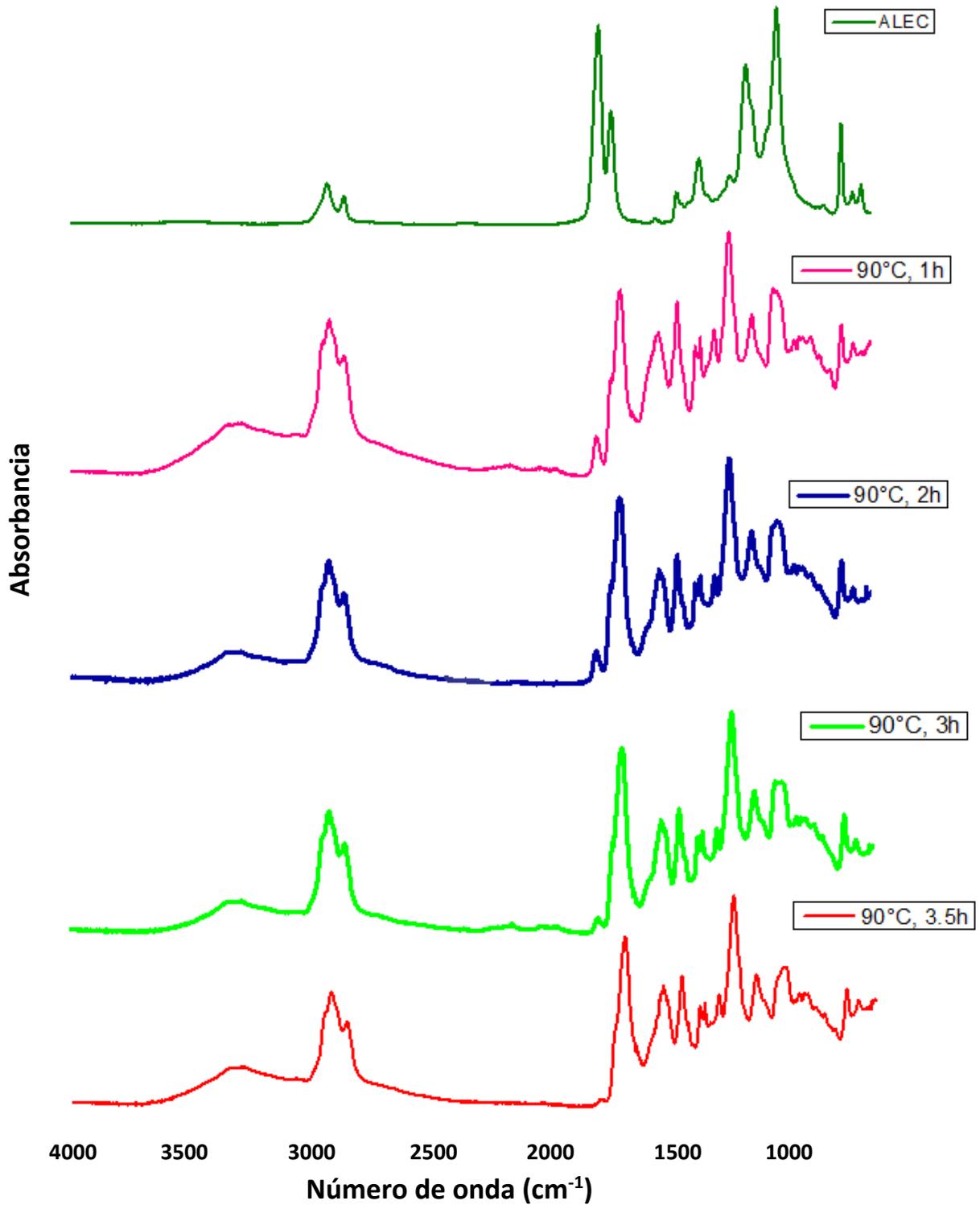
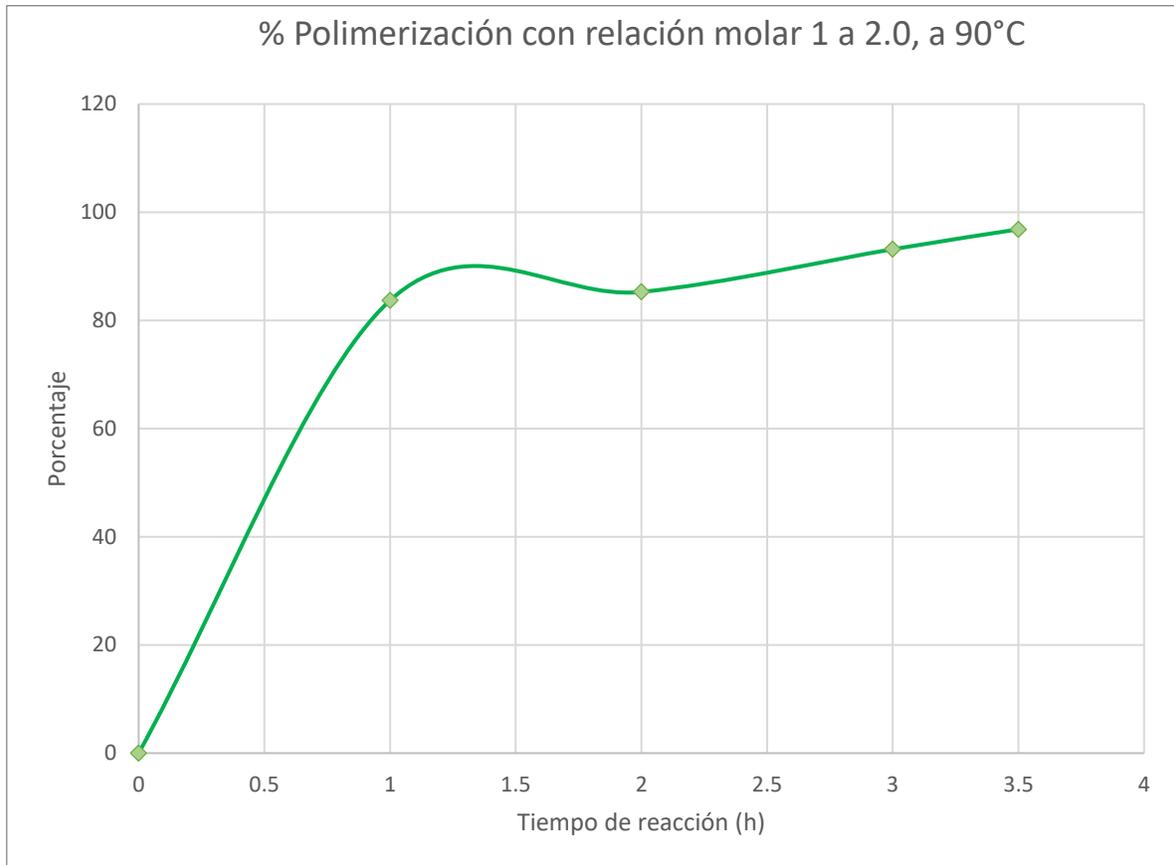


Figura 30. Espectros de IR, relación molar 1 a 2.0, a 90°C

Gráfica No 7. Porcentaje de conversión de la mezcla 1 a 2.0, ALEC:DI a 90°C



ANEXO B: CARACTERIZACIÓN DSC-TGA E FT-IR DE MATERIAS PRIMAS

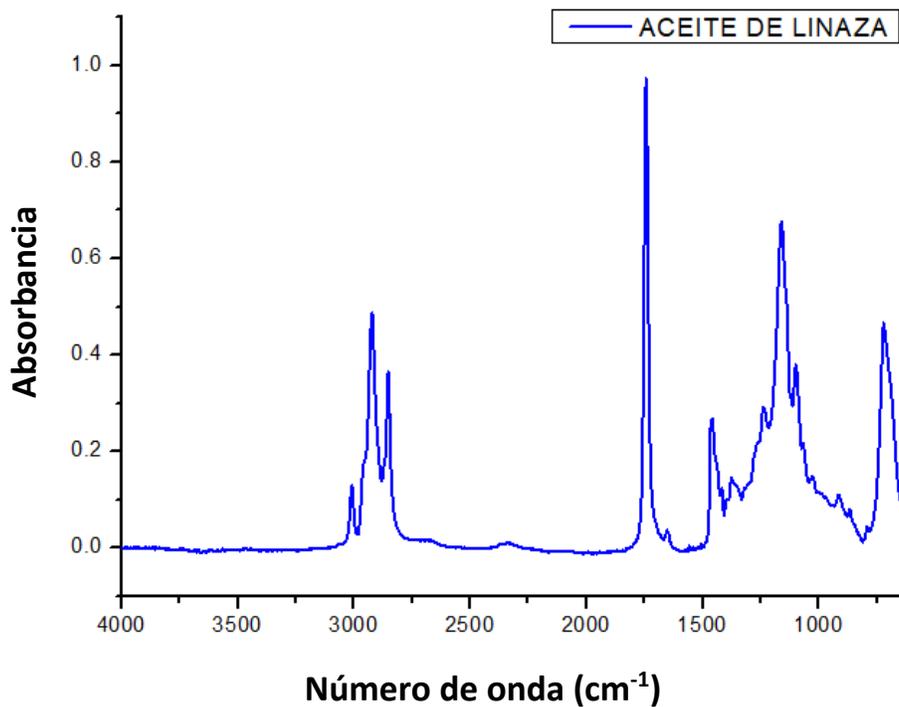


FIGURA 31. ESPECTRO INFRARROJO DE ACEITE DE LINAZA

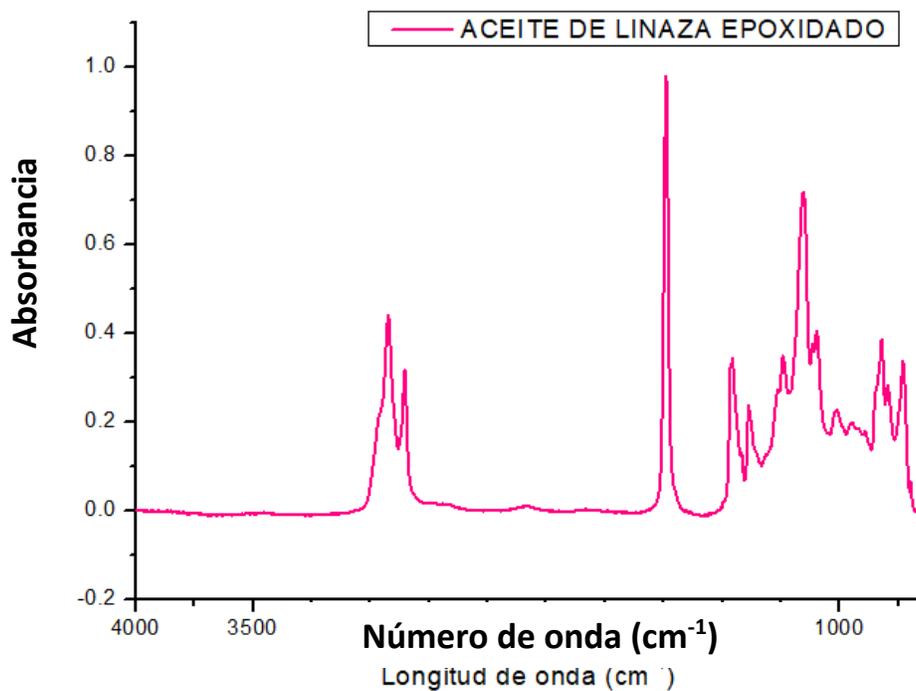


FIGURA 32. ESPECTRO INFRARROJO DE ACEITE DE LINAZA EPOXIDADO

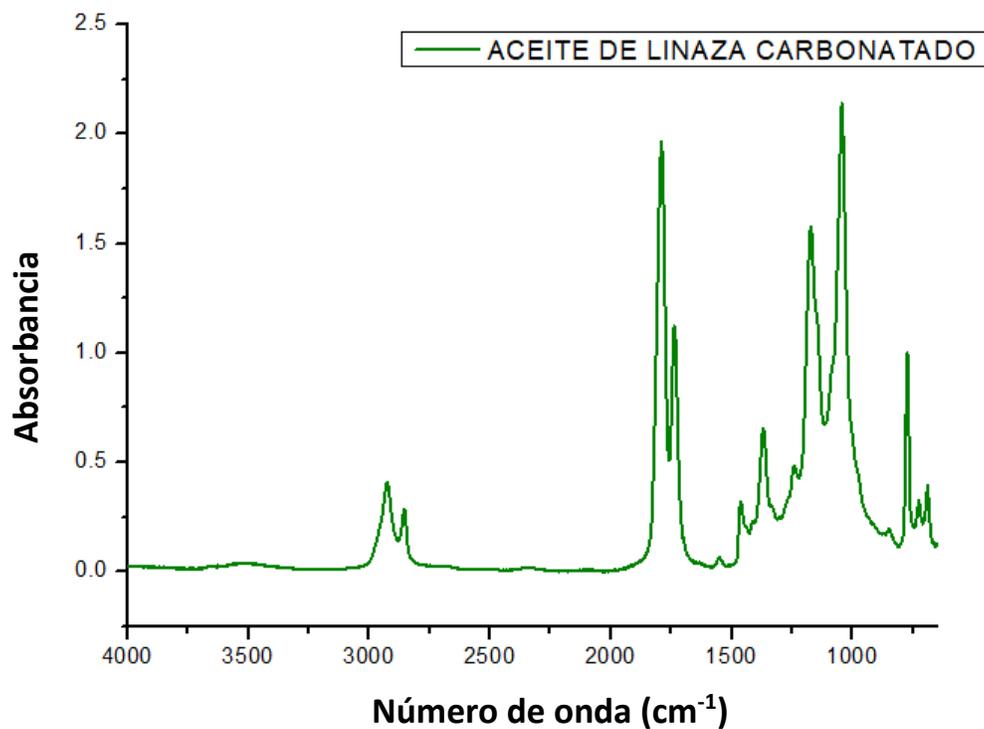


FIGURA 33. ESPECTRO INFRARROJO DE ACEITE DE LINAZA CARBONATADO

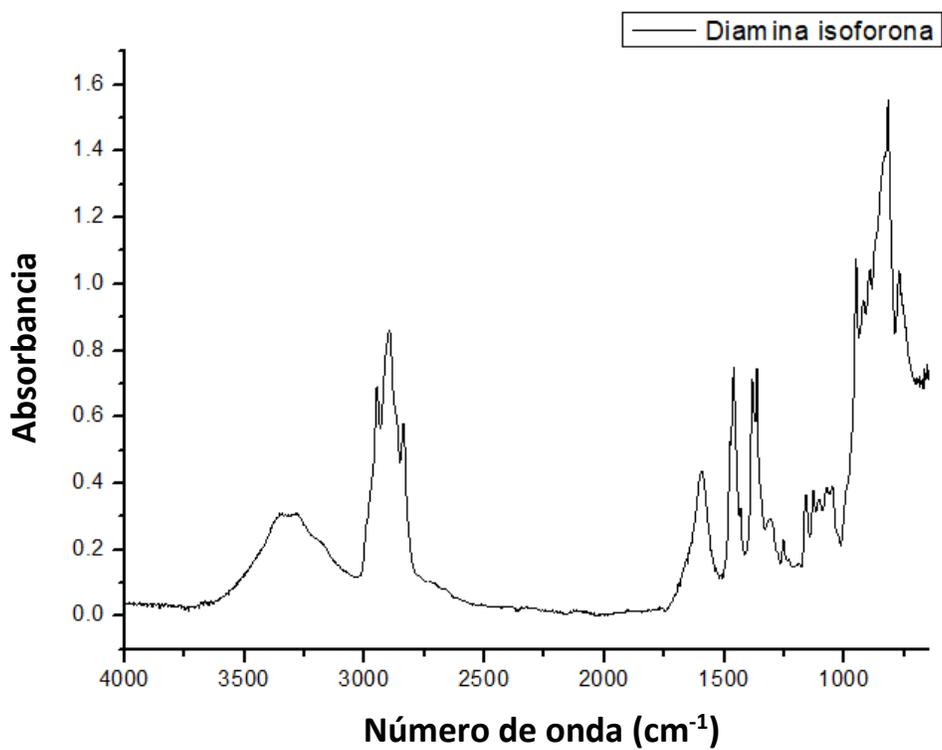


FIGURA 34. ESPECTRO INFRARROJO DE DIAMINA ISOFORONA

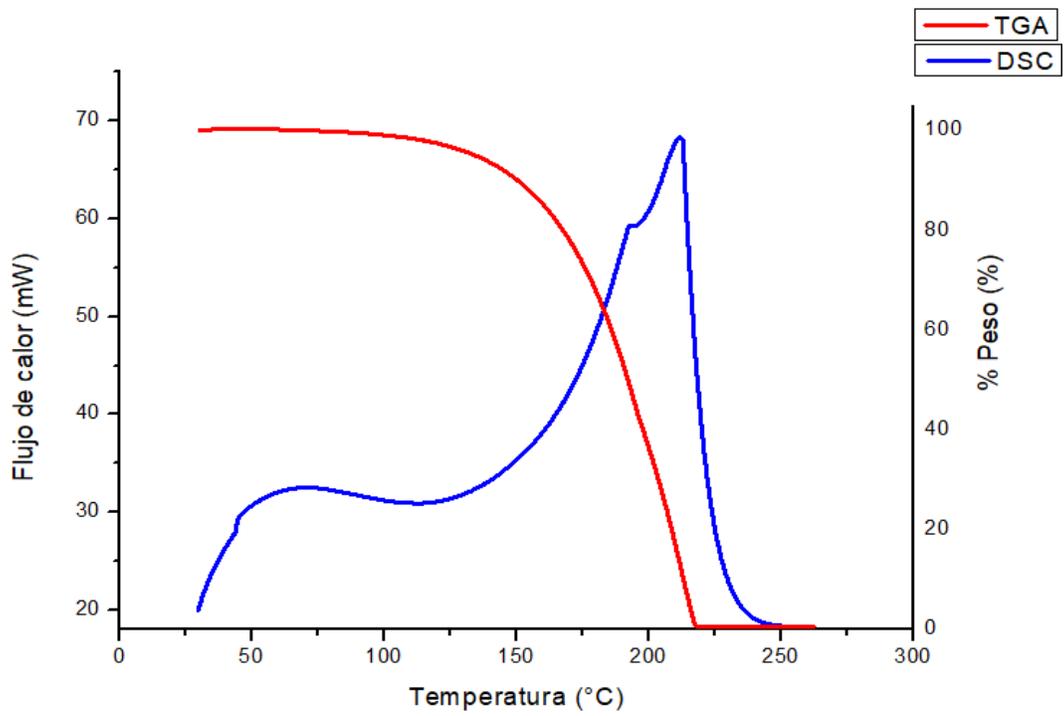


FIGURA 35. TERMOGRAMA DSC TGA DE DIAMINA ISOFORONA

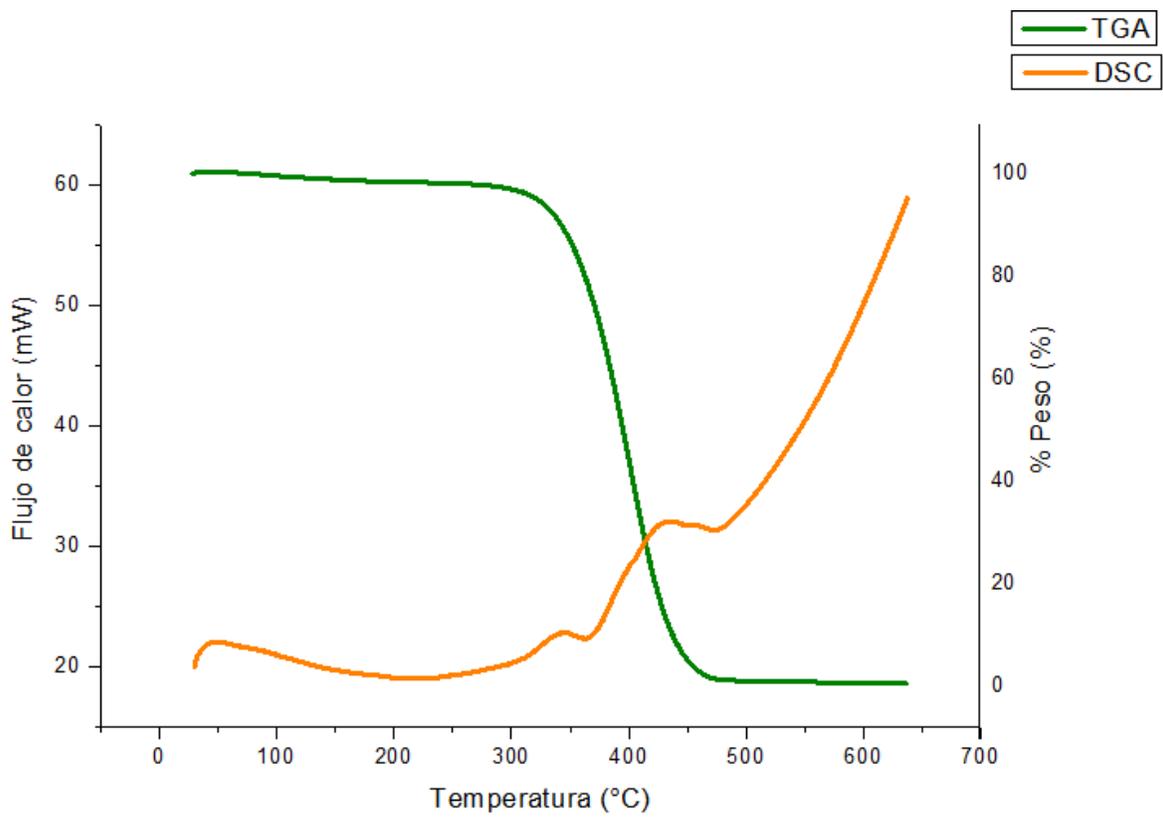


FIGURA 36. TERMOGRAMA DSC TGA DE ACEITE DE LINAZA CARBONATADO

### ANEXO C: ANÁLISIS TGA DEL POLÍMERO A DIFERENTES HORAS DE CURADO

Gráfica No 8. Termogramas TGA, del polímero a 2, 4, 6, 8 horas y post curado.

