



UAEM

Universidad Autónoma
del Estado de México



Universidad Autónoma de Estado de México
Facultad de Química

**“Síntesis de polímeros telequéricos vía metátesis olefínica de
compuestos de origen natural para la generación de polímeros
biobasados”**

TESIS

Para obtener el título de
Ingeniero Químico

Que Presenta

José Manuel Reyes Soto

Asesor Interno

Dra. en C.Q. Dora Alicia Solís Casados

Asesor Externo

Dr. en T.P. Luis Edmundo Lugo Uribe

Toluca, México. Julio 2021.

Índice de abreviaturas

<i>Abreviatura</i>	<i>Significado</i>
<i>a</i>	Número de fracción SEC
<i>ATR</i>	Espectroscopia de reflexión total atenuada
<i>ASTM</i>	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
<i>b</i>	Relación [COD]/[OS]
<i>BPL</i>	Bioplásticos
<i>c</i>	Relación [COD]/[DO]
<i>CA</i>	Acetato de celulosa
<i>CAB</i>	Acetobutirato de celulosa
<i>CAT</i>	Catalizador de Grubbs
<i>CM</i>	Metátesis cruzada
<i>COD</i>	1,5-ciclooctadieno
<i>CTA</i>	Agente de transferencia de cadena
<i>Da</i>	Daltons
<i>DCM</i>	Diclorometano
<i>DMA</i>	Análisis mecánico dinámico
<i>DO</i>	1,18-octadecenediol
<i>DSC</i>	Calorimetría diferencial de barrido
<i>EDP</i>	Plásticos biodegradables
<i>f</i>	Funcionalidad
<i>FTIR</i>	Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier
<i>G*</i>	Módulo de corte complejo
<i>G'</i>	Módulo de almacenamiento (elástico)
<i>G''</i>	Módulo de pérdida (viscoso)
<i>GPC</i>	Cromatografía de permeación en gel
<i>IR</i>	Espectro de infrarrojo
<i>LnM / Ln≡M</i>	Ligandos unidos al metal M
<i>M</i>	Concentración molar
<i>MDI</i>	Difenilmetano-diisocianato
<i>MET COD</i>	Metátesis del 1,5-ciclooctadieno
<i>M-H</i>	Parámetros Mark-Houwink
<i>Mn</i>	Peso molecular promedio en número
<i>Mw</i>	Peso molecular promedio en peso
<i>Mz</i>	Peso molecular promedio elevado

<i>n</i>	Índice de refracción del medio
<i>ONU</i>	Organización de las Naciones Unidas
<i>OS</i>	Oleato de di-sorbitano
<i>p</i>	Sustituyentes en posición para.
<i>PB</i>	Polibutileno
<i>PE</i>	Polietileno
<i>PET</i>	Polietilen tereftalato
<i>PHA</i>	Polihidroxialcanoato
<i>PLA</i>	Ácido poliláctico
<i>PMMA</i>	Polimetilmetacrilato
<i>PP</i>	Polipropileno
<i>PS</i>	Poliestireno
<i>PTFE</i>	Politetrafluoroetileno
<i>PU</i>	Poliuretano
<i>PVC</i>	Policloruro de vinilo
<i>R</i>	Grupos funcionales
<i>RCM</i>	Metátesis por cierre de anillo
<i>ROMP</i>	Polimerización por metátesis de apertura de anillo
<i>SAOS</i>	Ensayo de cizallamiento a bajas amplitudes
<i>SBR</i>	Caucho estireno-butadieno
<i>SEC</i>	Cromatografía de exclusión por tamaño
<i>SHOP</i>	Proceso de olefina superior de Shell
<i>SNR</i>	Caucho natural sintético
<i>Span 80</i>	Monooleato de sorbitano
<i>T</i>	Temperatura
<i>Tan D</i>	Tangente delta, coeficiente de amortiguamiento
<i>Tg</i>	Temperatura de transición vítrea
<i>Tm</i>	Temperatura de fusión
<i>TOL</i>	Tolueno
<i>TPU</i>	Poliuretano termoplástico
<i>ucr</i>	Unidad constitucional repetitiva

Resumen

Investigaciones recientes han ampliado los conocimientos sobre metátesis con el fin de establecer rutas estables y eficientes en la síntesis de productos biobasados. El presente trabajo de tesis describe una polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP, por sus siglas en inglés) a partir de oleatos de sorbitano y 1,5-ciclooctadieno que hace posible la obtención de polímeros telequéricos biobasados bifuncionales, precursores de productos con largas cadenas poliméricas.

A partir del estudio metodológico hacia la formación de polímeros biobasados se encuentra que la relación de las concentraciones entre los oleatos de sorbitano y el 1,5-ciclooctadieno es una condición crítica en cada experimento, ya que, afecta directamente a la formación de cadenas poliméricas largas. Uno de los hallazgos más importantes en este trabajo de investigación es que se forman polímeros telequéricos biobasados bifuncionales con mejores propiedades térmicas y reológicas a partir de una concentración alta del 1,5-ciclooctadieno y un oleato de sorbitano como agente de transferencia.

Por lo tanto, se concluye que los experimentos con esta condición favorecieron la obtención de poliuretanos biobasados, para comprobarlo se analizó cada experimento con técnicas de caracterización como espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR), cromatografía de permeación de gel (GPC), calorimetría diferencial de barrido (DSC), reometría rotacional y análisis mecánico dinámico (DMA).

Tabla de Contenidos

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN E INFORMACIÓN GENERAL	2
1.1. ANTECEDENTES	2
1.2. JUSTIFICACIÓN	2
1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
1.4. HIPÓTESIS	5
1.5. OBJETIVOS	5
1.5.1. OBJETIVO GENERAL.	5
1.5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS	6
2.1. POLÍMEROS	6
2.1.1. SÍNTESIS Y MECANISMOS DE REACCIÓN	9
2.1.2. PREPARACIÓN DE POLÍMEROS SINTÉTICOS.	12
2.1.2.1 POLIMERIZACIÓN POR ETAPAS	12
2.1.2.2 POLIAMIDAS Y POLIÉSTERES.....	13
2.1.2.3 POLIURETANOS	15
2.1.4. CADENAS POLIMÉRICAS.	16
2.1.4.1 MORFOLOGÍA.	16
2.1.4.2 CONFIGURACIÓN DE LA CADENA POLIMÉRICA (TACTICIDAD).....	19
2.1.5 CRISTALINIDAD.....	21
2.1.5.1 ESTADO AMORFO.	21
2.1.5.2 ESTADO CRISTALINO.	22
2.1.5.3 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CRISTALINIDAD	23
2.1.5.4. TRANSICIONES TÉRMICAS.	25
2.1.5.5. PROPIEDADES MECÁNICAS.	29
2.1.6. MATERIALES POLIMÉRICOS.	29
2.1.6.1 PLÁSTICOS.	30
2.1.6.2. ELASTÓMEROS.	32
2.1.6.3. FIBRAS.....	35
2.2. METÁTESIS OLEFINICA.....	38
2.2.1. POLIMERIZACIÓN DE METÁTESIS POR APERTURA DE ANILLO (ROMP).....	42
2.3. POLÍMERO TELEQUÉLICO. MONÓMERO BIFUNCIONAL.	46
2.4. BIOPLÁSTICOS.....	47
2.4.1. PLÁSTICOS BIODEGRADABLES.....	48
2.4.2. PLÁSTICOS BIOBASADOS.	49
2.4.3. PRODUCCIÓN DE BIOPLÁSTICOS.	49
2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	51
2.5.1. ESPECTROSCOPIA DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA (ATR).....	51
2.5.2. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN DE GEL (GPC).....	52
2.5.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	55
2.5.4. ANÁLISIS REOLÓGICO USANDO REOMETRÍA ROTACIONAL.....	58
2.5.5. ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO (DMA).....	63

CAPÍTULO 3 MÉTODO EXPERIMENTAL	67
3.1. DIAGRAMA DE PROCESO	67
3.2. REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPO	68
3.2.1. REACTIVOS.....	68
3.2.2. EQUIPOS.....	69
3.3. SÍNTESIS DEL OLEATO DE DI-SORBITANO (OS) A PARTIR DE MONOLEATO DE SORBITANO: MONÓMERO BIOBASADO.	70
3.4. PURIFICACIÓN DEL OLEATO DE DI-SORBITANO (OS) MEDIANTE SEC.	71
3.5. SÍNTESIS DE POLÍMEROS TELEQUÉLICOS BIOBASADOS BIFUNCIONALES.	74
3.5.1. METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DE POLÍMEROS TELEQUÉLICOS BIOBASADOS BIFUNCIONALES.	76
3.6. SÍNTESIS DE PLÁSTICOS BIOBASADOS.	79
CAPÍTULO 4	81
ANÁLISIS DE RESULTADOS.	81
4.1. PURIFICACIÓN DEL OLEATO DE DI-SORBITANO: FRACCIONES RECUPERADAS POR SEC.	81
4.1.1. ESPECTROSCOPIA DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA (ATR).	84
4.2. POLÍMEROS TELEQUÉLICOS BIOBASADOS BIFUNCIONALES.	85
4.2.1. ESPECTROSCOPIA DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA (ATR).	88
4.2.2. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN DE GEL (GPC/SEC).	91
4.2.3. REOMETRÍA ROTACIONAL.....	93
4.2.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).	101
4.3. PLÁSTICOS BIOBASADOS: POLIURETANOS A PARTIR DE POLÍMERO TELEQUÉLICO BIOBASADO BIFUNCIONAL Y MDI.	106
4.3.1. ESPECTROSCOPIA DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA (ATR).	110
4.3.2. REOMETRÍA ROTACIONAL.....	112
4.3.3. ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO (DMA).	118
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES.	121
LISTA DE REFERENCIAS	125

Lista de tablas

- **Tabla 4.1.** Relación de concentraciones equivalente. COD – Monómero biobasado. **86**
- **Tabla 4.2.** Interpretación IR de polímeros telequéricos biobasados bifuncionales. **92**
- **Tabla 4.3.** Cálculos a partir de la distribución de pesos moleculares. Da= daltons. **94**
- **Tabla 4.4.** Tabla comparativa para la relación $[\text{COD}]/[\text{OS}] = 15$. **96**
- **Tabla 4.5.** Tabla comparativa para la relación $[\text{COD}]/[\text{OS}] = 40$. **98**
- **Tabla 4.6.** Tabla comparativa para la relación $[\text{COD}]/[\text{OS}] = 60$. **100**
- **Tabla 4.7.** Tabla comparativa. Puntos de fusión vs Entalpia de fusión. **105**
- **Tabla 4.8.** Tabla comparativa (2). Puntos de fusión vs Entalpia de fusión. **106**
- **Tabla 4.9.** Interpretación IR de poliuretanos biobasados. **116**

LISTA DE FIGURAS

- **Figura 2.1.** Funcionalidades en polímeros. **6**
- **Figura 2.2.** Polimerización por etapas (condensación). **9**
- **Figura 2.3.** Etapas de la polimerización en cadena (adición). **10**
- **Figura 2.4.** Evolución del peso molecular con la conversión según el mecanismo de la polimerización. **11**
- **Figura 2.5.** Polimerización por apertura de anillo del óxido de propileno. **11**
- **Figura 2.6.** Polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactama. **11**
- **Figura 2.7.** Reacción para obtener nylon 6,6. **12**
- **Figura 2.8.** Reacción para obtener nylon 6 a partir del ácido ϵ -aminocaproico. **13**
- **Figura 2.9.** Reacción más común para obtener polietilén tereftalato (PET). **13**
- **Figura 2.10.** Posibles reacciones de un isocianato orgánico. **14**
- **Figura 2.11.** Isocianatos más comunes para la fabricación de poliuretanos. **14**
- **Figura 2.12.** Poliuretano a partir de un diol. **15**
- **Figura 2.13.** Estructura esquemática de polímeros lineales, ramificados y entrecruzados. **17**
- **Figura 2.14.** Representación esquemática de la formación de ramificaciones en el polietileno sintetizado vía radical. **18**
- **Figura 2.15.** Secuencias estéreoestructurales de polímeros vinílicos. **19**
- **Figura 2.16.** Modelo característico para representar el estado amorfo. **21**
- **Figura 2.17.** Modelo esquemático del estado cristalino. **21**
- **Figura 2.18.** Estéreoregularidad en la estructura cristalina. **23**
- **Figura 2.19.** Determinación de Tg y Tm por cambios en su volumen específico. **27**
- **Figura 2.20.** Tipos de polímeros sintéticos. **29**
- **Figura 2.21.** Deformación molecular elástica. **32**
- **Figura 2.22.** Proceso de vulcanización del isopreno. **33**
- **Figura 2.23.** Proceso de síntesis del Kevlar. **36**
- **Figura 2.24.** Reacción general por metátesis olefinica. **37**
- **Figura 2.25.** Mecanismo de Chauvin **38**
- **Figura 2.26.** Catalizadores más utilizados en la metátesis olefinica. **39**
- **Figura 2.27.** Reactividad de catalizadores de Grubbs de segunda generación. **40**
- **Figura 2.28.** Polimerización por metátesis de apertura de anillo de un norborneno. **41**
- **Figura 2.29.** ROMP. Mecanismo de reacción. **43**
- **Figura 2.30.** Reacción de metátesis de cierre de anillo (Backbiting). Metátesis cruzada (Transferencia de cadena). **44**
- **Figura 2.31.** ROMP del dicitropentadieno. **45**
- **Figura 2.32.** Comparativa de los tipos de reflexiones. **51**
- **Figura 2.33.** Escaneo DSC de tereftalato de polietileno. **56**
- **Figura 2.34.** Reómetro rotacional en flujo continuo. **58**
- **Figura 2.35.** Deformación por esfuerzo de cizalla. **58**
- **Figura 2.36.** Ensayo rotacional: Curva de flujo. **59**
- **Figura 2.37.** Curvas de viscosidad aparente, en ensayos de flujo continuo. **60**
- **Figura 2.38.** Componentes viscoelásticas de la relación esfuerzo/deformación. **61**
- **Figura 2.39.** Propiedades viscoelásticas, en ensayos de reología dinámica de barrido de frecuencias. **61**
- **Figura 2.40.** Curvas resultantes de una prueba SAOS típica. **62**
- **Figura 2.41.** Tipos de abrazaderas que puede emplear un sistema para pruebas mecánicas de materiales poliméricos sólidos. **65**
- **Figura 3.1.** Estructura molecular del oleato de disorbitano (OS). **70**
- **Figura 3.2.** Columna de cromatografía de exclusión de tamaño a baja presión. **72**
- **Figura 3.3.** Reacción COD/OS. **74**
- **Figura 3.4.** Reacción COD/OS + CAT. **74**
- **Figura 3.5.** Etapa final de la reacción. Se añadió etil vinil éter. **74**

- **Figura 3.6.** Precipitación con metanol en exceso. **75**
- **Figura 3.7.** Polímero telequérico + MDI. **78**
- **Figura 3.8.** Preparación de muestra en reómetro. **78**
- **Figura 4.1.** Reacción de metátesis para obtener oleato de di-sorbitano. **81**
- **Figura 4.2.** Distribución de masa recuperada en fracciones SEC del oleato de di-sorbitano (OS). **81**
- **Figura 4.3** Fracción SEC recuperada. **82**
- **Figura 4.4** Fracciones secas recuperadas. **82**
- **Figura 4.5.** Espectro de FTIR de la fracción 4 del oleato de di-sorbitano. **84**
- **Figura 4.6.** Síntesis de polímero telequérico a partir de oleato de di-sorbitano. **85**
- **Figura 4.7.** Síntesis de polímero telequérico a partir de 1,18-octadecenediol. **85**
- **Figura 4.8.** Producto final. **87**
- **Figura 4.9.** Espectro FTIR del producto de la ROMP del oleato de di-sorbitano. Experimento MET COD. **88**
- **Figura 4.10.** Espectro FTIR del producto de la ROMP del oleato de di-sorbitano. Experimentos F1 COD OS-b. **89**
- **Figura 4.11.** Peso molecular (Mn) vs Relación de concentraciones [COD]/[OS]. **92**
- **Figura 4.12.** Curva de viscosidad vs velocidad de corte Fa COD OS-1. **93**
- **Figura 4.13.** Curva de viscosidad vs velocidad de corte Fa COD OS-2. **95**
- **Figura 4.14.** Curva de viscosidad vs velocidad de corte Fa COD OS-3. **96**
- **Figura 4.15.** Curva reológica. Barrido de frecuencia. G' modulo elástico y G'' modulo viscoso. F1 COD OS-b. **98**
- **Figura 4.16.** Curva reológica. Barrido de frecuencia. G' modulo elástico y G'' modulo viscoso. F3 COD OS-b. **98**
- **Figura 4.17.** Curva reológica. Barrido de frecuencia. G' modulo elástico y G'' modulo viscoso. F1 COD OS-3. **99**
- **Figura 4.18.** Analisis DSC del experimento F4 COD OS-3. **101**
- **Figura 4.19.** Analisis DSC del experimento F4 COD OS-3. **102**
- **Figura 4.20.** Analisis DSC. Comparativas entre diferentes relaciones de [COD]/[OS]. Experimento F2 COD OS-b. **103**
- **Figura 4.21.** Analisis DSC. Comparativas entre los puntos de fusión del experimento F2 COD OS-b. **104**
- **Figura 4.22.** Síntesis de poliuretanos biobasados. **106**
- **Figura 4.23.** Mecanismo de reacción entre grupo isocianato e hidroxilo para formar grupo uretano. **107**
- **Figura 4.24.** Producto final. Fin del proceso de curado. **107**
- **Figura 4.25.** Producto final. Comparativa PU F3. **108**
- **Figura 4.26.** Producto final. Comparativa PU F1. **108**
- **Figura 4.27.** Espectro de FTIR. Poliuretanos a partir de polímero telequérico bio-basado y MDI. PU F3 COD OS-b. **110**
- **Figura 4.28.** Curva de viscosidad vs Temperatura. PU Fa COD OS-1 y PU MET COD DO-1. **111**
- **Figura 4.29.** Curva de viscosidad vs Temperatura. PU Fa COD OS-2 y PU MET COD DO-2. **112**
- **Figura 4.30.** Curva de viscosidad vs Temperatura. PU Fa COD OS-3 y PU MET COD DO-3. **113**
- **Figura 4.31.** Curva reológica. Rampa de temperatura. G' modulo elástico y G'' modulo viscoso. PU F1 COD OS-1. **114**
- **Figura 4.32.** Curva reológica. Rampa de temperatura. G' modulo elástico y G'' modulo viscoso. PU F1 COD OS-2. **115**
- **Figura 4.33.** Curva reológica. Rampa de temperatura. G' modulo elástico y G'' modulo viscoso. PU F1 COD OS-3. **116**
- **Figura 4.34.** Termograma DMA.G', G'' y tan delta vs T. PU F3 COD OS-1. **117**
- **Figura 4.35.** Termograma DMA.G', G'' y tan delta vs T. PU F1 COD OS-3. **118**

Capítulo 1

Introducción e información general

1.1. Antecedentes

En la actualidad, los polímeros bio-basados, a pesar de ser productos obtenidos a partir de recursos renovables, representan apenas una pequeña fracción del mercado global de los plásticos, menos de un 1% del total del mercado, aunque se proyecta un crecimiento del 10% para los próximos 5 años en el mercado global, debido a la alta demanda para reemplazar las materias primas derivadas del petróleo, por materias primas, provenientes de recursos renovables para la producción de polímeros.

El interés por los polímeros bio-basados ha ido aumentando notablemente en los últimos 10 años. Éstos ofrecen importantes ventajas, reduciendo la dependencia de los combustibles fósiles y, en consecuencia, los impactos relacionados sobre el medio ambiente como lo son las emisiones de dióxido de carbono. Los polímeros bio-basados representan una alternativa a los problemas con los plásticos comunes, porque sus precursores son provenientes de fuentes renovables y sus desperdicios pueden reintegrarse al proceso, esto puede ser el futuro de la industria del plástico.

1.2. Justificación

Hablar de sustentabilidad en la industria del plástico es algo que hasta hace 10 años era algo inconcebible por las limitaciones que hay alrededor de sus procesos, afortunadamente nunca se ha abandonado la investigación en torno a alternativas, como los plásticos biobasados y los plásticos biodegradables, muchas de ellas contrapuestas por dos principales vertientes: la producción y el consumo.

La producción sustentable busca minimizar el uso de recursos, como agua y energía; la eficiencia de procesos para la reducción de desperdicios, diseños eco amigables que reduzcan el uso de materia prima no renovable e innovaciones tecnológicas para el desarrollo de biopolímeros de calidad.

Con relación al consumo sustentable, se busca concientizar al usuario en el uso responsable del plástico desechable, en la disposición adecuada y diferenciada desde el lugar de origen hasta la deposición final, en la reutilización en los casos factibles y en el fomento al reciclaje mecánico y energético.

En 2010 durante una de las jornadas de trabajo de la Cumbre de Cambio Climático de la ONU, Denkstatt, consultora independiente especializada en desarrollo sostenible, señala que el uso de los plásticos permite ahorrar entre cinco y nueve veces la cantidad de CO₂ durante su uso y el proceso de recuperación, del que emiten durante su producción.

Con base en lo anterior, se puede observar la importancia que tiene establecer una ruta sintética ideal para los plásticos biobasados, ya que estos además de funcionar como alternativa eco amigable en la industria del plástico, su proceso con reactivos obtenidos de fuentes renovables o incluso reutilizables nos coloca en una vía más corta hacia la sustentabilidad.

A partir de estas ideas se llega a la concreta explicación del porqué de esta investigación; para la síntesis de nuevos polímeros, que reducirán en una cierta proporción el uso de compuestos derivados del petróleo o de fuentes no-renovables, se busca una incorporación parcial de compuestos derivados de fuentes renovables, cómo

son los oleatos de sorbitano que se derivan de aceites vegetales y los de sorbitol, derivados de azúcares.

La obtención de productos biobasados a partir de una polimerización de metátesis por apertura de anillo (ROMP), con grupos terminales alifáticos de cadena larga saturada con grupos sorbitano al final de la cadena permite la formación de poliuretanos. Estos grupos sorbitano presentan multifuncionalidad de grupos OH, lo que genera estructuras parcialmente ramificadas con conformaciones complejas que modifican las propiedades mecánicas obteniendo así productos biobasados más resistentes, flexibles o elásticos.

1.3. Planteamiento del problema

La obtención de polímeros biobasados es una alternativa que busca el mejor aprovechamiento de nuestros recursos naturales con el acoplamiento parcial de moléculas provenientes de aceites vegetales, desperdicios de cocina o aceites residuales en los procesos de polimerización, lo que sería un paso importante ante esta crisis ambiental.

Recientes investigaciones sobre polímeros biobasados se han enfocado en el uso de moléculas telequéricas debido a su bi-funcionalidad por contener grupos activos en sus extremos como el grupo OH, que aporta mayor funcionalidad a la cadena.

Tener una mayor funcionalidad en la cadena favorece la formación de polímeros con peso molecular alto, mejorando sus propiedades y características como, por ejemplo, una relación resistencia/densidad alta que es excelente para un material que funciona como aislante, tener buena resistencia a los ácidos, álcalis y disolventes, o resistencia mecánica que aporte flexibilidad y elasticidad para potenciar sus usos como envases o recubrimientos.

1.4. Hipótesis

A partir de una polimerización de metátesis por apertura de anillo (ROMP) del 1,5-ciclooctadieno (COD) en presencia de oleato de di-sorbitano, actuando como agente de transferencia, y catalizador de Grubbs de segunda generación, se producirán polímeros telequéricos que serán precursores en la síntesis de poliuretanos parcialmente biobasados.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo general.

Obtener polímeros parcialmente biobasados de cadena larga, que tendrían un alto peso molecular, a partir de polímeros telequéricos productos de la ROMP del 1,5-ciclooctadieno (COD) con un monómero biobasado, tal como el oleato de di-sorbitano

1.5.2. Objetivos específicos.

- Sintetizar el monómero biobasado (oleato de di-sorbitano) a partir de monooleato de sorbitano.
- Purificar el monómero biobasado para aislar la fracción del oleato de di-sorbitano (OS) que actuara como agente de transferencia en la ROMP del 1,5-ciclooctadieno para obtener polímeros telequéricos.
- Evaluar la funcionalidad del polímero telequérico generado por la ROMP del 1,5-ciclooctadieno en presencia de oleato de di-sorbitano (OS) con la formación de poliuretanos parcialmente biobasados.

Capítulo 2

Fundamentos

2.1. Polímeros

En la naturaleza existen moléculas de gran tamaño llamadas macromoléculas. Estas moléculas están formadas por miles de átomos por lo que sus pesos moleculares son muy elevados.

Los polímeros son un tipo particular de macromolécula, que se caracteriza por tener una unidad que se repite a lo largo de la molécula. Las pequeñas moléculas que se combinan entre si mediante un proceso químico, llamado reacción de polimerización, para formar el polímero se denominan monómeros.

La unión de todas estas pequeñas moléculas da lugar a una estructura de constitución repetitiva en el polímero que se conoce con el nombre de unidad constitucional repetitiva (ucr) o unidad monomérica; la longitud de la cadena del polímero viene determinada por el número de ucr que se repiten en la cadena.¹

Para que una sustancia pueda considerarse como monómero, esta debe tener una funcionalidad (f) ≥ 2 . La funcionalidad está relacionada con el número de grupos funcionales presentes en la molécula, así por ejemplo, el ácido acético tiene una funcionalidad de 1, mientras que la etilendiamina tiene una funcionalidad de dos y el glicerol tiene una funcionalidad de tres. En el caso de las olefinas, el doble enlace se considera con una funcionalidad igual a 2.

Cuando la funcionalidad del o de los monómeros que intervienen en una polimerización es de 2 se obtienen polímeros lineales, mientras que si alguno de ellos

tiene una funcionalidad superior se obtienen polímeros ramificados o entrecruzados, tal como se puede apreciar en la figura 2.1.

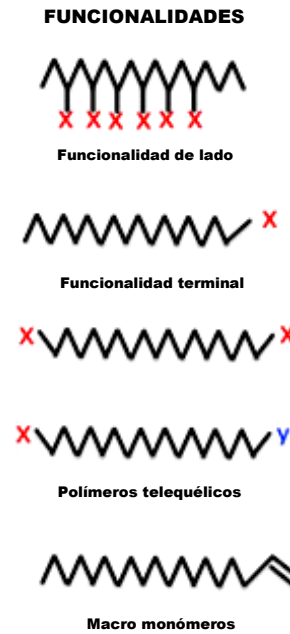


Figura 2.1 Funcionalidades en polímeros. (Matyjaszewski et al. 2001)

La ciencia de las macromoléculas estudia tanto los materiales de origen biológico como sintético. El grupo de polímeros biológicos, que está relacionado con la esencia de la vida misma, está constituido por los polisacáridos, como el almidón, la celulosa, las proteínas y los ácidos nucleicos, entre otras sustancias.²

Aparte de estos polímeros que se pueden considerar naturales, han sido desarrollados una cantidad de polímeros sintéticos. Las primeras síntesis tenían como objetivo la obtención de sustitutos de algunas macromoléculas naturales como el caucho y la seda, en la actualidad se han logrado desarrollar impresionantes avances tecnológicos en este campo que se han vuelto imprescindibles para el desenvolvimiento de la vida moderna.^{2,3}

Algunos ejemplos de polímeros sintéticos son:

- Los elastómeros: Sustancias que poseen la elasticidad que caracteriza al caucho y al igual que este se emplean para fabricar gomas, mangueras o neumáticos.
- Las fibras: Materiales capaces de orientarse para formar filamentos largos y delgados como el hilo. Poseen una gran resistencia a lo largo del eje de orientación, tal como ocurre con el algodón, la lana y la seda. Tienen su principal aplicación en la industria textil.
- Los plásticos: Son polímeros que pueden ser moldeados a presión y transformados en diversos objetos con formas diferentes, o bien, usados como pinturas o recubrimientos de superficies.

Resumir las aplicaciones actuales de los polímeros resulta una tarea casi imposible. En el mundo contemporáneo los polímeros sintéticos han copado todos los ámbitos del desarrollo y la elaboración de productos manufacturados, sustituyendo materiales usados tradicionalmente, tales como la madera, metales y materiales cerámicos.

Así, por ejemplo, estos materiales encuentran aplicación en campos tan diversos como la medicina (donde se emplean como prótesis, válvulas cardíacas entre otras muchas aplicaciones), ingeniería (partes de vehículos y de computadores, tableros, y cientos de aplicaciones más), agricultura, etc. Los polímeros también se utilizan en los deportes y en objetos de uso diario, como recipientes y utensilios de todo tipo. Solo basta con mirar a nuestro alrededor para darnos cuenta de que estamos sumergidos en un mundo lleno de materiales poliméricos.

El uso y aplicaciones de estos materiales crece cada día, por lo que se hace muy importante conocer estos materiales lo mejor posible, no solo por las ventajas que nos ofrecen, sino también por los inconvenientes que causan debido a su acumulación cuando ya no son útiles.³

2.1.1. Síntesis y mecanismos de reacción

Procesos de polimerización.

Las reacciones de polimerización son muy variadas y sus mecanismos de reacción obedecen a la estructura química de los monómeros que les dan origen. Por lo tanto, la mayoría de estos mecanismos, son los mismos que se observan en las reacciones químicas de moléculas orgánicas sencillas.

Los procesos de polimerización fueron clasificados originalmente por Carothers en 1929 como polimerización por condensación y adición, basándose en la comparación de la fórmula molecular de los polímeros obtenidos con la de los monómeros de los cuales fueron formados.

Posteriormente Flory en 1953 proporcionó una nueva base para la clasificación, de acuerdo con el mecanismo de la polimerización, definiéndolos como polimerización en etapas y polimerización en cadena. En la actualidad los términos condensación y etapas, así como adición y cadena son comúnmente utilizados.³

Las características generales de la polimerización en etapas (condensación) son las siguientes:

- a) La polimerización transcurre mediante reacción entre grupos funcionales, usualmente de distinta naturaleza, tales como hidroxilo (-OH), cloruros de acilo (-COCl), carboxilo (-COOH), amina (-NH₂), etc., y por lo general con eliminación de una molécula pequeña.
- b) El grupo funcional resultante de la reacción de los grupos funcionales de los monómeros forma parte de la cadena principal del polímero, repitiéndose ininterrumpidamente a lo largo de ella.
- c) En cualquier instante a lo largo de la polimerización, la mezcla de reacción consiste en una distribución continua de tamaños moleculares que comprende desde el mismo monómero hasta polímero de elevado peso molecular.

A continuación, en la figura 2.2., se muestra un ejemplo de este tipo de reacción:

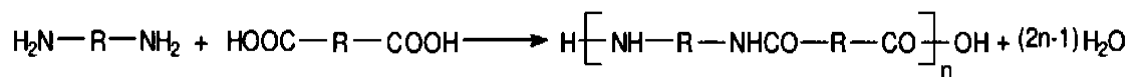


Figura 2.2. Polimerización por etapas (condensación).

Por su parte las características más relevantes de la polimerización en cadena (adición) se resumen a continuación:

- a) La polimerización transcurre mediante la adición continua de monómero a una cadena en crecimiento, que contiene un extremo activado hasta el momento de su terminación.

- b) La reacción transcurre sin pérdida de materia, por lo que la unidad constitucional repetitiva del polímero y el monómero presentan una estequiometría idéntica.
- c) En cualquier instante a lo largo de la polimerización, la mezcla de reacción tiene una composición constituida por monómero y polímero de elevado peso molecular.

Un ejemplo de esta reacción lo constituye la polimerización vinílica:

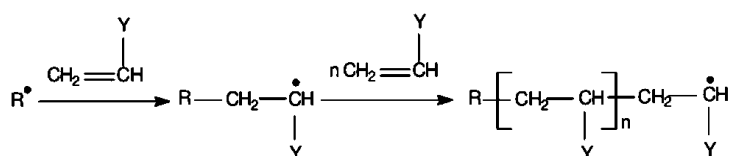


Figura 2.3. Etapas de la polimerización en cadena (adición).

Dependiendo del tipo de mecanismo, la evolución del peso molecular promedio del polímero que se genera es claramente diferente. En la poliadición, las cadenas adquieren sus tamaños finales desde el comienzo de la reacción, por lo que el peso molecular apenas varía con la conversión. En la policondensación, las cadenas están continuamente creciendo por combinación de otras más cortas, es decir, los primeros productos son los dímeros, después los trímeros, los tetrámeros y finalmente después de una serie de pasos los polímeros, por lo que el peso molecular crece exponencialmente con la conversión⁴. Por ejemplo, en la polimerización en cadena a cualquier tiempo de polimerización se encuentra polímero de alto peso molecular y monómero, mientras que en la polimerización por etapas solo es posible encontrar polímero de alto peso molecular cerca del final de la polimerización, cuando las conversiones son mayores del 92%. Este comportamiento se ilustra claramente en el gráfico de la figura 2.4.

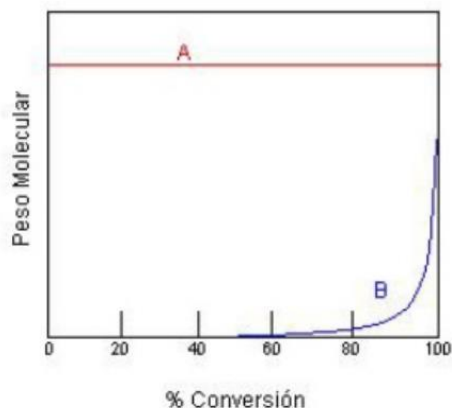


Figura 2.4. Evolución del peso molecular con la conversión según el mecanismo de la polimerización. A: p. en cadena; B: p. en etapas. (Francisco López Carrasquero, 2005).

La polimerización por apertura de anillos de monómeros cíclicos como el óxido de propileno

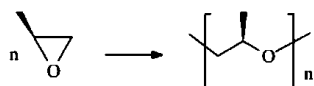


Figura 2.5. Polimerización por apertura de anillo del óxido de propileno.

o de la ϵ -caprolactama pueden proceder por etapas o cadenas dependiendo de las condiciones de la reacción y la catálisis empleada.

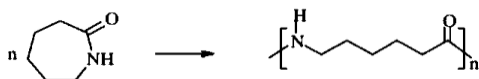


Figura 2.6. Polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactama.

2.1.2. Preparación de polímeros sintéticos.

2.1.2.1 Polimerización por etapas

La polimerización por etapas se lleva a cabo por la reacción entre grupos funcionales usualmente de distinta naturaleza y se caracteriza porque cada paso o etapa ocurre de manera independiente. Se conocen muchos tipos diferentes de polímeros de condensación, la mayoría de ellos con importantes aplicaciones industriales y

comerciales. En este apartado se describirán algunos ejemplos de síntesis de los cuatro tipos de polímeros de condensación más comunes: poliamidas, poliésteres, policarbonatos y poliuretanos.

2.1.2.2 Poliamidas y poliésteres

Los ácidos carboxílicos reaccionan con las aminas para dar amidas y con alcoholes para dar ésteres. Ahora bien, cuando el ácido tiene una funcionalidad de 2 o más y reacciona con una amida o alcohol de las mismas características, se obtienen poliamidas o poliésteres. Si cada monómero es bifuncional el crecimiento solo puede ocurrir en dos direcciones resultando un polímero lineal, mientras que, si uno de ellos tiene una funcionalidad mayor, se pueden obtener polímeros ramificados o entrecruzados.

El nylon o nailon, es el nombre común con que se designan a muchas poliamidas de uso comercial. Éstas se preparan mediante la reacción entre diácidos y diaminas, para ser empleadas como telas resistentes, por ejemplo, las famosas medias de nylon casi invisibles que emplean las damas o cuerdas de muy alta resistencia. La más común de ellas es el nylon 6,6 y su reacción se muestra en la figura 2.7:

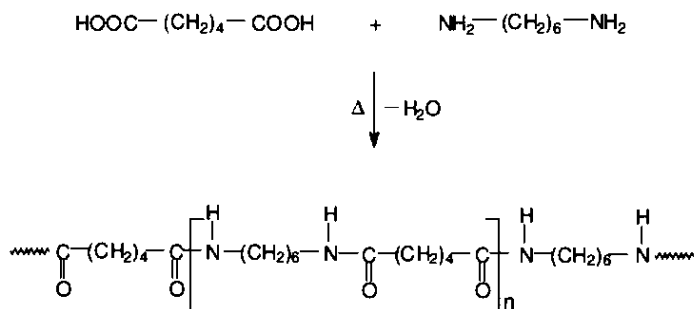


Figura 2.7. Reacción para obtener nylon 6,6.

Los nylons también pueden prepararse a partir de un monómero que contenga un grupo amino en un extremo y el ácido en el otro. Un ejemplo de ello es el nylon 6 que se

puede preparar a partir del ácido ϵ -aminocaproico, el cual se obtiene por calentamiento de la ϵ -caprolactama, tal como se muestra a continuación:

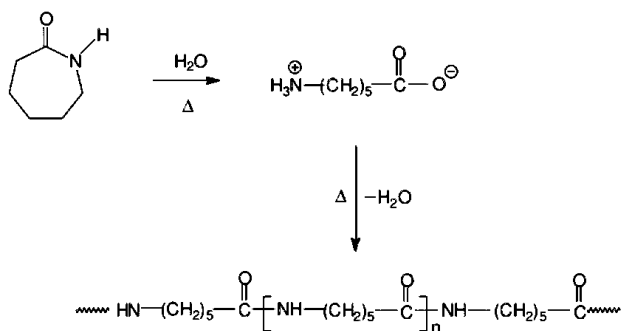


Figura 2.8. Reacción para obtener nylon 6 a partir del ácido ϵ -aminocaproico.

El nylon 6 también conocido comercialmente como perlón, se emplea en la fabricación de fibras flexibles para cuerdas y refuerzos de llantas. Uno de los poliésteres más comunes es el poli(tereftalato de etileno) conocido comercialmente como PET, que se prepara mediante la transesterificación del tereftalato de dimetilo con etilenglicol como se muestra en la figura 2.9:

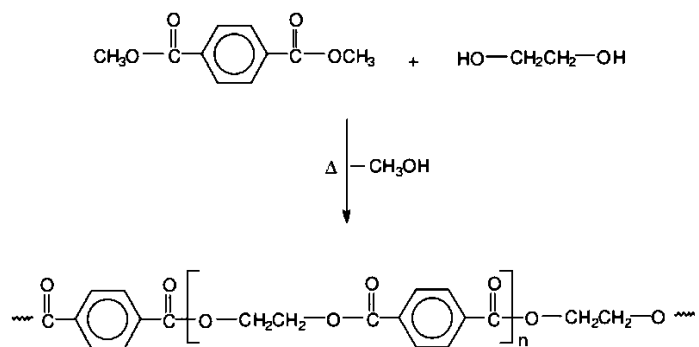


Figura 2.9. Reacción más común para obtener polietilén tereftalato (PET).

Dependiendo del procesado al que se someta el polímero, se puede hilar para formar fibras (dacrón) para fabricar telas y cuerdas de llantas o bien como una película

llamada mylar de la que se fabrican cintas magnetofónicas. El PET también se moldea a presión para fabricar las botellas de refresco que se usan en la actualidad.²

2.1.2.3 Poliuretanos

Los isocianatos orgánicos ($R-N=C=O$), son compuestos muy reactivos que pueden reaccionar con alcoholes, aminas o agua según se indica a continuación en la figura 2.10:

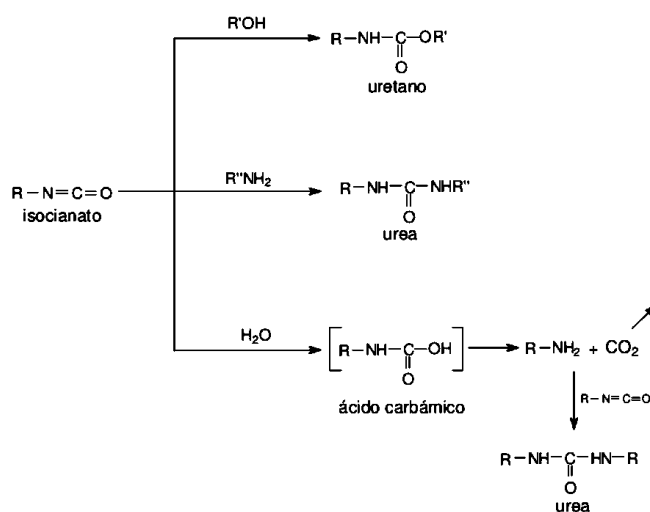
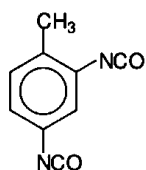
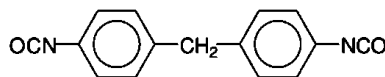


Figura 2.10. Posibles reacciones de un isocianato orgánico.

Entre los isocianatos más comunes para la fabricación de poliuretanos están:



2,4-toluendiisocianato



4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI)

Figura 2.11. Isocianatos más comunes para la fabricación de poliuretanos.

que pueden formar poliuretanos cuando se hacen reaccionar con dioles:

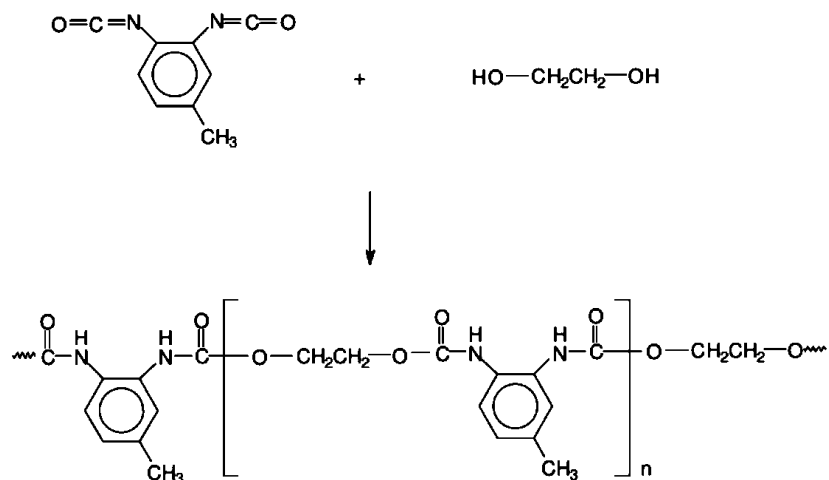


Figura 2.12. Poliuretano a partir de un diol.

Los poliuretanos tienen muchas aplicaciones como elastómeros, fibras o recubrimientos. Una aplicación común es la fabricación de espumas que se emplean como relleno en colchones o cojines.⁷

2.1.4. Cadenas poliméricas.

2.1.4.1 Morfología.

Según la forma de las cadenas los polímeros pueden ser clasificados como polímeros lineales, ramificados o entrecruzados. Existen otras morfologías como los polímeros estrella, peine y escalera que no discutiremos aquí. Los casos descritos anteriormente, donde las unidades monoméricas se encuentran unidas una al lado de la otra a lo largo de una sola dirección es denominada polímeros lineales. Ahora bien, bajo ciertas condiciones o con ciertos tipos de monómeros, se pueden obtener polímeros con otro tipo de arquitectura que se caracterizan por tener ramificaciones que se generan a partir de la cadena principal.⁷

Los polímeros ramificados pueden ser obtenidos en procesos de polimerización por etapas o en cadena, aunque las razones por las que éstas se generan son generalmente diferentes en ambos casos. Las diferencias entre todos estos tipos de polímeros se muestran en la figura 2.13.

La presencia de ramificaciones tiene efectos significativos en muchas propiedades físicas del polímero. El cambio más importante en las propiedades es la disminución en la cristalinidad. Los polímeros ramificados no pueden acomodarse fácilmente en una red cristalina como lo hacen los polímeros lineales. Por otra parte, los polímeros ramificados son mucho menos solubles que sus homólogos lineales y los polímeros entrecruzados son materiales insolubles.

El entrecruzamiento puede ocurrir durante el proceso de polimerización o después mediante reacciones químicas diversas. El entrecruzamiento es usado para impartir buenas propiedades elásticas en algunos elastómeros, así como también para proporcionar rigidez y estabilidad dimensional a algunos materiales llamados termoplásticos. Estos últimos poseen altos grados de entrecruzamiento y se emplean en la fabricación de diversos enseres.⁷

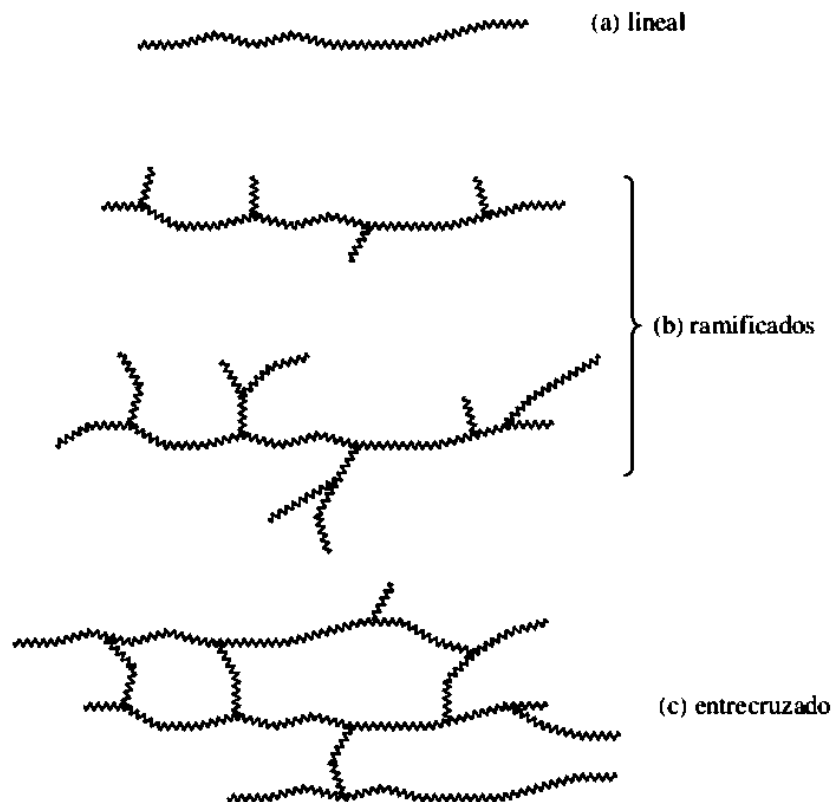


Figura. 2.13. Estructura esquemática de polímeros lineales, ramificados y entrecruzados. Fuente: Cano, Diana. “Evaluación técnica y ambiental del proceso de almacenamiento de cenizas de carbón activadas alcalinamente para su uso como estabilizante de suelos”. THES (2016).

Un ejemplo característico de un polímero ramificado es el polietileno de baja densidad, que es un material suave que se emplea, entre otras cosas, para fabricar tuberías, bolsas y como recubrimiento de cables. Las ramificaciones de las cadenas son consecuencia de la sustracción de un hidrógeno de la parte intermedia de la cadena por el radical libre de uno de los extremos, permitiendo el crecimiento de una ramificación a causa del radical allí generado. En la figura 2.14 se muestra el mecanismo de la formación de la ramificación.

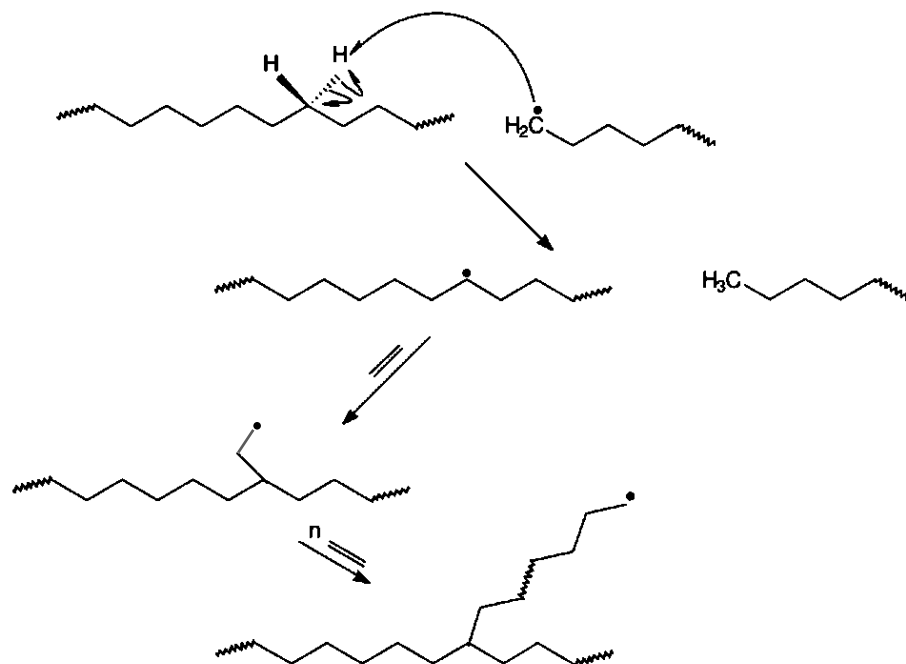


Figura 2.14 Representación esquemática de la formación de ramificaciones en el polietileno sintetizado vía radical.

2.1.4.2 Configuración de la cadena polimérica (tacticidad).

La estructura de un polímero generado por un monómero vinílico puede dar origen a varios arreglos configuracionales debido a que las unidades monoméricas pueden ser incorporadas a la cadena mediante uniones cabeza-cola y/o uniones cabeza-cabeza y cola-cola. Por lo tanto, podemos notar que el monómero se puede incorporar a la cadena en más de una secuencia estereoestructural donde el sustituyente puede quedar por encima o por debajo del plano de la cadena principal tal como se muestra en la figura 2.15, dando origen a lo que se conoce como tacticidad.⁶

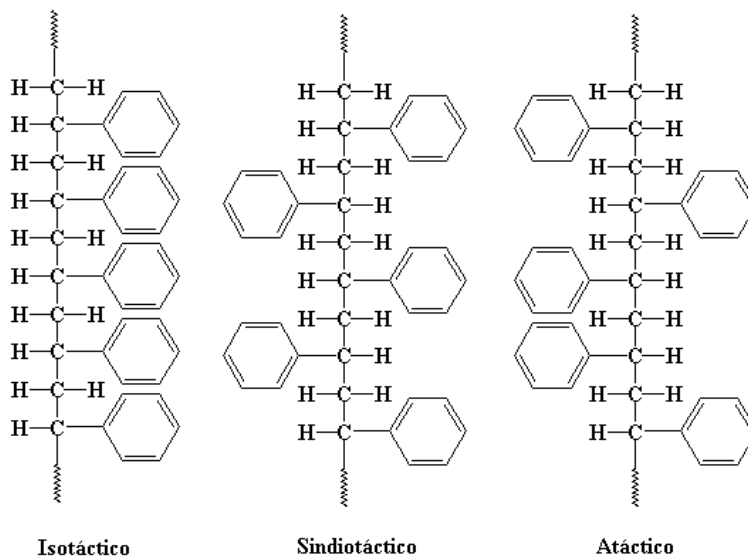


Figura 2.15. Secuencias estereoestructurales de polímeros vinílicos. (Francisco López Carrasquero, 2005).

La tacticidad es un término usado en la química de polímeros para referirse a la posición relativa de las cadenas laterales o grupos R a lo largo de la cadena principal. La configuración resultante cuando todos los sustituyentes quedan por encima (o por debajo) del plano de la cadena principal recibe el nombre de isotáctica. Si los grupos sustituyentes se distribuyen alternativamente por encima y por debajo del plano se llama sindiotáctica. Cuando los grupos sustituyentes están distribuidos de manera aleatoria a lo largo del plano de la cadena principal se denomina atáctica. La tacticidad tiene un significado físico importante ya que la cristalinidad requiere de un arreglo estructural regular.⁶

2.1.5 Cristalinidad

La cristalinidad es una propiedad que está relacionada con el orden molecular. Así, un material en el cual sus moléculas se encuentran empaquetadas de manera ordenada se dice que es cristalino, por el contrario, una sustancia en la cual no existe orden molecular se considera amorfo.

En el caso de los polímeros los términos cristalino y amorfo se usan para designar las regiones ordenadas y desordenadas del material. Ahora bien, el que un polímero tenga una estructura cristalina o amorfa depende fundamentalmente de dos factores: su arquitectura molecular y del procesado. Antes de seguir adelante vamos a describir cada uno de estos estados.⁸

2.1.5.1 Estado amorfo.

Aunque la estructura detallada del estado amorfo no se conoce perfectamente, esta se caracteriza por la ausencia tanto de orden axial como ecuatorial, es por ello que las técnicas habituales empleadas para la caracterización estructural proporcionan muy poca información acerca de su naturaleza. Los modelos capaces de explicar el comportamiento físico de este estado son fundamentalmente de carácter teórico. El modelo más aceptado es el ovillo estadístico, fundamentalmente porque permite explicar de manera cuantitativa un buen número de propiedades. En este modelo las cadenas de polímero se encuentran dispuestas entre sí de manera que recuerdan un plato de espaguetis (ver figura 2.16).⁸

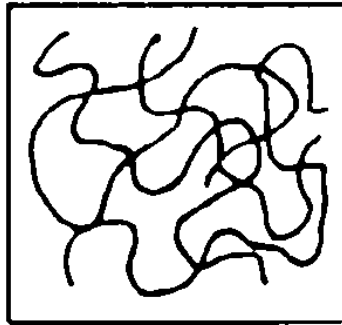


Figura 2.16. Modelo característico para representar el estado amorfo.

Fuente: Estructura y propiedades de los polímeros. (s.f.). Recuperado en diciembre 2020 de https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/16883/1/Tema_1._Estructura_y_propiedades_de_los_polimeros.pdf.

2.1.5.2 Estado cristalino.

El estado cristalino es un estado bifásico en el cual coexisten la fase cristalina junto con la amorfa, la fase cristalina está constituida por zonas ordenadas que se encuentran inmersas en una matriz formada por polímero amorfo. Esto se muestra esquemáticamente en la figura 2.17.

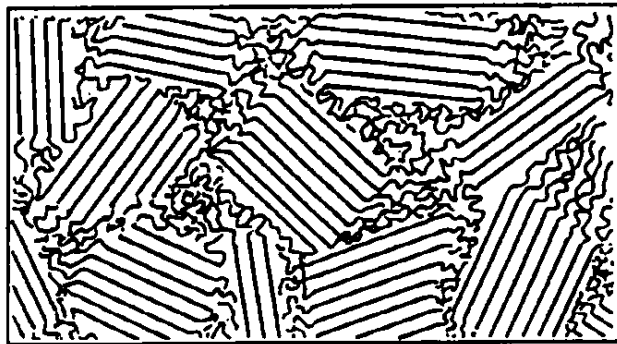


Figura 2.17. Modelo esquemático del estado cristalino.

Fuente: Estructura y propiedades de los polímeros. (s.f.). Recuperado en diciembre 2020 de https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/16883/1/Tema_1._Estructura_y_propiedades_de_los_polimeros.pdf.

Un polímero cuya estructura molecular sea totalmente cristalina no es posible en la práctica actual. El problema se encuentra en el tamaño de la molécula, cuando comienza la solidificación crece la viscosidad del material, lo que va obstaculizando el movimiento de las moléculas poliméricas, por lo que resulta difícil encontrar el arreglo

regular necesario para la formación del cristal. Por esta razón los polímeros capaces de cristalizar se denominan rigurosamente como polímeros semicristalinos. La extensión y el tipo de cristalinidad en un polímero puede ser determinada experimentalmente mediante técnicas de densidad, rayos X, difracción de electrones, o resonancia magnética nuclear.

2.1.5.3 Factores que influyen en la cristalinidad.

Los polímeros cristalinos típicos son aquellos cuyas estructuras son estereoquímicamente regulares. Una vez que se tienen las condiciones más favorables para la cristalización de un polímero, su grado de cristalinidad vendrá dado por la constitución de la cadena y cualquier defecto que reduzca la regularidad constitucional de la misma afecta negativamente esta propiedad. Cuando un monómero capaz de producir un polímero semicristalino se copolimeriza con otro, aunque éste también de origen a un polímero de naturaleza cristalina, la cristalinidad disminuye. La cristalinidad también disminuye en polímeros de menor peso molecular debido al efecto que ejercen los grupos terminales de la cadena.⁶

La tacticidad o estereorregularidad afecta dramáticamente la cristalinidad (figura 2.18). Los polímeros con una estructura isotáctica o sindiotáctica, cuya unidad constitucional repetitiva es estereoquímicamente regular pueden solidificar en una red cristalina, los polímeros atácticos con un arreglo estereoquímico irregular generalmente no son capaces de presentar una cristalinidad significativa y solidifican como “vidrios amorfos”. También, la presencia de las ramificaciones reduce la cristalinidad, ya que, éstas disminuyen la simetría del polímero.⁵

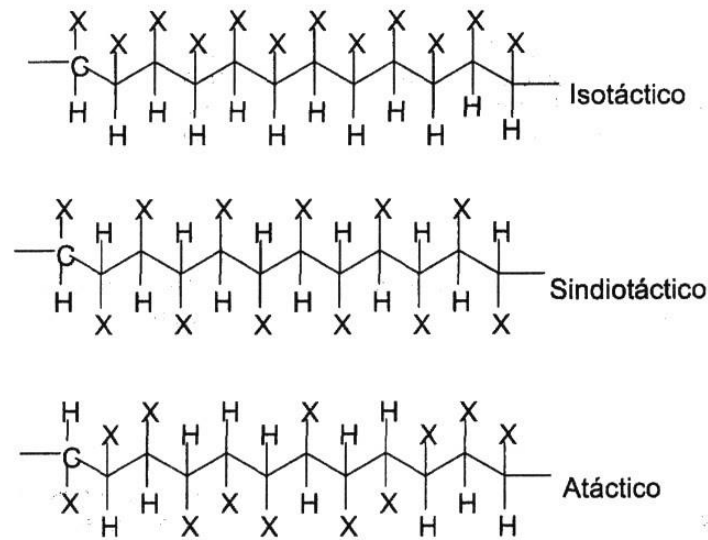


Figura 2.18. Estereorregularidad en la estructura cristalina.

Fuente: Caracterización de los polímeros. (2011). Recuperado en diciembre 2020 de <https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/09/peso-molecular-y-su-distribucion.html>.

Por otra parte, un polímero que es capaz de cristalizar no sólo depende de un buen ordenamiento molecular, la cual la lleva a empaquetarse en una estructura cristalina, sino también de las fuerzas secundarias de las cadenas poliméricas. En muchos otros polímeros la combinación de ambos factores resulta favorable en la cristalización.

Así, por ejemplo, el polietileno, cuyas fuerzas secundarias son pequeñas, tiene una alta tendencia a la cristalización debido a su estructura muy regular y flexibilidad de sus cadenas.

Las poliamidas exhiben una alta cristalinidad, pero en este caso es debido a la presencia del grupo amida que es capaz de establecer puentes de hidrógeno intermoleculares. Sin embargo, como la estructura de estos polímeros no es tan simple y requiere la cercanía de los grupos amida para un buen ordenamiento, el grado de cristalinidad, es por lo general, menor del esperado. La cristalinidad de las poliamidas

puede aumentarse significativamente con un estiramiento mecánico que facilite su ordenamiento.

La pérdida de regularidad estructural de polímeros como poliestireno, policloruro de vinilo y polipropileno con relación al polietileno, se traducen en una marcada disminución en su tendencia a cristalizar.

Por su parte polímeros con estructuras cíclicas rígidas en la cadena, como la celulosa o polímeros extensamente entrecruzados, como las resinas urea formaldehído presentan dificultad para cristalizar.^{6,7}

2.1.5.4. Transiciones térmicas.

Los materiales poliméricos se caracterizan por presentar dos tipos transiciones térmicas principales: la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g).

La temperatura de fusión (T_m) se determina como la temperatura a la que un polímero pasa del estado cristalino al estado de flujo viscoso.

La estructura cristalina de un polímero semicristalino sólido desaparece en T_m cuando el material experimenta un cambio de fase de sólido a líquido. En la temperatura de fusión, propiedades físicas del material, como la densidad, el índice de refracción, la capacidad de calor y la transparencia, cambian bruscamente a medida que el material se convierte en un líquido viscoso. La temperatura de fusión se mide comúnmente usando calorimetría diferencial de barrido (DSC). La temperatura de fusión disminuye dramáticamente con menor cristalinidad. Los polímeros generalmente se funden en un rango de temperatura estrecho en lugar de en un punto distinto. En una resina con una

cristalinidad particular, variaciones en las longitudes de las cadenas producen láminas de diferentes grosores, que se funden a temperaturas ligeramente diferentes. La temperatura de fusión dada para un polímero es generalmente la temperatura en el punto más alto del pico en un escaneo DSC.^{68, 90}

La temperatura de transición vítrea (T_g) se define como la temperatura a la cual el polímero o elastómero adquiere propiedades características de estado vítreo como fragilidad, rigidez y rigidez (al enfriarse). Esta temperatura (medida en °C) depende de la estructura química del polímero y, por lo tanto, puede usarse para identificar polímero o elastómero. Es la temperatura en el cual un polímero cambia de un estado rígido y quebradizo a otro blando y maleable, está presente sólo en polímeros amorfos y es diferente para cada polímero, esta la temperatura de transición se conoce como temperatura de la transición vítrea (T_g). La transición vítrea es una propiedad típica de la porción amorfa de un sólido semicristalino. Los polímeros amorfos solo exhiben una T_g , los polímeros cristalinos exhiben una T_m (temperatura de fusión) y típicamente una T_g ya que generalmente también hay una porción amorfa (semicristalinas). El valor de T_g depende de la movilidad de la cadena de polímero^{69, 90}.

La transición del vidrio al estado similar al caucho es una característica importante del comportamiento del polímero o elastómero, que marca una región de cambios dramáticos en las propiedades físicas, como la dureza y la elasticidad. En T_g se observan principalmente cambios en la dureza, el volumen, el porcentaje de alargamiento para romperse y el módulo de sólidos de Young. Algunos polímeros se usan por debajo de su T_g (en estado vítreo) como el poliestireno, el polimetacrilato de metilo, etc., que son duros y quebradizos; sus T_g son más altas que la temperatura ambiente. Mientras que

algunos polímeros se utilizan por encima de su T_g (en estado gomoso), por ejemplo, elastómeros de caucho como el poliisopreno, el poliisobutileno. Son suaves y flexibles en la naturaleza; sus T_g son inferiores a la temperatura ambiente.

A bajas temperaturas, las regiones en las que el polímero es amorfo se encuentran en estado vítreo y las moléculas tienen poca movilidad ya que el único movimiento permitido es un movimiento vibratorio débil, por lo tanto, el polímero es duro, rígido y frágil. Si el polímero se calienta, cuando alcanza la temperatura de transición vítrea, las moléculas pueden comenzar a moverse, por lo tanto, el polímero está gomoso y muestra suavidad y flexibilidad. Las transiciones deben considerarse como el efecto de la excitación, debido al aumento de la temperatura, de los movimientos vibratorios o rotacionales de los átomos, grupos atómicos y segmentos de cadena⁶⁹.

El estado normal de la mayoría de los polímeros termoestables es un sólido amorfo a temperatura ambiente. La disposición de las moléculas es una disposición aleatoria, caso contrario a un sólido cristalino donde las moléculas estarían en una disposición estructurada y repetitiva. A temperaturas inferiores a la T_g , las cadenas moleculares no tienen suficiente energía presente para permitirles moverse, están esencialmente bloqueadas en una estructura amorfa rígida debido a la corta longitud de la cadena, a los grupos moleculares que se ramifican fuera de la cadena y se entrelazan entre sí, o debido a una estructura molecular rígida. Cuando se aplica calor, las moléculas de polímero ganan algo de energía y pueden comenzar a moverse, la energía térmica es suficiente para cambiar la estructura rígida amorfa a una estructura flexible. Las moléculas de polímero se mueven libremente en la estructura. Este punto de transición se llama temperatura de transición vítrea.⁹⁰

La T_g se acompaña de un cambio en la capacidad calorífica del material. El polímero no se funde (a diferencia de un polímero cristalino que se fundirá cuando se aplica calor), pero experimenta un cambio en la estructura (de rígido a flexible) que produce un cambio en la capacidad calorífica del material⁶⁹.

Los polímeros completamente amorfos mostrarán solo la T_g , mientras que los polímeros semicristalinos exhiben ambas transiciones térmicas.

Estas transiciones térmicas pueden ser medidas por cambios de su volumen específico (figura 2.19) o por análisis térmico diferencial.⁵

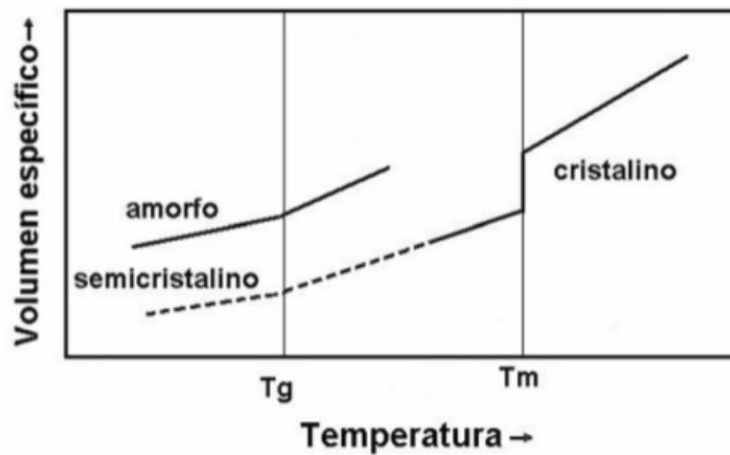


Figura. 2.19. Determinación de T_g y T_m por cambios en su volumen específico.
Fuente: Sólidos no cristalinos: el estado amorfo (s.f.). Recuperado en Diciembre 2020 de https://alojamientos.uva.es/guia_docente/uploads/2013/469/45757/1/Documento24.pdf.

Ambas transiciones pueden considerarse de manera simultánea ya que las dos son afectadas de manera similar por la estructura del polímero, simetría molecular, rigidez estructural y las fuerzas secundarias de las cadenas poliméricas; por lo que polímeros con bajo T_g tendrán bajo T_m y viceversa.⁵

2.1.5.5. Propiedades mecánicas.

Muchas propiedades de los polímeros, como pueden ser la resistencia a los solventes, resistencia química o resistencia eléctrica son muy importantes para usos específicos. Sin embargo, la primera consideración en la utilidad o aplicación general de un polímero es su comportamiento mecánico, más específicamente, su deformación al ser sometido a la tensión.

Los polímeros varían considerablemente sus propiedades mecánicas dependiendo del grado de cristalinidad, entrecruzamiento o una alta temperatura de transición vítrea. Los polímeros con alta resistencia mecánica tienen altos grados de cristalinidad, entrecruzamiento o una alta temperatura de transición vítrea; mientras que los polímeros flexibles y con poca resistencia mecánica, tienen características contrarias.

La resistencia mecánica se pierde por arriba de la T_g en el caso de los polímeros amorfos y sobre la T_m en el caso de los cristalinos.

Dependiendo de las propiedades características de cada polímero, éstos pueden ser empleados como fibras, plásticos rígidos, o elastómeros.¹⁰

2.1.6. Materiales poliméricos.

Los polímeros sintéticos pueden clasificarse de una manera general como plásticos, fibras y elastómeros⁸⁹ y las características de cada uno se resumen en la figura 2.20.

En esta sección haremos una breve descripción de algunos de los materiales más comunes en función de su clasificación. Es importante tener en cuenta que muchos

polímeros pueden quedar clasificados en más de una categoría dadas sus características particulares.¹¹

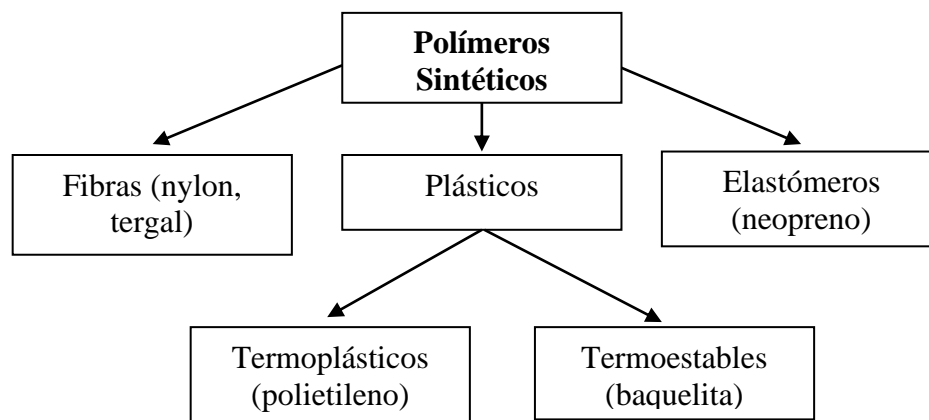


Figura 2.20. Tipos de polímeros sintéticos.

Fuente: Polímeros. (s.f.). Recuperado en diciembre 2020 de <http://www.cienciasfera.com/materiales/fisicayquimica/quimica/tema18/3polmeros.html>.

2.1.6.1 Plásticos.

Plástico es el nombre genérico y común que se le da a una serie de sustancias de estructura molecular y características físico-químicas semejantes, cuya característica fundamental es contar con elasticidad y flexibilidad durante un intervalo de temperaturas, permitiendo así su moldeado y adaptación a diversas formas. Este nombre proviene de su eminente plasticidad, es decir, su facilidad para adquirir ciertas formas.

La mayoría de los plásticos son, concretamente, materiales sintéticos y derivados del petróleo, obtenidos mediante procesos de polimerización, es decir, procesos de síntesis de largas cadenas de átomos de carbono, que dan origen a una sustancia orgánica maleable en caliente y resistente al frío. También existen plásticos que no son derivados del petróleo, como los plásticos derivados del almidón, la celulosa y ciertas bacterias⁷⁰.

Termoplásticos.

Un termoplástico es un material que, a temperaturas relativamente altas, se vuelve deformable o flexible, se derrite cuando se calienta y se endurece en un estado de transición vítrea cuando se enfría lo suficiente. La mayor parte de los termoplásticos son polímeros de alto peso molecular, los cuales poseen cadenas asociadas por medio de fuerzas de Van der Waals débiles como en el polietileno; fuertes interacciones dipolo-dipolo y enlace de hidrógeno, o incluso anillos aromáticos. Sus propiedades físicas cambian gradualmente si se funden y se moldean varias veces (historial térmico), generalmente van disminuyendo estas propiedades al debilitar los enlaces. Los más usados son el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el polibutileno (PB), el poliestireno (PS), el polimetilmetacrilato (PMMA), el policloruro de vinilo (PVC), el politereftalato de etileno (PET), el teflón o politetrafluoroetileno (PTFE) y el nylon⁷¹.

Termoestables.

Los plásticos termoestables son polímeros que mediante la presión y la temperatura se reblandecen y pueden moldearse en su fase fluida una sola vez y antes de que la reacción de polimerización haya finalizado por completo. El producto final termoestable ya no se reblandece nuevamente por acción de la presión y la temperatura, pues a elevadas temperaturas experimenta su descomposición. Una vez que han sufrido el proceso de calentamiento-fusión y formación-solidificación, se convierten en materiales rígidos que no vuelven a fundirse. El calor, la presión, la mezcla de las varias resinas u otros métodos inician la formación de enlaces cruzados. Este proceso no es reversible: una vez formado, no es posible reciclar de manera conveniente los termoestables⁷².

Los plásticos tienen una infinidad de aplicaciones que se pueden dividir como:

- Plásticos de uso general: Son materiales que se fabrican en grandes cantidades a bajo costo y son empleados en múltiples aplicaciones en la vida diaria como pueden ser recipientes, enseres domésticos, juguetes, etc.
- Plásticos de ingeniería: Su volumen de producción es menor y su precio más elevado. Se caracterizan por tener propiedades particulares para aplicaciones específicas. Estos plásticos pueden competir con los materiales metálicos o cerámicos a los que aventajan por su menor densidad y facilidad de procesado. Sus principales aplicaciones se encuentran en la industria automotriz.⁹
- Plásticos avanzados: Son materiales que se diseñan con una constitución molecular definida para satisfacer una aplicación concreta. Estos materiales tienen propiedades excepcionales que los califican como polímeros de vanguardia para el futuro. Entre las propiedades más relevantes de ellos destacan la biocompatibilidad y la formación de fases cristal líquido.¹²

2.1.6.2. Elastómeros.

Los elastómeros son materiales cuya propiedad característica es la de poseer una elasticidad instantánea, completamente recuperable e ilimitada a altas deformaciones. Estos materiales tienen pesos moleculares elevados, poseen una Tg muy baja, lo que les confiere una elevada flexibilidad en su estructura molecular.

Las moléculas de estos materiales contienen una moderada concentración de entrecruzamientos, factor responsable, en buena medida, del comportamiento elástico, ya que impide el desplazamiento de las cadenas. La deformación elástica puede observarse

cuando se estira y se recoge una banda de goma. El fenómeno a nivel molecular consiste en el “estiramiento” de las cadenas en dirección del esfuerzo, las cuales se retraen una vez que éste deja de aplicarse. Este proceso se muestra esquemáticamente en la figura 2.21.⁴

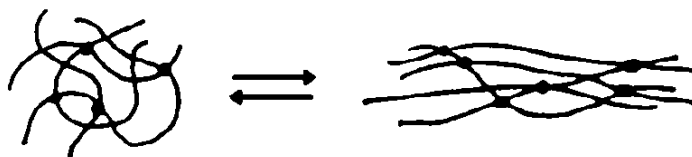


Figura 2.21. Deformación molecular elástica.

Fuente: Los elastómeros. (s.f.). Recuperado en diciembre 2020 de <http://usuarios.fceia.unr.edu.ar/~adruker/4-%20Elast%F3meros.pdf>.

Uno de los elastómeros más comunes es el caucho, este se clasifica según su origen como natural o sintético y sus principales aplicaciones son su empleo como gomas, mangueras y neumáticos.

Los cauchos son polímeros derivados de dienos y como consecuencia ellos poseen dobles enlaces en la cadena principal. La existencia de estos dobles enlaces se aprovecha para introducir de manera controlada los enganches entre las cadenas a través un proceso conocido como vulcanización. Mediante este proceso, el polímero que tiene unas propiedades muy deficientes se transforma en un caucho resistente, tenaz y elástico. El grado de vulcanización afecta de manera significativa estas propiedades. El proceso de vulcanización para el isopreno se muestra en la figura 2.22.

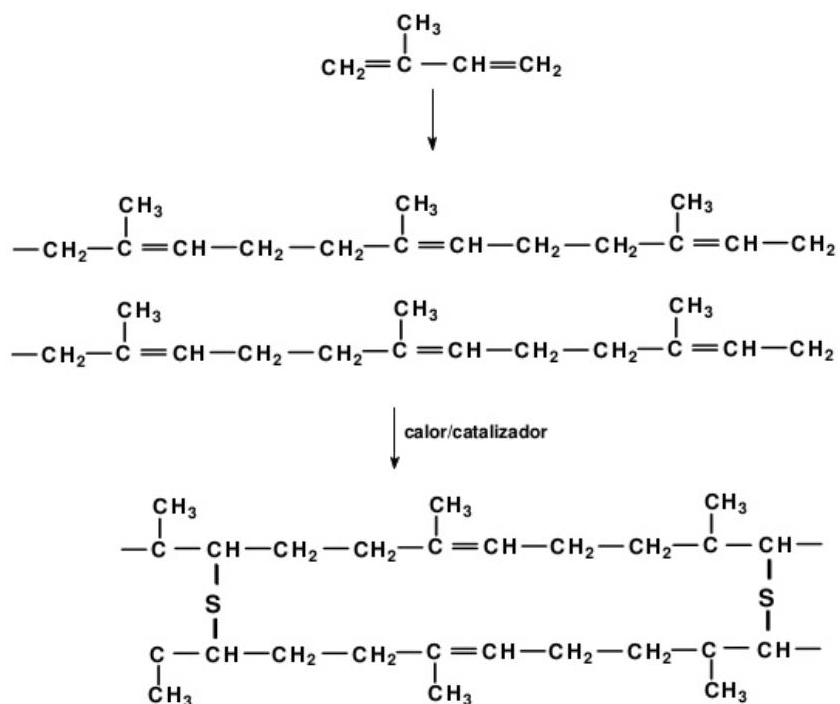


Figura 2.22. Proceso de vulcanización del isopreno.

Fuente: Caucho. (2008). Recuperado en Diciembre 2020 de <https://es.slideshare.net/MisSixteen/caucho-presentation>.

Algunos ejemplos representativos de cauchos comerciales son:

- Caucho natural: Es el polímero natural más empleado. Su estructura química es en un 92% cis-1,4-poliisopreno. Su grado de polimerización es de 5×10^3 y su polidispersidad es elevada.
- Caucho natural sintético (SNR): La obtención del cis-1,4-poliisopreno data de cuatro décadas atrás. Su síntesis es mediante polimerización por coordinación con catalizadores Ziegler- Natta o por polimerización aniónica con compuestos alquil litio como el sec-BuLi o n-BuLi. Las propiedades del SNR son prácticamente las mismas del caucho natural.
- Caucho estireno-butadieno (SBR): Este caucho es un copolímero al azar de butadieno con estireno y cuya composición es de 7:3 del primero respecto al segundo. La microestructura del polímero depende significativamente del proceso

- de polimerización. La similitud de este material con el caucho natural es notable y aunque su respuesta a la temperatura es más deficiente que la del caucho natural, posee mejor resistencia ambiental y se procesa con mayor comodidad. Se emplea en la fabricación de neumáticos, zapatería y artículos diversos.
- Neopreno: Es un término genérico que se aplica a copolímeros derivados del 2-cloro-1,3- butadieno. La amplia gama de propiedades físicas de esta familia permite que los neoprenos satisfagan los requisitos de muchas aplicaciones. Se emplea en la fabricación de correas de transmisión, juntas, recubrimientos e implementos de buceo.¹¹

2.1.6.3. Fibras.

Las fibras son materiales capaces orientarse para formar filamentos largos y delgados como el hilo y que poseen una gran resistencia a lo largo del eje de orientación. A nivel macroscópico la fibra debe ser flexible y homogénea con una relación longitud/diámetro ≥ 100 .

Las características principales de estos materiales son resistencia, extensibilidad, rigidez, elasticidad y tenacidad. Su aplicación más común se encuentra en la industria textil, sin embargo, existen fibras de altas prestaciones que se usan en aplicaciones específicas.

Fibras olefínicas o poliolefínicas

Son aquellas formadas por cualquier polímero sintético que contenga al menos 85% en peso de etileno, propileno u otro monómero olefínico. Las fibras olefínicas comerciales más importantes son las de polipropileno y en una extensión menor las de polietileno.

Estos materiales son empleados en la fabricación de enseres domésticos e industriales. Su empleo en prendas de vestir es restringido debido a su baja temperatura de fusión que imposibilita el planchado de las telas de PE y PP.

Fibras acrílicas

Son copolímeros acrílicos cuyo principal componente es el acrilonitrilo. Tiene un comportamiento similar a la lana por lo que frecuentemente se emplea mezclada con ellas.

Poliaramida

Las poliamidas aromáticas que contienen una concentración elevada tanto de grupos aromáticos como amida se usan para fabricar un tipo de fibras de aplicación técnica y altas prestaciones que reciben el nombre de poliaramidas. La rigidez del grupo fenilo junto con el grupo amida proporciona una constitución muy rígida para las cadenas del polímero. Existen varios tipos de poliaramidas comerciales de las cuales, quizá la más conocida de todas es la poli(p-fenilén tereftalamida) comercializada por Dupont con el nombre de Kevlar (figura 2.23).

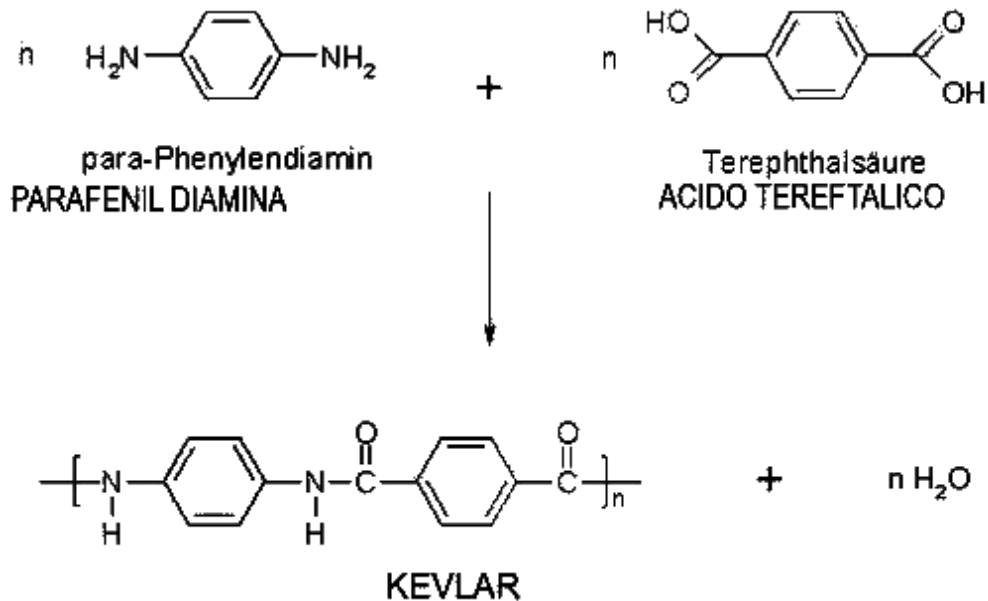


Figura 2.23. Proceso de síntesis del Kevlar.

Fuente: Material Kevlar: Generalidades en síntesis y propiedades. (s.f.). Recuperado en Diciembre 2020 en <https://es.slideshare.net/yormanzambrano/el-kevlar> de la base de datos de la Universidad de Pamplona – Colombia.

En comparación con la fibra de vidrio, el Kevlar tiene una resistencia similar, pero con el doble de la rigidez y la mitad de la densidad, sus propiedades mecánicas son comparables al acero, pero si tomamos en cuenta su densidad son muy superiores.

Entre las aplicaciones comerciales que tiene el Kevlar podemos mencionar cables, paracaídas, chalecos antibalas, bandas para neumáticos, fibras huecas para la purificación de agua de mar, hojas de ventiladores, artículos deportivos y decenas de aplicaciones más.¹²

2.2. Metátesis olefinica.

La metátesis olefinica es una reacción entre dos moléculas que contienen dobles enlaces carbono-carbono. La metátesis es una reacción en la que los átomos de carbono del doble enlace se intercambian entre sí (figura 2.24). Es un proceso intra o intermolecular entre 2 olefinas (también posible entre 2 alquinos o una olefina y un alquino) que da lugar a un intercambio entre las dos unidades del alqueno.¹⁶

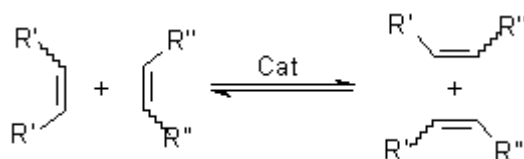
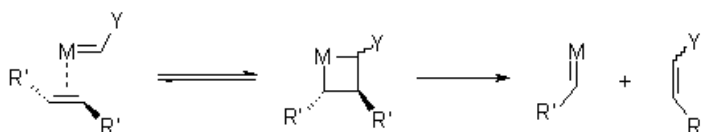


Figura 2.24. Reacción general por metátesis olefinica.

Para que la metátesis se pueda llevar a cabo necesitamos un catalizador metálico. Éstos son complejos de un metal de transición (generalmente de Mo y Ru) del tipo $\text{LnM}=\text{R}$ o $\text{Ln}\equiv\text{M R}$ para 2 alquinos, que han sido desarrollados por Robert H. Grubbs y Richard R. Schrock.¹⁶

El mecanismo general propuesto por Yves Chauvin de una metátesis se observa en la figura 2.25:

Iniciación:



Ciclo catalítico:

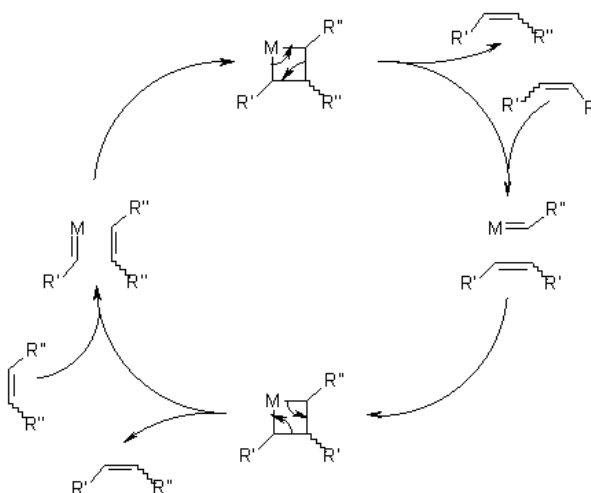


Figura 2.25. Mecanismo de Chauvin

Esta reacción se utilizó por primera vez en la reformación de petróleo para la síntesis de olefinas superiores en el proceso de olefina superior de Shell (SHOP), con catalizadores de níquel a alta presión y altas temperaturas. Hoy en día los polienos con $M_w > 250,000$ se producen industrialmente de esta manera.¹⁷

Los procedimientos de alto rendimiento sintéticamente útiles para uso en laboratorio incluyen el cierre del anillo entre los grupos de vinilo terminales, la metátesis cruzada (la reacción intermolecular de los grupos de vinilo terminales) y la apertura del anillo de alquenos tensados. Cuando se usan moléculas con grupos vinilo terminales, el equilibrio puede ser impulsado por la eliminación inmediata del producto eteno de la mezcla de reacción. La metátesis de apertura de anillo puede emplear un exceso de un

segundo alqueno, por ejemplo, eteno, pero también puede realizarse como una reacción de homopolimerización o copolimerización. La fuerza motriz en este caso es la pérdida de tensión del anillo de la olefina ciclica.^{17,18}

Todas estas aplicaciones han sido posibles gracias al desarrollo de nuevos catalizadores homogéneos. A continuación, en la figura 2.26 se muestran algunos de estos catalizadores, que toleran grupos más funcionales y son más estables y fáciles de manejar.

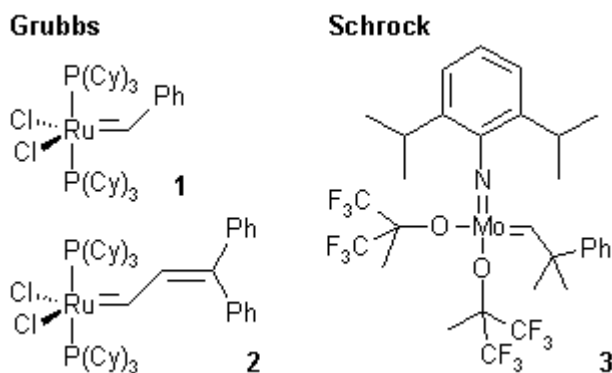


Figura 2.26. Catalizadores más utilizados en la metatesis olefínica.

Los catalizadores de Schrock son más activos y son útiles en la conversión de sustratos estéricamente exigentes, mientras que los catalizadores de Grubbs toleran una amplia variedad de grupos funcionales.¹⁸

Los catalizadores de Grubbs de segunda generación son aún más estables y activos que las versiones originales. Algunos de estos son representados en la figura 2.27.

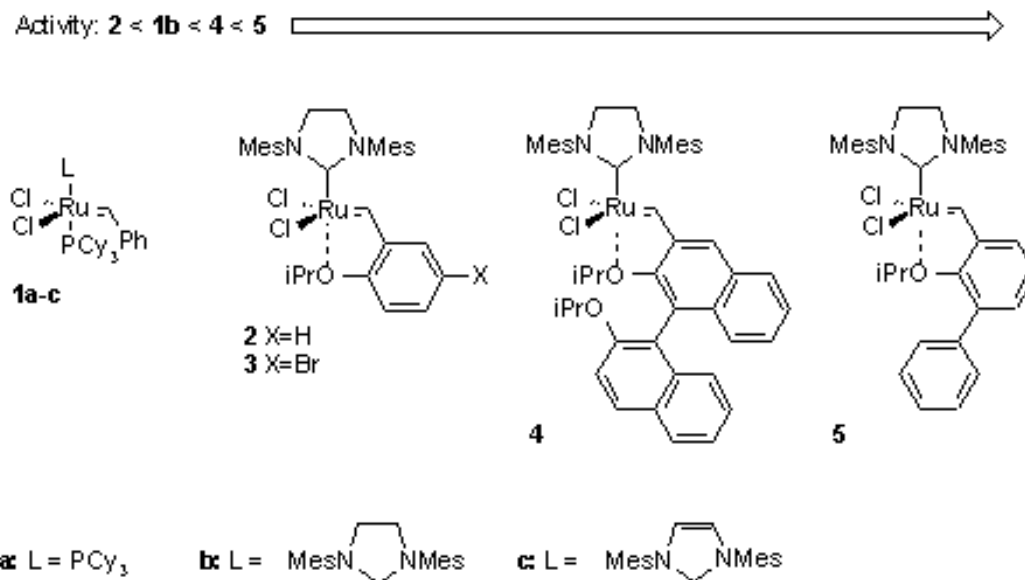


Figura 2.27. Reactividad de catalizadores de Grubbs de segunda generación.
(K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem. En t. Ed.*, 2002).

Las reacciones de metátesis son muy útiles, pues nos permiten formar enlaces C-C y poder así unir fragmentos para sintetizar moléculas complejas, como pueden ser fármacos.¹⁹

Existen distintas reacciones de metátesis como:

La metátesis por cierre de anillo (RCM), metátesis de Ene-Yne, metátesis cruzada (CM) y metátesis por apertura de anillo (ROM).

A continuación, se profundizará la información sobre la metátesis por apertura de anillo como método de polimerización.

2.2.1. Polimerización de metátesis por apertura de anillo (ROMP).

La polimerización de metátesis por apertura de anillo (ROMP por sus siglas en inglés) utiliza catalizadores de metátesis para generar polímeros a partir de olefinas cíclicas. La ROMP más efectiva sucede en presencia de cicloocteno y norbornenos, porque el alivio de la tensión de sus anillos es una fuerza impulsora para la reacción. Los norbornenos son los monómeros favoritos para ROMP por tener una amplia gama de funcionalidades monoméricas disponibles a través de las reacciones de Diels-Alder (figura 2.28).^{20,21}

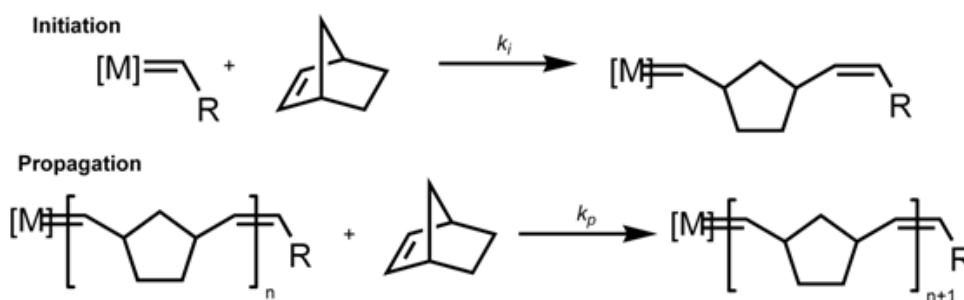


Figura 2.28. Polimerización por metátesis de apertura de anillo de un norborneno.

En la figura 2.29 observamos el mecanismo de reacción de la polimerización de metátesis por apertura de anillo (ROMP). La iniciación de la polimerización implica la coordinación de un monómero de cicloalqueno con el complejo de carbeno metálico (A), seguido de una cicloadición de tipo [2+2] (B) para formar el intermediario metalaciclobutano (C) que sufre una cicloneversión en dirección perpendicular a la coordinación inicial del cicloalqueno. Se forma así un intermedio metal-carbeno cuyo carbono alfa, C_α (carbono unido directamente al metal) está sustituido con el carbono interno de cicloalqueno correspondiente (D)⁷³.

En la etapa de propagación una segunda molécula de cicloalqueno se coordina a dicho carbeno en un proceso idéntico al de la coordinación del primer cicloalqueno,

dando como resultado un nuevo metal-ciclobutano, esta vez sustituido con los grupos de las dos olefinas reaccionantes (E). La ruptura de este nuevo metalaciclo resulta en la regeneración del metal-carbeno inicial y la liberación del producto de la metátesis cruzada de los dos reactivos (F). La reacción se propaga por complejos de carbeno metálico, dando como resultado un polímero lineal alto, así como oligómeros cíclicos formados posteriormente por reacciones de metátesis intramolecular (backbiting). La baja concentración de monómero favorece las reacciones intramoleculares. Si se busca obtener cadenas más largas, la concentración de iniciador debe mantenerse baja, y si en caso contrario se busca obtener cadenas cortas, la concentración del iniciador deberá ser mayor⁷³.

La terminación de la cadena no ocurrirá si la reacción no está completamente libre de impurezas. En este caso, se considera que es una polimerización “viva”, porque la propagación puede continuar si aún hay presencia del monómero inicial. Estas polimerizaciones “vivas” son más comunes en la polimerización iónica, sin embargo, debido a la alta reactividad de los radicales, la terminación puede ocurrir por varios mecanismos diferentes como combinación de dos extremos de cadena activos (combinación o desproporción radical), combinación de un extremo de la cadena activa con un iniciador de radicales y la interacción con impurezas o inhibidores. La etapa de terminación de la figura 2.29 ocurre por reacción de la cadena en crecimiento con un inhibidor, sustituyendo al metal-carbeno del cicloalqueno por radicales mucho menos reactivos (G). Esto reduce de forma considerable la velocidad de propagación⁷⁴.

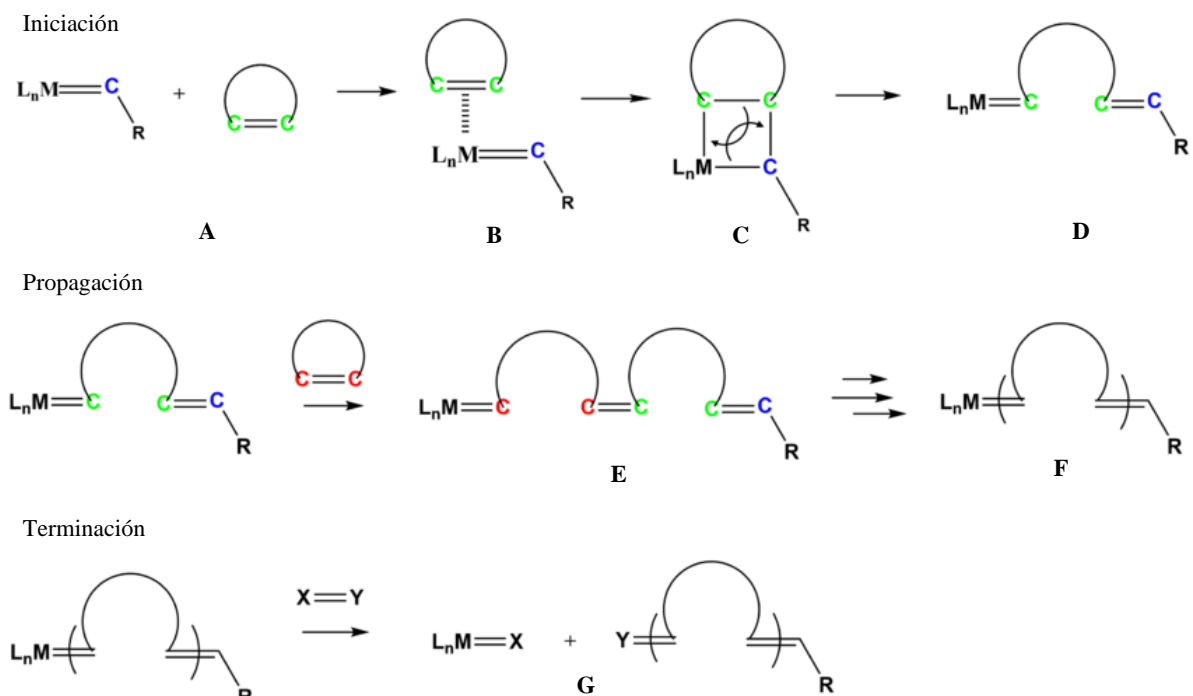


Figura 2.29. ROMP. Mecanismo de reacción.

En una polimerización de metátesis de apertura de anillo (ROMP) el cuidadoso equilibrio del catalizador, el monómero y otros factores puede ofrecer un excelente control de la estructura del polímero. Los catalizadores de metátesis de rutenio (catalizadores de Grubbs) tienden a tener tasas de inicio más lentas, lo que a menudo conduce a polidispersidades más altas, pero su estabilidad al aire y mayor tolerancia a los grupos funcionales los hace “fáciles de usar” y permite el uso de una amplia gama de monómeros y aditivos funcionales.^{22,23}

La recoordnación de un alqueno en la cadena polimérica en crecimiento con el catalizador puede conducir a oligómeros cíclicos a través de una reacción de metátesis de cierre del anillo (backbiting) como se aprecia en la figura 2.30. La transferencia de cadena (metátesis cruzada) entre una unidad de polímero en crecimiento y un alqueno de polímero adyacente también conduce a pesos moleculares ampliados (figura 2.30). La

transferencia de cadena también se puede usar para mejorar la capacidad de procesamiento del polímero resultante: la adición de una olefina acíclica (agente de transferencia de cadena) puede limitar los pesos moleculares de la cadena e introducir grupos funcionales terminales.²⁴

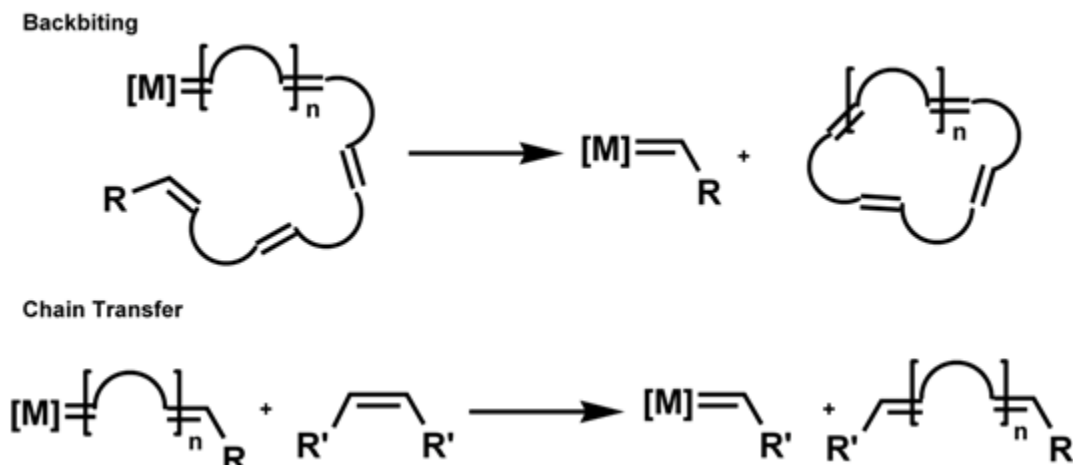


Figura 2.30. Reacción de metátesis de cierre de anillo (Backbiting). Metátesis cruzada (Transferencia de cadena).

La polimerización por metátesis de apertura de anillo ha logrado cierto éxito comercial, con una variedad de polímeros ROMP disponibles en el mercado: Vestenamer[®] (ROMP de cicloocteno), Norsorex[®] (ROMP de norborneno), y numerosos productos comerciales de la ROMP de dicitopentadieno (Telene[®], Metton[®], Prometa[®], Pentam[®]). El dicitopentadieno es particularmente adecuado para la ROMP, ya que, el monómero contiene dos enlaces dobles de reactividad desigual: un enlace norborneno tensado que sufre una metátesis rápida de olefinas y un enlace ciclopenteno que puede abrirse según las condiciones de polimerización para proporcionar un polímero reticulado (figura 2.31).²⁵

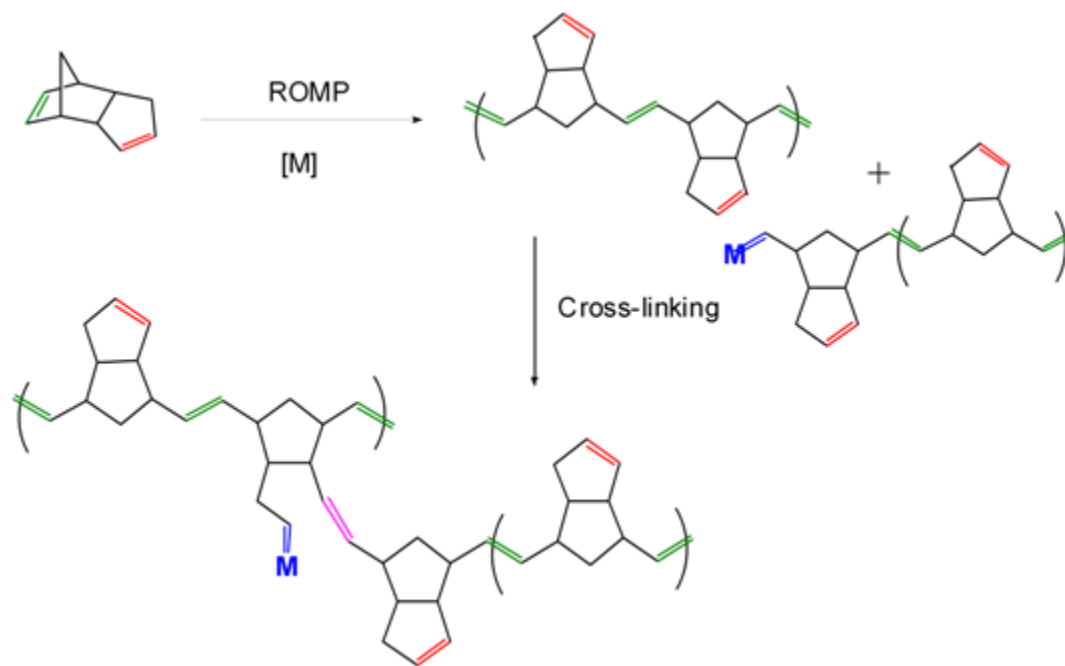


Figura 2.31. ROMP del dicitopentadieno.

2.3. Polímero telequérico. Monómero bifuncional.

Un polímero u oligómero telequérico es un prepolímero –monómero o sistema de monómeros que han reaccionado a un estado de masa molecular intermedio– capaz de una polimerización adicional por grupos reactivos hasta un estado de alto peso molecular completamente curado.²⁶ Se puede usar, por ejemplo, para sintetizar copolímeros de bloques.

Por definición, un polímero telequérico es un polímero di-terminal en el que ambos extremos poseen la misma funcionalidad.²⁷ Cuando los extremos de la cadena del polímero no tienen la misma funcionalidad, se denominan polímeros di-finales funcionales. Todos los polímeros resultantes de la polimerización viva son funcionales finales, pero pueden no ser necesariamente telequéricos.²⁷

La polimerización por crecimiento en etapas, se pueden usar polímeros telequéricos como dioles poliméricos y prepolímeros epoxi. Los principales ejemplos son:

- Dioles de poliéter
- Dioles de poliéster
- Dioles de policarbonato: carbonato de polihexametileno diol (PHMCD)
- Dioles de polialcadieno: polibutadieno terminado en hidroxilo (PBHT).

Otros ejemplos de polímeros telequéricos son los polímeros halato-telequéricos o halato-polímeros. Los grupos terminales de estos polímeros son iónicos o ionizables, como el carboxilato o los grupos de amonio cuaternario.²⁸

2.4. Bioplásticos

“Los bioplásticos se presentan como un complemento y, en parte, como una alternativa a los plásticos comunes, un paso lógico y necesario hacia una industria de plásticos moderna y orientada al futuro”.

Messe Düsseldorf.

Se denominan “bioplásticos” (BPL) a aquellos materiales plásticos certificados como biodegradables que tienen su origen en materias orgánicas (recursos agrícolas, forestales y animales), en principio renovables. Los BPL constituyen un subgrupo dentro de los “plásticos biodegradables” (EDP) que, al igual que los BPL se degradan por la acción de los microorganismos, pero pueden tener su origen en fuentes no renovables (recursos fósiles).²⁹

2.4.1. Plásticos biodegradables.

Hasta cantidades de sustancias bajas, los plásticos biodegradables constan exclusivamente de polímeros y aditivos biodegradables. Está demostrado que unas bacterias especiales y sus enzimas transforman los plásticos biodegradables en biomasa, CO₂ o metano, agua y minerales, después de que antes se hayan fragmentado intensamente las macromoléculas por otros mecanismos de degradación. Para que un plástico pueda catalogarse en Europa como compostable, debe descomponerse en fragmentos menores de 2 mm, en condiciones claramente definidas, después de 12 semanas como máximo, en un 90% como mínimo. Sólo de este modo se garantiza el funcionamiento económico y sin averías de una instalación de compostaje.³⁰

Los plásticos biodegradables no se fabrican obligatoriamente con materias primas renovables; también pueden producirse con petróleo. Por lo tanto, la biodegradabilidad no depende de la materia prima, sino de la estructura química de un plástico. Son ejemplos de polímeros biodegradables la polilactida (PLA), llamada también ácidos polilácticos, polihidroxialcanoato (PHA), derivados de celulosa, almidón, pero también adipato-tereftalato de polibutileno (PBAT) y polibutileno succinato (PBS). Por el contrario, no son biodegradables, p. ej. el polietileno (PE), polipropileno (PP), polietileno-tereftalato (PET) o poliamida (PA).³⁰

2.4.2. Plásticos biobasados.

Los plásticos biobasados son aquellos que se fabrican a partir de la biomasa –la materia orgánica que compone a los seres vivos– de recursos naturales renovables, generalmente plantas, algas y microorganismos. En algunos casos es posible producirlos incluso a partir de residuos. A diferencia de los biopolímeros que se generan directamente en la naturaleza, como el almidón, las proteínas, la lignina y el quitosano, los plásticos biobasados requieren de etapas de procesamiento químico antes de su utilización. Es importante señalar que el origen biobasado de un plástico no implica que éste sea biodegradable.^{31,32}

Los polímeros biobasados son, entre otros, ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutirato (PHB), derivados de celulosa (CA, CAB) y derivados de almidón, por ejemplo, el biopolietileno. Este último se obtiene totalmente de caña de azúcar, tiene las características de un polietileno normal, pero no es biodegradable. Entre los polímeros biobasados parcialmente pero no biodegradables, se encuentran los plásticos reforzados con fibras naturales, así como las nuevas poliamidas y los nuevos poliuretanos.³²

2.4.3. Producción de bioplásticos.

Los bioplásticos pueden provenir básicamente del PLA y PHA, de origen animal o vegetal; pero para considerarse un bioplástico propiamente dicho, deben provenir de materias primas vegetales renovables, como la soya, papa, algodón, almidón, etc.³³

Los dos principales procesos para obtener bioplásticos son:

- El procesamiento químico de algún componente extraído de plantas como el maíz, soya y caña de azúcar. El proceso más común parte de la producción de etanol,

- ácido láctico y otros compuestos básicos a partir de la fermentación del almidón de las plantas, para después transformarlo y obtener los monómeros que darán origen al plástico. Este método permite obtener plásticos como el ácido poliláctico (PLA), pero también polietileno, polipropileno, nylon y otros plásticos convencionales, que presentan exactamente las mismas propiedades que los polímeros equivalentes obtenidos del petróleo.⁷⁵
- La extracción de precursores y monómeros que se generan como forma de almacenamiento de energía en el interior de las células de algunas plantas y microorganismos. Se ha demostrado que algunos pastos pueden producir polihidroxicanoatos hasta en un 3.7% de su peso, aunque el proceso continúa siendo costoso y complejo.⁸⁸

Actualmente, las capacidades productivas de estos polímeros son muy inferiores a las de los polímeros derivados del petróleo, por lo que aún es difícil que se den producciones a gran escala de biopolímeros en fábrica. Sin embargo, en principio no habría que cambiar las tecnologías de fabricación de envases convencionales para fabricar envases con bioplásticos, ya que se utilizan las mismas líneas de producción.³³

Tampoco hay diferencias significativas en cuanto a cantidad de material necesaria para fabricar envases de bioplástico comparado con los plásticos sintéticos, ni en los análisis de ciclo de vida salen tampoco diferencias significativas entre ambos polímeros en cuanto al impacto que generan en la etapa de producción.³⁷

La producción futura llegará a sustituir hasta un 12% en peso a los plásticos de origen sintéticos. En el sector del envase se estima una sustitución de un 23-25% y en

algunos productos concretos, hasta del 50%. Ello implicaría aumentar la superficie agrícola dedicada a estos polímeros. Las posibilidades de aumento de esta superficie pueden ser viables, dada la superficie agrícola actual.^{37,38}

2.5. Técnicas de caracterización

2.5.1. Espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR).

La espectroscopia molecular se fundamenta en la interacción entre la absorción de la radiación electromagnética en la materia, provocando transiciones entre los diferentes niveles energéticos de las moléculas. Dependiendo la región del espectro en la que se trabaje y por tanto de la energía de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud de onda), esta interacción será de diferente naturaleza: excitación de electrones, vibraciones y rotaciones moleculares. En el caso del espectro de infrarrojo (IR) de muestras sólidas y líquidas solo se tienen en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional.³⁹

El principio de ATR consiste en someter el haz óptico a una o más reflexiones en la interfase entre un material transparente en el IR, paralelepípedo o trapezoidal, de índice de refracción n elevado, sobre el que se deposita la muestra. Si el ángulo de incidencia es superior al ángulo crítico, la luz penetra débilmente en la muestra a una profundidad que depende de la longitud de onda, de los índices de refracción del cristal y de la muestra y del ángulo de incidencia.

La reflexión interna en ATR se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el

crystal, registrándose el espectro de infrarrojo del analito. La profundidad de penetración de la onda evanescente dentro de la muestra es función del material del cristal y del ángulo de incidencia del haz. A menor índice de refracción y menor ángulo de incidencia, mayor penetración se consigue. La profundidad de penetración también se incrementa con la longitud de onda.^{40,41}

En la figura 3.15, se presenta una muestra de PMMA en tres tipos de reflexiones en donde se aprecian las diferencias entre los métodos. A la izquierda, los espectros brutos y a la derecha los espectros después de la corrección Kramers-Kroning, Kubelka-Munk y ATR:

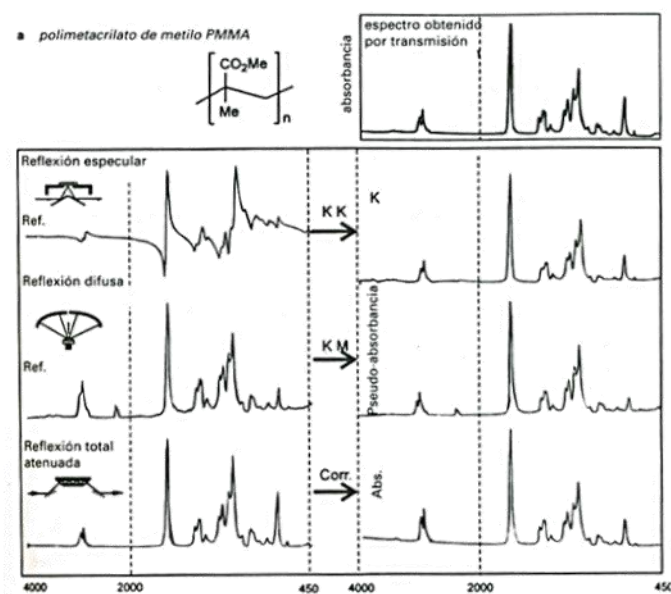


Figura 2.32. Comparativa de los tipos de reflexiones. Muestra: PMMA.

Fuente: *Procedimientos por reflexión en espectrometría, en la región infrarroja (s.f.)*. Recuperado en diciembre 2020 en http://www.dzne.ugto.mx/respaldo1/Contenido/MaterialDidactico/amezquita/Analitica3/Reflexion_en_Espectrometria_Infrarroja.pdf.

2.5.2. Cromatografía de permeación de gel (GPC).

La cromatografía de permeación en gel (GPC) y la cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) son técnicas utilizadas para medir la distribución del peso molecular de los polímeros naturales y sintéticos. La GPC y SEC son técnicas cromatográficas que

separan cadenas de polímeros individuales en función de su tamaño en la disolución y no en función de sus características químicas. En GPC, una solución de muestra disuelta se pasa a través de una columna con un empaque de porosidad controlada, típicamente un gel poroso polimérico (generalmente denominado "fase estacionaria"). El tamaño y la forma de la molécula dictan la capacidad de los materiales para interactuar con los poros de la fase estacionaria. Las moléculas pequeñas normalmente interactúan y entran en los poros sin dificultad y, por lo tanto, tardan más tiempo en eluir de la columna.⁴²

Las moléculas con un peso molecular muy grande no pueden interactuar o moverse en los espacios de poros disponibles en la fase estacionaria y se eluyen con relativa rapidez. Usando esta forma de cromatografía de exclusión por tamaño, se puede caracterizar una amplia gama de pesos moleculares en comparación con los tiempos de retención de pesos moleculares estándar.

Por su parte, la SEC se emplea para describir el análisis de polímeros en agua y disolventes basados en agua, tales como disoluciones tampón. Ambas técnicas constituyen el único método probado para obtener una completa comprensión de la distribución del peso molecular de los polímeros.⁴²

Entrando un poco más a detalle, la cromatografía de permeación en gel (GPC) es una técnica analítica que separa macromoléculas disueltas por tamaño con base en su elución desde columnas llenas de un gel poroso. La cromatografía de exclusión o filtración en gel (SEC) es una clase de cromatografía sólido-líquido que permite la separación de moléculas en función de su tamaño. El peso molecular de los polímeros se determina mediante GPC.

La GPC mide el peso molecular y la distribución del peso molecular (M_z , M_w y M_n) comparando un polímero de muestra a patrones conocidos. El procedimiento utilizado es similar a la normativa ASTM D5296-05. M_z (peso molecular promedio elevado) es el valor que indica la cola de alto peso molecular del polímero. M_w (peso molecular promedio en peso) indica el peso molecular promedio del polímero, concentra el peso de cadenas poliméricas largas. M_n (peso molecular promedio en número) indica el bajo peso molecular del polímero, sensible a cadenas poliméricas cortas. Los técnicos que trabajan con polímeros pueden controlar la fuerza, la resistencia y el desempeño del polímero.⁴³

Usos ideales

- Peso molecular y distribución del peso molecular de las macromoléculas.
- Determinación de la pureza de la muestra.
- Examen de cinética de polimerización.
- Aseguramiento y control de calidad.
- Cuantificaciones de alto peso molecular.

Ventajas

- Capaz de usar solventes que van desde acuosos a no polares
- Capaz de medir polímeros desde unos pocos cientos hasta varios millones de Daltons.
- Capaz de medir tamaños moleculares (llamado peso molecular absoluto)
- Detectores múltiples que van desde el índice de refracción hasta la dispersión de la luz y la viscosimetría.
- El análisis de temperatura varía de ambiente a 220 ° C

- Caracteriza los polímeros y las mezclas separadas en fracciones discretas, como polímeros, oligómeros, monómeros y cualquier aditivo no polimérico.

Limitaciones

- Se puede resolver un número limitado de picos dentro de la escala de tiempo de la ejecución de GPC.
- Las masas moleculares de la mayoría de las cadenas estarán demasiado cerca para que la separación GPC muestre algo más que picos amplios.
- La filtración debe realizarse antes de usar el instrumento para evitar que el polvo y otras partículas corran las columnas e interfieran con los detectores. Esto puede causar la posibilidad de eliminar una muestra de mayor peso molecular antes de que se pueda cargar en la columna GPC.
- No hay estándares de polímeros para cada tipo de polímero, por lo que deben usarse estándares con química similar.

2.5.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica empleada para estudiar las transiciones térmicas de un polímero. El análisis por DSC está compuesto por una celda térmica con un sensor que registra la diferencia de temperatura entre el recipiente lleno de muestra y un recipiente de referencia similar que contiene solo aire (es decir, vacío). Cuando la muestra genera calor a través de algún proceso térmico, como una reacción de reticulación, la gráfica DSC muestra un aumento en el flujo de calor. Esto es indicativo de un evento exotérmico porque la temperatura registrada por el sensor de muestra es más alta que la detectada para la referencia. Si la muestra está experimentando

un evento térmico que hace que absorba más calor que la referencia (como la fusión), la gráfica DSC muestra una disminución en el flujo de calor. Esto se denomina endoterma y, en estos casos, el sensor de temperatura mide una temperatura más baja para la muestra en comparación con la referencia.⁴³

Por ejemplo, un material se puede calentar a una velocidad constante controlada, como 10°C por minuto, y el flujo de calor se puede monitorear para caracterizar los eventos térmicos de la muestra en función del aumento de la temperatura. La figura 3.16 muestra una gráfica DSC para una muestra del poli(tereftalato de etileno) (PET), que se había enfriado de la masa fundida a una velocidad extremadamente alta. La gráfica ilustra los eventos térmicos exotérmicos y endotérmicos que se produjeron durante un análisis de temperatura desde 50 ° C a 300 ° C. El cambio de etapa endotérmica (transición vítrea) ocurre primero en la exploración, seguido por un pico exotérmico debido a la cristalización "fría", que luego es seguido por el pico endotérmico debido a la fusión.⁴⁵

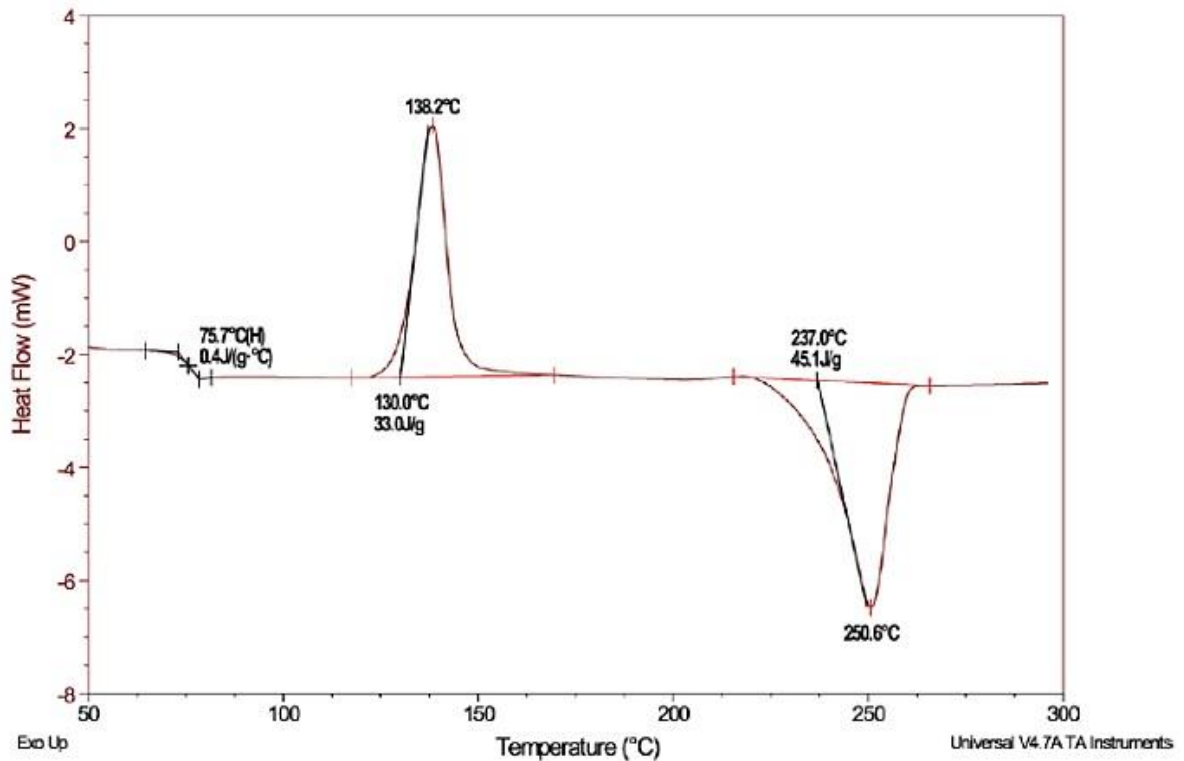


Figura 2.33. Escaneo DSC de tereftalato de polietileno: Flujo de calor en función de la temperatura.

Fuente: Polímeros: tereftalato de polietileno (PET) (s.f.). Recuperado en diciembre 2020 en <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/materials-applications/polymers/polymers-polyethylene-terephthalate-pet/>

Muchos instrumentos modernos de DSC tienen la capacidad de medir el flujo de calor absoluto. Esto se hace dividiendo la señal por la velocidad de calentamiento medida, que la convierte en una señal de capacidad térmica. El monitoreo de la señal relacionada con la capacidad de calor en función de las condiciones experimentales aplicadas (como una rampa de calentamiento) puede determinar cómo cambia la capacidad de calor de la muestra cuando sufre un cambio de fase o una reacción química.^{83, 84}

2.5.4. Análisis reológico usando reometría rotacional.

La reología es el estudio de los flujos y la deformación de los materiales. La deformación y el flujo se denominan esfuerzo de deformación y velocidad de deformación, respectivamente, e indican la distancia por la cual se mueve un cuerpo bajo la influencia de un esfuerzo o una fuerza externos. Por este motivo, la reología también se considera el estudio de las relaciones de deformación y esfuerzo en los materiales.

Determinar la relación esfuerzo-deformación bajo determinadas condiciones: duración del esfuerzo, temperatura, velocidad de deformación, amplitud de la deformación, etc., nos permite prever la respuesta del material y relacionar este comportamiento con su composición y su estructura interna.

Un reómetro es un instrumento de precisión que contiene material de interés en una configuración geométrica, controla el ambiente que lo rodea y aplica y mide amplios rangos de esfuerzo, deformación y velocidad de deformación.⁴⁴

En la reología existen distintos tipos de ensayos que ayudan a determinar el comportamiento térmico de los materiales, algunos de ellos son:

- Ensayos de flujo continuo: Este ensayo de reología rotacional reproduce el comportamiento del material sometido a un esfuerzo de cizalla, es decir, debido a fuerzas cortantes paralelas al plano de deformación del material.

Estos esfuerzos se reproducen en un reómetro rotacional mediante dos platos paralelos, uno móvil y otro fijo, entre los cuales se deposita la muestra. Se ejerce una cizalla sobre la muestra por rotación de la parte móvil sobre la parte fija.

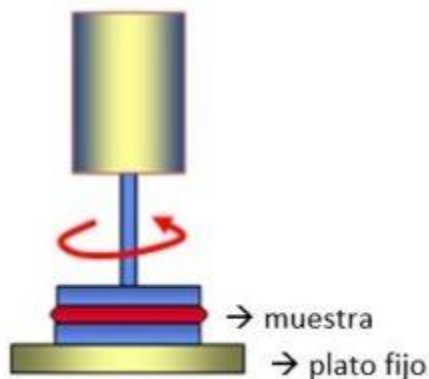
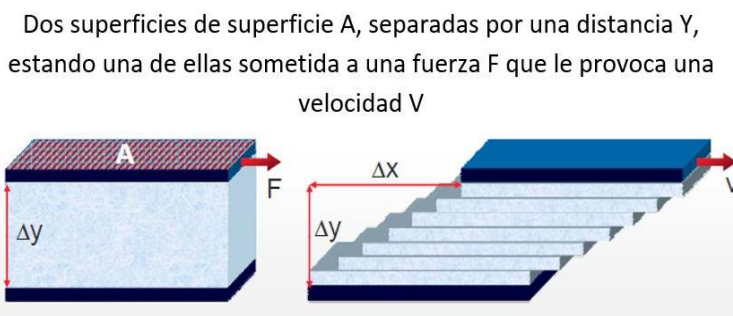


Figura 2.34. Reómetro rotacional en flujo continuo.

Fuente: Identificación de materiales plásticos: Reología rotacional (2019). Recuperado en Diciembre 2020 en <https://www.aimplas.es/blog/identificacion-de-materiales-plasticos-reologia-rotacional/>

La viscosidad dinámica (η) es el parámetro fundamental que, en reología rotacional, permite establecer las ecuaciones constitutivas que relacionan esfuerzo (τ) y deformación de cizalla (γ).



$$\tau = \frac{\text{Force}}{\text{Area}} = \frac{F}{A} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{Pa} \right] \quad \gamma = \frac{\text{Displacement}}{\text{Distance}} = \frac{\Delta X}{\Delta y} \left[\frac{\text{m}}{\text{m}} \right]$$

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} = \frac{d\gamma}{dt} \left[\frac{\text{m}}{\text{s} \cdot \text{m}} = \frac{1}{\text{s}} \right]$$

Figura 2.35. Deformación por esfuerzo de cizalla.

Fuente: Identificación de materiales plásticos: Reología rotacional (2019). Recuperado en diciembre 2020 en <https://www.aimplas.es/blog/identificacion-de-materiales-plasticos-reologia-rotacional/>

En el modelo propuesto por Newton (figura 3.18), establece la proporcionalidad entre el esfuerzo por unidad de área (F/A) necesario para producir un gradiente de

velocidades en un fluido, es un parámetro que describe la capacidad de deslizamiento de un fluido, esta constante de proporcionalidad es la viscosidad.

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}$$

Una gran cantidad de fluidos presentan desviaciones de la ley de Newton al ser su viscosidad una función de la velocidad de cizalla aplicada (figura 3.19). Los polímeros fundidos, así como un gran número de emulsiones, suspensiones, o dispersiones, se caracterizan por ver reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación.

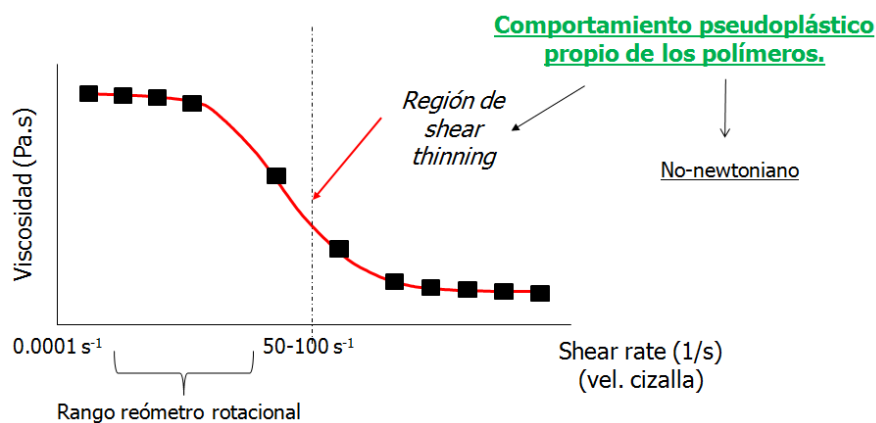


Figura 2.36. Ensayo rotacional: Curva de flujo.

Fuente: Identificación de materiales plásticos: Reología rotacional (2019). Recuperado en Diciembre 2020 en <https://www.aimplas.es/blog/identificacion-de-materiales-plasticos-reologia-rotacional/>

El ensayo con réómetro rotacional permite la obtención de la curva de flujo característica de su comportamiento en estado fundido, en la que se representa la variación de la viscosidad de la muestra con la velocidad de cizalla (1/s).⁸⁵

A bajas velocidades de cizalla la viscosidad aporta información de la naturaleza del material a nivel estructural, información relativa a pesos moleculares, influencia de la carga adicionada, degradaciones, entrecruzamiento, etc. Los cambios de la curva de viscosidad de un material respecto a otro material de referencia, puede ayudar a entender

la estructura molecular ante diferentes estados o tratamientos, o ante diferentes aditivos y formulaciones.

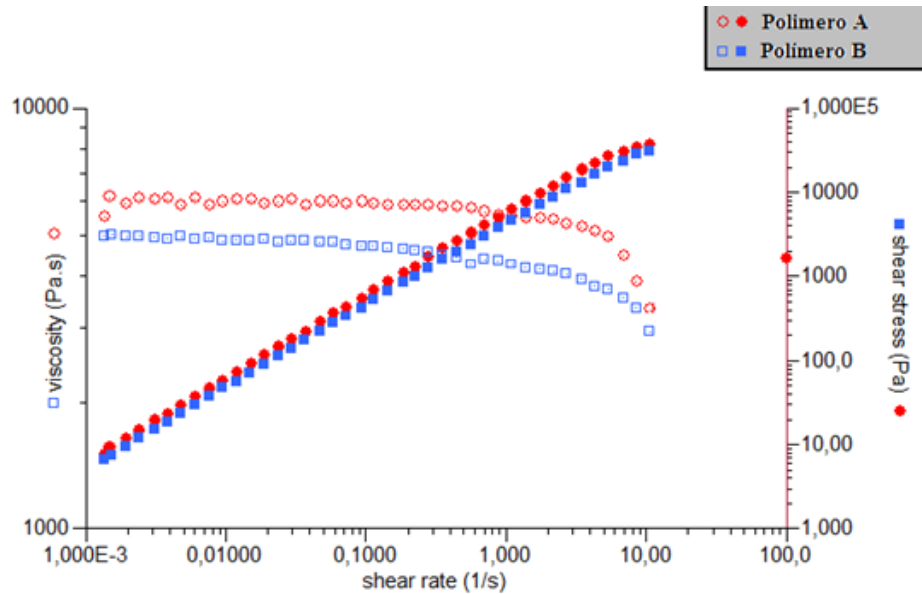


Figura 2.37. Curvas de viscosidad aparente, en ensayos de flujo continuo.

Fuente: Identificación de materiales plásticos: Reología rotacional (2019). Recuperado en Diciembre 2020 en <https://www.aimplas.es/blog/identificacion-de-materiales-plasticos-reologia-rotacional/>

Por el contrario, a velocidades de cizalla superiores es posible modelizar el comportamiento del material fundido bajo procesado. En el reómetro rotacional se puede alcanzar velocidades de cizalla hasta 10-100 1/s aproximadamente, por lo que sería factible modelizar el comportamiento del material en algunos procesos de extrusión.⁸⁵

- Ensayos dinámicos: Otras posibilidades de ensayos en reómetro son los ensayos oscilatorios, en los que se monitoriza la respuesta viscoelástica: módulo de almacenamiento a cizalla (G') y módulo de pérdidas (G''), mientras se aplica un barrido de frecuencias para la deformación.

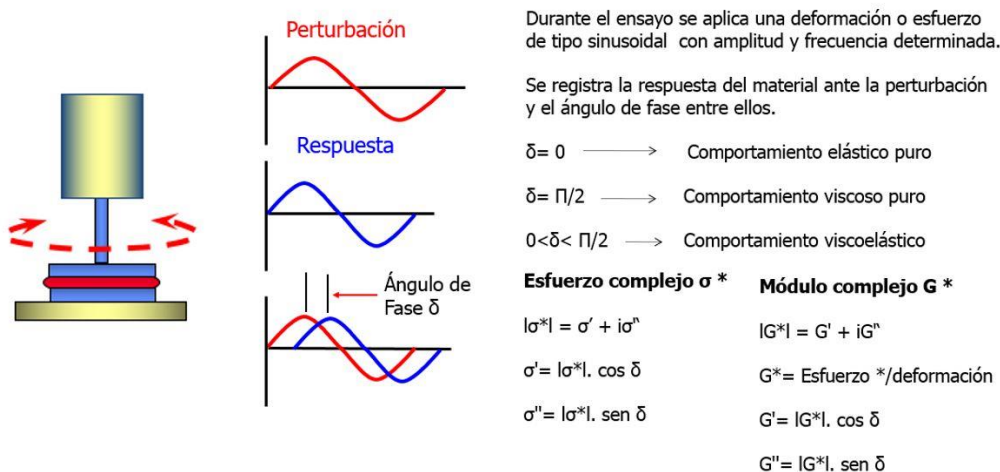


Figura 2.38. Componentes viscoelásticas de la relación esfuerzo/deformación.

Fuente: Identificación de materiales plásticos: Reología rotacional (2019). Recuperado en diciembre 2020 en <https://www.aimplas.es/blog/identificacion-de-materiales-plasticos-reologia-rotacional/>

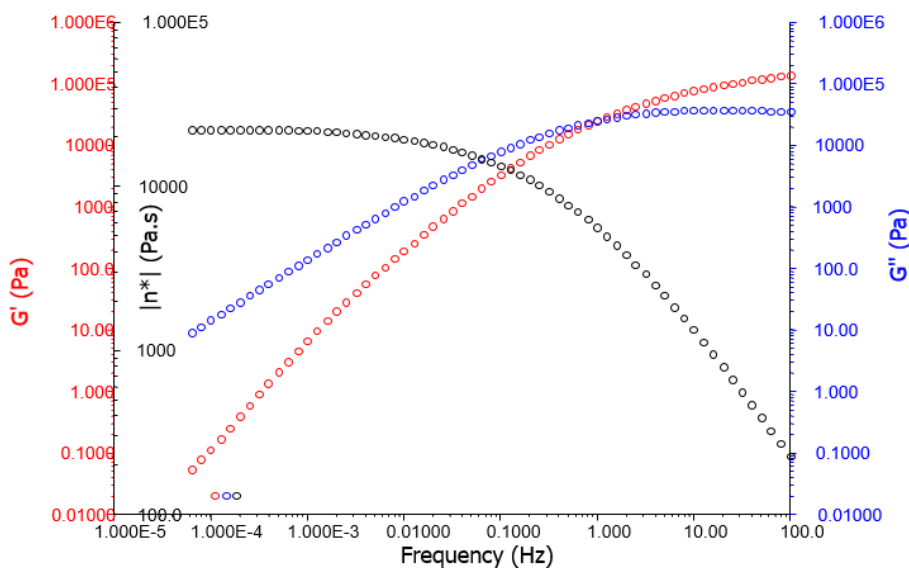


Figura 2.39. Propiedades viscoelásticas, en ensayos de reología dinámica de barrido de frecuencias.

Fuente: Identificación de materiales plásticos: Reología rotacional (2019). Recuperado en diciembre 2020 en <https://www.aimplas.es/blog/identificacion-de-materiales-plasticos-reologia-rotacional/>

Las diferencias en la respuesta G' , entre un material y otro de referencia, también pueden dar indicios de una mayor o menor estructura molecular entre ellos:

- Aumento/disminución de peso molecular.
- Dispersión de peso molecular.
- Aumento/disminución de la rigidez ($G' > G''$) por alteración de la estructura molecular: degradación, ramificaciones, entrecruzamiento, etc.⁴⁵

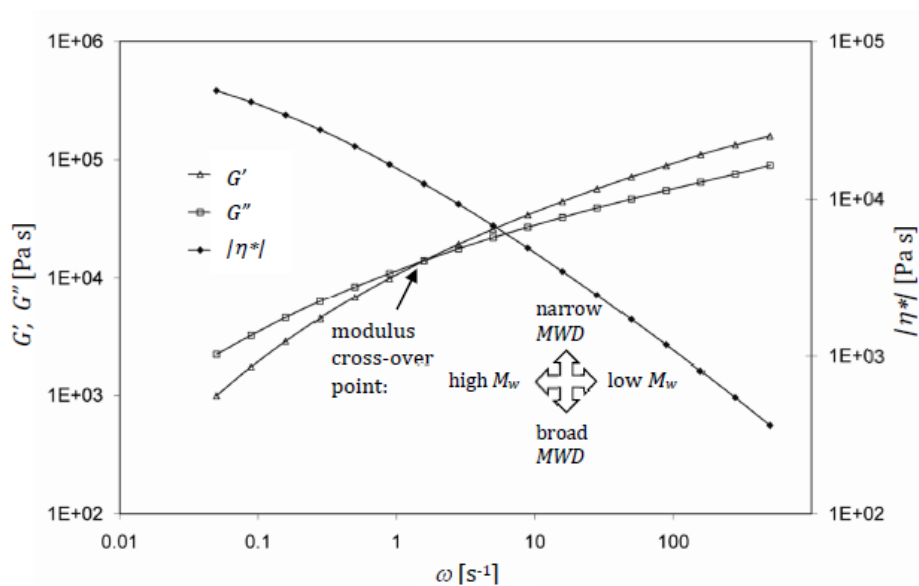


Figura 2.40. Curvas resultantes de una prueba SAOS típica. La ubicación del punto de cruce de G' y G'' proporciona información sobre el peso molecular y la distribución del peso molecular.

Fuente: Identificación de materiales plásticos: Reología rotacional (2019). Recuperado en diciembre 2020 en <https://www.aimplas.es/blog/identificacion-de-materiales-plasticos-reologia-rotacional/>

2.5.5. Análisis mecánico dinámico (DMA).

El Análisis Mecánico Dinámico (DMA) es un método que tradicionalmente se utiliza para el análisis de polímeros. Esta técnica es muy sensible a cambios en las propiedades de los materiales, como la transición vítrea en polímeros.

El análisis mecánico dinámico (DMA) determina el módulo elástico (o módulo de almacenamiento, G'), el módulo viscoso (o el módulo de pérdida, G'') y el coeficiente de amortiguamiento ($\tan \delta$) en función de la temperatura, la frecuencia o el tiempo. Los resultados se proporcionan típicamente como una gráfica de G' , G'' y $\tan \delta$ vs temperatura. DMA identifica las regiones de transición en los plásticos, como la transición vítrea, y se puede usar para el control de calidad o el desarrollo del producto. DMA puede reconocer pequeñas regiones de transición que están más allá de la resolución de DSC (calorimetría diferencial de barrido).⁴⁶

Procedimiento de prueba.

El espécimen de prueba se sujeta entre los accesorios móviles y estacionarios, y luego se encierra en la cámara térmica. Se introducen la frecuencia, la amplitud y el rango de temperatura apropiado para el material. El analizador aplica una oscilación torsional a la muestra de prueba mientras se mueve lentamente a través del rango de temperatura especificado.⁸⁷

Propiedades clave de G' y G'' .

- $\tan \delta$.

Desde el módulo de elasticidad y almacenamiento, podemos calcular el $\tan \delta$ del $\tan \delta$ - relación de G'' a G' - grado relativo de amortiguamiento del material. Este es un indicador de la eficiencia con la que un material pierde energía en los reordenamientos moleculares y la fricción interna. (Los picos $\tan \delta$ por debajo de la T_g de un material

en una curva DMA a menudo se usan para determinar qué tan bien resistirá un material al impacto).

- Módulo Complejo. En modo torsional: G^* (módulo de corte complejo).

El módulo complejo es la respuesta compleja del material a una tensión (o tensión) aplicada y es, en términos simplistas, la suma vectorial de los componentes de almacenamiento (elástico) G' y pérdida (viscosa) G'' .⁸⁷

Fundamentos del análisis mecánico dinámico (DMA).

DMA utiliza un sistema de abrazaderas para pruebas mecánicas de materiales poliméricos sólidos. La muestra de prueba de polímero primero se debe recortar, cortar o moldear en una forma que funcione con el tipo de mordaza seleccionado.⁸⁷ Las selecciones de abrazaderas para muestras de polímeros se basan en proporcionar el tipo de movimiento mecánico más adecuado para el tipo de estudio específico:

- Tensión (estiramiento)
- Compresión (empuje)
- Flexión
- Cizalla (movimiento paralelo a la superficie de la muestra)

La figura 2.41 muestra ejemplos de los distintos tipos de abrazaderas.

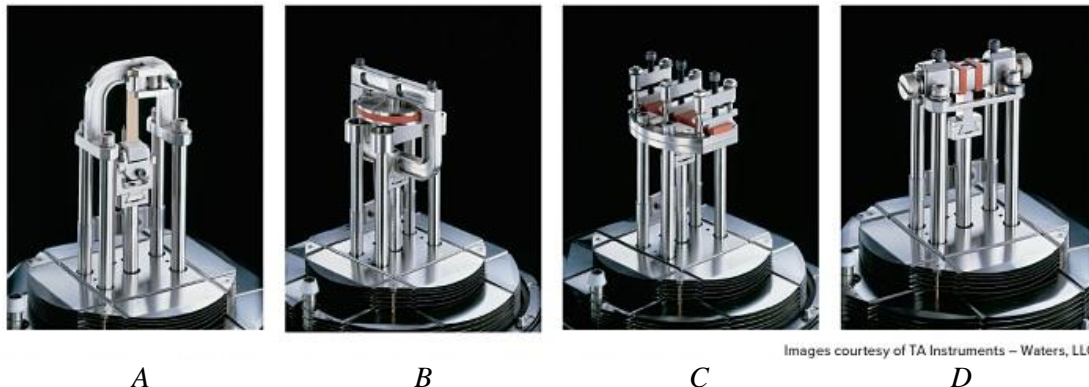


Figura 2.41. Tipos de abrazaderas que puede emplear un sistema para pruebas mecánicas de materiales poliméricos sólidos. A: Abrazadera de tensión de película, B: Abrazadera de compresión, C: Abrazadera de ménsula (flexión), D: Abrazadera de corte.

Fuente: Caracterizar polímeros mediante análisis mecánico dinámico (DMA) (2015). Recuperado en diciembre 2020 en <https://eag.com/zh-TW/resources/whitepapers/characterization-polymers-using-dynamic-mechanical-analysis-dma/>

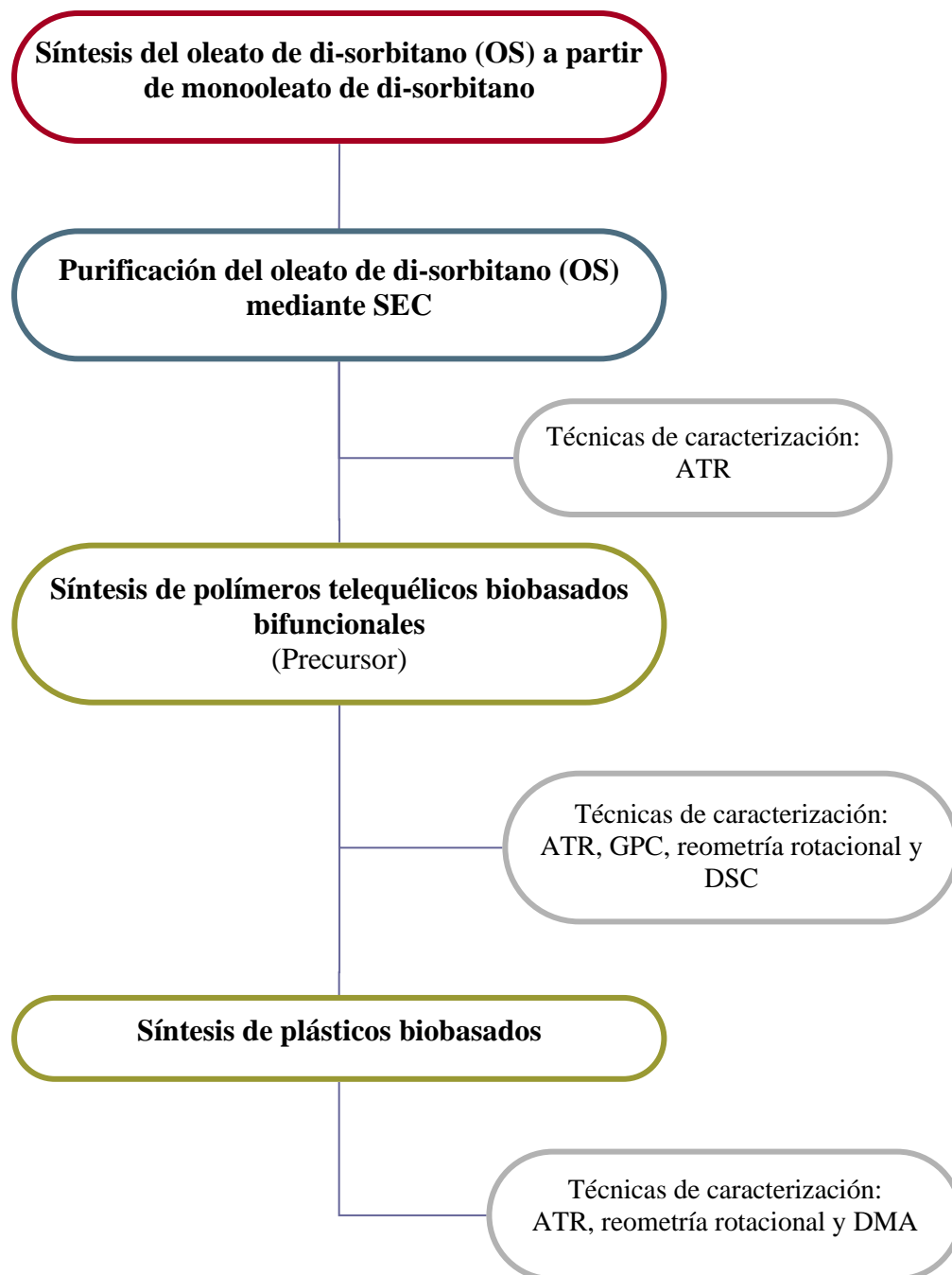
La mordaza más adecuada no solo se basa en el movimiento mecánico preferido (es decir, estirar, doblar, cortar, etc.), sino que debe funcionar con el tipo de polímero que se va a probar. Por ejemplo, la abrazadera de tensión de la película funciona para películas delgadas (≤ 2 milimétricas) y flexibles para semirrígidas. Sin embargo, si la película es gruesa o muy rígida, la sustitución de una mordaza de flexión normalmente da una aproximación cercana a las propiedades de tracción de los materiales polímeros isotrópicos.⁴⁶

Todas las configuraciones de abrazaderas DMA cuentan con una abrazadera móvil y una o más abrazaderas estacionarias, que se utilizan para montar la muestra. La parte móvil aplica fuerza y desplaza la muestra estirándola, doblándola, cortándola o comprimiéndola. Algunos tipos de abrazaderas deben colocar una fuerza inicial baja en la muestra antes de poner la abrazadera en movimiento. Esto mantiene la muestra tensa (tensión) o mantiene el contacto entre la pinza móvil y la muestra durante una prueba dinámica.⁴⁷

Capítulo 3

Método experimental

3.1. Diagrama de proceso



3.2. Reactivos, materiales y equipo

3.2.1. Reactivos.

Los reactivos utilizados se describen brevemente a continuación.

- 1,5-ciclooctadieno (COD): peso molecular 108.184 g/mol, 0.882 g/ml densidad a 25° C y ≥ 99 % pureza. Proveedor: Sigma Aldrich.
- Monooleato de sorbitano (Span 80): peso molecular 428.61 g/mol, densidad de 0.986 g/ml at 25 °C grado reactivo Proveedor: Sigma Aldrich.
- Tolueno (TOL): peso molecular 92.14 g/mol, 0.865 g/ml densidad a 25° C y ≥ 99.5 % pureza. Proveedor: Jalmek científica.
- Catalizador de Grubbs segunda generación (CAT): masa molecular 848.97 g/mol y temperatura de fusión 143.5 – 148.5 °C.
- Metanol: grado técnico ≥ 99 % pureza. Golden bell reactivos.
- Etil vinil éter: 0.753 g/ml densidad a 25° C y ≥ 99 % pureza. Proveedor: Sigma Aldrich
- Diclorometano (DCM): grado industrial ≥ 90 % pureza. Proveedor: Sigma Aldrich.
- Diisocianato de difenilmetano (MDI): peso molecular 250.26 g/mol, densidad de 1.18 g/ml y pureza 98%. Proveedor: Merck
- 1,18-octadecenediol (DO): masa molecular 268.48 g/mol, densidad 0.849 g/mL a 25°C.
- Nitrógeno (gas): gas de alta pureza 4.8, pureza 99.998%. Proveedor: Grupo Infra.
- Perlas Biobeads X: límites de exclusión de 400 a 14,000 Daltons. Proveedor: Bio-Rad.

3.2.2. Equipos.

- Espectrofotómetro de infrarrojo. FTIR-ATR Agilent Technologies, modelo 4500.
Condiciones: muestra libre de trazas de disolvente y humedad, 2 cm^{-1} de resolución en modo de transmitancia, intervalo 4000 cm^{-1} a 660 cm^{-1} .
- Reómetro rotacional. TA Instruments, modelo AR 2000.
Condiciones:
 - Placa de acero de 25 mm.
 - Ensayo oscilatorio: barrido de frecuencia 0.01 Hz a 100 Hz, 50°C de temperatura y una amplitud de deformación de 1.25%.
 - Flujo continuo: barrido de temperatura de 20°C a 130°C , 1 Hz de frecuencia y amplitud de deformación de 1.25%.
- DSC. TA Instruments, modelo Q1000.
Condiciones: Para este análisis se pesaron de 3 a 7 mg de muestra en charolas de aluminio, se sellaron y se colocaron en un equipo analizador térmico TA-Instruments modelo Q1000. Las condiciones de análisis se establecieron de -80°C a 100°C con una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, una isoterma de 5 min, una rampa de enfriamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta -80°C , una isoterma de 5 min y finalmente una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 100°C . Bajo un flujo de $50\text{ mL}/\text{min}$ de nitrógeno gas para mantener una atmosfera inerte.

- GPC/SEC. Malvern, modelo Viscotek HT-GPC.

Condiciones:

- Rampa de temperatura 40°C
 - THF como disolvente a un flujo de 1ml/min
 - Volumen de muestra 100 μ L.
 - Columnas de PLgel de 10 μ m MIXED C.
 - Detector: índice de refracción. Software OmnicSEC.
- DMA. TA Instruments, modelo Q800.

Condiciones:

- Rango de temperatura -70°C a 150°C con rampa de calentamiento 5°C/min.
- Frecuencia de oscilación 1 Hz, amplitud de deformación 10 μ m.
- Mordazas Shear Sandwich (10 mm x 10 mm x 3.5 mm).

3.3. Síntesis del oleato de di-sorbitano (OS) a partir de monooleato de sorbitano:

Monómero biobasado.

- I. Se introduce en el reactor 100 ml del reactivo monooleato de sorbitano (Span 80) y se mantiene a una temperatura de 50°C, alcanzada dicha temperatura, se adiciona 0.122 gramos de catalizador de Grubbs de segunda generación (previamente disuelto en 5 ml de diclorometano).
- II. Aplicar presión de vacío para extraer el disolvente (diclorometano) utilizado para disolver el catalizador con la ayuda de una trampa fría para condensarlo. Realizar tres ciclos de vacío/adición de N₂ para desplazar el oxígeno residual y evitar una isomerización.

- III. La reacción se mantiene a una temperatura de 50°C en atmósfera inerte, sin presencia de solvente durante un periodo de 48 horas.
- IV. Transcurrido el tiempo indicado, se detiene la reacción con 0.015 ml de amina (N, N-Dimetiletanolamina).

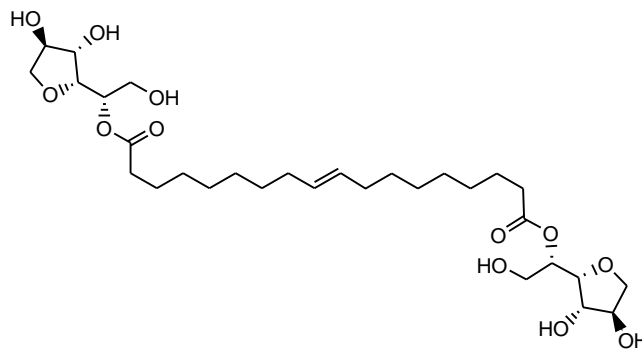


Figura 3.1. Estructura molecular del oleato de di-sorbitano(OS).

3.4. Purificación del oleato de di-sorbitano (OS) mediante SEC.

La reacción de metátesis de monooleato de sorbitano (Span 80) no es eficiente al 100%, por lo que se tiene una fracción de monómero biobasado, una fracción del monooleato de sorbitano original y una fracción de la olefina 9-octadeceno, además de las impurezas del Span 80 ya que es un producto con una pureza baja (alrededor del 60%) que contiene ácidos grasos residuales como oleico y principalmente linoleico. Esto genera que posterior a la reacción de metátesis se tenga una mezcla de diferentes compuestos que deben separarse del monómero bifuncional que es de nuestro interés. La cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) es una técnica que permite separar compuestos con diferente peso molecular, por lo que es una buena alternativa como método de purificación de nuestro compuesto.⁴⁸

Con base en lo publicado por Teresa M.⁴⁹ y los resultados obtenidos por S. Valencia⁷³ y B. Palma⁶⁷ se descartó el uso de cromatografía en columna en fase inversa y se seleccionó la técnica de cromatografía por exclusión de tamaño (SEC). En estos

trabajos reportaron pruebas de purificación utilizando cromatografía en capa fina y en columna en fase inversa utilizando mezclas de disolventes (diclorometano/hexano y acetato de etilo/hexano). Los resultados que obtuvieron mostraron que la separación por polaridad no era eficiente, mientras que la separación por exclusión de tamaño permitió obtener fracciones con un mayor contenido del monómero bi-funcional. A través de espectroscopía de H-RMN comprobaron que las primeras fracciones obtenidas de la cromatografía SEC contenían una mayor concentración de monómero bi-funcional. Actualmente, dentro del grupo de investigación, se está trabajando en metodologías que hace uso de HPLC acoplada a masas para realizar una identificación más certera de la estructura de los componentes obtenidos de la reacción.

Primeramente, los productos fueron sometidos a pruebas de disolución donde se comprobó que el diclorometano como eluyente disolvió fácilmente el producto sin modificar sus propiedades, además es el solvente más apropiado para hinchar perlas biobeads, la fase estacionaria, que son una resina de perlas de estireno para separar el producto por exclusión de tamaño con un rango de 400–1400 Da.

Se preparó un sistema de separación en una columna de 250 ml empacada con perlas biobeads previamente hinchadas a una altura de 28 cm (figura 3.2); para un mejor empaque de la columna se dejó fluir diclorometano (DCM) para así evitar fracturas que dificultan el proceso de purificación.



Figura 3.2. Columna de cromatografía de exclusión de tamaño a baja presión.

Posterior al empaque de la columna se colocó la muestra de oleato de di-sorbitano (OS) disuelto en diclorometano (DCM) y se inició la elución con un flujo de 1 ml/min. Se tomaron fracciones de 10 ml en viales hasta la elución completa del oleato de di-sorbitano (OS). Finalmente, cada vial se sometió a un calentamiento en un horno de secado al vacío durante 20 min a temperatura constante de 45°C para desplazar el diclorometano residual presente en las fracciones, terminado este proceso se continuó con enfriamiento hasta alcanzar temperatura ambiente, se registró su peso y se caracterizaron por espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR).

3.5. Síntesis de polímeros telequéricos biobasados bifuncionales.

Para la síntesis se desarrolló el procedimiento basado en el trabajo de Grubbs (Robert H. Grubbs, 2000), en el cual se optó por mantener las condiciones de reacción constantes.

Las polimerizaciones de metátesis por apertura de anillo (ROMP) se prepararon tomando diferentes relaciones equivalentes de las fracciones de oleato de di-sorbitano (OS), 1, 5-ciclooctadieno (COD) y catalizador de Grubbs segunda generación (CAT). Asimismo, se preparó una polimerización por apertura de anillo sustituyendo las fracciones de oleato de di-sorbitano con 1,18-octadecenediol (DO) para evaluar y comparar la funcionalidad de los grupos OH con los presentes en OS.

Se llevaron a cabo en un sistema sencillo a condiciones normales de presión y temperatura que consta de un vial sellado al vacío donde se añadió nitrógeno (gas) para desplazar oxígeno residual y formar una atmósfera inerte que evitara una posible isomerización. También, a cada vial se añadió tolueno (TOL) en relación molar equivalente al 1,5-ciclooctadieno, considerando una concentración molar [COD] de 12.4 M, para disolver los residuos de COD e impurezas generadas luego de finalizar la reacción. Por último, cada vial fue unido a una barra de agitación magnética que posteriormente se colocó en un baño maría con aceite vegetal en una parrilla eléctrica a 25 °C durante 48 horas (figuras 3.3 y 3.4).



Figura 3.3. Reacción COD/OS



Figura 3.4. Reacción COD/OS + CAT

Las relaciones equivalentes para los experimentos con OS son $[\text{COD}]/[\text{OS}]=15$, $[\text{COD}]/[\text{OS}]=40$ y $[\text{COD}]/[\text{OS}]=60$, para los experimentos con DO son $[\text{COD}]/[\text{DO}]=15$, $[\text{COD}]/[\text{DO}]=40$ y $[\text{COD}]/[\text{DO}]=60$, y para el catalizador de Grubbs de segunda generación se fijó una relación equivalente $[\text{COD}]/[\text{CAT}]=2000$, donde COD fue constante para cada cálculo.

Al finalizar el tiempo de reacción se procedió a añadir etil vinil éter en proporciones iguales a las del tolueno (TOL) para detener la polimerización (figura 3.5) y posteriormente, el producto se lavó con metanol en exceso hasta su precipitación (figura 3.6).⁵⁰⁻⁵⁹



Figura 3.5. Etapa final de la reacción. Se añadió etil vinil éter.



Figura 3.6. Precipitación con metanol en exceso.

Después de evaporar el metanol residual de cada experimento se caracterizó mediante espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR), cromatografía de permeación de gel (GPC), reometría rotacional y calorimetría diferencias de barrido (DSC).

3.5.1. Metodología para la síntesis de polímeros telequéricos biobasados bifuncionales.

- Preparación de reactivos en vial de reacción
 - A. Se ocupó un vial de inyección con tapón de goma para sellado al vacío de 10 ml.
 - B. Se adicionó al vial el monómero biobasado, según la relación equivalente que corresponda, donde COD es constante.

<i>Relación equivalente</i>	$[COD]/[OS]=$
<i>b</i>	
1	15
2	40
3	60

<i>Relación equivalente</i>	
<i>c</i>	$[COD]/[DO]=$
1	15
2	40
3	60

- C. El vial de reacción se selló al vacío con ayuda de una bomba centrífuga.
- D. Luego de sellar el vial, se inyectaron los mililitros necesarios de 1,5-ciclooctadieno (COD).
- E. Se inyectó tolueno (TOL) en relación molar equivalente al 1,5-ciclooctadieno, considerando una concentración molar [COD] de 12.4 M.
- F. Se adicionan catalizador de Grubbs de segunda generación según la relación equivalente $[COD]/[CAT]=2000$, donde COD es constante.
- G. Posteriormente se inyectó nitrógeno (gas) a temperatura ambiente. Con ello se desplazó el oxígeno residual y se formará una atmósfera inerte que reduce la posibilidad de una isomerización por presencia de humedad.
- H. Se inició la agitación con ayuda de una barra magnética unidad al vial en un baño maría a 25°C durante 48 horas.
- Fin de la ROMP.

- A. Luego de 48 horas de reacción se añadió etil vinil éter en volúmenes iguales al tolueno y se mantuvo la agitación hasta dar fin al burbujeo.
- B. Posteriormente se adicionó metanol en exceso para que el polímero precipitara y también arrastrar el monómero residual
- C. Se almacenó en viales que se sometieron a calentamiento a una temperatura de 70 °C durante 20 minutos en una estufa de laboratorio para evaporar el metanol residual.
- D. Los experimentos donde se utilizó oleato de di-sorbitano se identificaron como Fa COD OS-b. Donde a es la fracción OS utilizada y b son las diferentes relaciones [COD]/[OS].
- E. Los experimentos donde se utilizó 1,18-octadecenediol se identificaron como MET COD DO-c, donde c son las diferentes relaciones [COD]/[DO].
- F. La ROMP de 1,5-ciclooctadieno (COD), que fue nuestra base comparativa, se identificó como MET COD.

Cada experimento caracterizó mediante espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR), cromatografía de permeación de gel (GPC), reometría rotacional y calorimetría diferencias de barrido (DSC).

3.6. Síntesis de plásticos biobasados.

En los últimos 10 años se han llevado a cabo investigaciones⁶¹⁻⁶⁵ en donde se reporta que es posible la síntesis de plásticos a partir de monómeros biobasados, por tal razón, en la etapa final del proyecto se sintetizaran poliuretanos a partir de polímeros telequéricos biobasados bifuncionales.

El polímero telequérico biobasado bifuncional se mezcló con diisocianato de difenilmetano (MDI), en relación estequiométrica (figura 3.7). La mezcla obtenida fue colocada en una placa de acero de 25mm de un reómetro rotacional donde se llevaría a cabo la síntesis bajo condiciones controladas para así analizar el proceso de curado (figura 3.8).



Figura 3.7. Polímero telequérico + MDI



Figura 3.8. Preparación de muestra en reómetro.

El proceso de síntesis en el reómetro rotacional constó de un ensayo de flujo continuo con un barrido de temperatura de 20°C a 130°C, 1 Hz de frecuencia y amplitud de deformación de 1.25%.

Al finalizar el ensayo los poliuretanos obtenidos se retiraron del reómetro y cada experimento fue almacenado para su posterior caracterización por espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR) y análisis mecánico dinámico (DMA). Se agregó el prefijo PU a la identificación de cada experimento utilizado en la síntesis de poliuretanos.

Capítulo 4

Análisis de resultados.

A continuación, se analizan las muestras más representativas para comprobar la obtención de los productos esperados en cada etapa experimental de la síntesis de polímeros biobasados. Se determinará la relación entre los factores críticos que fueron variantes como las fracciones recuperadas de oleato de di-sorbitano (OS) y las relaciones molares de monómero biobasado, ya que, de estas depende el desempeño de cada experimento.

4.1. Purificación del oleato de di-sorbitano: fracciones recuperadas por SEC.

Se realizó una reacción de metátesis del monooleato de sorbitano (Span 80) a una temperatura de 50°C en presencia de catalizador de Grubbs de segunda generación y una atmosfera inerte para obtener el oleato de di-sorbitano (figura 4.1), el cual fue purificado por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) y así separar las fracciones no esenciales, ya que, como se describe en el apartado 3.4 la reacción no es eficiente al 100%, el producto obtenido contiene fracciones del oleato de di-sorbitano, una fracción del monooleato de sorbitano que no reaccionó y una fracción de la olefina 9-octadeceno, además de las impurezas que pudiera tener Span 80 ya que es un producto con una pureza del 60%. Este proceso permite separar en las primeras muestras recuperadas las fracciones esenciales del oleato de di-sorbitano por ser de mayor tamaño molecular.⁴⁹

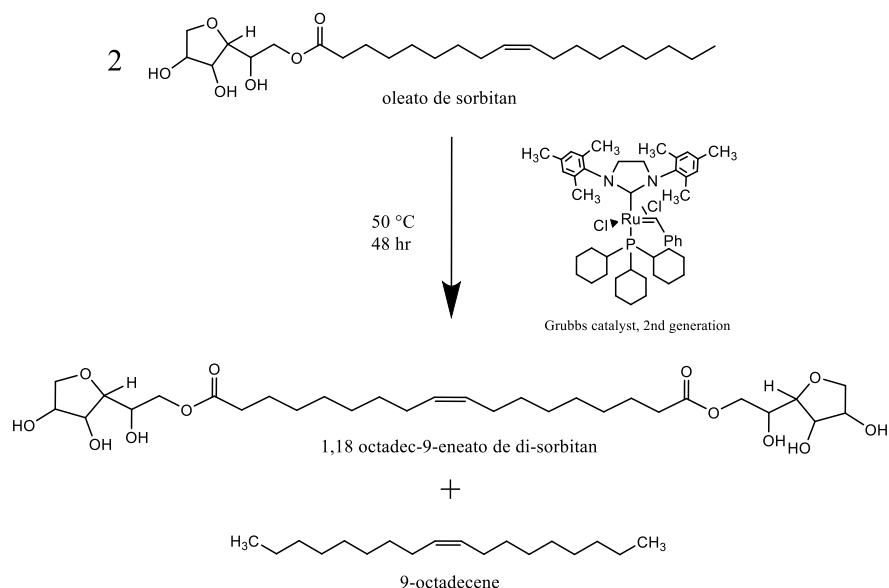


Figura 4.1. Reacción de metátesis para obtener oleato de di-sorbitano.

Luego de finalizar el proceso de separación, se construyó una gráfica de distribución de masa recuperada a partir de los pesos de cada fracción recuperada por SEC (figura 4.2). Se utilizó la relación m/v (g/ml) que se obtuvo dividiendo el peso obtenido luego de desplazar el diclorometano residual entre el volumen de la fracción (10 ml) de cada muestra.

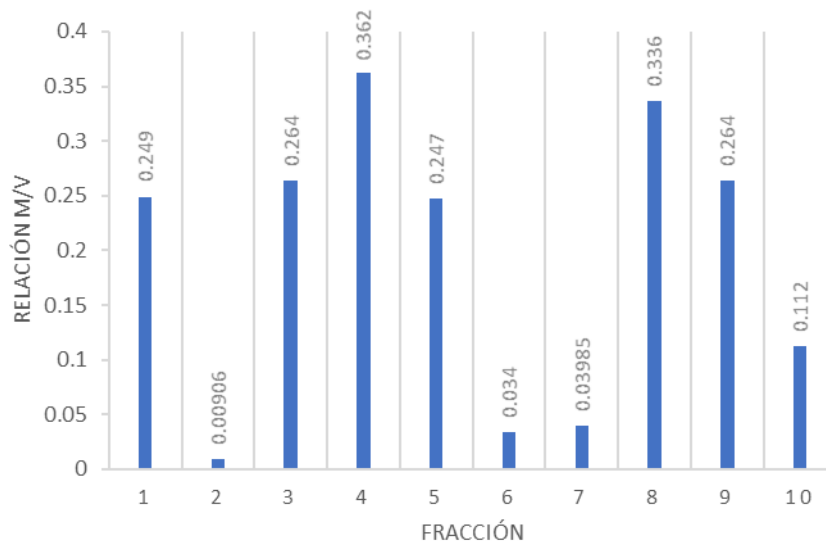


Figura 4.2. Distribución de masa recuperada en fracciones SEC del oleato de di-sorbitano (OS).

De acuerdo con lo reportado por Valencia⁷³ y Palma⁶⁷, al realizar la separación por exclusión de tamaño (SEC) las primeras fracciones tienen un mayor contenido de oleato de di-sorbitano, lo cual fue evaluado a través de espectroscopía H RMN, por lo que en este trabajo se reprodujeron las condiciones de síntesis y purificación para obtener las mismas fracciones. Se estima que en las primeras fracciones está contenido el mayor porcentaje de masa del oleato de di-sorbitano, mientras que a partir de la fracción 5 hasta la 10, se estima que se halle el mayor contenido de impurezas del producto. Como se mencionó anteriormente, actualmente se está trabajando dentro del grupo de investigación en una caracterización más rigurosa de la composición y estructura de los componentes de las fracciones recuperadas. En las figuras 4.3 y 4.4 se aprecian las fracciones recuperadas del oleato de di-sorbitano por SEC.

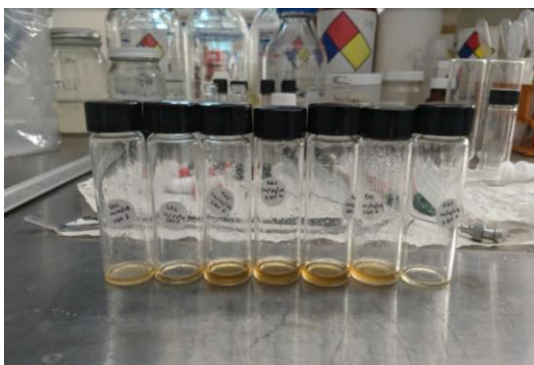


Figura 4.3 Fracción SEC recuperada.

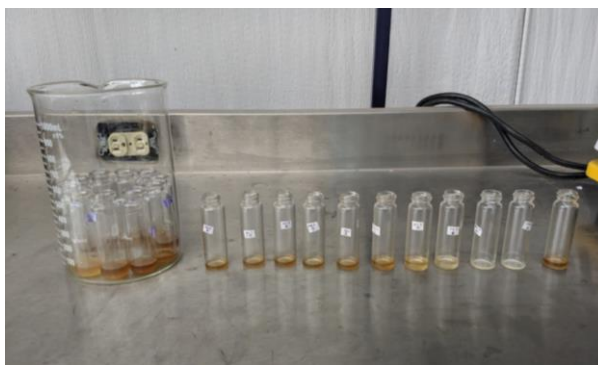


Figura 4.4 Fracciones SEC recuperadas.

Cada fracción fue caracterizada por espectroscopía de reflexión total atenuada (ATR) para identificar bandas de absorción características del oleato de di-sorbitano.^{73, 82}

4.1.1. Espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR).

En la figura 4.5 se observa una banda ancha y baja intensidad en la región del estiramiento OH ($3600-3300\text{ cm}^{-1}$) por formación de puentes de hidrogeno intermolecular fuertes que debilitan el enlace O-H en el polímero, además se observan bandas generadas por estiramientos asimétricos en 2919.39 cm^{-1} y simétricos en 2849.89 cm^{-1} de enlaces C-H en el grupo metileno. En la banda de absorción en la longitud de onda 1736.88 cm^{-1} confirmamos la presencia del grupo carbonilo por estiramiento simétrico del enlace C=O.

También, observamos distintas bandas de absorción para el enlace C-O en 1238.75 cm^{-1} se genera la banda característica por estiramiento del C-O, las bandas de 1275.35 cm^{-1} y 1167.33 cm^{-1} son generadas por los estiramientos asimétrico y simétrico del enlace C-O, y la banda generada en 1083.48 cm^{-1} nos indica un estiramiento C-O por alcoholes primarios y secundarios.

Por último, se observa la banda de absorción en la longitud de onda 964.98 cm^{-1} que nos indica presencia de una configuración trans por deformación de C=C. De acuerdo con lo reportado por Grubbs, la aparición de la banda característica a la configuración trans es un indicio de que la reacción de metátesis se llevó a cabo de manera exitosa, ya que por el mecanismo de reacción de los complejos de rutenio que corresponden a los catalizadores de Grubbs de segunda generación hay una selectividad en la conversión del doble enlace de una configuración cis a otra trans⁶⁶. En la banda de absorción generada entre $740-720\text{ cm}^{-1}$. se confirma una cadena larga, $-(\text{CH}_2)_n-$ en donde $n \geq 4$, por deformaciones del enlace C-H del grupo metileno.

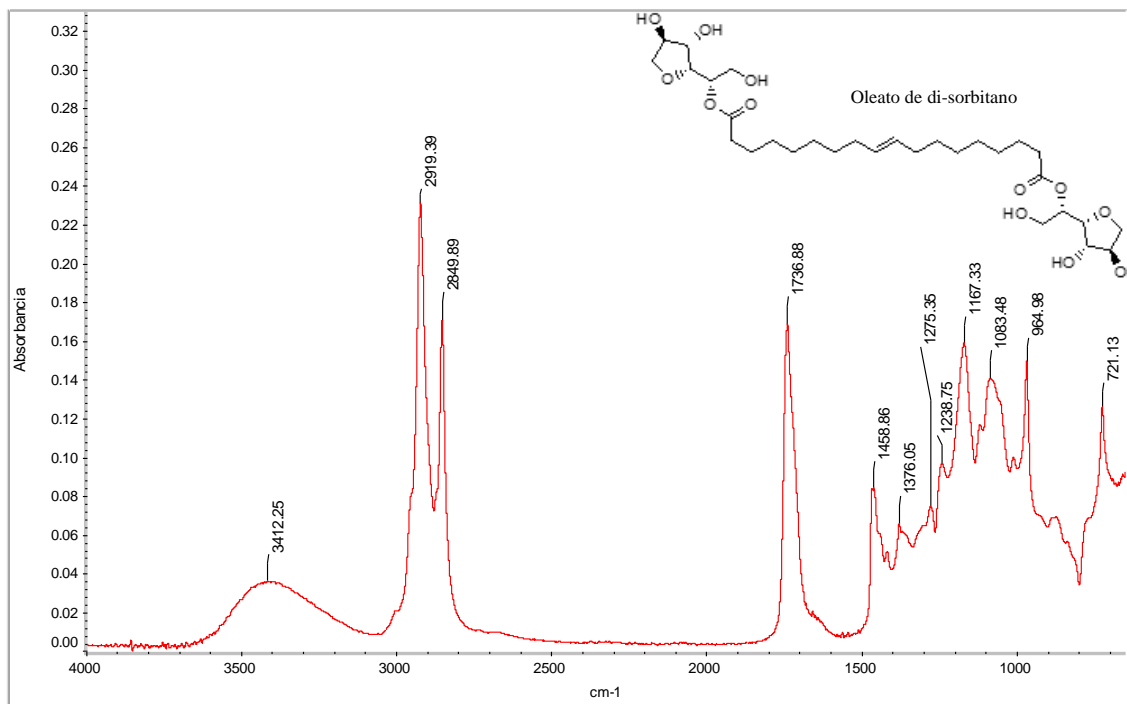


Figura 4.5. Espectro FTIR de la fracción 4 del oleato de di-sorbitano.

4.2. Polímeros telequéricos biobasados bifuncionales.

Se llevaron a cabo polymerizaciones de metátesis por apertura de anillo (ROMP) del 1,5-ciclootadieno (COD) con monómero biobasado como son las fracciones recuperadas de oleato de di-sorbitano (figura 4.6) y 1,18-octadecenediol para los experimentos DO (figura 4.7), con las que se obtuvieron polímeros telequéricos biobasados bifuncionales.

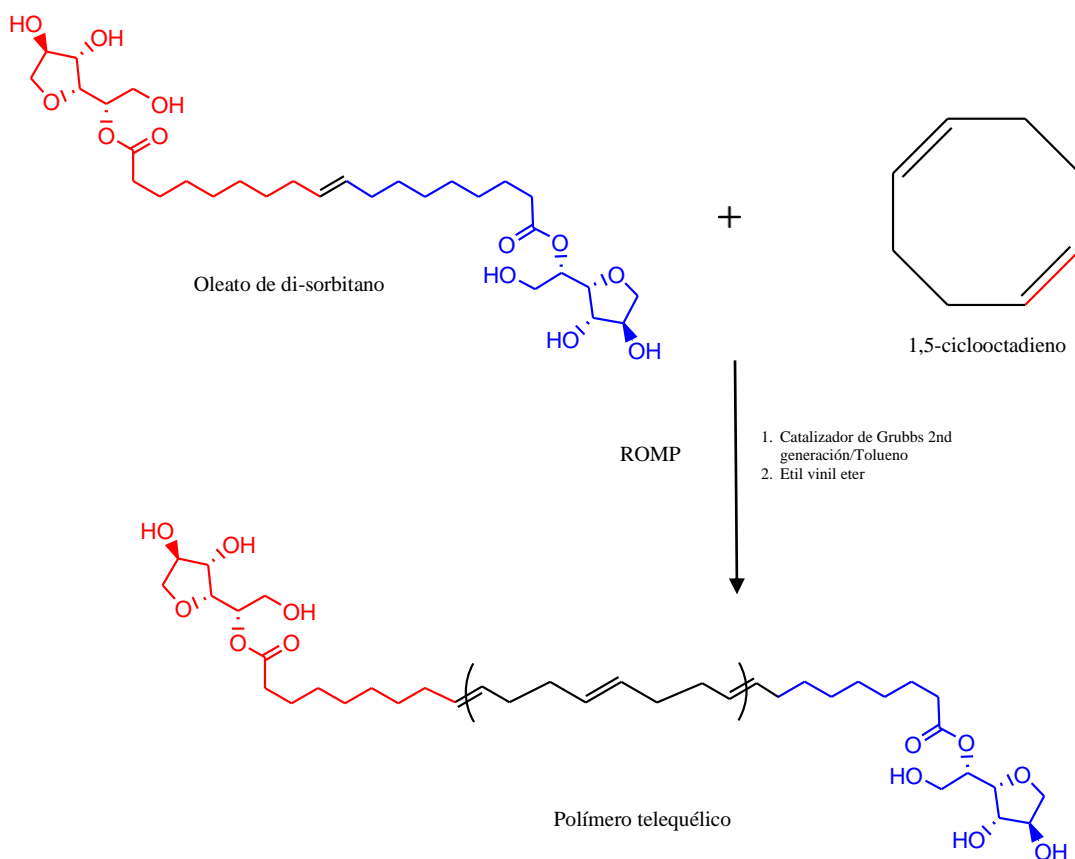


Figura 4.6. Síntesis de polímero telequérico a partir de oleato de di-sorbitano.

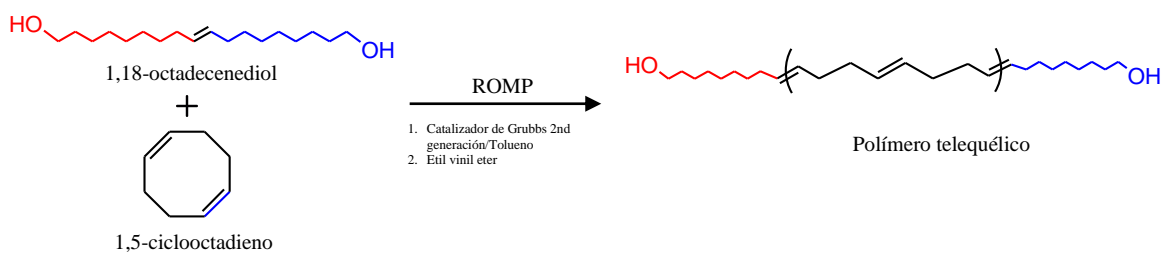


Figura 4.7. Síntesis de polímero telequérico a partir de 1,18-octadecenediol.

Para la síntesis se sabe que el manejo adecuado de concentraciones del monómero biobasado favorece las reacciones intramoleculares²⁰ esto se debe a que actúa como agente de transferencia, ya que, influye en la obtención de polímeros telequéricos mejor definidos, tanto en el control de la masa molecular como en la polidispersidad, algo de lo que depende la funcionalidad de estos productos. Para comprobarlo se siguió la relación de concentraciones de la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Relación de concentraciones equivalente. COD – Monómero biobasado.

<i>Relación equivalente</i>	
<i>b</i>	$[COD]/[OS]=$
1	15
2	40
3	60
<i>Relación equivalente</i>	
<i>c</i>	$[COD]/[DO]=$
1	15
2	40
3	60

En la etapa final de la ROMP se inició la inhibición de la polimerización con etil vinil éter, en proporciones iguales a las del tolueno (TOL) que funcionó como medio de disolución para los residuos de COD o monómero biobasado que no reaccionaron. Posteriormente, se lavó con metanol en exceso para separar el producto de la solución tolueno/etil vinil éter/COD-monómero biobasado residual y así facilitar su precipitación.

Se analizarán los productos obtenidos (figura 4.8) mediante espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR), cromatografía de permeación en gel (GPC/SEC), reometría rotacional y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para identificar los comportamientos y características de polímeros telequéricos, como los reportados por Bob R. Maughon, Takeharu Morita y Robert H. Grubbs.⁶⁰

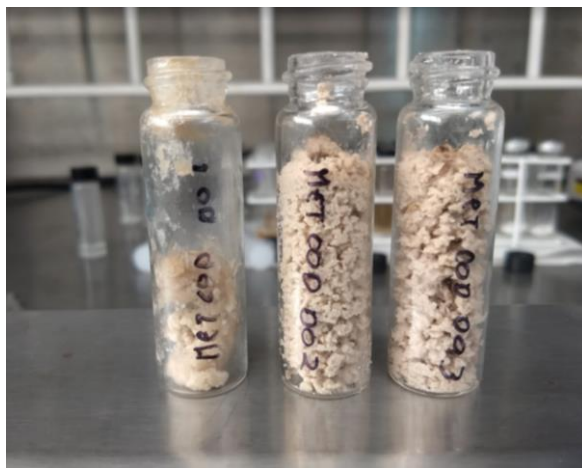


Figura 4.8. Producto final

4.2.1. Espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR).

En el espectro FTIR de la ROMP del 1,5-ciclooctadieno (experimento MET COD) de la figura 4.9, que servirá de referencia para discutir los cambios al adicionar oleato de di-sorbitano (OS), se observa una banda ancha y baja intensidad en 3030.66 cm^{-1} que es generada por estiramientos del enlace C-H en una olefina con configuración trans, en 3003.02 cm^{-1} se genera una banda en la región de estiramiento de enlaces C-H con hibridación sp^2 , las bandas de absorción que se encuentran entre $2930\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ y $2860\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ señalan los estiramientos asimétricos y simétricos de enlaces C-H.

Las dos bandas generadas entre $1445\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$ corresponden a deformaciones en el enlace C-H del grupo metileno, en 961.95 cm^{-1} observamos una banda de absorción intensa por deformación de C=C en una olefina trans di-sustituida, que como se ha mencionado, es un indicativo de la reacción de metátesis con catalizadores de Grubbs de segunda generación por la selectividad de estos complejos hacia dobles enlaces con configuración trans⁶⁶. Por último, la banda de absorción que se genera en 714.69 cm^{-1} nos

confirmaría una cadena larga, $-(\text{CH}_2)_n-$ para $n \geq 4$ por deformaciones del enlace C-H en el grupo metileno.

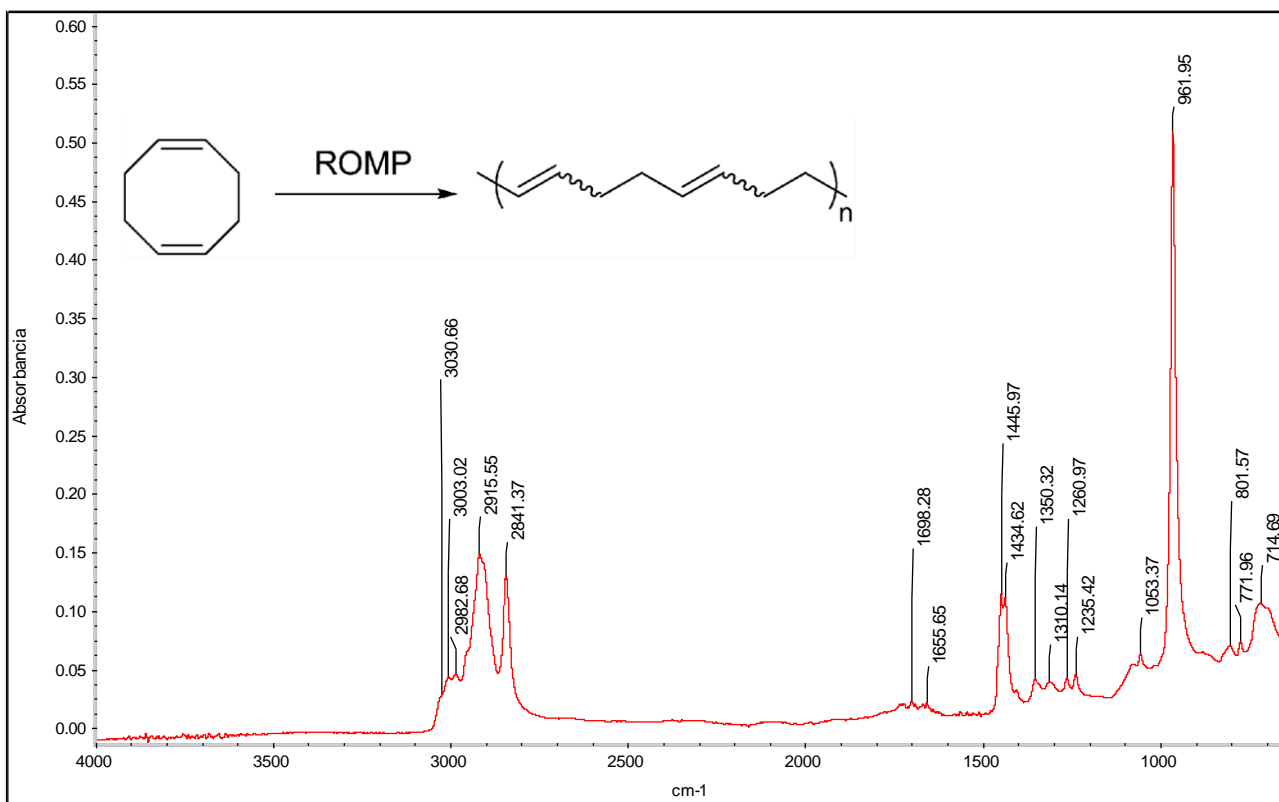


Figura 4.9. Espectro FTIR del producto de la ROMP del 1,5 ciclooctadieno.
Experimento MET COD.

En la figura 4.10 comparamos los espectros FTIR de los productos obtenidos de la ROMP entre 1,5-ciclooctadieno (COD) y la fracción 1 del oleato de di-sorbitano en diferentes concentraciones. Los espectros presentan una banda característica cercana a la región que va de 3040 a 3010 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace C-H por la presencia de una olefina con configuración trans. $[\text{COD}]/[\text{OS}]=60$ (figura 4.10c) genera una banda de absorción en 2989.57 cm^{-1} que corresponde a estiramientos de enlaces C-H con hibridación sp^3 . También, se observan bandas de absorción entre 2930-2920 cm^{-1} y 2860-2840 cm^{-1} de los estiramientos asimétricos y simétricos de enlaces C-H.

Entre $1750\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$ confirmamos el estiramiento de $\text{C}=\text{O}$ en el grupo carbonilo, aparece una banda de absorción entre $1678\text{-}1626\text{ cm}^{-1}$ por estiramiento del enlace $\text{C}=\text{C}$ para los experimentos $[\text{COD}]/[\text{OS}]=40$ (figura 4.10b) y $[\text{COD}]/[\text{OS}]=60$ (figura 4.10c). Se observan bandas de absorción entre $1225\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a los estiramientos del enlace $\text{C}-\text{O}$. La presencia de la banda correspondiente al grupo carbonilo nos indica que el grupo sorbitano fue incorporado al polímero obtenido del ROMP del 1,5-ciclooctadieno.

Por último, se observa una banda intensa entre $970\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ característica del grupo funcional olefina con una configuración trans por deformación de CH , lo que confirma una reacción ROMP. Alrededor de los 700 cm^{-1} se generan dos bandas de absorción por deformaciones del enlace $\text{C}-\text{H}$ por presencia ≥ 10 de grupos metileno.⁷⁸

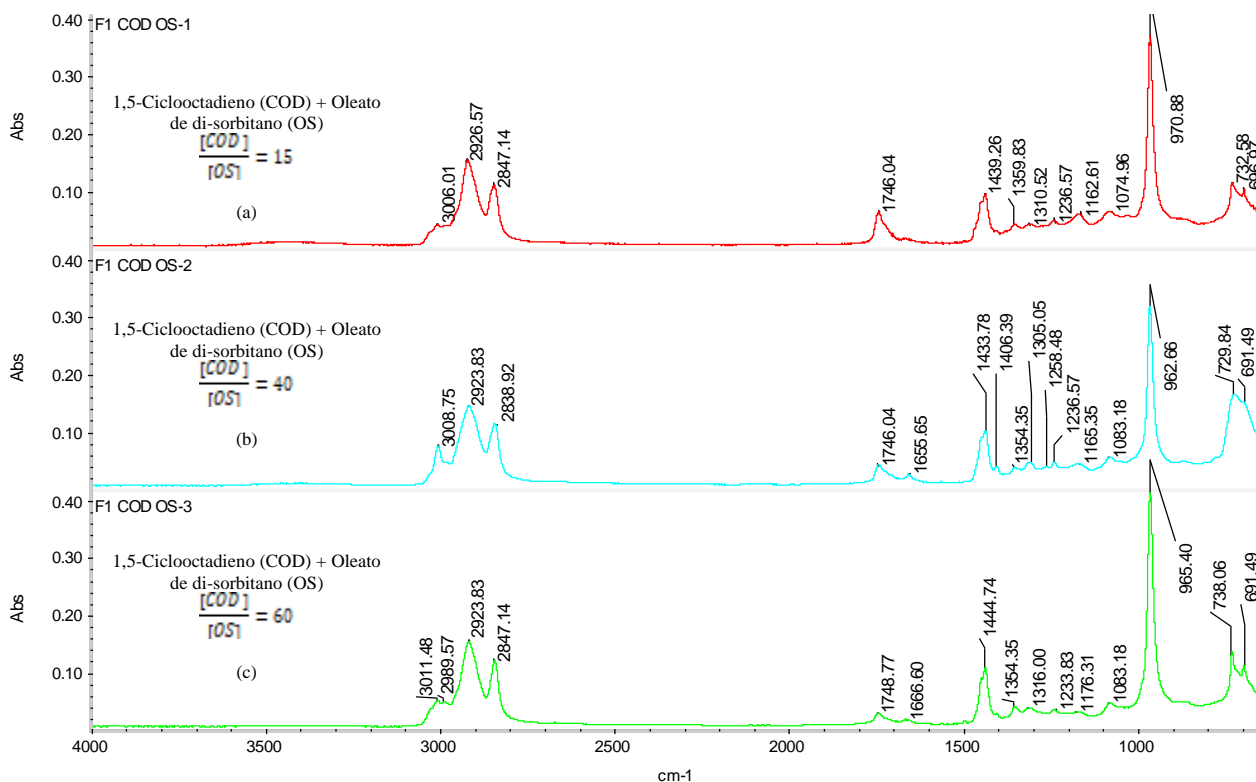


Figura 4.10. Espectro FTIR del producto de la ROMP del oleato de di-sorbitano. Experimentos F1 COD OS-b.

4.2.2. Cromatografía de permeación de gel (GPC/SEC).

La cromatografía de permeación en gel (GPC/SEC) es la técnica de separación más sencilla para observar la distribución de pesos moleculares de un polímero. En el análisis de los experimentos se utilizó un análisis estándar en el cual no existe una corrección a través de la curva de calibración universal, el gráfico generado es una curva relativa que representa pesos moleculares aproximados a nuestra molécula. Por lo tanto, requerimos la ecuación de Mark-Houwink y una serie de parámetros (seleccionados de tablas por similitud de estructura molecular) que son la base de la calibración universal para proporcionar pesos moleculares adecuados, independientes de los reactivos utilizados para calibrar la columna.⁷⁹

Con el análisis GPC/SEC obtuvimos la distribución del peso molecular promedio en número (M_n), que es el peso total de todas las moléculas poliméricas contenidas en una muestra, dividido por el número total de moléculas poliméricas de dicha muestra, y la distribución del peso molecular promedio en peso (M_w), que únicamente es el peso de la molécula polimérica más grande despreciando la masa de las moléculas pequeñas.^{80, 81} Con M_n y M_w se determinaría el peso molecular de nuestro producto de metátesis, la calibración del peso molecular fue hecha con los parámetros Mark-Houwink (M-H) del polibutadieno (ver tabla 4.2).

Tabla 4.2. Cálculos a partir de la distribución de pesos moleculares. Da= daltons.

Experimento	Mw (Da)	Mn (Da)	PDI (Mw/Mn)	Mw con M-H (Da)	Mn con M-H (Da)
F1 COD OS 1	20.962	6.332	3.31	13482.66	4073.31
F1 COD OS 2	57.713	7.824	7.376	36970.98	5012.33
F1 COD OS 3	89.057	8.732	10.198	56925.67	5582.04
MET COD DO 1	11.438	4.013	2.85	7423.20	2604.63
MET COD DO 2	21.893	4.396	4.979	14180.88	2848.14
MET COD DO 3	61.224	11.523	5.313	38925.22	7326.41
MET COD	51.164	14.758	3.467	32374.81	9337.99

Se optó por usar el peso molecular promedio en número (Mn), ya que, Mn es sensible a la mezcla de moléculas de baja masa molecular, por lo tanto, el resultado de este es un peso molecular más preciso.

En la figura 4.11 se puede observar el efecto del oleato de di-sorbitano (OS) como agente de transferencia de cadena sobre el peso molecular. A menor concentración de OS la polimerización de metátesis por apertura de anillo (ROMP) genera un producto de mayor peso molecular. Esto indica que el oleato de di-sorbitano está actuando como un buen agente de transferencia de cadena. Al comparar con otro diol obtenido por metátesis, como es el caso del 1,18-octadecenediol (DO), puede observarse que este monómero reduce en mayor grado el peso molecular a concentraciones más altas, pero al reducir su concentración el peso molecular obtenido está por arriba en comparación a los experimentos realizados con fracciones de OS. También, se puede apreciar como el

experimento MET COD, quien no tienen oleato de di-sorbitano, es el de mayor peso molecular.

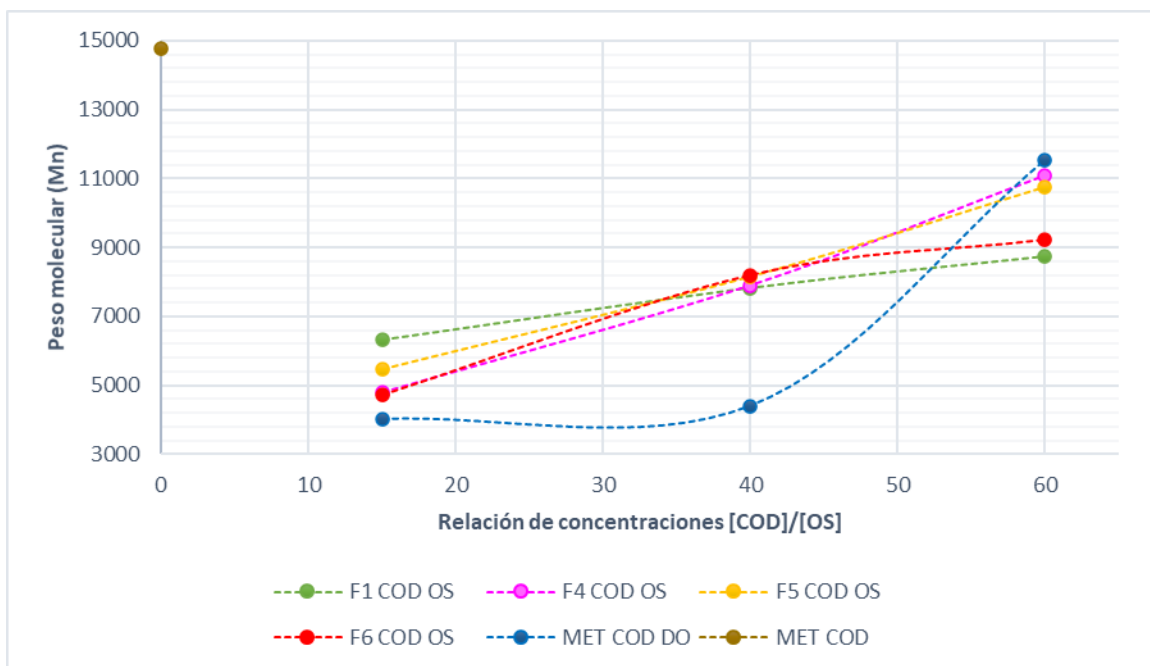


Figura 4.11. Peso molecular promedio en número (M_n) vs Relación de concentraciones [COD]/[OS].

4.2.3. Reometría rotacional.

Las pruebas de reometría oscilatoria permiten determinar el comportamiento de flujo de los polímeros en estado fundido.⁸⁶

En la figura 4.12 se aprecian las curvas de viscosidad vs rapidez de corte en las que se observa que el experimento MET COD tiene una viscosidad muy alta, debido a su mayor peso molecular en comparación, a los experimentos con oleato de di-sorbitano (OS) en una relación de concentración [COD]/[OS] = 15 ($b=1$), esto se comprueba en la tabla 4.3 donde se fija la rapidez de corte (1/s) para obtener una comparativa entre el peso molecular promedio en número (M_n) y la viscosidad.

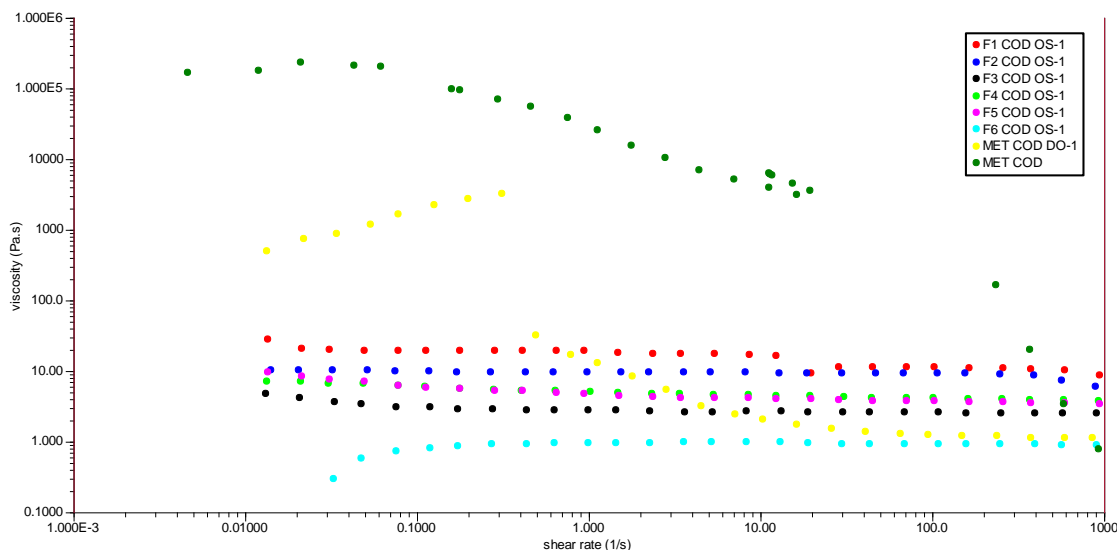


Figura 4.12. Curva de viscosidad vs Rapidez de corte Fa COD OS-1.

Tabla 4.3. Tabla comparativa para la relación $[COD]/[OS]=15$.

Experimento	Mn con M-H (Da)	Viscosidad (Pa.s)	Rapidez de corte (1/s)
F1 COD OS-1	4073.31	18.90	1
F2 COD OS-1	6983.39	9.55	1
F3 COD OS-1	2466.47	2.78	1
F4 COD OS-1	3108.99	5.08	1
F5 COD OS-1	3535.20	4.69	1
F6 COD OS-1	3046.20	0.95	1
MET COD DO-1	2604.63	12.87	1
MET COD	9337.99	25 130	1

Nota: se fijó la rapidez de corte en 1 para apreciar el efecto que tiene el peso molecular en la viscosidad de cada experimento.

La diferencia en viscosidad es muy significativa, por lo que puede atribuirse a que la presencia de los grupos funcionales sorbitano en el polímero telequérico que contribuyen a la reducción de la viscosidad. Esto se observa en el comportamiento del experimento con 1,18-octadecenediol (DO), ya que, a pesar de tener el menor peso molecular presenta valores de viscosidad más altos. Lo anterior nos dice que existe una

correlación entre el peso molecular y la viscosidad, a mayor peso molecular mayor viscosidad y a menor peso molecular una menor viscosidad.

También, es importante resaltar que los experimentos F1 COD OS-1 y F2 COD OS-1 tienen comportamiento similar durante el análisis debido a que son las fracciones que contienen el mayor contenido del oleato de di-sorbitano (OS), siendo así que el experimento F2 COD OS-1 presenta la mejor correlación viscosidad-peso molecular.

La mala correlación entre la viscosidad y el peso molecular es debido a la presencia de las fracciones no esenciales que actúan como plastificante. Esto explicaría porque las fracciones 5 y 6 presentan viscosidades más bajas a valores de rapidez de corte bajos a pesar de tener pesos moleculares similares a otras fracciones.

En la figura 4.13 observamos las curvas de viscosidad vs rapidez de corte de los experimentos $b=2$ donde se aprecia el efecto del oleato de di-sorbitano (OS) en una relación de concentración $[\text{COD}]/[\text{OS}] = 40$. Al igual que lo observado con la relación $[\text{COD}]/[\text{OS}] = 15$ ($b=1$) las últimas fracciones SEC del OS (F5, F6, F7) presentan menores valores de viscosidad a valores bajos de rapidez de corte. De igual forma, se observa el mismo comportamiento con el experimento con el diol (DO), ya que, la viscosidad a valores de rapidez de corte bajo está por arriba de los valores observados en los experimentos con las fracciones SEC del OS a pesar de tener el valor de peso molecular más bajo, que, como se explicó anteriormente, puede deberse a la presencia de grupos sorbitano.

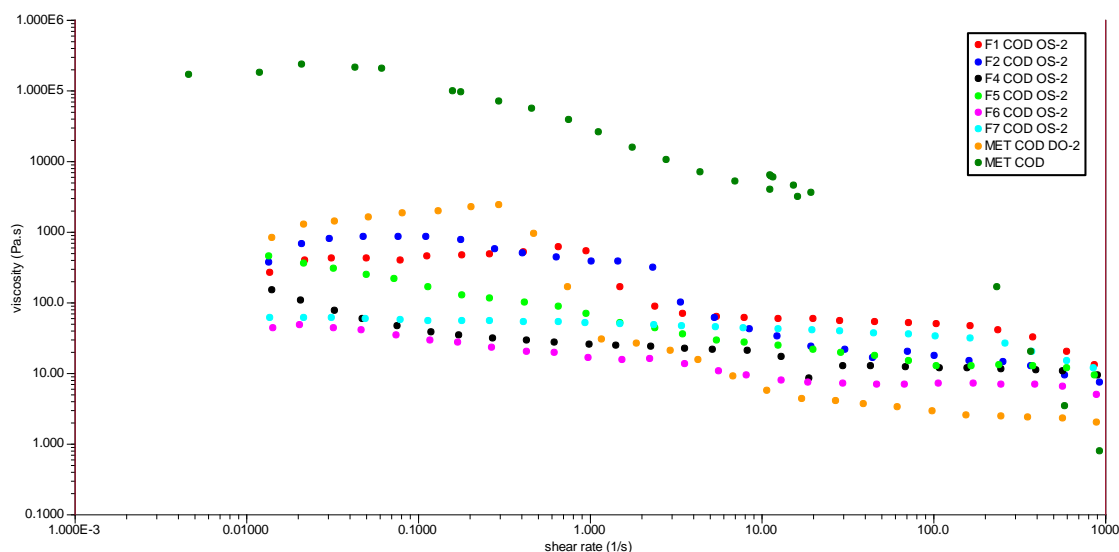


Figura 4.13. Curva de viscosidad vs velocidad de corte Fa COD OS-2

El experimento MET COD nuevamente presenta una viscosidad alta en comparación a los demás experimentos debido a su mayor peso molecular. Los efectos del peso molecular promedio en número (M_n) sobre la viscosidad se comprueban en la tabla 4.4 fijando la rapidez de corte (1/s). En esta ocasión los experimentos F1 COD OS-2 y F2 COD OS-2 también tienen un comportamiento similar, pero, el experimento F1 COD OS-2 es quien presenta la mejor correlación viscosidad-peso molecular, esto debido a una reacción más favorable por tener un mejor equilibrio en las concentraciones de reactivos y oleato de di-sorbitano (OS).

Tabla 4.4. Tabla comparativa para la relación $[COD]/[OS]=40$

Experimento	Mn con M-H (Da)	Viscosidad (Pa.s)	Rapidez de corte (1/s)
F1 COD OS-2	5 012.33	531.9	1
F2 COD OS-2	2 820.82	375.70	1
F4 COD OS-2	5 062.58	25.26	1
F5 COD OS-2	5 225.80	67.63	1
F6 COD OS-2	5 240.87	15.97	1
F7 COD OS-2	6 157.47	49.92	1
MET COD DO-2	2 848.14	29.67	1
MET COD	9 337.99	25 130	1

Nota: se fijó la rapidez de corte en 1 para apreciar el efecto que tiene el peso molecular en la viscosidad de cada experimento.

En la figura 4.14 se observan las curvas de viscosidad vs rapidez de corte de los experimentos con oleato de di-sorbitano (OS) en una relación de concentración $[\text{COD}]/[\text{OS}] = 60$ ($b=3$), esta es la concentración más baja OS. El experimento F5 COD OS-3 tienen un comportamiento cercano al experimento MET COD, algo que también se comprueba en la tabla 4.5 donde observamos que su peso molecular promedio en número (M_n) se aproxima al más alto. En este conjunto de experimentos ya no se observa que al experimento DO con una viscosidad más alta en comparación a los polímeros obtenidos con las fracciones recuperadas de OS.

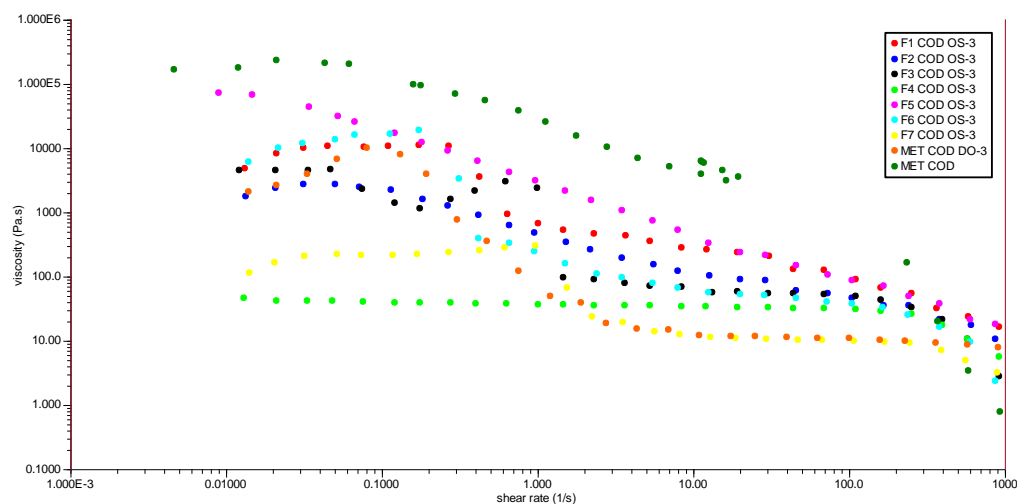


Figura 4.14. Curva de viscosidad vs velocidad de corte. Fa COD OS-3.

Esta relación de concentraciones da los resultados más cercanos, de acuerdo con el análisis reológico, a nuestra base comparativa MET COD; observamos como la ausencia de oleato de di-sorbitano (OS) afecta al peso molecular y por lo tanto a la viscosidad. En estos experimentos se obtuvieron los pesos moleculares más altos.

Los experimentos F1 COD OS-3 y F6 COD OS-3 tienen una correlación viscosidad-Mn similar, en el experimento F1 COD OS-3 esto se debe a la presencia de cadenas largas de oleato de di-sorbitano (OS) y en el experimento F6 COD OS-3 se debe a que las ultimas fracciones recuperadas por SEC (F5, F6, F7) contienen una menor cantidad de oleato de di-sorbitano (ver tabla 4.5), por lo tanto, la ROMP ocurrió con un exceso de COD e impurezas que no reaccionaron. Esto significa que con estos experimentos el peso molecular predomina sobre la viscosidad a causa de un exceso de COD y no por efecto de grupos funcionales voluminosos.

Tabla 4.5. Tabla comparativa para la relación $[COD]/[OS]=60$

Experimento	Mn con M-H (Da)	Viscosidad (Pa.s)	Rapidez de corte (1/s)
F1 COD OS-3	5 582.04	658.8	1
F2 COD OS-3	6 225.02	474.3	1
F3 COD OS-3	3 933.87	2 345	1
F4 COD OS-3	7 045.78	36.75	1
F5 COD OS-3	6 846.09	3 044	1
F6 COD OS-3	5 884.61	243.6	1
F7 COD OS-3	5 274.75	299.6	1
MET COD DO-3	7 326.41	48.49	1
MET COD	9 337.99	25 130	1

Nota: se fijó la rapidez de corte en 1 para apreciar el efecto que tiene el peso molecular en la viscosidad de cada experimento.

A continuación, en la figura 4.15 y figura 4.16 se observan las curvas del módulo elástico G' y módulo viscoso G'' en función de la frecuencia angular de los experimentos F1 COD OS-b y F3 COD OS-b.

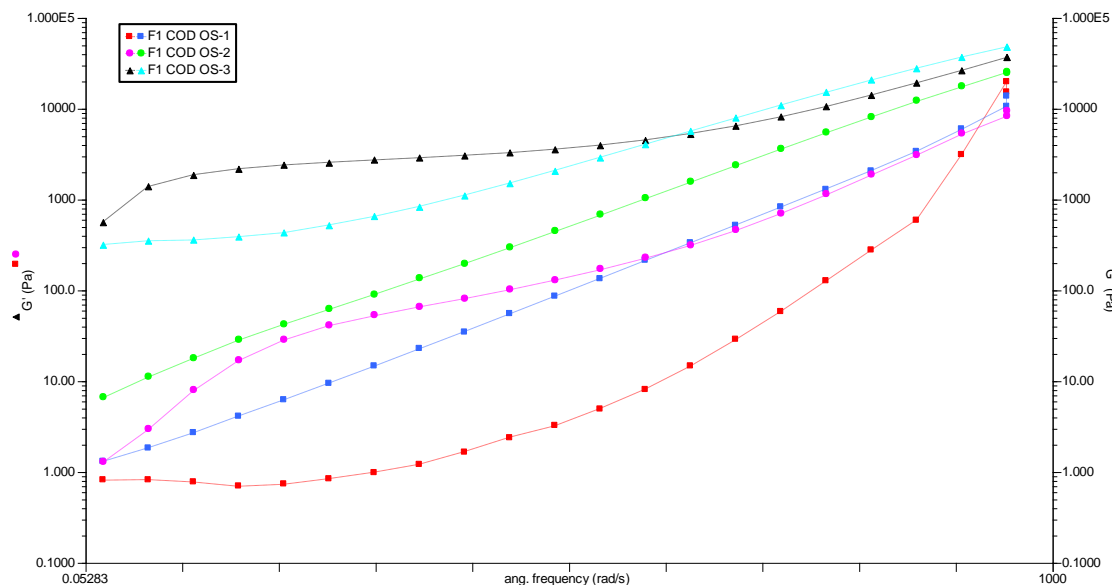


Figura 4.15. Curva reológica. Barrido de frecuencia.
 G' modulo elástico y G'' modulo viscoso. F1 COD OS-b.

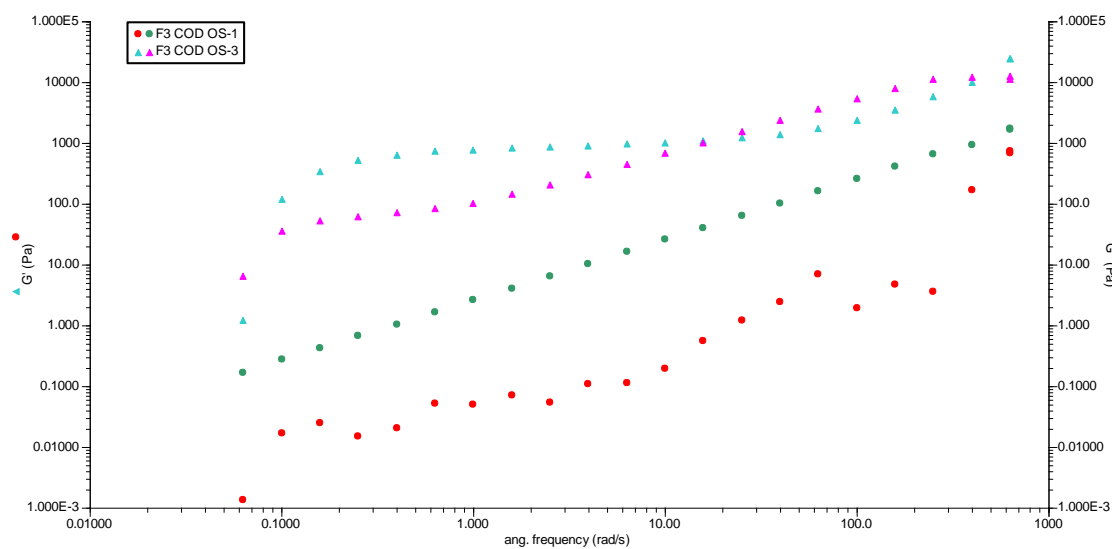


Figura 4.16. Curva reológica. Barrido de frecuencia.
 G' modulo elástico y G'' modulo viscoso. F3 COD OS-b.

En ambas figuras podemos observar que en los productos obtenidos con mayor peso molecular tienen mejor comportamiento reológico. También, se observa el efecto que tiene el oleato de di-sorbitano (OS); los experimentos que tienen la mayor cantidad

de OS ($b=1$) no presentan ningún punto de cruce G' y G'' esto se debe al poco entrecruzamiento entre cadenas poliméricas⁷⁷, además, módulo viscoso G'' predomina sobre el módulo elástico G' esto puede atribuirse al peso molecular bajo. El comportamiento de los productos con peso molecular bajo es propio de un polímero líquido.⁷⁷

En la curva reológica obtenida del experimento con la menor cantidad de oleato de di-sorbitano (figura 4.17) se observa que comportamiento elástico domina sobre el viscoso lo que se relaciona con un mayor peso molecular. También, observamos que al disminuir la frecuencia se produce una mayor movilidad en las cadenas poliméricas y esto da lugar a una transición que alcanza un estado de comportamiento “gomoso”, en el que el módulo elástico sigue siendo mayor que el viscoso.

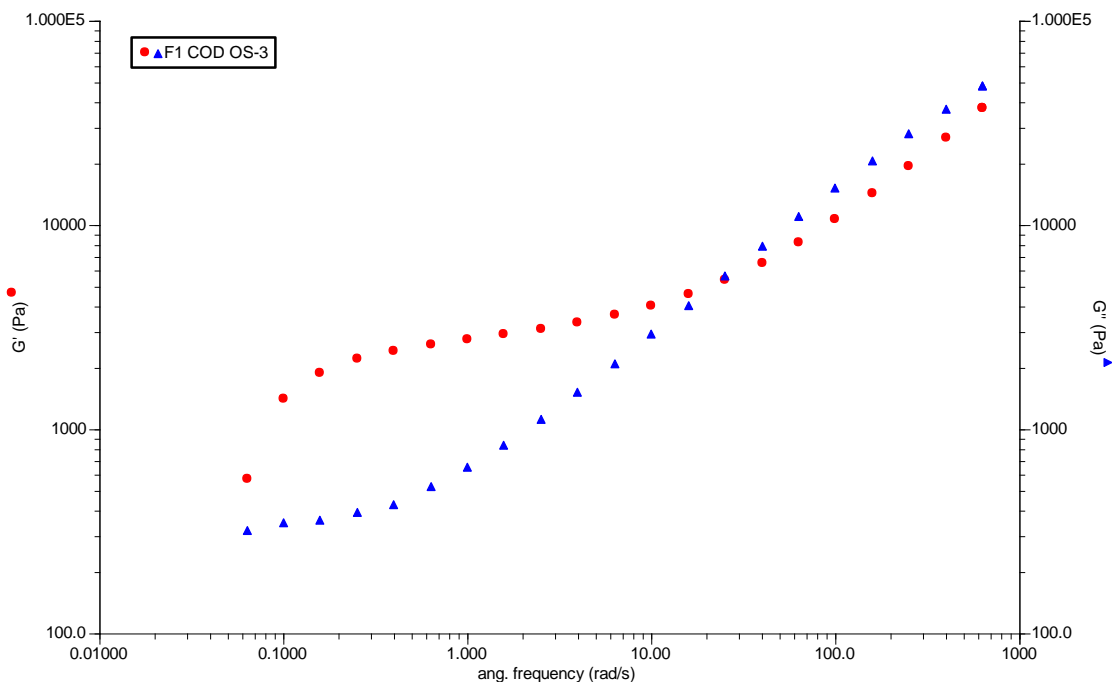


Figura 4.17. Curva reológica. Barrido de frecuencia. G' módulo elástico y G'' módulo viscoso. F1 COD OS-3

Por otra parte, según aumenta la frecuencia (equivalente a bajas temperaturas) se alcanza un máximo el módulo viscoso y se presenta una transición donde se observa una inversión en los valores del módulo elástico y viscoso, G'' se sitúa por arriba de G' , como consecuencia de la aportación de la energía necesaria para producir un aumento en la movilidad de las cadenas del polímero.⁷⁷

4.2.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Se analizarán los polímeros telequéricos bifuncionales productos de la ROMP del COD en presencia de monómero biobasado a través de termogramas obtenidos con calorimetría diferencial de barrido.

La figura 4.18 es el termograma obtenido por DSC del polímero telequérico biobasado bifuncional, en ella se observan las transiciones térmicas características del material. La curva superior corresponde a un primer ciclo de calentamiento que proporcionara datos como la temperatura de transición vítrea, punto de cristalización y el punto de degradación de la muestra. Por otra parte, la curva inferior es un segundo ciclo de calentamiento que nos indica la entalpia y punto de fusión del material.⁸⁴

Sample: F4 COD OS-3
 Size: 3.1500 mg
 Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: C:\...USB ROJA\COD\DSC\F4 COD 05 3.001
 Operator: MDBA
 Run Date: 26-Mar-2019 21:29
 Instrument: DSC Q2000 V24.10 Build 122

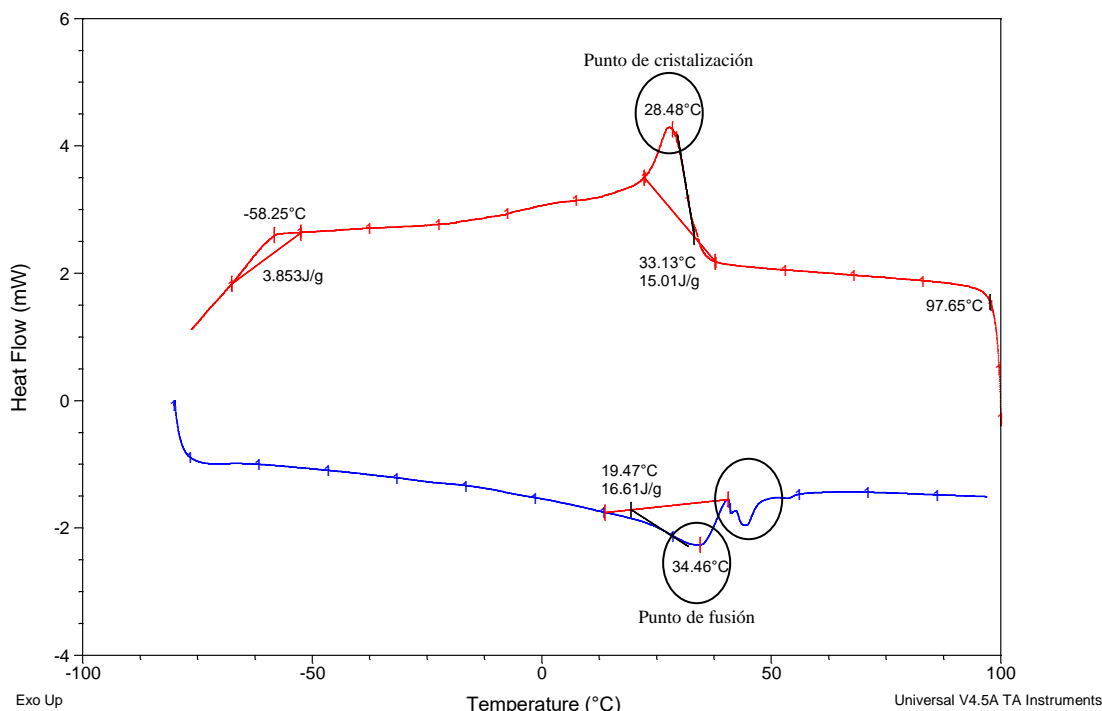


Figura 4.18. Analisis DSC del experimento F4 COD OS-3.

En la figura 4.18 se observa el termograma del experimento F4 COD OS-3, donde es visible el pico máximo de cristalización con una temperatura de 28.48°C y una entalpia de 15.01 J/g, también se aprecia el pico máximo de fusión a una temperatura de 34.46°C con una entalpia de 19.47 J/g.

Es interesante destacar que en el segundo ciclo de calentamiento los picos formados antes del punto máximo de fusión señalan T_m más altas, esto indica una probable presencia de elementos que no reaccionaron (COD o OS).

Para el análisis nos concentraremos únicamente en los puntos de fusión del termograma como se observa a continuación en la figura 4.19:

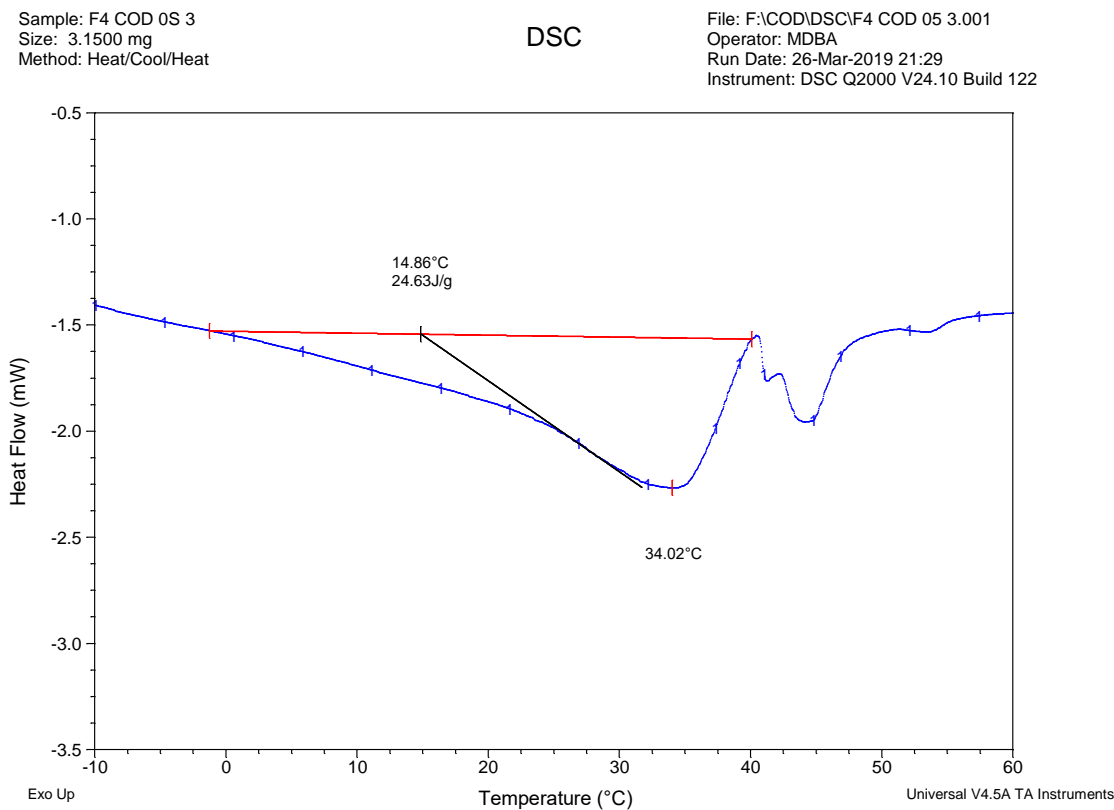


Figura 4.19. Analisis DSC del experimento F4 COD OS-3.
Pico máximo en punto de fusión.

Comparando la temperatura fusión (T_m) y entalpia de fusión en los experimentos (tabla 4.6 y tabla 4.7), se comprueba la influencia que tiene la cantidad de monómero biobasado en cada ROMP.

Tabla 4.6. Tabla comparativa. Puntos de fusión vs Entalpia de fusión.

	F1 COD OS-2	F1 COD OS-3	F2 COD OS-1	F2 COD OS-2	F2 COD OS-3	F3 COD OS-1	F3 COD OS-3	F4 COD OS-1	F4 COD OS-2	F4 COD OS-3	F5 COD OS-1	F5 COD OS-2	F5 COD OS-3
T_m	18.06	6.55	-4.87	21.42	26.47	7.84	13.64	30.22	33.51	34.02	11.88	21.0	51.31
J/g	9.39	10.35	0.2140	18.58	32.39	10.15	12.08	31.28	29.02	24.63	15.71	20.05	0.7961

Tabla 4.7. Tabla comparativa (2). Puntos de fusión vs Entalpia de fusión.

	F6 COD OS-1	F6 COD OS-2	F6 COD OS-3	F7 COD OS-2	F7 COD OS-3	MET COD DO-2	MET COD DO-3	MET COD
T_m	19.14	18.85	-8.09	9.02	4.63	-5.17	-22.81	35.7
J/g	25.28	25.36	12.35	11.38	16.50	8.880	6.145	1.460

En las figuras 4.20 y 4.21 se observa que T_m es modificada por la presencia de cadenas oleato, lo que significa que en cantidades bajas de oleato de di-sorbitano (OS) la T_m incrementa por una mayor longitud de cadena, ya que las propiedades térmicas mejoran con cadenas largas.⁸⁴

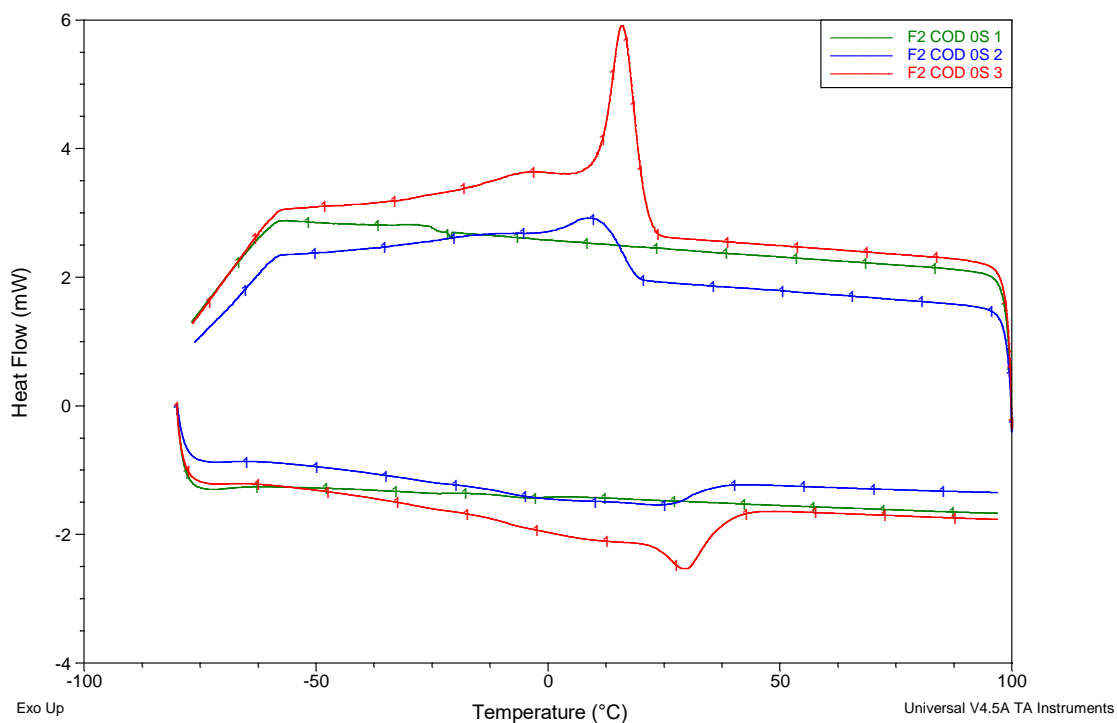


Figura 4.20. Analisis DSC. Comparativas entre diferentes relaciones de [COD]/[OS]. Experimento F2 COD OS-b.

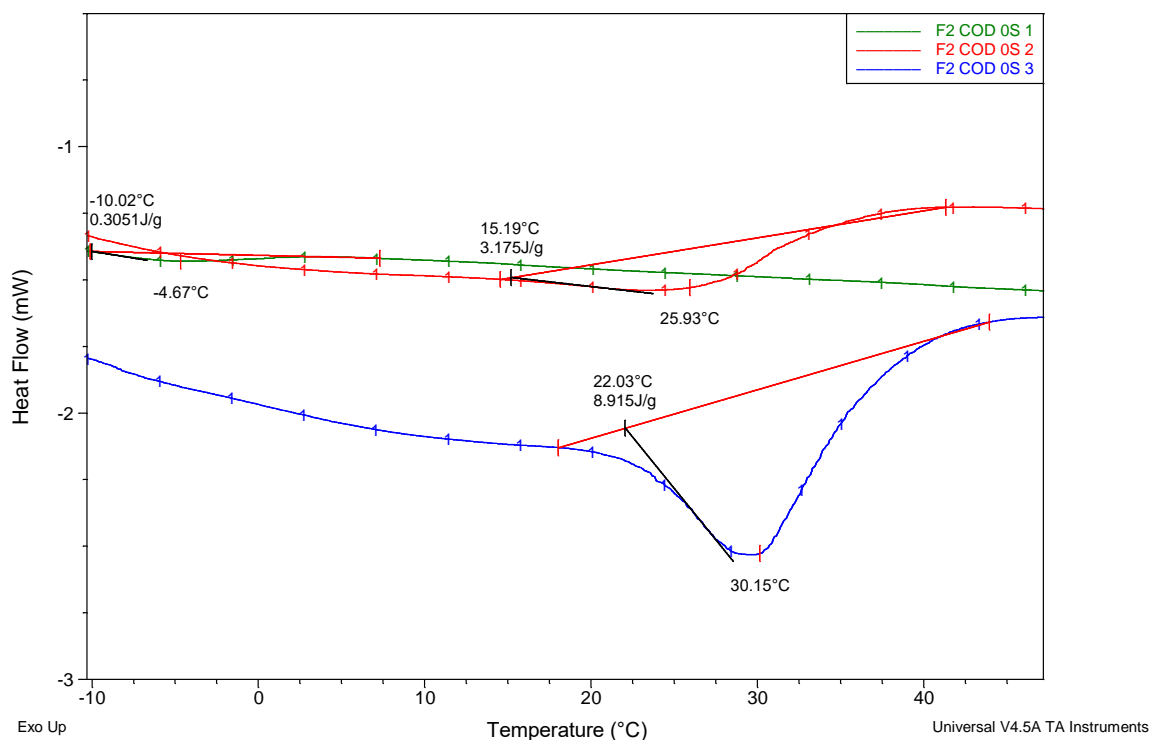


Figura 4.21. Analisis DSC. Comparativas entre los puntos de fusión del experimento F2 COD OS-b.

En el termograma de las figuras 4.20 y 4.21 observamos diferencias entre los experimentos F2 COD OS-b, notando la influencia que tiene la concentración del oleato de di-sorbitano (OS) sobre las temperaturas de fusión. Comparando los experimentos F2 COD OS-1 y F2 COD OS-3, donde b=1 es el experimento con mayor concentración de oleato de di-sorbitano (OS) y b=3 es el de menor concentración, se aprecia que al disminuir la cantidad de oleato de di-sorbitano (OS), como en el caso del b=3, incrementa tanto la entalpia de fusión (8.915 J/g) como la temperatura de fusión (30.15°C), en cambio para b=1 se presentó una entalpia de fusión (0.3051 J/g) y una temperatura de fusión (-10.02 °C) mucho menores. Así mismo, se observa que en experimento F2 COD OS-2 donde se usa una concentración un poco más equilibrada (intermedia) para la síntesis tanto la entalpía de fusión (3.175 J/g) como la temperatura de fusión (15.19°C) se

conservan en un rango aceptable y un tanto cercano al experimento F2 COD OS-3 quien tuvo las mejores propiedades térmicas. Finalmente, al observar los valores de T_m de los experimentos realizados con el 1,18-octadecenediol (DO) en la tabla 4.6 puede apreciarse que los polímeros obtenidos con DO la T_m se reduce de manera significativa. Los valores de T_m de los polímeros obtenidos con las distintas fracciones de OS se encuentran en general entre el valor del polímero obtenido con DO y del policiclooctadieno puro (MET COD). Estos resultados sugieren que tanto el peso molecular como el tipo de grupo funcional terminal tienen un efecto significativo en la temperatura de fusión de los polímeros telequéricos.

4.3. Plásticos biobasados: Poliuretanos a partir de polímero telequérico biobasado bifuncional y MDI.

Con el fin de evaluar el desempeño y por lo tanto la funcionalidad de los polímeros telequéricos biobasados bifuncionales se llevaron a cabo reacciones en relación estequimétrica con diisocianato de difenilmetano (MDI) para obtener poliuretanos biobasados (figura 4.22).⁶¹⁻⁶⁵

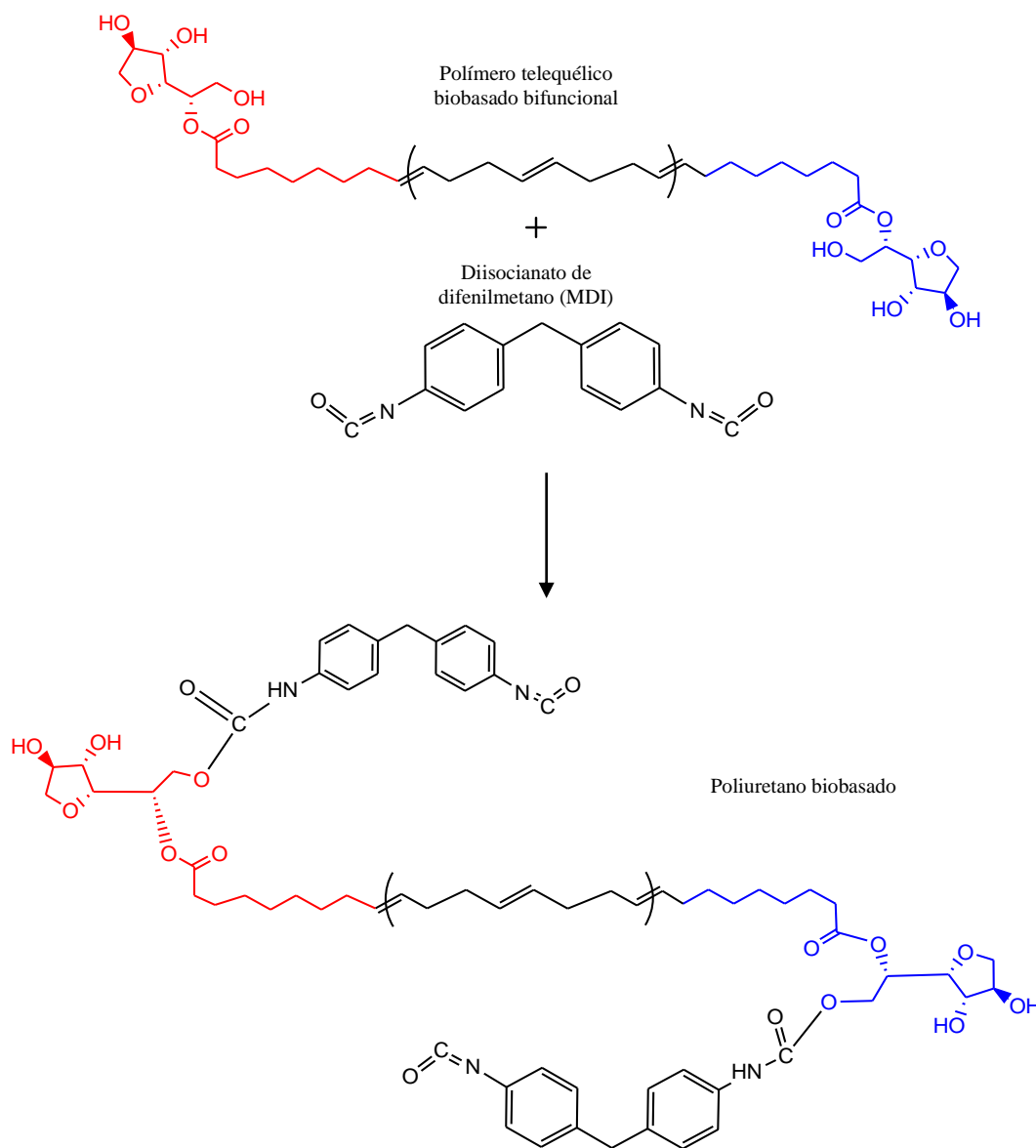


Figura 4.22. Síntesis de poliuretanos biobasados.

Se sintetizaron poliuretanos a partir (MDI) quien en ausencia de catalizador es atacado por un oxígeno nucleofílico del grupo hidroxilo presente en el polímero telequérico, en el carbono cargado positivamente del grupo isocianato ($-N=C=O$) mientras que su hidrogeno activo se agrega al nitrógeno cargado negativamente (ver figura 4.23). Se cree que la reacción procede de un estado de transición de cuatro o seis miembros del diisocianato que incluye a uno o dos grupos hidroxilo del polímero

telequérico^{76, 91}, por lo que obtener poliuretanos a partir de estos elementos es primordial en la evaluación de la funcionalidad.

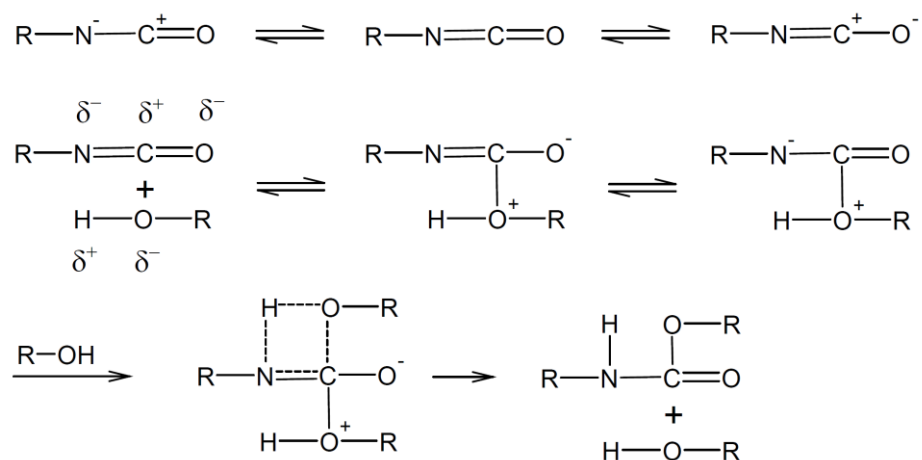


Figura 4.23. Mecanismo de reacción entre grupo isocianato e hidroxilo para formar grupo uretano.
Fuente: <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Urethanes.html>

La síntesis se preparó en relación estequiométrica para lo que fue necesario consultar los datos que proporcionó la cromatografía de permeación en gel (GPC/SEC), se llevó a cabo en un reómetro rotacional para analizar el proceso de curado (figura 4.24).



Figura 4.24. Producto final. Fin del proceso de curado.

Al término del proceso experimental (figuras 4.25 y 4.26) se continuo con la caracterización de los poliuretanos biobasados por espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR) y análisis mecánico dinámico (DMA).



Figura 4.27. Producto final. Comparativa PU F3

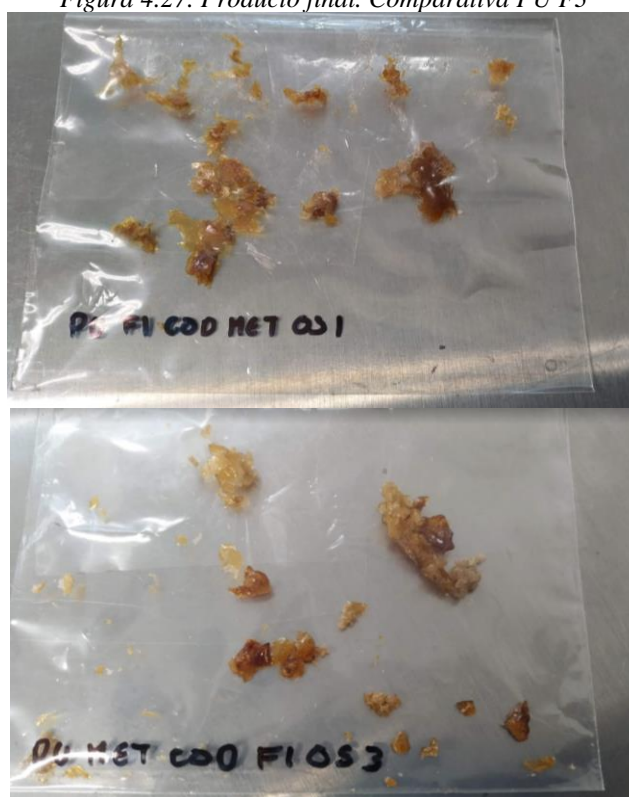


Figura 4.28. Producto final. Comparativa PU F1

4.3.1. Espectroscopia de reflexión total atenuada (ATR).

La manera de comprobar la presencia de grupos poliuretano en los productos fue a través del análisis de los espectros IR de cada síntesis realizada⁶⁵; cómo podemos observar el espectro de la figura 4.27 presenta bandas de absorción características del grupo uretano, entre 3350-3310 cm^{-1} se observa una banda de absorción que pertenece al estiramiento del enlace N-H de una amina secundaria; en la figura 4.29b se observa una banda de absorción en 2280.15 cm^{-1} por estiramiento en los enlaces N=C=O del grupo isocianato proveniente de la adición de MDI. La banda de absorción que se muestra entre 1750-1720 cm^{-1} corresponde al estiramiento del carbonilo C=O. La banda de absorción que se genera entre 1650-1580 cm^{-1} pertenece a la deformación del enlace N-H y las generadas entre 1250-1020 cm^{-1} pertenecen al estiramiento del enlace C-N. Entre 1342-1266 cm^{-1} hay una banda que corresponde a los estiramientos del enlace C-N por una amina aromática lo que confirma la adición del MDI.

Además, se observan bandas entre 2930-2920 cm^{-1} y 2860-2840 cm^{-1} que corresponden estiramientos asimétricos y simétricos de enlaces C-H. Las dos bandas generadas entre 1445-1425 cm^{-1} corresponden a deformaciones en el enlace C-H del grupo metileno. Entre 1210-1050 cm^{-1} se observan los estiramientos asimétrico y simétrico del enlace C-O.

La banda intensa entre 970-960 cm^{-1} indica el predominio de la configuración trans en la molécula. Las bandas generadas entre 800-700 cm^{-1} pertenecen a los grupos aromáticos, estas bandas son débiles y pueden verse interferidas por dobles enlaces de olefina y carbono-oxígeno.

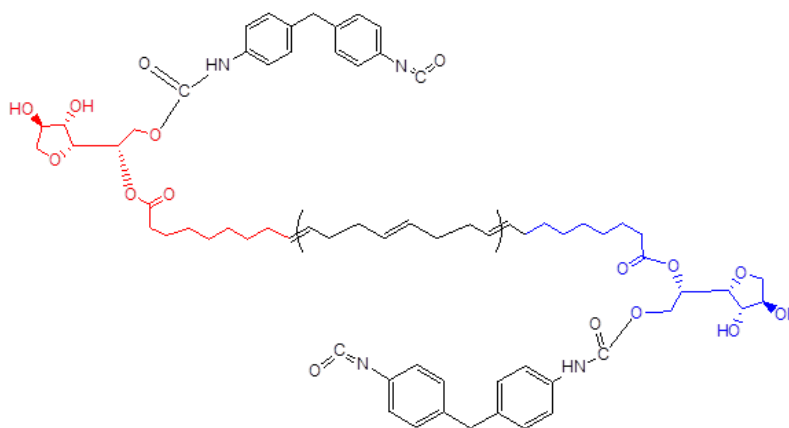
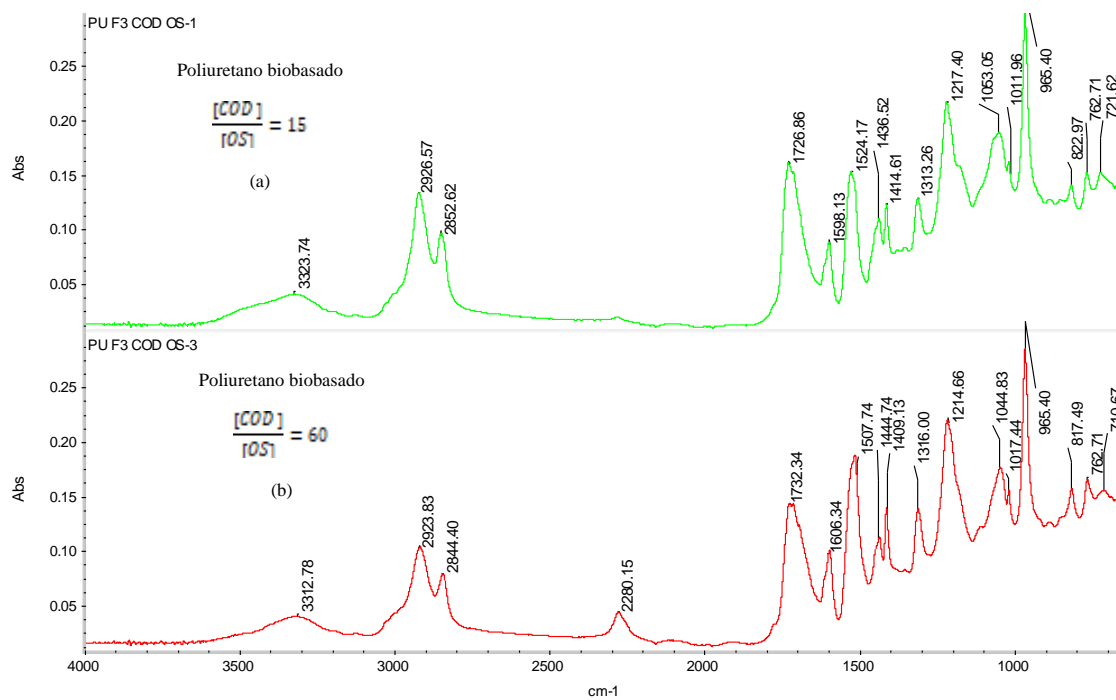


Figura 4.27. Espectro de FTIR. Poliuretanos a partir de polímero telequérico biobasado y MDI. PU F3 COD OS-b.

4.3.2. Reometría rotacional.

Se realizaron pruebas en un reómetro rotacional, con la intención de observar cómo afecta la relación de concentraciones COD-monómero biobasado a la viscosidad del material obtenido. También, se identificará, a partir del comportamiento de su modulo elástico y viscoso, en que puntos se alcanzó mejor la polimerización del producto.

En la figura 4.28 se observan las curvas de viscosidad compleja contra temperatura para los experimentos PU Fa COD OS-1 y PU MET COD DO-1. Experimentos con relación $[COD]/[OS]=15$ y $[COD]/[DO]=15$, mayor concentración de monómero biobasado.

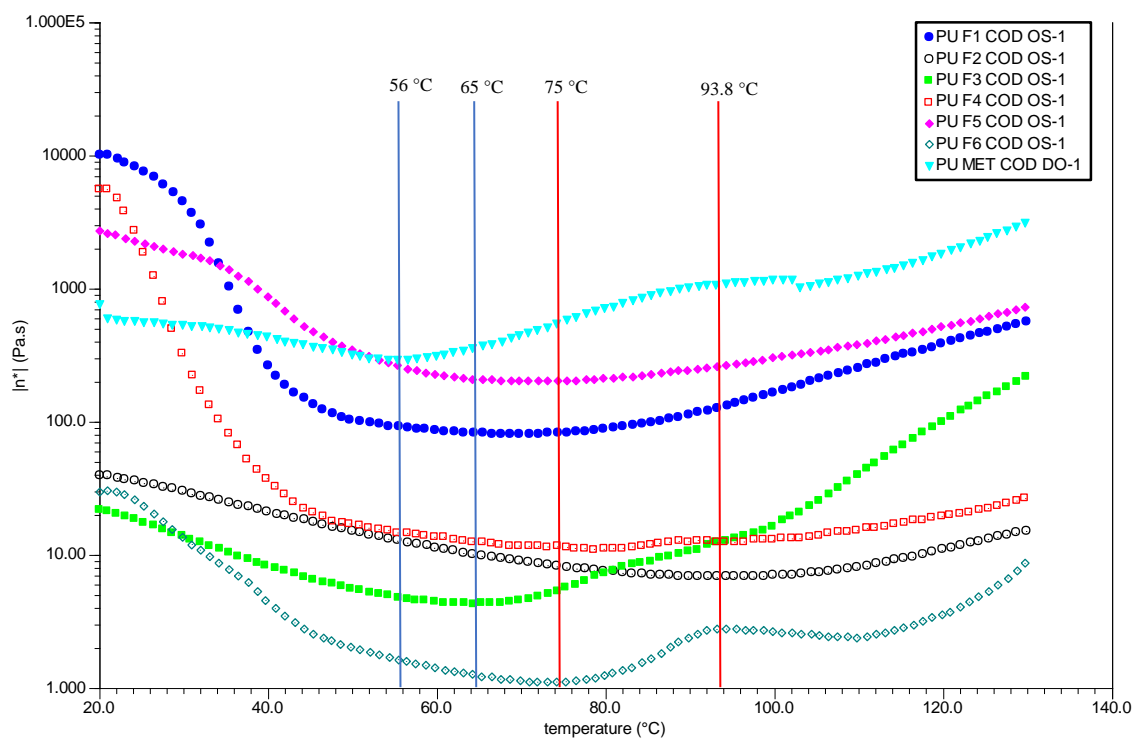


Figura 4.28. Curva de viscosidad vs Temperatura.
PU Fa COD OS-1 y PU MET COD DO-1.

En la figura 4.29 se observan las curvas de viscosidad compleja contra temperatura para los experimentos PU Fa COD OS-2 y PU MET COD DO-2. Experimentos con relación $[\text{COD}]/[\text{OS}]=40$ y $[\text{COD}]/[\text{DO}]=40$.

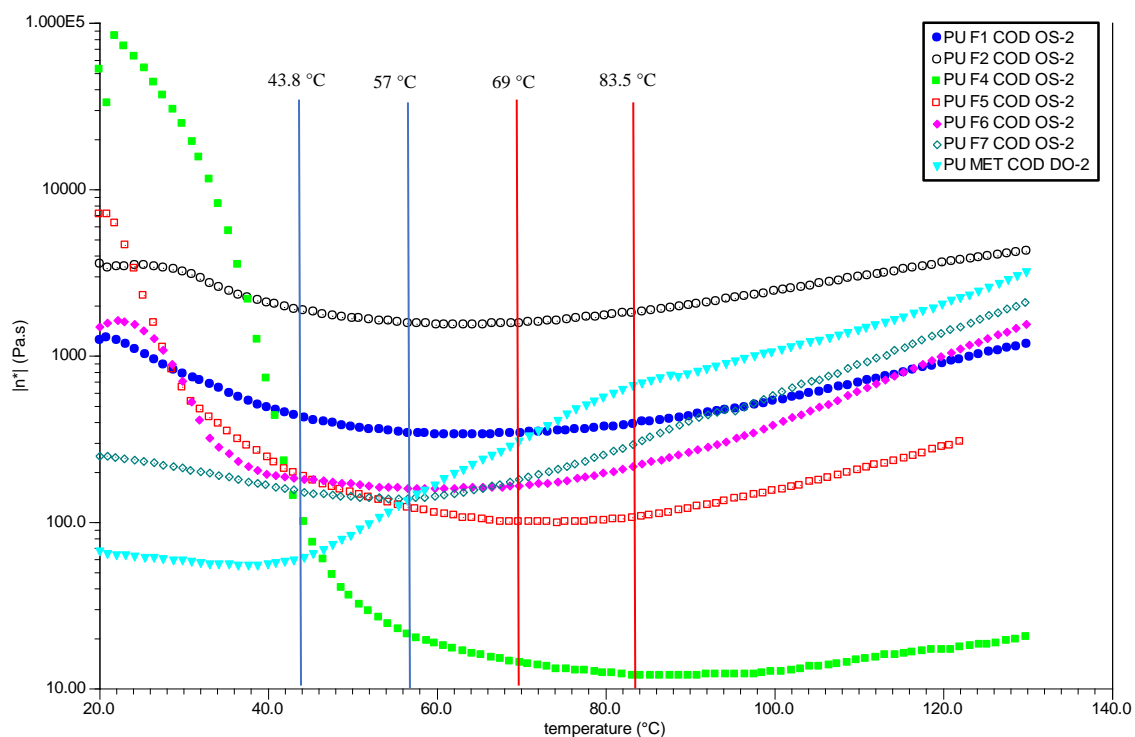


Figura 4.29. Curva de viscosidad vs Temperatura.
PU Fa COD OS-2 y PU MET COD DO-2.

En la figura 4.30 se observan las curvas de viscosidad compleja contra temperatura para los experimentos PU Fa COD OS-3 y PU MET COD DO-3. Experimentos con relación $[\text{COD}]/[\text{OS}]=60$ y $[\text{COD}]/[\text{DO}]=60$. Menor concentración de monómero biobasado.

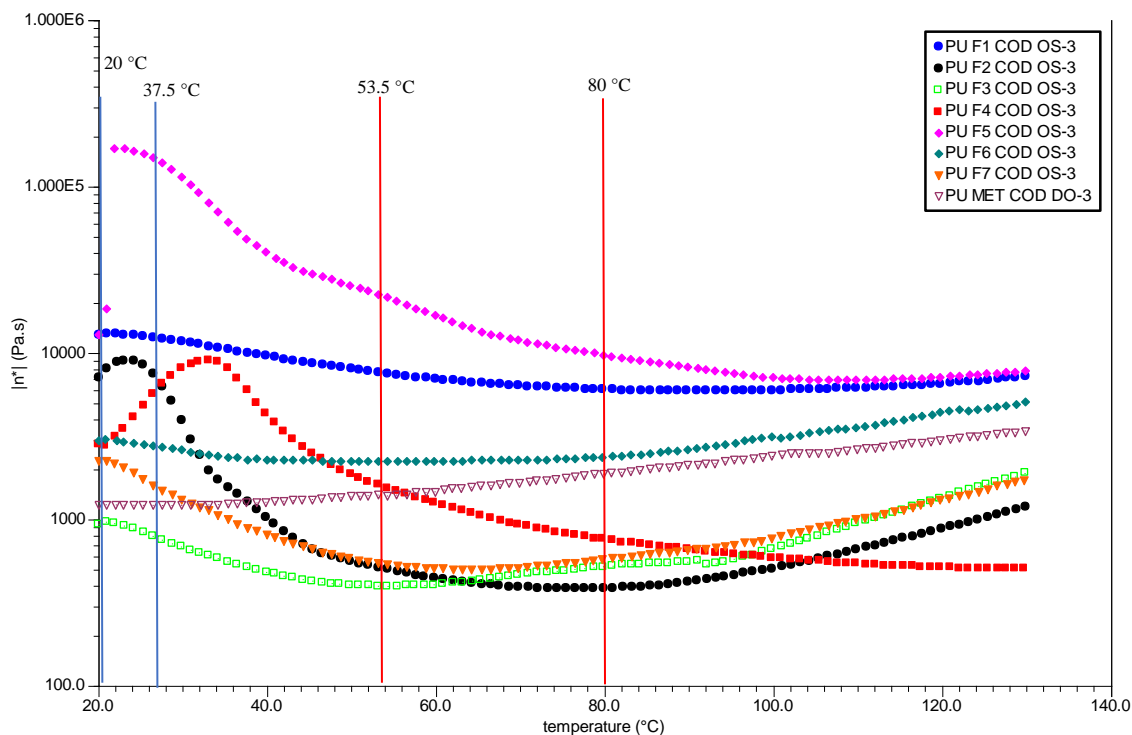


Figura 4.30. Curva de viscosidad vs Temperatura.
PU Fa COD OS-3 y PU MET COD DO-3.

En las figuras 4.28 y 4.29 se puede apreciar que existe un incremento exponencial de la viscosidad dinámica a partir de los 43°C, favorecido en los experimentos con las primeras fracciones recuperadas del oleato de di-sorbitano (OS), esto se debe al entrecruzamiento de la molécula y la formación del poliuretano.⁷³

En la figura 4.30 se presentan incrementos exponenciales en la viscosidad dinámica desde los 20°C, igualmente favorecidos con las primeras fracciones recuperadas del oleato de di-sorbitano (OS), lo que indicaría una mejor reactividad en la formación de poliuretanos. También, observamos que la viscosidad dinámica del producto final es mayor lo que indica un mayor peso molecular y, por lo tanto, un polímero con una larga longitud de cadena y mejores propiedades mecánicas.

En las figuras 4.31, 4.32 y 4.33 podemos observar las curvas del módulo elástico G' y módulo viscoso G'' en función de la frecuencia angular para los productos obtenidos con la primera fracción (F1) del oleato de di-sorbitano y las relaciones $[\text{COD}]/[\text{OS}]=15$, $[\text{COD}]/[\text{OS}]=40$ y $[\text{COD}]/[\text{OS}]=60$, respectivamente.

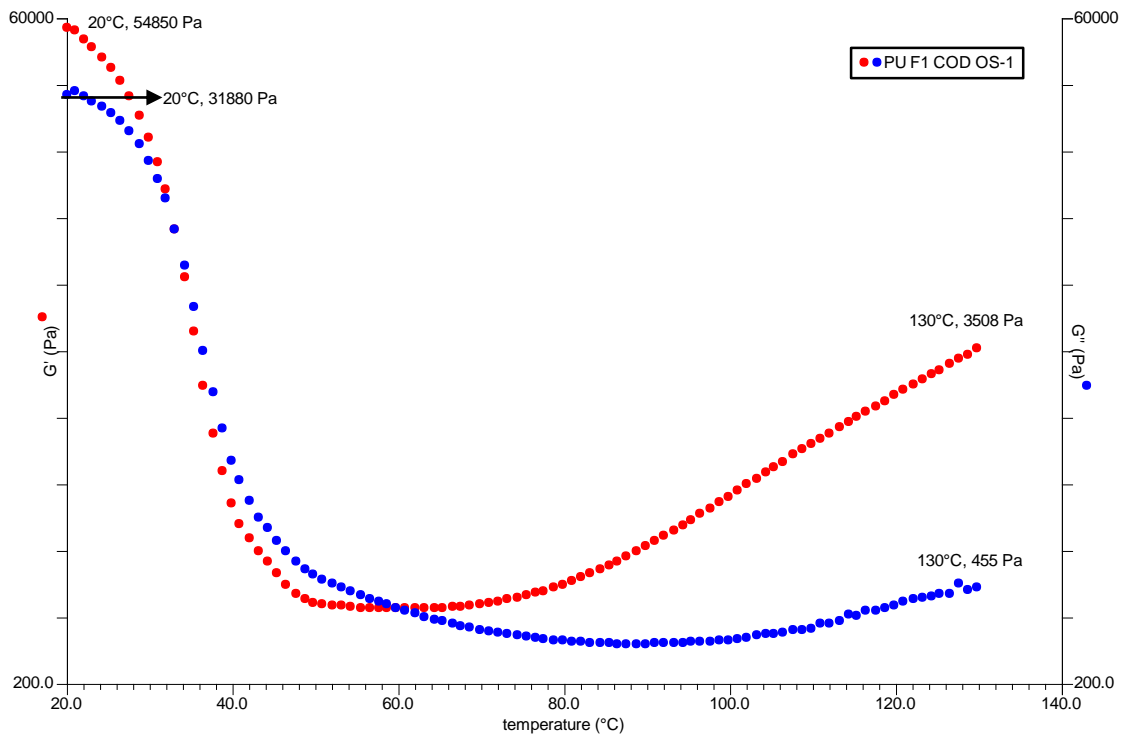


Figura 4.31. Curva reológica. Rampa de temperatura. G' modulo elástico y G'' modulo viscoso. PU F1 COD OS-1

En la curva reológica de la figura 4.31 se observa un primer punto de cruce (punto de gel), que se considera el inicio del proceso de curado, y un segundo punto de cruce que nos indicaría el punto de solidificación del material.

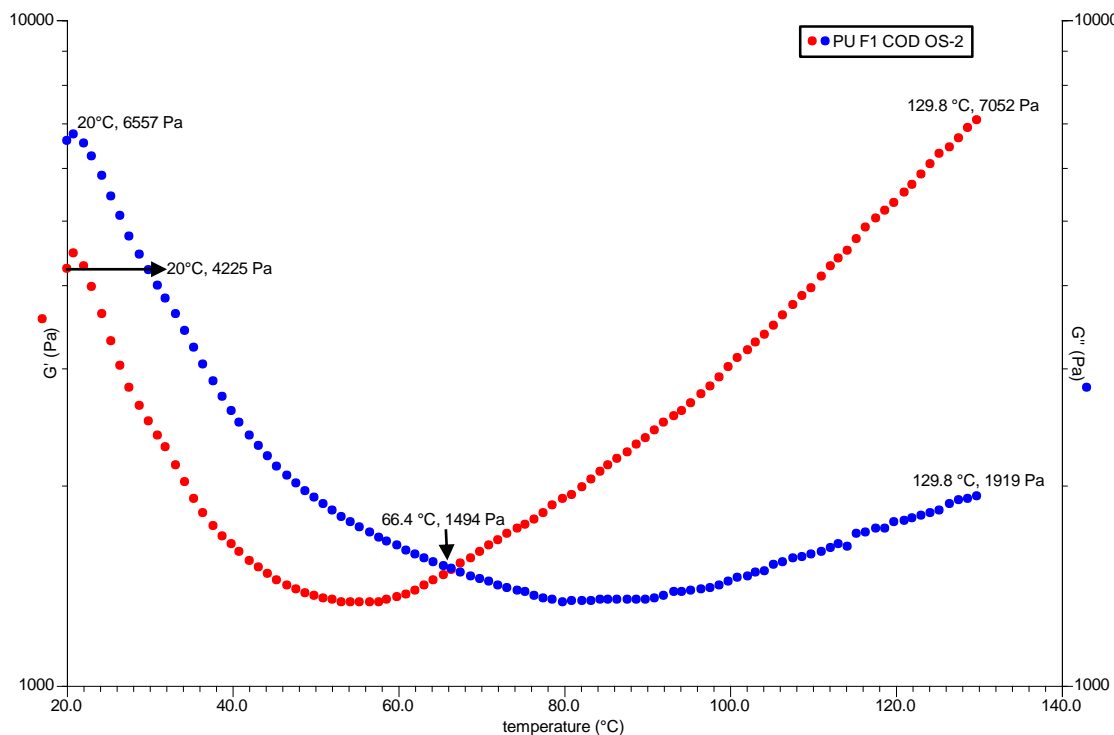


Figura 4.32. Curva reológica. Rampa de temperatura. G' modulo elástico y G'' modulo viscoso. PU F1 COD OS-2.

En la curva reológica de la figura 4.32 se observa como el material posee a temperaturas bajas un predominio del módulo viscoso sobre el elástico hasta que ocurre el punto de cruce (punto de gel) a los 66.4°C, donde da inicio el proceso de curado y a una inversión en los valores de los módulos elástico y viscoso. El módulo elástico aumenta exponencialmente y mientras que el módulo viscoso se mantiene por debajo, lo que indica la formación de un poliuretano.

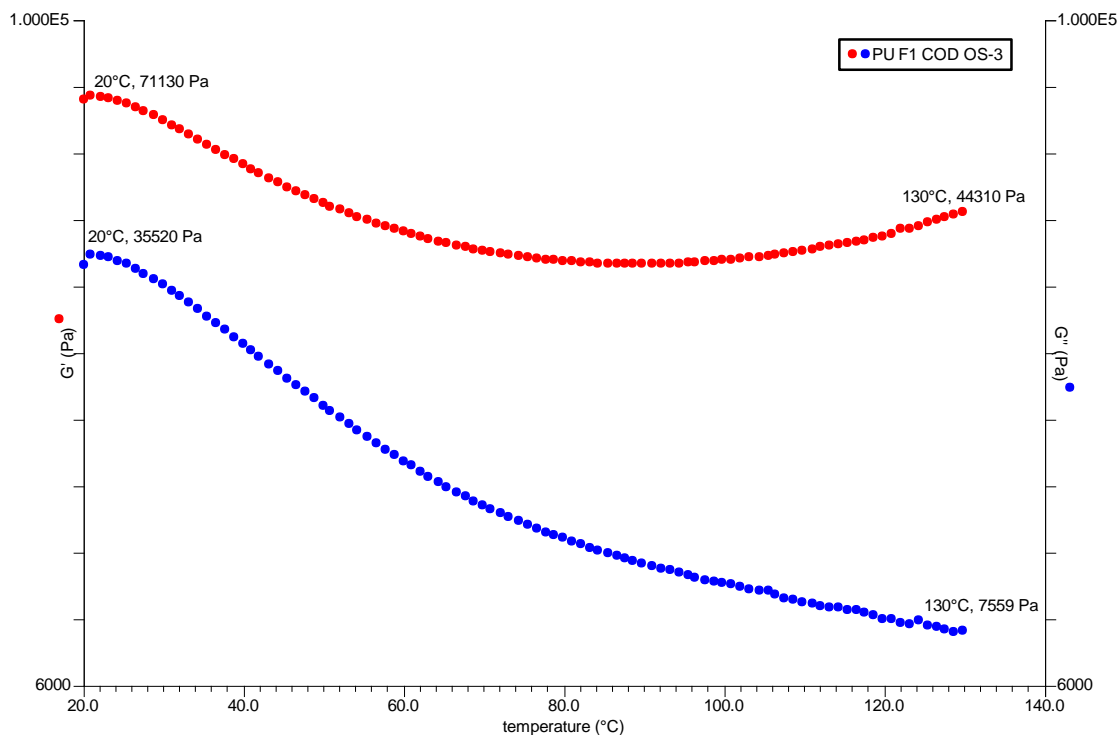


Figura 4.33. Curva reológica. Rampa de temperatura.
 G' modulo elástico y G'' modulo viscoso. PU F1 COD OS-3.

En la figura 4.33 observamos que no existe un punto de cruce, sin embargo, el comportamiento del módulo elástico sobre el módulo viscoso demuestra que, a pesar del decaimiento en la viscosidad debido al aumento de temperatura y mayor movimiento de las cadenas, esto significa que, el polímero fluyó teniendo una deformación elástica. Este comportamiento indica la formación de un sólido-elástico, como lo son los poliuretanos.

4.3.3. Análisis mecánico dinámico (DMA).

Con la caracterización hecha hasta este punto se comprobaría la presencia de poliuretanos a partir de un polímero telequérico biobasado, por lo que restaría analizar las propiedades dinámico – mecánicas del polímero y así completar las pruebas de desempeño.

Con el análisis mecánico dinámico (DMA) se obtuvo el termograma de la figura 4.34 donde observaremos el comportamiento del módulo de almacenamiento G' , el módulo de pérdida G'' y la tan delta.

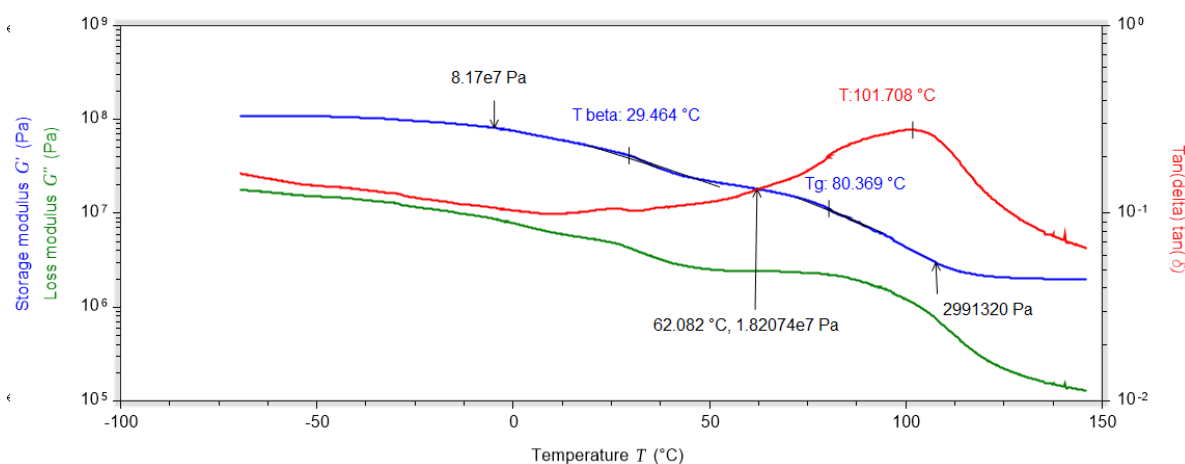


Figura 4.34. Termograma DMA. G' , G'' y tan delta vs T .
PU F3 COD OS-1.

En la figura 4.34 observamos el decaimiento del módulo de almacenamiento donde se identifica una transición beta en 29.46°C que se atribuye principalmente a los movimientos de cadenas cortas o movimientos de grupos laterales con enlaces simples, la siguiente transición corresponde a la temperatura de transición vítrea (T_g) en 80.3°C. Analizando la curva tan delta se observa un máximo que representa una transición vítrea que ocurre a los 101.7 C; esto indica que por debajo de esta temperatura el poliuretano se mantiene su estado rígido y por arriba el material comienza a ser viscoso.

Igualmente, se llevó a cabo el análisis mecánico dinámico (DMA) del experimento F1 COD OS-3 para obtener el termograma de la figura 4.35 donde observaremos el comportamiento del módulo de almacenamiento G' , el módulo de pérdida G'' y la tan delta.

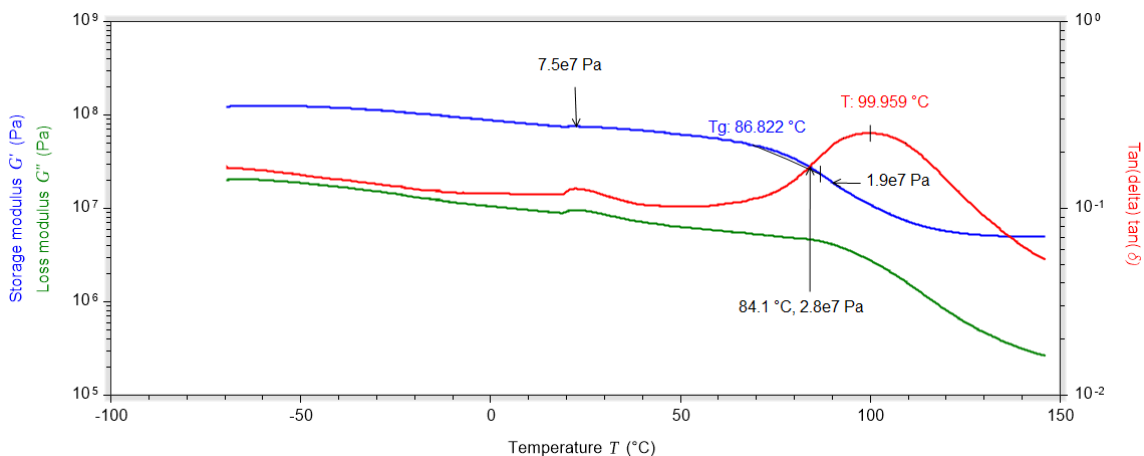


Figura 4.35. Termograma DMA. G' , G'' y tan delta vs T .
PU F1 COD OS-3.

En la figura 4.35 se observa el punto de decaimiento del módulo de almacenamiento donde se identifica la temperatura de transición vítrea (T_g) en 86.82°C siguiendo el comportamiento característico de una molécula amorfa. En la curva tan delta se da un máximo que representa una transición vítrea que ocurre a los 99.96°C ; esto indica que por debajo de esta temperatura el poliuretano se mantiene su estado rígido y por arriba el material comienza a ser viscoso.

Con los termogramas anteriores observamos que la T_g tiene cambios y esto se debe a la estructura molecular del polímero; la figura 4.38 que es quien representa al experimento con mayor cantidad de oleato de di-sorbitano (OS) confirmaría que en su estructura hay más presencia de grupos OH en los extremos de la cadena, generando así un poliuretano menos rígido, lo que se comprueba cuando compramos con la figura 4.39.

También, se aprecia en ambos termogramas que existe un punto de cruce entre el módulo de almacenamiento y la $\tan \delta$, esto representa el punto gel. Además, se comprueba para los dos experimentos que después de alcanzar la transición vítrea se conservan en la región del pseudoplástico (fluido no newtoniano) sin presentar algún otro cambio, esto significa que el material comenzó a degradarse debido al poco entrecruzamiento de la molécula; algo que se comprueba observando el comportamiento del módulo de almacenamiento y de pérdida, en ningún momento se cruzan, y es característico de un material termofijo, como lo es el poliuretano.

Capítulo 5

Conclusiones.

Con el análisis de resultados presentado anteriormente se concluye que se logran obtener poliuretanos biobasados a partir de polímeros telequéricos biobasados bifuncionales obtenidos con la polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP) del 1,5-ciclooctadieno (COD) y las distintas fracciones de oleato de di-sorbitano (OS) que actuó como agente de transferencia de cadena (CTA). Con las características observadas en cada producto obtenido comprobamos que la etapa experimental de este trabajo tuvo un punto crucial previo a la síntesis de los polímeros telequéricos y este fue en la etapa de purificación por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) que permitió separar las fracciones esenciales del oleato de di-sorbitano (OS) por ser de mayor tamaño molecular.

A través de la cromatografía de permeación en gel (GPC) se encontró que los polímeros telequéricos biobasados bifuncionales presentan los pesos moleculares más altos en los experimentos que involucraron a las primeras fracciones SEC del oleato de di-sorbitano (OS). También, se observó que la relación de concentraciones $[COD]/[OS]$ influye en el peso molecular de los polímeros telequéricos biobasados con grupos sorbitano terminales, esto demuestra el efecto del OS como agente de transferencia de cadena, teniendo los mejores resultados en $[COD]/[OS]=40$ ($b=2$) y $[COD]/[OS]=60$ ($b=3$).

La reometría rotacional observamos el comportamiento de flujo del polímero telequérico obtenido en estado fundido, obteniendo los mejores resultados para los experimentos con las primeras fracciones de OS y la relación de concentraciones $b=2$ y $b=3$ ya que el peso molecular domina sobre la viscosidad en lugar del efecto de los grupos sorbitano voluminosos que causan una disminución en la viscosidad. El análisis de las curvas reológicas de los módulos G' y G'' en función de la frecuencia angular indica que el polímero telequérico presenta un dominio del comportamiento viscoso sobre el elástico cuando su peso molecular es bajo, lo que es característico de un polímero líquido; caso contrario a lo que sucede cuando el peso molecular es alto, el comportamiento elástico domina sobre el viscoso.

En el análisis de polímeros telequéricos con termogramas obtenidos en la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se comprobó la influencia que tiene la cantidad de oleato de di-sorbitano (OS) en cada ROMP. La temperatura de fusión (T_m) es modificada por la presencia de cadenas oleato, lo que significa que en concentraciones bajas de oleato de di-sorbitano (OS) la T_m incrementa debido a una mayor longitud de cadena, ya que las propiedades térmicas mejoran con cadenas largas. Comparando los resultados para las relaciones $[COD]/[OS]=15$ ($b=1$), $[COD]/[OS]=40$ ($b=2$) y $[COD]/[OS]=60$ ($b=3$) se observó que al disminuir la concentración de oleato de di-sorbitano (OS), incrementa tanto la entalpia de fusión como la temperatura de fusión.

Como se observa en los valores obtenidos para $b=3$ la entalpia de fusión (8.915 J/g) como la temperatura de fusión (30.15°C) están por encima de la entalpia de fusión (.3051 J/g) y temperatura de fusión (-10.02 °C) de $b=1$. Así mismo, se observa que $b=2$ donde se usa una concentración intermedia para la síntesis, tanto la entalpía de fusión

(3.175 J/g) como la temperatura de fusión (15.19°C) se conservan en un rango aceptable y cercano al experimento F2 COD OS-3 quien tuvo las mejores propiedades térmicas.

En la etapa final de este trabajo de tesis se evaluó el desempeño del polímero telequérico biobasado con la síntesis de poliuretanos. En el espectro IR, obtenido por ATR, de los productos de la reacción entre el polímero telequérico biobasado y MDI se observan bandas características de un poliuretano biobasado. Las señales más representativas son:

- La banda generada entre 3350-3310 cm^{-1} que pertenece al estiramiento del enlace NH y su deformación entre 1650-1580 cm^{-1} características del grupo uretano.
- Las bandas generadas entre 1250-1020 cm^{-1} que pertenecen al estiramiento del enlace C-N.
- La banda de absorción en 2280.15 cm^{-1} por estiramiento en los enlaces N=C=O del grupo isocianato proveniente de la adición de MDI.
- La banda de absorción generada entre 1678-1626 cm^{-1} por estiramiento del enlace C=C.
- La banda de absorción intensa entre 970-960 cm^{-1} característica del grupo funcional olefina con una configuración trans por deformación de CH, lo que confirma el efecto de la ROMP en el polímero telequérico biobasado.
- Las bandas de absorción alrededor de los 700 cm^{-1} por deformaciones del enlace C-H por presencia ≥ 10 de grupos metileno.

En esta etapa las curvas reológicas señalaron la presencia de grupos funcionales reactivos en los experimentos, también, determinaron el primer punto de cruce (punto de gel), que se considera el inicio del proceso de curado, y el segundo punto de cruce

que nos indica el punto de solidificación, obteniendo los mejores resultados en los experimentos hechos con las primeras fracciones SEC del oleado de di-sorbitano (OS) y en su relación de concentraciones $[\text{COD}]/[\text{OS}]=40$ ($b=2$) y $[\text{COD}]/[\text{OS}]=60$ ($b=3$).

Para finalizar la evaluación se analizaron los termogramas DMA en donde se observó que la T_g cambia por la presencia de grupos funcionales con enlaces simples y movimientos de cadenas cortas; el experimento con mayor cantidad de oleato de di-sorbitano (OS) genera un poliuretano menos rígido, caso contrario para el experimento con menor cantidad de oleato de di-sorbitano (OS).

Además, se comprobó para los dos experimentos que después de alcanzar la transición vítrea se conservan en la región del pseudoplástico sin presentar algún otro cambio, esto significa que el material comenzó a degradarse debido al poco entrecruzamiento de la molécula; se comprueba observando el comportamiento del módulo de almacenamiento y de pérdida, en ningún momento se cruzan, algo característico de un material termofijo.

Queda resaltar que los productos obtenidos en la etapa experimental representan un avance importante en la síntesis de polímeros biobasados; se comprueba que la ROMP con 1,5-ciclooctadieno (COD) es efectiva, esto significa que el oleato de di-sorbitano actúa como un buen agente de transferencia de cadena, un paso importante en el desarrollo de rutas sintéticas para plásticos biobasados porque simplifica la búsqueda de una molécula que sea capaz de generar productos a partir de fuentes renovables.

Lista de referencias

- [1] F.W. Billmeyer. "Ciencia de los Polímeros". 2da Ed. Reverte, Barcelona (1973).
- [2] G. Odian. "Principles of Polymerization". Mc. Graw Hill inc., New York (1970).
- [3] S. Muñoz Guerra. "Introducción a los Polímeros". Fundación Politécnica de Cataluña, Barcelona (1997).
- [4] Raimond B. Seymour. "Introducción a la química de los polímeros". Ed. Reverté (1995).
- [5] J. Casanovas, C. Alemán. "Introducción a la Ciencia de los Materiales" Cálamo Producciones Editoriales, SLU., Barcelona (2002).
- [6] L.G. Wade. "Química Orgánica" Cap. 26, 2ª Edición, Prentice-Hall Hispanoamericana S.A., México (1993).
- [7] R.T. Morrison, R.N. Boyd. "Química Orgánica", Cap. 36, 5ª Edición, Fondo Addison Wesley Longman de México, México, (1998).
- [8] S.H. Pine, J.B Hendrickson, D.J. Cram, G.S. Hammond. "Química Orgánica" Cap. 20, 2ª Edición en español, Mc Graw-Hill, México (1988).
- [9] Kirk-Othmer. "Enciclopedia de Tecnología Química". Ed. Limusa, México (1998).
- [10] I. Katime, "Química Física Macromolecular", Servicio Editorial de la UPV, Bilbao, (1994).
- [11] Brydson, JA. "Materiales Plásticos". Instituto de plásticos y Cauchos (1975).
- [12] W. F. Smith. "Ciencia e Ingeniería de los Materiales". Ed. McGraw-Hill (2007).
- [13] P.J. Flory. "Principles of Polymer Chemistry". Cornell University Press, Ithaca N.Y. (1953).
- [14] G. Odian Willey. "Principles of Polymerization". 3er. Edit. By, New York (1981).
- [15] J. Brandup et al. "Polymer Handbook". Wiley, New York (1975).
- [16] Bielawski CW, Grubbs RH. "Living Ring-opening metathesis polymerization". Prog Polym Sci 32, (2007).
- [17] Schrock RR. "Recent Advances in the Chemistry and Applications of High-Oxidation State Alkylidene Complexes. Pure & Applied Chem", 66 (7), (1994).
- [18] Slugovc C. "The Ring Opening Metathesis Polymerisation". Macromol Rapid Commun 25, (2004).

- [19] K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem.* En t. Ed. 2002, 114, 4038. DOI.
- [20] Grubbs R.H. "Handbook of Metathesis". 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2015).
- [21] Ivin K.J., Mol J.C. "Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization". Academic Press, Inc., San Diego, CA, USA (1997).
- [22] Dragutan V., Streck R. "Catalytic Polymerization of Cycloolefins. Ionic, Ziegler-Natta and Ring-Opening Metathesis Polymerization". Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands (2000).
- [23] Buchmeiser M.R. "Ring-opening metathesis polymerization in Synthesis of Polymers: New Structures and Methods" 1st ed., Schlüter A.D., Hawker C.J., Sakamoto J. (eds), Wiley_VCH, Weinheim, Germany (2012).
- [24] Miyake G.M., Weitekamp R.A., Grubbs R.H. "Handbook of Metathesis Vol. 3: Polymer Synthesis". 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2015).
- [25] Frenzel U., Müller B.K.M., Nuyken O. "Handbook of Polymer Synthesis". 2nd ed., Kricheldorf H.R., Nuyken O., Swift G. (eds), Marcel Dekker, New York, NY, USA (2005).
- [26] IUPAC. Nic M, Jirat J, Kosata B. "Polímero Telechémico". doi : 10.1351 / goldbook.TT07167 . ISBN 0-9678550-9-8.
- [27] Moad G, Solomon DH. "La química de la polimerización radical". (2ª ed.). Elsevier (2006).
- [28] IUPAC. "Compendium of Chemical Terminology". 2nd ed. (the "Gold Book") (1997). Online corrected version: (2006–) "halato-telechelic polymer".
- [29] Fred W. Billmeyer J. "Ciencias de los Polímeros". Edit. Reverté, S.A.
- [30] F. Rodríguez. "Principles of Polymer Systems". McGraw-Hill.
- [31] Paul Hiemens, Marcel Dekker. "Polymer Chemistry".
- [32] Robert W. Lens. "Organic Chemistry of Synthetic High Polymers". John Wiley Interscience.
- [33] P. Meares, Van Nostrand Reinhold. "Polymers: Structure and Bulk Properties".
- [34] R. Anguita, Edit H. "Extrusión de Plásticos". Blume Ediciones.
- [35] R. Anguita, Edit H. "Moldeo por Compresión y Transferencia". Blume Ediciones.

- [36] R. Anguita, Edit H. “Moldeo por Inyección”. Blume Ediciones.
- [37] Stanley Middleman. “Fundamentals of Polymer Processing”. McGraw-Hill.
- [38] J.V. Milewshi and H.S. Kats. “Handbook of Reinforements for Plastics”.
- [39] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. Métodos espectroscópicos en Química Orgánica, Madrid: Ed. Síntesis (1995).
- [40] Chércoles R, San Andrés M, De La Roja J.M, Gómez M.L. “Analytical characterization of polymers used in conservation by ATR-FTIR spectroscopy”. Abtracts of Technart 2009, Non destructive and microanalytical techniques in Art and Cultural Heritage. Grecia (2009).
- [41] García S, San Andrés M, De La Roja, J.M., Gómez, M.L. “Analytical characterization of polymers used in conservation by ATR-FTIR spectroscopy”. Abtracts of Technart 2009, p. 158, Non destructive and microanalytical techniques in Art and Cultural Heritage. Grecia. (2009).
- [42] G. V. Luk' Yanchikov. “Poliymer Science”. SerB. Vol. 40 Nos. 5-6, p. 177-181, (1998).
- [43] Braun, D. “Simple Methods for Identification of Plastics”. Cincinnati: Ed. Hanser Gardner Publications, Inc. (1999).
- [44] K. Walters. “Rheometry”. Chapman & Hall) ISBN 0-412-12090-9 (1975).
- [45] Brydson, J. “Plastics Materials”. Oxford: Ed. Butterworth Heinemann (1999).
- [46] Menard, K.P. “Dynamic Mechanical Analysis”. A practical Introduction, 1 ed., USA, CRC Press (1999).
- [47] Turi, E.A. “Thermal Characterization of Polymeric Materials”. 2 ed., v. 1, New York, Academic Press (1997).
- [48] Gaborieau, M., Castignolles, P. “Size-exclusion chromatography (SEC) of branched polymers and polysaccharides”. Anal Bioanal Chem 399, 1413–1423 (2011).
- [49] M. Teresa, R. Laguna, Ricardo Medrano, Miguel P. Plana, M. Pilar Tarazona. “Polymer characterization by size-exclusion chromatography with multiple detection”. Journal of Chromatography A. Volume 919, Issue 1 (2001).
- [50] Ying Xia, Yongshang Lu, Richard C. Larock. “Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornenyl-functionalized fatty alcohols”. Department of Chemistry, Iowa State University, Ames, IA 50011, United States (2010).

- [51] G. KATTA. “The Structure of Crystalline 1,2-Polybutadiene and of other. “Syndiotactic Polymers”. Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, Italy.
- [52] Perry A. Wilbon , Fuxiang Chu , Chuanbing Tang. “Progress in Renewable Polymers from Natural Terpenes, Terpenoids, and Rosin”. *Macromol. Rapid Commun*, 34, 8–37 (2013).
- [53] Alessandro Gandini, Talita M. Lacerda. “From monomers to polymers from renewable resources:Recent advances”. São Carlos Institute of Chemistry and São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, 13566-590 São Carlos, SP, Brazil (2015).
- [54] Sambasivarao Kotha, Kalyaneswar Mandal. “Metathesis of a novel dienediynes system: A unique example involving the usage of in situ generated ethylene as cross-enyne metathesis partner”. Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Bombay, Powai, Mumbai, India.
- [55] Ying Xia, Richard C. Larock. “Castor oil-based thermosets with varied crosslink densities prepared by ring-opening metathesis polymerization (ROMP)”. Department of Chemistry. State University, Ames, IA, USA (2010).
- [56] Ursula Biermann, Uwe Bornscheuer, Michael A. R. Meier, Jürgen O. Metzger, and Hans J. Schfer. “Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry”. M. A. R. Meier et al (2011).
- [57] Carla Vilela, Armando J. D. Silvestre, Michael A. R. Meier. “Plant Oil-Based Long-Chain C₂₆ Monomers and Their Polymers”. *Macromol. Chem. Phys* (2012).
- [58] Joel Vargas, Serguei Fomine, Lioudmila Fomina and Mikhail A. Tlenkopatchev. “Halogenated Olefins as Chain Transfer Agents in the Synthesis of Telechelic Polynorbornenes Using Ruthenium Alkylidene Catalysts. Computational and Experimental Studies”. *The Open Macromolecules Journal* (2008).
- [59] Rui Ding, Ying Xia, Timothy C. Mauldin, Michael R. Kessler. “Biorenewable ROMP-based thermosetting copolymers from functionalized castor oil derivative with various cross-linking agents”. Department of Materials Science and Engineering, Iowa State University, Ames, USA (2014).

- [60] Bob R. Maughon, Takeharu Morita, Robert H. Grubbs. “Telechelicalkadiene Polymers With Crosslinkable End Groups And Methods For Making The Same”. Patent Application Publication (10) Pub. No.: US 2006/0178493 A1 Maughon et al. US 2006O178493A1 (43) (2006).
- [61] Chaoqun Zhang, Samy A. Madbouly, Michael R. Kessler. “Biobased Polyurethanes Prepared from Different Vegetable Oils”. ACS Applied Materials & Interfaces (2015).
- [62] Mohammed Khalifa, S. Anandhan, Günter Wuzella, Herfried Lammer, Arunjunai Raj Mahendran. “Thermoplastic polyurethane composites reinforced with renewable and sustainable fillers – a review”. Polymer-Plastics Technology and Materials (2020).
- [63] Parham Dehghan, Mina Noroozi, Gity Mir Mohamad Sadeghi, Mahbod Abrisham, Arian Amirikiai, Mahyar Panahi-Sarmad. “Synthesis and design of polyurethane and its nanocomposites derived from canola-castor oil: Mechanical, thermal and shape memory properties”. Journal of Polymer Science (2020).
- [64] Zhuding Dai, Pingping Jiang, Wenxue Lou, Pingbo Zhang, Yanmin Bao, Xuewen Gao, Jialiang Xia, Agus Haryono. “Preparation of degradable vegetable oil-based waterborne polyurethane with tunable mechanical and thermal properties”. European Polymer Journal (2020).
- [65] M.S. Su'ait, A. Ahmad, K.H. Badri, N.S. Mohamed, M.Y.A. Rahman, C.L. Azanza Ricardo, P. Scardi. “The potential of polyurethane bio-based solid polymer electrolyte for photoelectrochemical cell application”. International Journal of Hydrogen Energy, Volume 39, Issue 6 (2014).
- [66] Blackwell, H., Grubbs, R., et al, “New approaches to olefin cross-metathesis”, J. Am. Chem. Soc., 122, 58-71 (2000).
- [67] Berenisse Palma Hernández. “Síntesis de polímeros biobasados a partir de monómeros telequélidos derivados de oleatos de polialcoholes.” Tecnológico Nacional de México. Instituto Tecnológico de Pachuca (2019).
- [68] Fusión del polímero (Tf). (s.f.). Recuperado en Diciembre 2020 de <https://www.mexpolimeros.com/fusion.html>.
- [69] Temperatura de Transición vítrea (Tg). (s.f.). Recuperado en Diciembre 2020 de <https://www.mexpolimeros.com/fusion.html>.

- [70] Plastico. (s.f.) Recuperado en Diciembre 2020 de <https://concepto.de/plastico>
- [71] Termoplásticos (2015). Recuperado en Diciembre de http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm15/fcm15_4.htm de la base de datos de la UPV.
- [72] Termoendurecibles o termoestables. (s.f.). Recuperado en Diciembre 2020 de <http://www.mailxmail.com/curso-introduccion-ciencia-materiales/clasificacion-materiales-polimeros-2>.
- [73] Valencia Bermudez, Susana (2020). Síntesis de monómeros telequéricos derivados del oleato de sorbitano a través de metátesis olefínica para generar precursores de polímeros biobasados. 98 pág. Recuperado en Marzo 2020 de <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/105667/TESIS%20FINAL%20Susana%20Valencia2020.pdf?sequence=1&isAllowed=y> de la base de datos RI UAEMex.
- [74] Cowie, J. M. G.; Arrighi, Valeria (2008). *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials* (3rd edición). Recuperado en Diciembre 2020 de <https://books.google.com.mx/books?id=o2TLBQAAQBAJ>.
- [75] Vázquez Morillas, Alethia y otros (2018). Bioplásticos y plásticos degradables. Recuerdo en Diciembre de <https://anipac.com/wp-content/uploads/2018/09/bioplasticos.pdf> de la base de datos de ANIPAC A.C.
- [76] Addition Reactions Of Isocyanates (s.f.) Recuperado en Enero 2021 de <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Urethanes.html>
- [77] RUA UA (s.f.). Tema 3. Viscoelasticidad. 35 pág. Recuperado en Enero 2021 <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3624/1/tema3RUA.pdf> de la base de datos de RUA.
- [78] Interpretación espectral de IR (s.f.). Recuperado en Enero 2021 de res://omnic_si.dll/1 de la base de datos de OMNIC.
- [79] Hernandez Ramos, Claudia Guadalupe (2008). Caracterización molecular de copolímeros de estireno por la técnica de cromatografía de permeación en gel. 58 pág. Recuperado en Enero 2020 de <https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1025/358/1/Claudia%20Gudalupe%20Hernandez%20Ramos.pdf> de la base de datos CIQA.
- [80] Agilent Technologies INC. Guía rápida para la selección de columnas y patrones para cromatografía de permeación en gel (GPC) y cromatografía de exclusión por tamaño

- (SEC) (2010). 8 pág. Recuperado en Enero 2020 de <https://www.agilent.com/cs/library/selectionguide/Public/5990-6868ES.pdf> de la base de datos de Angilent Technologies
- [81] Gel Permeation Chromatography (s.f.). Recuperado en Enero 2020 de <https://www.eag.com/es/techniques/chromatography/gel-permeation-chromatography-gpc/>
- [82] Reflexión en espectrometría infrarroja (s.f.). Recuperado en Marzo 2020 de http://www.dzne.ugto.mx/Contenido/MaterialDidactico/amezquita/Analitica3/Reflexion_en_Espectrometria_Infrarroja.pdf
- [83] Differential Scanning Calorimetry (1997). Recuperado en Marzo 2020 de <https://pslc.ws/spanish/dsc.htm>
- [84] Characterization of polymers using differential scanning calorimetry DSC (s.f.). Recuperado en Marzo 2020 de <https://www.eag.com/es/resources/whitepapers/characterization-of-polymers-using-differential-scanning-calorimetry-dsc/>
- [85] RUA UA (2020). Tema 5. Técnicas Reométricas. 35 pág. Recuperado en Marzo 2020 <https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3626/1/tema5RUA.pdf> de la base de datos de RUA.
- [86] Rheology. TA Instruments (s.f.). Recuperado en Enero 2020 de <https://www.tainstruments.com/productos/reologia-2/?lang=es>
- [87] Characterization of polymers using dynamic mechanical analysis DMA (s.f.). Recuperado en Enero 2020 de <https://www.eag.com/es/resources/whitepapers/characterization-polymers-using-dynamic-mechanical-analysis-dma/>
- [88] Plásticos biodegradables (2014). Recuperado en Marzo 2020 de https://es.wikipedia.org/wiki/Pl%C3%A1stico_biodegradable
- [89] Características de los plásticos (s.f.). Recuperado en Agosto 2020 de <https://sites.google.com/site/sintesispolimeros/caracteristicas-generales-de-los-plasticos>
- [90] Propiedades térmicas poliméricas (s.f.). Recuperado en Agosto 2020 de <https://www.google.com/search>.
- [91] Telechelicaldiene Polymers With Crosslinkable End Groups And Methods For Making The Same (2006). Recuperado en Enero 2021 de <https://patentimages.storage.googleapis.com/c6/36/53/2ba14648dc643d/US20060178493A1.pdf>.