



**Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de poliuretanos libres de isocianatos derivados de ciclocarbonatos obtenidos a partir de aceite de girasol y de diferentes aminas**

Juan Sebastián Bolívar Moncada

Trabajo de grado presentado para optar al título de ingeniero de materiales

Asesora

Carmiña Gartner Vargas, Química. PhD. Ciencias químicas

Coasesora

María del Pilar Maya Serna, Ingeniera Química. Magister en Ingeniería Química

Universidad de Antioquia

Facultad de ingeniería, departamento de ingeniería de materiales

Ingeniería de materiales

Medellín, Colombia

2024

**Referencia**

Estilo IEEE (2020)

- [1] J. S. Bolívar Moncada, “Síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de poliuretanos libres de isocianatos derivados de ciclocarbonatos obtenidos a partir de aceite de girasol y de diferentes aminas”, Trabajo de grado, Ingeniería de materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, 2024.



Centro de Documentación de Ingeniería (CENDOI)

Ciencia de los materiales (CIENMATE)

Universidad de Antioquia - [www.udea.edu.co](http://www.udea.edu.co)

**Rector:** John Jairo Arboleda Céspedes.

**Decano/director:** Jair Albeiro Osorio Agudelo.

**Jefe departamento:** Francisco Javier Herrera Builes.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

## **Dedicatoria**

A mi familia y a mi novia, quienes han sido mi mayor fuente de inspiración y apoyo durante este constructivo viaje académico. Gracias por ser mi constante motivación y por brindarme la fuerza para alcanzar este logro. Este trabajo de grado lleva con cariño la huella de su amor y aliento.

Con mucha gratitud, [Juan Sebastián Bolívar Moncada].

## **Agradecimientos**

Agradezco de manera especial a mis asesoras, Carmiña Gartner y María del Pilar Maya, así como a mis compañeros de clase, maestros y colegas en la sede de investigación de la Universidad de Antioquia. Cada uno de ellos ha contribuido de manera significativa a mi proceso de aprendizaje, siendo los cimientos de esta estructura compuesta por pequeños peldaños de paciencia, dedicación y sacrificio. Su influencia destaca en los logros que he alcanzado hasta el día de hoy.

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	10
ABSTRACT	11
I. INTRODUCCIÓN	12
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	13
III. OBJETIVOS	14
A. Objetivo general	14
B. Objetivos específicos	14
IV. MARCO TEÓRICO	15
V. METODOLOGÍA	26
VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS	37
VII. CONCLUSIONES	71
REFERENCIAS	73

## LISTA DE TABLAS

TABLA 1: PROPORCIONES MOLARES DE LOS PRECURSORES UTILIZADAS EN CADA UNA DE LAS SÍNTESIS.

TABLA 2: ASIGNACIÓN DE BANDAS REPRESENTATIVAS DE LOS ESPECTROS FTIR DE LAS MUESTRAS NIPU-PAPO.

TABLA 3: ASIGNACIÓN DE BANDAS REPRESENTATIVAS DE LOS ESPECTROS FTIR DE LAS MUESTRAS NIPU-EDA.

TABLA 4: ASIGNACIÓN DE BANDAS REPRESENTATIVAS DE LOS ESPECTROS FTIR DE LAS MUESTRAS NIPU-HMDA.

TABLA 5: ASIGNACIÓN DE LA PÉRDIDA DE PESO PARA CADA MÁXIMO DE TEMPERATURA DE LAS PELÍCULAS DE NIPU A PARTIR DE PAPO PARA LOS 3 TIEMPOS DE RETICULACIÓN: 0, 5 y 24 HORAS.

TABLA 6: ASIGNACIÓN DE LA PÉRDIDA DE PESO PARA CADA MÁXIMO DE TEMPERATURA DE LAS PELÍCULAS DE NIPU A PARTIR DE EDA PARA LOS 6 TIEMPOS DE RETICULACIÓN: 0, 1, 2, 3, 4 y 24 HORAS.

TABLA 7: ASIGNACIÓN DE LA PÉRDIDA DE PESO PARA CADA MÁXIMO DE TEMPERATURA DE LAS PELÍCULAS DE NIPU A PARTIR DE HMDA PARA UN TIEMPO DE RETICULACIÓN DE 24 HORAS.

TABLA 8: PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS PELÍCULAS DE NIPU CON CSFO Y PAPO, EDA Y HMDA OBTENIDAS MEDIANTE ENSAYO DE TRACCIÓN Y LA CURVA ESFUERZO VS DEFORMACIÓN.

## LISTA DE FIGURAS

FIG. 1: ESTRUCTURA DEL ACEITE DE GIRASOL  $C_{18}H_{34}O_2$  (ÁCIDO OLEICO); EVIDENCIA DEL GRADO DE INSATURACIONES.

FIG. 2: ESTRUCTURA DEL NIPU A PARTIR DE PRECURSORES OBTENIDOS DEL ACEITE DE GIRASOL.

FIG. 3: SÍNTESIS DE POLIURETANOS POR REACCIÓN DE POLIADICIÓN ENTRE UN POLIOL Y UN POLIISOCIANATO.

FIG. 4: REACCIÓN DE EPOXIDACIÓN DEL ACEITE VEGETAL.

FIG. 5: MECANISMO DE GENERACIÓN DE CICLOCARBONATOS POR CONVERSIÓN DE ANILLOS DE OXIRANO CON DIÓXIDO DE CARBONO EN PRESENCIA DE TBAB COMO CATALIZADOR.

FIG. 6: REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL POLIAMIN POLIOL.

FIG. 7: SÍNTESIS DE NIPU POR A) POLICONDENSACIÓN Y B) POLIADICIÓN.

FIG. 8: ESTRUCTURA DE CADENA ALIFÁTICA DE DOS DE LOS PRECURSORES UTILIZADOS EN LAS SÍNTESIS; EDA (2C) Y HMDA (6C).

FIG. 9: NIPU A PARTIR DE POLI (CARBONATOS CÍCLICOS) Y DIAMINAS.

FIG. 10: PELÍCULA DE NIPU SOBRE LÁMINA DE SILICONA.

FIG. 11: MONTAJE EXPERIMENTAL SÍNTESIS DE NIPU CON CSFO Y PAPO.

FIG. 12: MONTAJE EXPERIMENTAL SÍNTESIS DE NIPU CON EDA Y METANOL; VARIACIÓN EN CURADO DE PELÍCULAS CON METANOL.

FIG. 13: ENSAYO DE TRACCIÓN REALIZADO A PELÍCULAS DE NIPU PARA CADA SÍNTESIS.

FIG. 14: PELÍCULAS OBTENIDAS PARA REALIZACIÓN DE ENSAYOS MECÁNICOS.

FIG. 15: A) FTIR NIPU CON CSFO Y PAPO (PRECURSORES); B) FTIR NIPU CON CSFO Y PAPO 0H, 5H, 24H.

FIG. 16: A) FTIR NIPU CON CSFO, PAPO Y METANOL (PRECURSORES); B) FTIR NIPU CON CSFO, PAPO Y METANOL 0H, 5H, 24H.

FIG. 17: A) FTIR NIPU CON CSFO Y EDA (PRECURSORES); B) FTIR NIPU CON CSFO Y EDA 0H, 1H, 2H, 3H, 4H Y 24H.

FIG. 18: A) FTIR NIPU CON CSFO, EDA Y METANOL (PRECURSORES); B) FTIR NIPU CON CSFO, EDA Y METANOL 0H, 1H, 2H, 3H, 4H Y 24H.

FIG. 19: A) FTIR NIPU CON CSFO Y HMDA (PRECURSORES); B) FTIR NIPU CON CSFO Y HMDA 0H, 5H Y 24H.

FIG. 20: A) FTIR NIPU CON CSFO, HMDA Y METANOL (PRECURSORES); B) FTIR NIPU CON CSFO, HMDA Y METANOL 0H, 5H Y 24H.

FIG. 21: COMPARACIÓN DE CURADO DE PELÍCULAS DE NIPU A) A 90 °C SIN APLICACIÓN DE VACÍO; B) A 86.6 °C CON APLICACIÓN DE VACÍO.

FIG. 22: DSC Y EVOLUCIÓN DE TG PARA SÍNTESIS DE NIPU CON CSFO Y PAPO A LAS 0H, 5H, 24H.

FIG. 23: DSC Y EVOLUCIÓN DE TG PARA SÍNTESIS DE NIPU CON CSFO Y EDA A LAS 0H, 1H, 2H, 3H, 4H Y 24H.

FIG. 24: DSC Y EVOLUCIÓN DE TG PARA SÍNTESIS DE NIPU CON CSFO Y HMDA A LAS 0H, 1H, 2H, 3H, 4H Y 24H.

FIG. 25: A) TGA PARA SÍNTESIS DE NIPU CON CSFO Y PAPO A LAS 0H, 5H Y 24H; B) PRIMERA DERIVADA DEL PESO A LAS 0H, 5H Y 24H.

FIG. 26: A) TGA PARA SÍNTESIS DE NIPU CON CSFO Y EDA A LAS 0H, 1H, 2H, 3H, 4H Y 24H; B) PRIMERA DERIVADA DEL PESO A LAS 0H, 1H, 2H, 3H, 4H Y 24H.

FIG. 27. TGA PARA SÍNTESIS DE NIPU CON CSFO Y HMDA; PRIMERA DERIVADA DEL PESO

FIG. 28: GRÁFICO DE ESFUERZO VS DEFORMACIÓN PARA LA SÍNTESIS DE NIPU CON CSFO Y PAPO A LAS 24 HORAS DE CURADO.

FIG. 29: GRÁFICO DE ESFUERZO VS DEFORMACIÓN PARA LA SÍNTESIS DE NIPU CON CSFO Y EDA A LAS 5 HORAS DE CURADO.

FIG. 30: GRÁFICO DE ESFUERZO VS DEFORMACIÓN PARA LA SÍNTESIS DE NIPU CON CSFO Y HMDA A LAS 5 HORAS DE CURADO.

## SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

<b>NIPU</b>	Non Isocyanate Polyurethane
<b>CSFO</b>	Carbonated Sunflower Oil
<b>PAPO</b>	Polyamine Polyol
<b>EDA</b>	Ethylenediamine
<b>HMDA</b>	Hexamethylenediamine
<b>ESFO</b>	Epoxidized sunflower oil
<b>ATR-FTIR</b>	Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared Spectroscopy
<b>DSC</b>	Differential Scanning Calorimetry
<b>TGA</b>	Thermogravimetric Analysis
<b>PU</b>	Polyurethane



---

## RESUMEN

En el marco del presente trabajo de investigación, se llevaron a cabo tres síntesis de poliuretano libre de isocianatos utilizando precursores derivados del aceite de girasol (CSFO y PAPO) y dos diaminas alifáticas lineales: etilendiamina (EDA) y hexametildiamina (HMDA). Se fabricaron películas de NIPU, las cuales fueron sometidas a una caracterización fisicoquímica, térmica y mecánica. Se enfocó el análisis en el efecto de las diferentes aminas en el comportamiento de los materiales obtenidos, centrándose especialmente en los procesos de síntesis. De esta manera, se buscó determinar las condiciones más adecuadas para la síntesis y el rendimiento de los polímeros obtenidos. Se investigó una ruta alternativa para mejorar la manejabilidad considerando el uso de metanol como solvente. Mediante la medición de los cambios en la temperatura de transición vítrea de las películas por calorimetría diferencial de barrido fue posible predecir el grado de entrecruzamiento. La degradación térmica de los polímeros se analizó mediante termogravimetría. Se examinaron los grupos funcionales y la estructura de cada material a través de espectroscopía infrarroja. Además, se identificaron propiedades mecánicas claves, tales como resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y módulo de Young. Se determinó cuál de las síntesis resulta más promisorias y exhibe las mejores propiedades, conforme a los parámetros estudiados.

***Palabras clave* — NIPUs, aceite de girasol, ciclocarbonato, diaminas, poliuretanos libres de isocianato.**

---

ABSTRACT

In the framework of the present research work, three isocyanate-free polyurethane syntheses were carried out using precursors derived from sunflower oil (CSFO and PAPO) and two linear aliphatic diamines: ethylenediamine (EDA) and hexamethylenediamine (HMDA). NIPU films were fabricated and subjected to physicochemical, thermal and mechanical characterization. The analysis focused on the effect of the different amines on the behavior of the obtained materials, focusing especially on the synthesis processes. In this way, we sought to determine the most suitable conditions for the synthesis and the yield of the polymers obtained. An alternative route to improve the workability was investigated considering the use of methanol as solvent. By measuring changes in the glass transition temperature of the films by differential scanning calorimetry it was possible to predict the degree of crosslinking. Thermal degradation of the polymers was analyzed by thermogravimetry. The functional groups and structure of each material were examined by infrared spectroscopy. In addition, key mechanical properties such as tensile strength, elongation at break and Young's modulus were identified. It was determined which of the syntheses is the most promising and exhibits the best properties according to the parameters studied.

**Keywords** — NIPUs, precursors, sunflower oil, cyclocarbonate, diamines, isocyanate-free polyurethanes.

---

## I. INTRODUCCIÓN

Los poliuretanos son un conjunto de polímeros de gran relevancia a nivel industrial, ya que han demostrado ser útiles en una gran cantidad de aplicaciones de la vida cotidiana. Presentan propiedades mecánicas y físicas muy interesantes como: módulo de elasticidad, adherencia, dureza, durabilidad, entre otras propiedades muy versátiles que permiten obtener una clasificación amplia de estos en elastómeros, espumas, aglutinantes, adhesivos y como polímeros para inyección, etc. Sin embargo, la producción de este tipo de polímeros implica utilizar reactivos muy tóxicos y requiere métodos poco sostenibles desde el punto de vista medioambiental y que a largo plazo pueden llegar a afectar la salud de las personas que trabajan con dichas sustancias [1]. Con base en lo anterior, el desarrollo de este proyecto de investigación se fundamenta en trazar una metodología que permita sintetizar poliuretanos libres de isocianato, partiendo de precursores renovables a base de aceite de girasol y de precursores obtenidos de diferentes tipos de aminas. El objetivo es analizar el comportamiento de las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del material sintetizado, y, además, mejorar la manejabilidad, por medio de la inclusión de un solvente en dicha síntesis, para este caso un alcohol, y poder así observar el efecto de este en las propiedades de los polímeros con respecto a la ruta de síntesis inicial, y de esta forma sacar provecho de las propiedades que se obtengan precisando una aplicación que pueda tener relevancia a nivel industrial.

Este estudio se enfocará en la evaluación de las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de los NIPUs, variando el tipo de amina utilizada como precursor en la síntesis con el ciclocarbonato. Además, se explorará la influencia de la inclusión de metanol en cada síntesis, con el objetivo de mejorar la manipulación de las mezclas y las películas de NIPU. El propósito es identificar las condiciones que generan propiedades óptimas, facilitando así la adaptación de estas síntesis a un proceso posterior de conformado para aplicaciones específicas en el futuro.

---

## II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad, existe una gran diversidad de precursores y vías de síntesis de PU; de acuerdo con esto, dichos polímeros presentan diferentes estructuras macromoleculares, lo cual está directamente relacionado con las propiedades finales del polímero [1]. Sin embargo, el mayor inconveniente de los poliuretanos convencionales es que proceden de monómeros derivados del petróleo y su síntesis conlleva un impacto negativo en el medio ambiente y un riesgo para la salud. Principalmente los monómeros derivados del isocianato son peligrosos porque proceden del fosgeno, un gas tóxico y letal que se obtiene a partir de la reacción entre el monóxido de carbono y el cloro [1]. Por tanto, el objetivo principal en la síntesis de poliuretanos libres de isocianato (NIPU) consiste en utilizar precursores provenientes de fuentes renovables que sean amigables con el medio ambiente, y que, en principio, permitan que se sigan obteniendo poliuretanos, pero libres de isocianatos, los cuales se consideran buenos sustitutos de los poliuretanos convencionales y representan una disminución en el uso de agentes tóxicos que puedan afectar la vida y seguridad de las personas que los manipulan y su entorno. Por las razones anteriores se decidió utilizar el aceite de girasol para obtener los precursores necesarios para la síntesis de NIPU, ya que se requiere que haya un alto grado de insaturaciones y este aceite en particular posee un alto índice de grasas poliinsaturadas [2], [3] que posibilitan que haya una mayor cantidad de sitios reactivos, y a su vez, una funcionalidad mayor en los polímeros obtenidos. Hoy en día hay muchos enfoques para producir NIPU a partir de fuentes renovables, pero estos siguen teniendo limitaciones de uso, teniendo en cuenta que la alta viscosidad de los NIPU dificulta su procesabilidad y conformabilidad, además de que en este tipo de reacciones químicas se da la formación de subproductos como urea, y productos de deshidratación, los cuales son responsables de que se produzcan polímeros con masa molar baja, considerando también que pueden presentarse bajas tasas de conversión de monómeros restando eficiencia a la reacción, situaciones que a fin de cuentas limitan también la procesabilidad y propiedades mecánicas del material obtenido [3], [4]. Sin embargo, se espera a futuro poder llegar a escalar la síntesis al uso de aceites reutilizados con el fin de contrarrestar la crisis ambiental. Se decidió entonces explorar para el proyecto diferentes aminas y el efecto que tienen estas desde la síntesis en el comportamiento del material, buscando obtener polímeros más estables y manejables en cuanto a propiedades fisicoquímicas y mecánicas, considerando una comparación con las propiedades del NIPU sintetizado mediante el poliamin

---

poliol (PAPO) y los NIPU sintetizados con las dos diaminas alifáticas, teniendo en cuenta que el PAPO es obtenido a partir del aceite de girasol epoxidado y es usado para obtener el NIPU basado únicamente en aceite de girasol. Esto con el objetivo de superar las limitaciones mencionadas.

### III. OBJETIVOS

#### *A. Objetivo general*

Sintetizar y caracterizar películas de NIPU derivadas de ciclocarbonato obtenido a partir de aceite de girasol y de diferentes aminas, para evaluar su efecto en las propiedades fisicoquímicas, mecánicas y la manejabilidad de los materiales obtenidos.

#### *B. Objetivos específicos*

1. Sintetizar NIPU a partir de ciclocarbonato obtenido de aceite de girasol y dos diaminas alifáticas lineales que son: etilendiamina y hexametildiamina.
2. Evaluar el efecto de las diferentes aminas en las propiedades de los NIPUs mediante caracterización fisicoquímica y mecánica.
3. Evaluar la influencia de un solvente en la manejabilidad de la mezcla de ciclocarbonato y aminas para obtener probetas más uniformes.

## IV. MARCO TEÓRICO

### Estructura del aceite de girasol

El aceite de girasol es un tipo de aceite no volátil obtenido de las semillas del girasol (*Helianthus annuus*). Este aceite se utiliza comúnmente en la industria alimentaria, cosmética, ganadera y en la fabricación de biodiesel. Su composición principal consiste en ácido linoleico, una grasa poliinsaturada, y ácido oleico, una grasa monoinsaturada. Es mayormente compuesto por triglicéridos. La Farmacopea Británica especifica diversos perfiles, incluyendo ácido palmítico (saturado) al 5%, ácido esteárico (saturado) al 6%, ácido oleico (monoinsaturado, omega 9) al 30%, y ácido linoleico (poliinsaturado, omega-6) al 59% [2]. Se producen cuatro tipos de aceite de girasol con distintas concentraciones de ácidos grasos mediante mejoramiento genético y procesos industriales, como alto linoleico, alto oleico, oleico medio, alto esteárico y alto esteárico-oleico. El aceite de girasol es líquido a temperatura ambiente y, en su forma refinada, es transparente con un ligero tono ámbar y un suave olor grasoso. Puede obtenerse mediante el uso de disolventes químicos, como el hexano, o a través de métodos de prensado, que implican triturar y exprimir las semillas sin utilizar solventes. El prensado en frío, realizado bajo condiciones de baja temperatura, es un método que prescinde de disolventes químicos en la extracción del aceite de semilla de girasol [2].

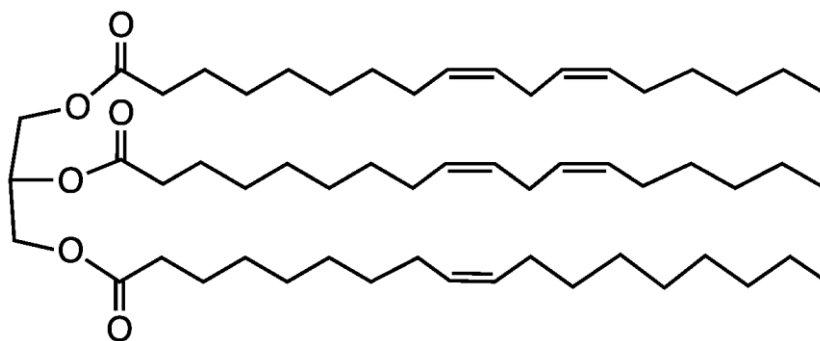


Fig. 1. Estructura del aceite de girasol  $C_{18}H_{34}O_2$  (Ácido Oleico); evidencia del grado de insaturaciones [2]

La estructura del aceite de girasol se convierte en un punto de gran interés en el desarrollo de polímeros de NIPU. Como se aprecia en la FIGURA 1, su estructura exhibe un notable grado de insaturaciones. Estas insaturaciones adquieren una relevancia significativa al considerar que representan los puntos de reactividad para modificaciones subsiguientes. En consecuencia, a medida que se incrementa el grado de insaturaciones, también aumenta el número de sitios reactivos, generando así una mayor funcionalidad en el polímero resultante. Este fenómeno se refleja tanto en la obtención de los precursores de NIPU, como el polioliol de poliamina (PAPO) y el aceite de girasol carbonatado (CSFO), como en la configuración de la red estructural del NIPU, ilustrada en la FIGURA 2. Un mayor número de sitios reactivos implica una mayor estabilidad y funcionalidad en el proceso. Como resultado, se concluye que el aceite de girasol se revela como un material de partida excepcional para la síntesis del NIPU [3].

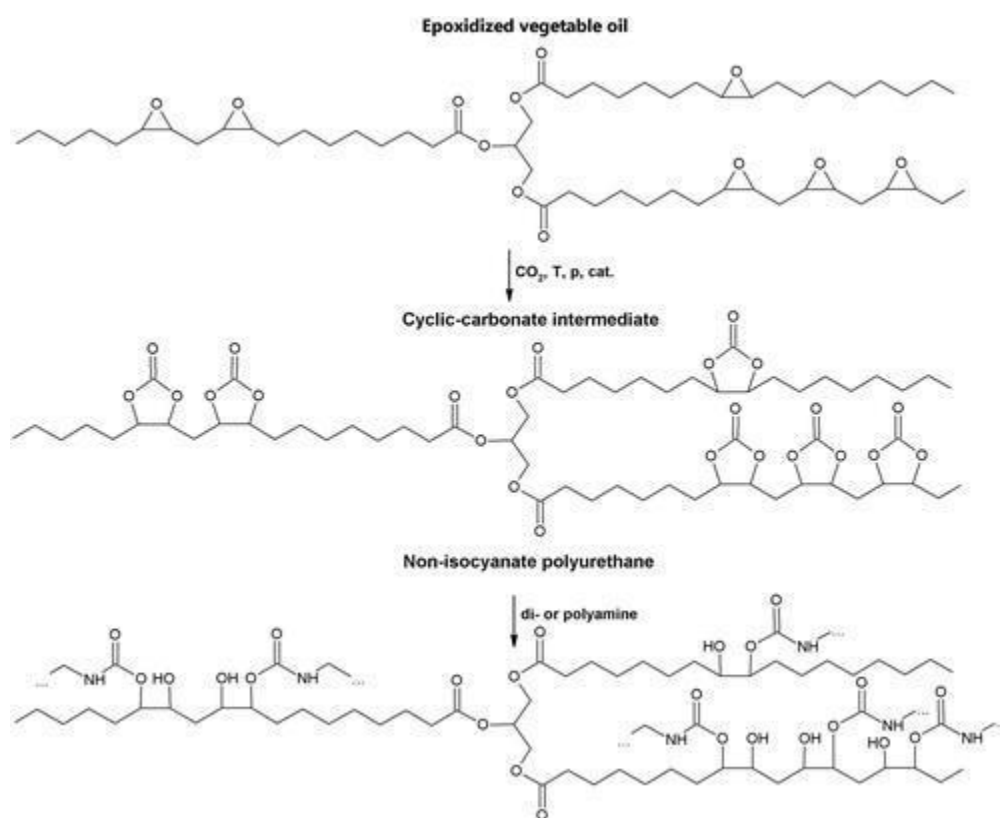


Fig. 2. Estructura del NIPU a partir de precursores obtenidos del aceite de girasol [4]

## Estructura del poliuretano y formación el grupo uretano

Los poliuretanos se preparan mediante la reacción de poliadición de diisocianatos con dioles, según la reacción mostrada en la FIGURA 3. La reacción de poliadición de la síntesis de PU se produce entre el grupo hidroxilo (-OH) del polioliol y el grupo isocianato (-NCO). Por tanto, las propiedades finales de los PU, como el peso molecular, van a depender de la relación OH/NCO [1].

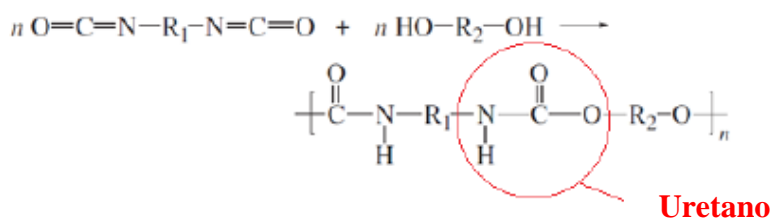


Fig. 3. Síntesis de poliuretanos por reacción de poliadición entre un polioliol y un poliisocianato [1]

Los poliuretanos pueden tener la estructura química de un polímero termoplástico o termofijo. Como la composición química de estos, además de sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas, varían en función de los grupos específicos de los isocianatos y polioles de partida y de la ruta sintética, la estructura física del poliuretano puede ser la de un sólido rígido, un elastómero blando o una espuma rígida o flexible. Un factor importante de este tipo de materiales es que los poliuretanos contienen grupos funcionales de uretano en la cadena principal, independientemente de los demás grupos que estén presentes en el resto de la cadena. Por lo tanto, esta capacidad de incorporar diferentes grupos funcionales en su estructura es la razón principal por la que estos presentan una gran variedad de propiedades. Es muy común encontrar diferentes grupos como ésteres, éteres, amidas, urea, entre otros, en la estructura del poliuretano, sin embargo, basta con tener grupos uretano en su estructura para considerarse poliuretano [1], [4].

## Origen de los NIPUs

En la síntesis de los PU se han utilizado exhaustivamente como precursores diversos polioles a base de aceites vegetales, como el aceite de ricino y el aceite de tung naturalmente



---

hidroxilados, el aceite de linaza, el aceite de canola, el aceite de girasol, el aceite de jatropha y los polioles a base de aceite de soja, entre otros [3]. Estos PU basados en aceites vegetales con propiedades termomecánicas versátiles se consideran buenos sustitutos de los poliuretanos convencionales, los cuales se usan en una amplia gama de aplicaciones como son adhesivos, ingeniería de tejidos, elastómeros, recubrimientos de superficies, dispositivos electromecánicos como sensores, actuadores y transductores, equipos biomédicos como válvulas cardíacas, lentes de contacto, bolsas de sangre, dializadores renales y oxigenadores sanguíneos [3], aplicaciones que esperan poder alcanzarse y ampliarse mediante el desarrollo de NIPUs.

En general, todos los aceites vegetales contienen ésteres y dobles enlaces C=C que pueden funcionalizarse fácilmente mediante ozonólisis, hidroformilación, epoxidación, seguida de apertura del anillo oxirano, transesterificación y, más recientemente, metátesis y reacciones tiol-eno para derivatizarlos. Estas reacciones proporcionan muchos sitios disponibles para modificar químicamente los aceites vegetales insaturados (triglicéridos) para sintetizar polioles, dando lugar a PUs de base biológica pudiéndose trazar así una ruta verde para la síntesis de los NIPU [3].

### **Síntesis de aceite vegetal epoxidado**

Los dobles enlaces presentes en los aceites vegetales pueden servir como sitios reactivos al ser funcionalizados mediante epoxidación, transformando estos dobles en anillos oxirano. La FIGURA 4, representa la reacción de epoxidación de un triglicérido de aceite vegetal, donde un ácido débil, como el ácido acético o el ácido fórmico, transfiere átomos de oxígeno a los dobles enlaces de las cadenas de ácidos grasos insaturados, formando anillos de oxirano en la fase acuosa del sistema de reacción [2].

Las propiedades de los polímeros derivados de epóxidos de aceites comestibles están fuertemente influenciadas por diversas variables del proceso, como las características de la materia prima, el tipo de catalizador, y las variables del proceso de síntesis. Por consiguiente, los aceites vegetales con un mayor contenido de insaturaciones en sus ácidos grasos generan precursores poliméricos con mayor funcionalidad. Esta mayor funcionalidad está relacionada con la densidad de entrecruzamiento de los polímeros, y a su vez, afecta las propiedades térmicas y mecánicas de los

materiales finales. Esto es importante debido a que la epoxidación es el paso previo a la obtención de los precursores necesarios a la síntesis del NIPU. Una vez se tiene el aceite de girasol epoxidado (ESFO) se pueden obtener por los medios descritos posteriormente, el aceite de girasol carbonatado (CSFO) y el PAPO [2].

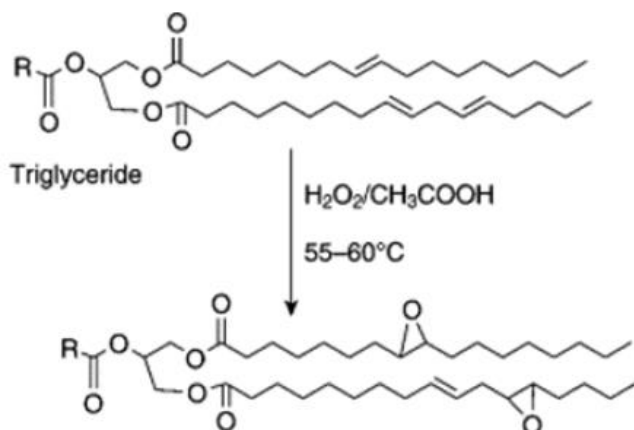


Fig. 4. Reacción de epoxidación del aceite vegetal [1]

### Carbonato cíclico intermedio para la síntesis de NIPU

La carbonatación de oxiranos, que implica la fijación catalítica de dióxido de carbono, es considerada una vía de química verde. Esta ruta, reconocida por su simplicidad y alto rendimiento, utiliza reactivos inocuos para producir carbonatos cíclicos di y polifuncionales, los cuales han sido empleados como precursores en la síntesis de NIPU [1], [2]. La reacción se realiza con la presencia de un catalizador en condiciones específicas de presión y temperatura. Diversos sistemas catalíticos se han descrito hasta ahora, destacando los halogenuros de metales alcalinos, los halogenuros de amonio cuaternario y las sales de amonio cuaternario unidas a poliestireno como los más eficaces. Se han utilizado temperaturas entre  $100$  y  $140^\circ\text{C}$ , así como presiones desde atmosféricas hasta supercríticas. En general, la carbonatación de aceites vegetales implica la conversión de los anillos de oxirano de los aceites epoxidados con dióxido de carbono, utilizando catalizadores de bromuro de alquil amonio [2], [4]. En este proceso, el bromuro del catalizador ataca al epóxido, desencadenando la apertura del anillo y un posterior ataque nucleofílico del alcóxido sobre el

dióxido de carbono. Finalmente, la reacción de cierre del anillo del carboxilato resultante forma el carbonato de cinco miembros 5, como se ilustra en la FIGURA 5 [1].

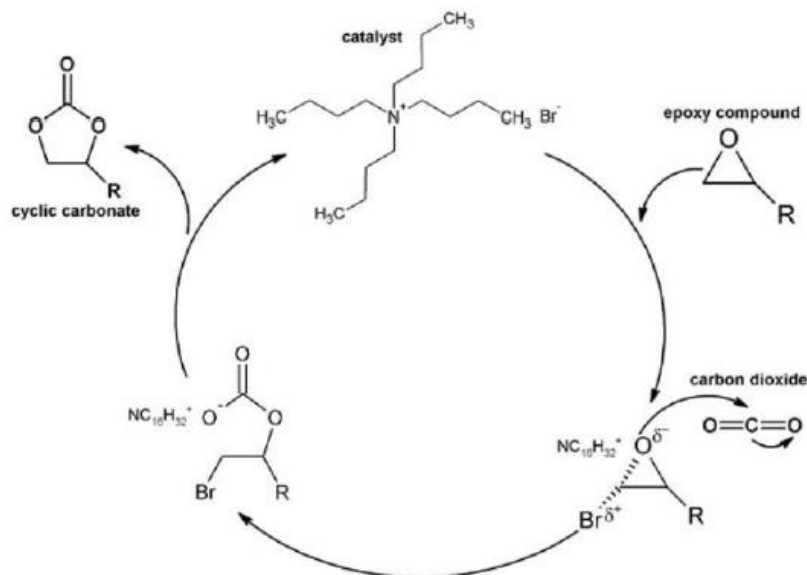


Fig. 5. Mecanismo de generación de ciclocarbonatos por conversión de anillos de oxirano con dióxido de carbono en presencia de TBAB como catalizador [1]

Se han utilizado diversos sistemas catalíticos para llevar a cabo reacciones de carbonatación, tales como sales halogenadas, haluros, complejos metálicos, resinas de intercambio iónico, y líquidos iónicos. Entre estos, se optó por las sales de amonio cuaternario, como el TBAB, debido a su capacidad para acelerar de manera satisfactoria la reacción. El TBAB fue elegido catalizador debido a su amplio uso en esta síntesis. En este proceso, el grupo haluro (Br<sup>-</sup>) abre el anillo epoxi, generando un ion alcóxido que reacciona con el CO<sub>2</sub> para formar anillos cíclicos de carbonato de cinco miembros. Este enfoque en la síntesis de CSFO muestra ser promisorio al implicar una ruta que elimina una considerable cantidad de CO<sub>2</sub>, un gas de efecto invernadero. Además, el CO<sub>2</sub>, siendo un bloque de construcción asequible, tiene el potencial de convertirse en moléculas orgánicas de alto valor [1], [5].

### Poliol intermedio de poliamina para la síntesis de NIPU

Los aceites vegetales modificados, especialmente aquellos que han sido epoxidados, se han empleado para la obtención de diversos compuestos y polímeros, como los polioles de poliamina (PAPO), que también pueden servir como precursores en la síntesis de NIPU. Estos aceites desempeñan un papel crucial tanto en la reacción de aminólisis como en las propiedades finales de los polímeros resultantes. La interacción entre un aceite vegetal epoxidado y diaminas implica tanto la apertura del anillo como la aminólisis, donde la primera contribuye al alargamiento de la cadena, mientras que la segunda se espera que facilite la ruptura del centro de glicerol del aceite epoxidado. Esta ruta sintética se representa en la FIGURA 6 [1], [2], [4].

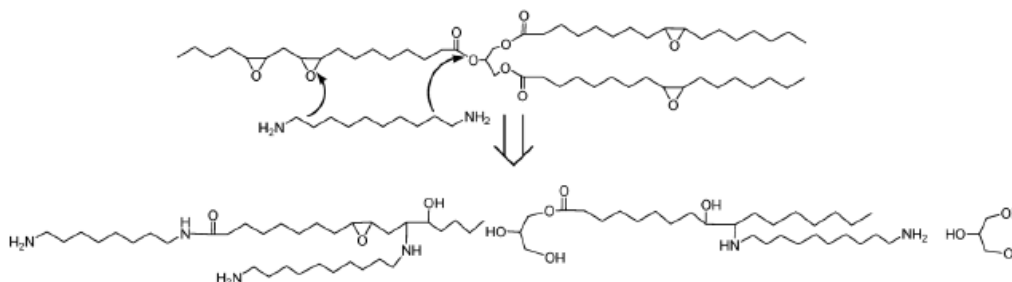


Fig. 6. Reacción de formación del poliamin poliol [1]

Generalmente para este tipo de reacciones se ha encontrado que una temperatura óptima indicada para ser llevada a cabo es de 130°C, ya que a temperaturas más bajas se tarda mucho en reaccionar y a temperaturas más altas se podría perder amina [1], [6]. El producto obtenido de esta síntesis es un polímero termoestable, que no es adecuado para su posterior procesado, pero puede utilizarse en un proceso secundario como fuente de amina de base biológica para la síntesis de NIPU, proporcionando propiedades diferentes al material resultante de las obtenidas con aminas comerciales. Recientemente, se ha informado de que las aminas secundarias pueden reaccionar en determinadas condiciones con carbonatos para formar NIPU, y se ha demostrado que las aminas de base biológica derivadas de grupos éster, amida, aminas y poliamino-polioles sin estructuras rígidas y aromáticas, pueden mejorar la estabilidad térmica de las redes de NIPU, además, el NIPU sintetizado por este método puede formar fuertes enlaces de hidrógeno [1], [4].

---

### **Estructura del NIPU (según el tipo de polimerización)**

La primera síntesis de NIPU fue llevada a cabo utilizando carbonatos de etileno y aminas primarias para obtener poliuretanos. Además, en la literatura se han descrito otras tres rutas sintéticas para producir NIPU, que incluyen la poliadición por etapas, la polimerización por apertura de anillo y las reacciones de reordenamiento [3], [7], [8]. La FIGURA 7, muestra la síntesis de NIPU por policondensación y poliadición, que son las más usadas. Ambas vías evitan la utilización de sustancias tóxicas, como fosgeno, aziridinas, azidas, carboxamidas, entre otras [1].

Los NIPU producidos a través de métodos de policondensación exhiben una estructura lineal, típicamente carente de grupos hidroxilo en la composición final del polímero. La policondensación, llevada a cabo a elevadas temperaturas (150°-220°C), se realiza con el propósito de eliminar los subproductos de la mezcla de reacción. En comparación con los NIPU sintetizados mediante poliadición sin disolventes de carbonatos cíclicos y diaminas, los NIPU obtenidos por policondensación muestran menores masas molares. Por otro lado, la poliadición, ejecutada a temperaturas moderadas (60°-80°C), permite la presencia de grupos hidroxilo en la cadena polimérica, facilitando la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares y, en consecuencia, mejorando las propiedades mecánicas y la resistencia química del polímero final [1].

La formación de subproductos se identifica como la principal causa de las bajas masas moleculares en NIPU, según la literatura [1],[3]. Para superar esto, se busca obtener NIPUs con masas moleculares más elevadas, lo cual se logra preferiblemente mediante reacciones a baja temperatura. La aminólisis de carbonatos cíclicos para la preparación de NIPU conlleva la formación de polihidroxiuretanos a través de la reacción de apertura de anillo de carbonatos cíclicos con aminas. Estos polímeros presentan grupos hidroxilo secundarios que promueven enlaces de hidrógeno intermoleculares, aumentando la estabilidad química y las propiedades mecánicas. La adición de alcoholes durante el proceso favorece la formación de estos grupos hidroxilo secundarios, permitiendo la manejabilidad del NIPU y reduciendo su viscosidad [1].

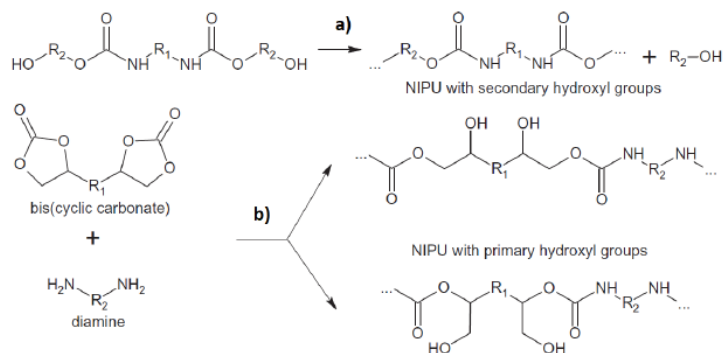


Fig. 7. Síntesis de NIPU por a) policondensación y b) poliadición [1]

### Uso de solventes en los NIPU y elección de las aminas en función de su reactividad

Como se mencionó, uno de los métodos más prometedores como reemplazo del uso convencional de poliuretanos es el poliuretano libre de isocianato, conseguido mediante una reacción de aminólisis de carbonato cíclico con amina, que se denomina NIPU. Este producto NIPU es análogo al poliuretano tradicional, pero considerando que esta reacción da la formación de un compuesto conocido como polihidroxiuretano, que tiene una gran cantidad de grupos hidroxilo, se pueden formar enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares entre los grupos hidroxilo y carbonilo, lo que puede mejorar la estabilidad térmica, la permeabilidad y la estabilidad química del NIPU [7]. Por medio de estudios previos, se ha identificado que en este tipo de reacciones químicas se da la formación de subproductos como urea, y productos de deshidratación, que son responsables de que se produzca NIPU con masa molar baja, además de los fuertes enlaces de hidrógeno entre las cadenas de NIPU. En el presente trabajo de investigación, se sugieren los alcoholes para eliminar algunos de enlaces de hidrógeno entre las cadenas de NIPU mientras se manipula la mezcla, lo cual puede aumentar la movilidad de las cadenas y conducir a un mayor avance de la reacción. Cabe resaltar que el entrecruzamiento se verá favorecido por la temperatura en el curado [7].

En este proyecto se utilizaron tres aminas: el PAPO, la etilendiamina (EDA), que por tener sólo dos átomos de carbono se espera pueda aportar un mayor grado de rigidez a la mezcla a miras de mejorar la manejabilidad y la estabilidad estructural al tener una cadena más corta; y la hexametildiamina (HMDA), que al tener seis átomos de carbono en su cadena se espera que aporte un mayor grado de flexibilidad y tenacidad [9].

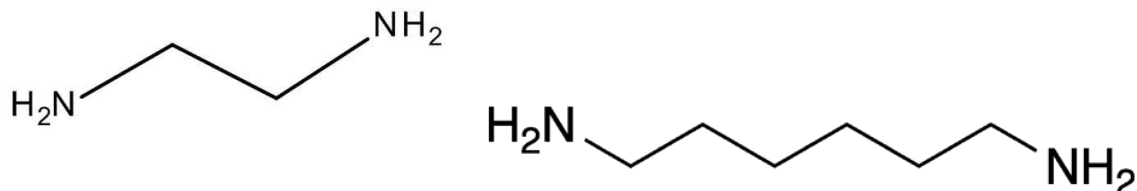


Fig. 8. Estructura de cadena alifática de dos de los precursores utilizados en las síntesis; EDA (2C) y HMDA (6C) [9]

En la FIGURA 9, se puede observar la red estructural que se forma a partir del ciclocarbonato y una diamina. Comúnmente a este tipo de prepolímeros se les conoce como polihidroxiuretanos debido a la cantidad de grupos hidroxilo que se forman entre las cadenas estructurales.

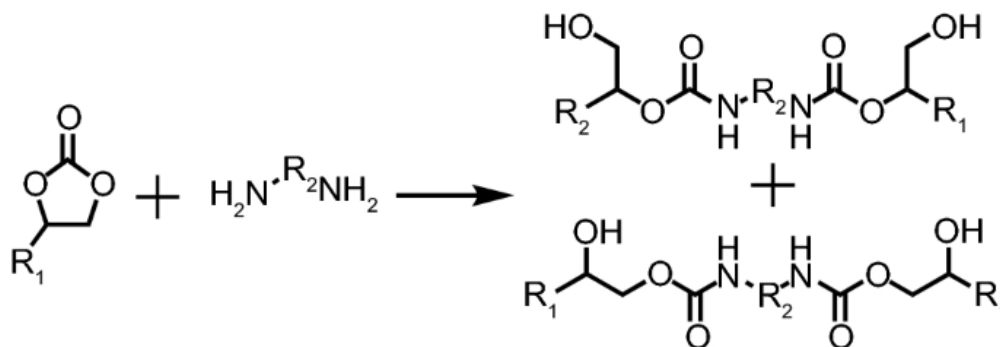


Fig. 9. NIPU a partir de Poli (carbonatos cíclicos) y diaminas [10]

En este trabajo se tienen dos clases de aminas, primarias (EDA y HMDA) y secundarias (PAPO). Las aminas primarias son más reactivas que las aminas secundarias, esto es debido a la estabilidad relativa de los intermediarios que se forman en la reacción. Cuando ocurre una reacción que involucra aminas, estas pueden actuar como nucleófilos, atacando grupos electrófilos de otras moléculas. En el caso de las aminas primarias, el átomo de nitrógeno está unido sólo a un átomo de carbono, lo que significa que tiene dos hidrógenos adicionales. Esos hidrógenos pueden comportarse como donadores de electrones durante la reacción, lo que aumenta la densidad de electrones alrededor del átomo de nitrógeno. En el caso de las aminas secundarias, el átomo de nitrógeno está unido a dos átomos de carbono y tiene sólo un hidrógeno disponible para donar electrones. Por esto, las aminas primarias tienen una mayor capacidad para donar electrones en una

reacción, y esto las hace más reactivas [10]. Lo anterior, se evidencia en la cinética de la reacción, al requerir mucho menos tiempo de curado para reaccionar.



---

## V. METODOLOGÍA

Es importante resaltar que para la síntesis del NIPU en todos los casos se utilizó el ciclocarbonato sintetizado de la misma manera, en conjunto con el PAPO y 2 tipos de aminas alifáticas (hexametilendiamina y etilendiamina). Además, se escogió para cada uno de los métodos de síntesis la relación molar que arrojó los mejores resultados en cuanto a propiedades del NIPU, encontrado en estudios previos citados a lo largo del trabajo [1], [3], [7], [5].

### **Preparación del aceite de girasol epoxidado (ESFO)**

Se tomó como punto de inicio de las síntesis el aceite de girasol epoxidado anteriormente en esta investigación [1], considerando que a partir de este se sintetiza el ciclocarbonato; se tuvieron en cuenta las siguientes características: la epoxidación del aceite de girasol se realizó mediante una mezcla de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno, con una relación molar de doble enlace: ácido fórmico: peróxido de hidrógeno de 1:0,5:3. El proceso se llevó a cabo a 60 °C con agitación continua a 1400 rpm. Después de agregar ácido fórmico al aceite, se añadió H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gota a gota. El tiempo de reacción se fijó en seis horas. La fase orgánica se separó, se enfrió, y se lavó con agua y bicarbonato sódico al 5% hasta lograr un pH neutro. El aceite de girasol epoxidado (ESFO) se obtuvo tras secado y filtrado con MgSO<sub>4</sub> [1], [11].

### **Preparación de aceite de girasol carbonatado (CSFO)**

Se sintetizó el carbonato cíclico a base de aceite de girasol siguiendo el procedimiento descrito en el trabajo investigativo previamente realizado por María del Pilar Maya [1]. La reacción de CO<sub>2</sub> con aceite de girasol epoxidado (ESFO) se llevó a cabo a 50 bares de CO<sub>2</sub> a 120 °C durante 12 h en un reactor de alta presión utilizando 3,5 p/p% del catalizador TBAB (Bromuro de tetra-n-butilamonio), respecto al peso añadido de ESFO al reactor. Finalmente, se obtuvo un aceite viscoso similar a la miel. Para determinar el peso equivalente de carbonato (en mol/g de aceite carbonatado), se midió el contenido de oxiranos del CSFO según el método estándar NTC 2366 [1], [12], y se estimó la conversión de la reacción considerando el valor de oxirano del ESFO de partida suponiendo una selectividad casi completa. En cuanto a la síntesis del CSFO, se usaron las

siguientes condiciones: una tasa de agitación de 1200 rpm, un tiempo de reacción de 16 h, una presión de CO<sub>2</sub> entre 50 y 60 bares, además de las condiciones ya mencionadas al inicio [1].

### **Preparación del polirol de poliamina (PAPO)**

El PAPO se sintetizó según el método descrito en [1]. Utilizando etilendiamina (EDA), la reacción de apertura en anillo del ESFO se llevó a cabo en un matraz de tres bocas de 100 mL equipado con un termómetro y un condensador esférico. Se añadió EDA y ESFO, en proporción molar 1:2, al matraz, el cual se cerró herméticamente. Luego, se purgó el sistema con nitrógeno de alta pureza, con una agitación de 250 rpm y se calentó hasta 130 °C. La reacción se da por terminada al cabo de 6 h, cuando se observa la reticulación en la mezcla de reacción. En cuanto a las condiciones de reacción utilizadas para la síntesis de PAPO, se usaron las condiciones de reacción que permiten un mayor grado de aminólisis en el menor tiempo (6 horas) [1].

Para la fabricación de las películas de NIPU, se utilizaron unas láminas de silicona sobre las cuales se realizó un vaciado de la mezcla luego del tiempo inicial de mezclado en cada una de las síntesis (el cual se especifica en cada uno de los apartados de las síntesis). Después, se distribuyó y aplanó la mezcla al cubrirla y presionarla con otra lámina de silicona hasta conseguir un espesor uniforme. Cabe resaltar que una de las principales dificultades en las síntesis de NIPU es regular los espesores de las películas u obtener una preforma bien definida, por tanto, la forma en cómo se realizan las películas en este proyecto es muy empírica y artesanal, y se fue mejorando a medida de la realización de las diferentes síntesis.



Fig. 10. Película de NIPU Sobre Lámina de Silicona

---

## Síntesis de NIPU con CSFO y PAPO

Las películas de NIPU fueron producidas mediante la reacción de CSFO y PAPO en proporciones molares de 1:1,5 (con esta relación se pudo conseguir un mayor grado de conversión de los grupos carbonato y observar una reacción casi completa con los mismos), basada en la funcionalidad de los monómeros, es decir, el peso equivalente de carbonato de CSFO, expresado como mol de carbonato por 100 g de aceite carbonatado y el valor de amina total de PAPO, expresado como mg de KOH por g de poliol de poliamina, considerando que el peso molecular del KOH es de 56,1 g/mol. Tras la homogeneización mediante agitación mecánica de ambos monómeros a 90 °C durante 1-3 min, la solución viscosa se vació sobre moldes de silicona y se mantuvo a 90 °C durante 24 h con el objetivo de llevar a cabo la reticulación. Se estudió el tiempo de curado (en el tiempo 0 como estado posterior al mezclado mecánico, luego de 5 horas y a las 24 horas) como parámetro asociado al grado de reticulación teniendo en cuenta el aumento de la temperatura de transición vítrea de las películas obtenidas a diferentes tiempos de curado. El progreso de la reacción se estudió mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) a través de los cambios en la transición vítrea y Espectroscopía Infrarroja (IR) a través de los cambios en las diferentes bandas de vibración. Además, se utilizó la técnica de Análisis termogravimétrico para, en conjunto con las anteriores técnicas, identificar por medio de la pérdida de peso del NIPU a determinadas temperaturas, los posibles grupos funcionales constituyentes a los que se les asocia dicho fenómeno [1].

Para esta síntesis, se calculó el peso requerido de cada uno de los precursores teniendo en cuenta las proporciones molares establecidas para cada una de las síntesis. Esos valores son:

Para el PAPO, el valor de amina (AV) =  $437.6546 \text{ mg} \frac{\text{KOH}}{\text{g PAPO}}$

Para el CSFO,  $0,3889 \text{ mol} \frac{\text{CSFO}}{100 \text{ g material total}}$

Por facilidad de manipulación del material, se tomó un valor en gramos de PAPO, que fue de 1.631 g PAPO. A partir del peso molecular del KOH y por medio de relaciones estequiométricas, y la relación molar establecida para la síntesis de NIPU con CSFO y PAPO (1 mol CSFO :

1,5 mol NH) se obtuvo el valor en moles de CSFO, que equivale a 0.0084 mol CSFO. Con lo anterior, se estableció una relación que permitió hallar la masa teórica de CSFO para los gramos de PAPO tomados inicialmente, que fueron 2.1812 g CSFO; fueron los gramos necesarios tomados de CSFO para conservar las proporciones molares de 1:1.5 que garantizan las mejores propiedades del NIPU en esta síntesis. Se necesitaron entonces: 1.631 g PAPO y 2.1812 g CSFO para llevar a cabo esta síntesis.



Fig. 11. Montaje Experimental Síntesis de NIPU con CSFO y PAPO

### Preparación de poliuretanos sin isocianato NIPU con CSFO y Etilendiamina (EDA)

Se llevó a cabo el mismo procedimiento descrito anteriormente para la síntesis del NIPU con PAPO, considerando variaciones en la relación molar utilizada, que en este caso fue de 1:1, y en las horas a las cuales se tomaron muestras para análisis, teniendo en cuenta un rango de tiempo entre la hora 0 y la hora 4, y finalmente, a las 24 horas.

Para esta síntesis, se necesitaron la densidad y el peso molecular de la EDA, valores que corresponden a  $0.9 \frac{g}{cm^3}$  y  $60.1 \frac{g}{mol}$ , respectivamente. Nuevamente fue necesario utilizar la relación ya establecida para el CSFO, que equivale a  $0.3889 \text{ mol} \frac{CSFO}{100 \text{ g material total}}$ . Se tomó como base de cálculo una cantidad de CSFO de 2 g, y por medio de una conversión se estableció el número de

moles para esta cantidad de CSFO, el cual fue de  $0.0077 \text{ mol CSFO}$ . En este caso, la proporción molar establecida fue de 1:1, por lo tanto, se obtuvo el mismo número de moles de EDA. De esta forma, se pueden obtener los gramos de EDA necesarios ( $0.46277 \text{ g EDA}$ ). Sin embargo, al tratarse de un líquido, fue necesario realizar una conversión a unidades de volumen utilizando la fórmula de densidad. Se obtuvo un valor de  $0.51 \text{ cm}^3$  de EDA, que equivalen a  $0.51 \text{ mL}$  de EDA, y a su vez, a  $510 \mu\text{L}$  de EDA. Se necesitaron entonces:  $2 \text{ g CSFO}$  y  $510 \mu\text{L}$  de EDA para llevar a cabo esta síntesis. Como se puede notar, inicialmente se realizó la síntesis para cantidades más pequeñas de precursores. Sin embargo, con el objetivo de poder analizar si los valores encontrados de acuerdo con las proporciones molares establecidas pueden escalarse a cantidades más amplias, se repitió la síntesis en varias ocasiones utilizando  $5.7 \text{ g de CSFO}$  y  $1444.4 \mu\text{L EDA}$ . Se pudieron conformar las películas de NIPU adecuadamente, permitiendo deducir que el NIPU sigue manipulable cuando se utilizan cantidades más grandes de los precursores.

#### **Procedimiento general de formación de NIPU con CSFO y Hexametildiamina (HMDA)**

El procedimiento para la preparación de las películas con HMDA fue idéntico al anterior. Las variaciones se presentan en los cálculos ya que los valores de densidad y de peso molecular de la HMDA son diferentes a los de la EDA.

Para esta síntesis, fue necesario obtener la densidad y el peso molecular de la HMDA, valores que corresponden a  $0.84 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  y  $116.21 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ , respectivamente. Nuevamente fue necesario utilizar la relación ya establecida para el CSFO, que equivale a  $0.3889 \text{ mol} \frac{\text{CSFO}}{100 \text{ g material total}}$ . Se tomó como base de cálculo una cantidad de CSFO de  $2 \text{ g}$ , y por medio de una conversión se estableció el número de moles para esta cantidad de CSFO, el cual fue de  $7.778 \times 10^{-3} \text{ mol CSFO}$ . En este caso, la proporción molar establecida fue de 1:1, por lo tanto, se obtuvo el mismo número de moles de HMDA. De esta forma, se pueden obtener los gramos de HMDA necesarios ( $0.90 \text{ g HMDA}$ ). Sin embargo, al tratarse de un líquido, fue necesario realizar una conversión a unidades de volumen utilizando la fórmula de densidad. Se obtuvo un valor de  $1.07 \text{ cm}^3$  de HMDA, que equivalen a  $1.07 \text{ mL}$  de HMDA, y a su vez, a  $1070 \mu\text{L}$  de HMDA. Se necesitaron entonces:  $2 \text{ g CSFO}$  y  $1070 \mu\text{L}$  de HMDA para llevar a cabo esta síntesis. Como se puede notar, inicialmente se realizó la

síntesis para cantidades más pequeñas de precursores. Sin embargo, con el objetivo de poder analizar si los valores encontrados de acuerdo con las proporciones molares establecidas pueden escalarse a cantidades más amplias, se repitió la síntesis en varias ocasiones utilizando 5.7 g de CSFO y 3050  $\mu\text{L}$  HMDA. La conformación de las películas también se dio de manera adecuada para una mayor cantidad de precursores en este caso.

En ambos casos, tanto para la síntesis con EDA como para la síntesis con HMDA, se monitoreó la formación del NIPU por medio de espectroscopía IR.

La TABLA 1, resume los datos de las proporciones molares usadas para cada síntesis.

TABLA 1  
PROPORCIONES MOLARES DE LOS PRECURSORES UTILIZADAS EN CADA UNA DE LAS SÍNTESIS.

SÍNTESIS	PROPORCIÓN MOLAR
CSFO-PAPO	1:1,5
CSFO-EDA	1:1
CSFO-HMDA	1:1

#### **Procedimiento general de formación de NIPU con CSFO y cada una de las aminas mencionadas, en presencia de Metanol**

Se evaluó la síntesis de NIPU, preparado a partir de ciclocarbonato y cada una de las diferentes aminas, teniendo en cuenta una proporción molar de 1:1.5 para la síntesis del CSFO con PAPO en presencia de metanol como disolvente (adicionándolo en un 50% en peso respecto al ciclocarbonato), y una proporción molar de 1:1 para la síntesis de CSFO con EDA y HMDA. En cuanto a la reacción de apertura de anillo con metanol, la reacción se llevó a cabo a 50 °C para evitar la volatilización del disolvente. Mientras tanto, para reducir el contenido de urea, se utilizó el método denominado método de avance como modo de introducción de reactivos ya que es el que según lo reportado en la literatura posee la masa molar más alta del prepolímero de NIPU y registra el más bajo contenido de urea [7].

---

Para la síntesis de NIPU a partir de CSFO y las tres diferentes aminas usando metanol como solvente, se estudió la metodología propuesta por (Jiexi Ke et al.) [7], donde se utiliza el método de avance para la inclusión de los reactivos como el más apropiado para llevar a cabo la síntesis, y que consistió en seguir una serie de pasos de mezclado de reactivos en las proporciones indicadas previo a esta, además de adicionar en partes iguales de a 12,5% las aminas hasta completar la cantidad total dispuesta, como se explica a continuación para cada síntesis:

**Para la síntesis del CSFO con PAPO y metanol:** se añadieron 2 g de ciclocarbonato y 1 g de metanol en un beaker. La solución se agitó y se calentó a 50 °C. Primero se añadieron 0,1875 g de PAPO a la solución y se mezcló durante 1 minuto. A continuación, se añadieron otros 0,1875 g de PAPO a la mezcla y se mezcló durante otro minuto. El procedimiento se repitió hasta que se añadieron completamente los 1,5 g de PAPO restantes. Luego de ese tiempo de reacción y mezclado se procedió con el curado de la misma forma propuesta en este trabajo, a 90°C tomando y analizando muestras cada hora, por 4 h respectivamente y a las 24h, y teniendo en cuenta que a esta temperatura también se alcanza la evaporación del solvente y es posible continuar con el curado como en las demás síntesis llevadas a cabo. Sin embargo, en la literatura, se propone que luego del tiempo total de mezclado se caliente la mezcla a 70 °C y el metanol se elimine mediante filtración a presión negativa durante 8 h, y que, para compensar la pérdida de EDA durante el proceso de presión negativa, se añada EDA según el método gravimétrico [7].

Para 2 g CSFO se usan 1.5 g PAPO para que se conserve la proporción molar de 1:1.5, además, se debe usar, según el método de avance, 1 g Metanol (que equivale al 50% en peso de CSFO), y añadir el PAPO en porcentajes de 12.5% mezclando durante 1 minuto/adición, hasta agregar la totalidad del PAPO. De esta forma, para el NIPU bajo estas condiciones de síntesis se obtuvo:

Considerando la densidad del metanol ( $0.7918 \frac{g}{cm^3}$ ), y que cada adición de PAPO correspondía a 0.1875 g PAPO, un valor en  $\mu L$  de metanol de 1262.9.

**Para la síntesis del CSFO con EDA y metanol:** se añadieron 2 g de ciclocarbonato y 1 g de metanol en un beaker. La solución se agitó y se calentó a 50°C. Primero se añadieron 63,75  $\mu L$  de EDA a la solución y se mezcló durante 1 minuto. A continuación, se añadieron otros 63,75  $\mu L$  de

EDA a la mezcla y se mezcló durante otro minuto. El procedimiento se repitió hasta que se añadieron completamente los 510  $\mu\text{L}$  de EDA restantes. El paso posterior de curado es el mismo descrito en el párrafo anterior.

En este caso, la cantidad de metanol adicionada fue de 1262.9  $\mu\text{L}$  y 63.75  $\mu\text{L}$  EDA/minuto de mezclado.

**La síntesis del CSFO con HDMA usando metanol** se llevó a cabo de manera idéntica a la descrita anteriormente. Las variaciones se presentan en la cantidad de HMDA que se utiliza, que fueron 133,75  $\mu\text{L}$  de HMDA, y en la cantidad total de HMDA que debía utilizarse, que fueron 1070  $\mu\text{L}$  de HMDA.

Una vez realizado el proceso de curado en cada una de las síntesis con metanol de la manera en cómo se describió anteriormente, se observó que las películas quedaron con burbujas debido a la evaporación del solvente. Por lo tanto, se decidió hacer una variación en las condiciones del curado posterior al tiempo de mezclado. Se disminuyó a 86.6 °C la temperatura de curado con el objetivo de aplicar vacío, se utilizó una estufa de vacío Binder, y se empleó el vacío máximo permitido por el equipo con el objetivo de disminuir al máximo las burbujas generadas en las películas por efecto de la evaporación del solvente.



Fig. 12. Montaje Experimental Síntesis de NIPU con EDA y Metanol; Variación en Curado de Películas con Metanol



---

Es importante considerar que el objetivo principal de las síntesis con metanol fue el de posibilitar el conformado de las películas de NIPU en la hora 0, disminuir su viscosidad, y facilitar la manipulación de la mezcla. Por ejemplo, vaciar la mezcla en un molde para la obtención de una preforma y luego continuar con el curado. No obstante, no fue posible controlar el curado de las muestras aun con la aplicación de vacío para hacer menos agresivo el proceso de evaporación del solvente; en este paso es importante tener en cuenta que disminuir mucho la temperatura durante la aplicación de vacío puede ocasionar que ya no haya un curado óptimo del material, por eso se disminuyó de 90 a 86.6 °C la temperatura en estufa de vacío.

### **Caracterización fisicoquímica**

#### **Reflectancia total atenuada-Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR)**

Para la caracterización cualitativa y el análisis de la estructura química se usó espectroscopía infrarroja utilizando un espectrofotómetro FTIR Perkin-Elmer Spectrum Two, con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) de diamante Smart Orbit. Se obtuvieron espectros de absorción entre 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  en un promedio de 12 barridos y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Caracterización térmica**

#### **Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Las temperaturas de transición vítrea de las películas de NIPU fueron determinadas mediante DSC, utilizando un equipo Q100 de TA Instruments. Las muestras, en forma de pequeños rectángulos de unos 0,2 mm de grosor y de aproximadamente 10 mg, se pesaron con precisión y se sellaron en crisoles de aluminio determinados para el ensayo. La temperatura se elevó primero a 250°C a 20°C/min, manteniendo una isoterma durante 2 minutos para eliminar la historia térmica y la humedad de la muestra. Después realizó un enfriamiento hasta -80°C a 20°C/min. Se repitió nuevamente el primer ciclo, y se tomó registro de los datos correspondientes a este último calentamiento.

---

## **Análisis termogravimétrico (TGA)**

El comportamiento de la estabilidad y la degradación térmica de las películas de NIPU se caracterizó mediante el análisis termogravimétrico (TGA). Las mediciones de la pérdida de peso de las muestras se realizaron en un instrumento TA, modelo Q500. Se obtuvieron muestras con un peso aproximadamente similar de  $10 \pm 1$  mg bajo atmósfera de nitrógeno y se calentaron a  $600$  °C a una velocidad de calentamiento de  $10$  °C/ min.

## **Caracterización mecánica**

### **Ensayo de tracción**

El ensayo de tracción se realizó en una máquina universal de ensayos marca Shimadzu modelo GSX con una celda de carga de 50KN y una velocidad de deformación de  $50$  mm/min<sup>-1</sup> a temperatura ambiente para registrar las curvas de tensión-deformación de las películas de NIPU [8]. Las muestras se cortaron de manera rectangular con una longitud de 50 mm y un ancho de 5 mm. A partir de estas curvas se calculó la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura y el módulo de Young. Los valores indicados fueron el promedio de 6 ensayos por muestra.



Fig. 13. Ensayo de Tracción Realizado a Películas de NIPU Para Cada Síntesis

---

Las probetas que se utilizaron en este ensayo se realizaron siguiendo la metodología ya mencionada al inicio del trabajo, incluyendo un paso luego del curado de las películas esparcidas en las láminas de silicona que consiste en recortar con un bisturí, considerando las dimensiones de la probeta requeridas por el equipo, piezas rectangulares lo más homogéneas posible, teniendo en cuenta no causar daños en ellas para no generar afectaciones al ensayo mecánico.

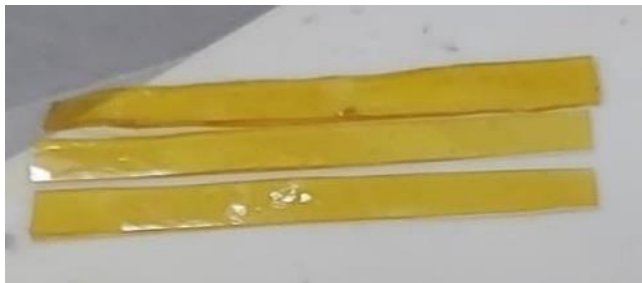


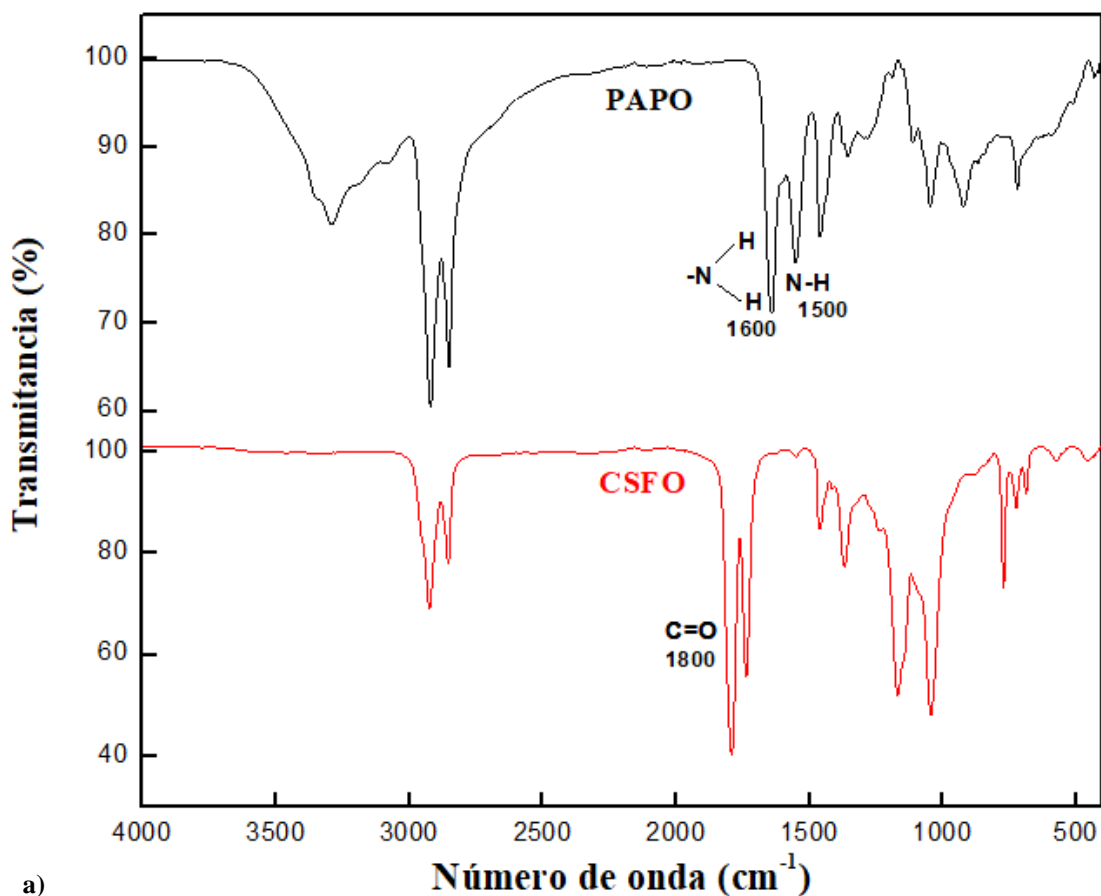
Fig. 14. Películas Obtenidas Para Realización de Ensayos Mecánicos

## VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### Resultados de los ensayos FTIR realizados a cada una de las síntesis de NIPU

El objetivo principal de realizar un análisis por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier fue el de identificar la formación de los grupos uretanos y analizar la eficiencia y el avance de la reacción de manera cualitativa.

Por medio de la espectroscopía infrarroja se corroboraron los cambios ocurridos durante la reacción y se obtuvieron espectros para diferentes tiempos de curado, en cada una de las síntesis, con variaciones en un rango entre 0 y 24 h de acuerdo con el tipo de muestra a analizar. En la FIGURA 15, se muestran los resultados obtenidos para los precursores involucrados en la síntesis de NIPU con CSFO y PAPO, y la evolución del espectro a las 0, 5 y 24h.



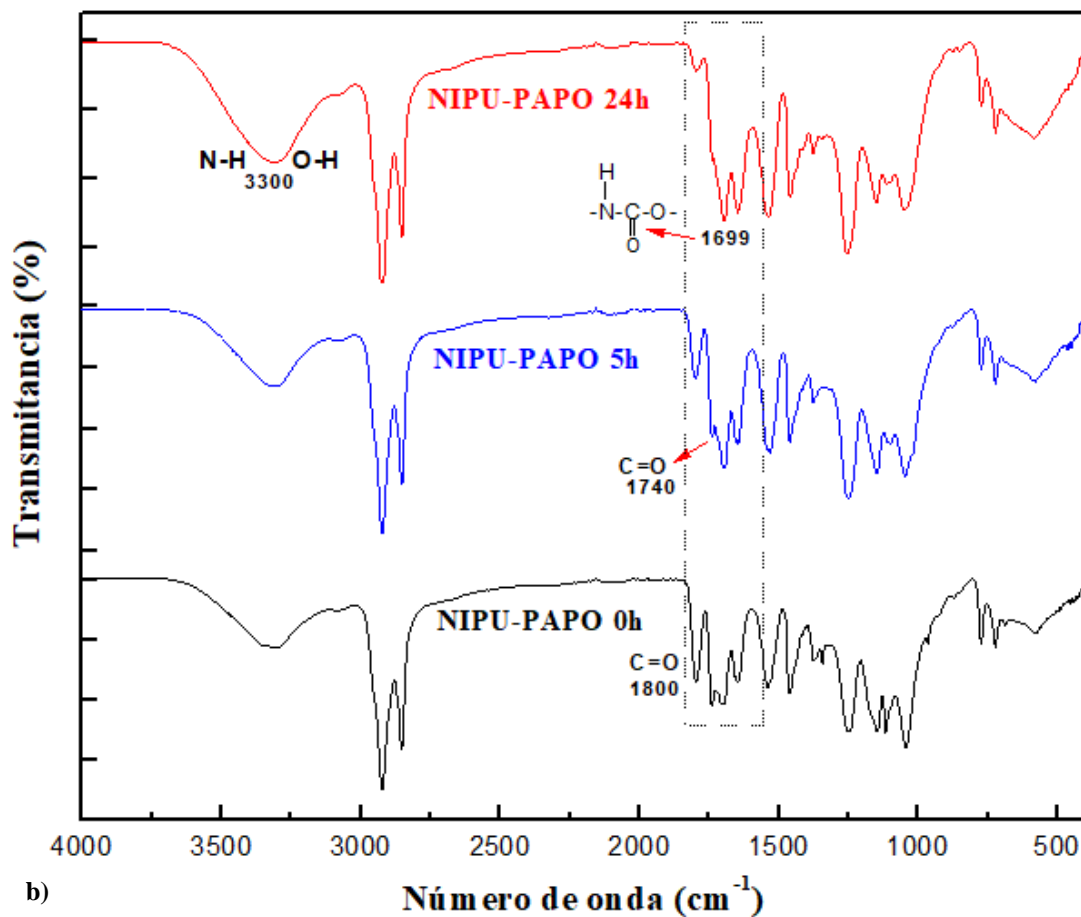


Fig. 15. a) FTIR NIPU con CSFO Y PAPO (precursores); b) FTIR NIPU con CSFO y PAPO 0h, 5h, 24h

En la FIGURA 16, se muestran los espectros FTIR obtenidos para la síntesis de NIPU con CSFO y PAPO en presencia de metanol para los diferentes tiempos de curado.

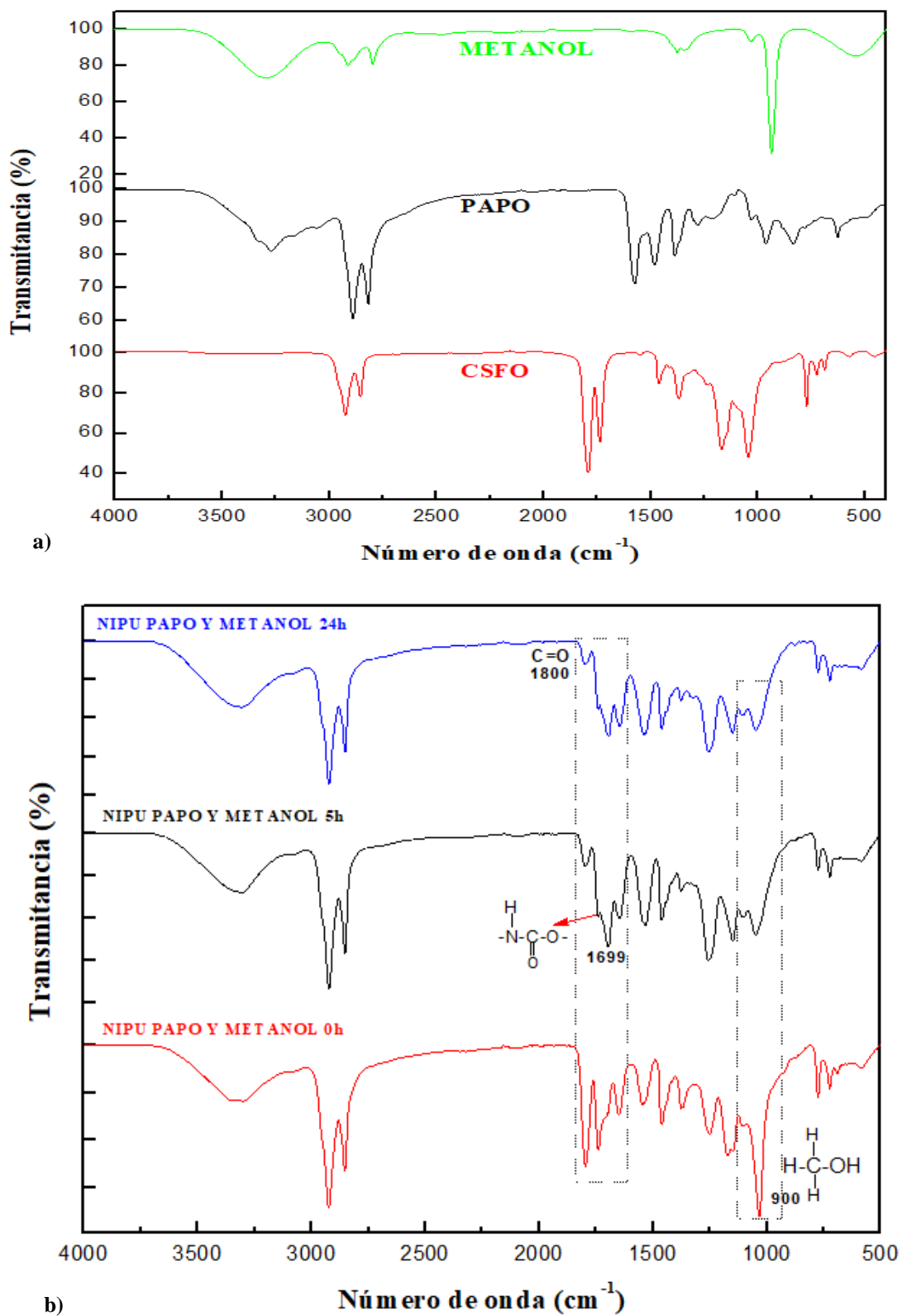


Fig. 16. a) FTIR NIPU con CSFO, PAPO y Metanol (precursores); b) FTIR NIPU con CSFO, PAPO y Metanol 0h, 5h, 24h

---

En la TABLA 2, se resumen las asignaciones de las vibraciones más representativas de los espectros FTIR de las muestras NIPU-PAPO. Se pudo observar que existen bastantes coincidencias en cuanto a la presencia y formación de algunos grupos funcionales. Se analizó además la aparición de los grupos.

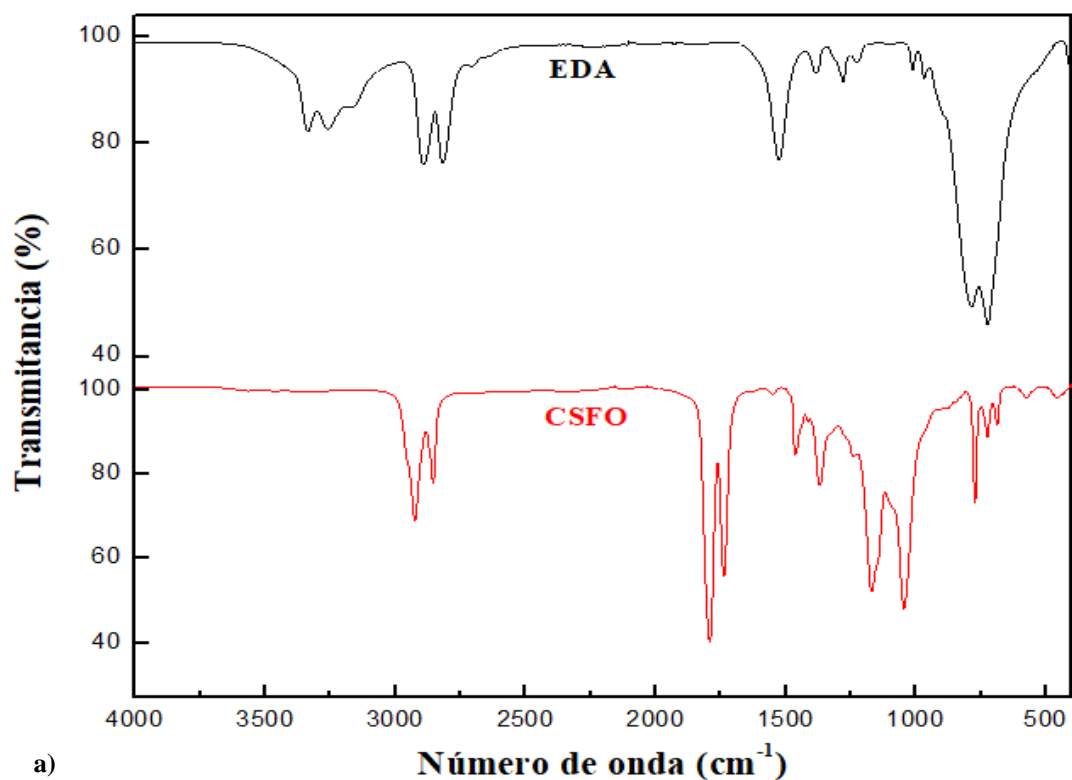
Como no se pudieron obtener probetas adecuadas a partir de la síntesis con metanol, no se realizó un análisis exhaustivo para esas muestras. Sin embargo, por medio de los espectros de FTIR se pudo observar que las bandas representativas asociadas a los grupos funcionales necesarios para la formación de NIPU aparecen también en cada una de las 3 síntesis realizadas con metanol.

En general, la presencia de bandas en los espectros es muy similar, se confirma la formación de los grupos mencionados en todos los espectros, especialmente la banda que representa los grupos uretano, considerando que los efectos y variaciones en grupos funcionales son similares para todas las síntesis [3], [13], [14]. La presencia del ciclocarbonato se corrobora debido a la aparición de una banda que puede encontrarse aproximadamente a  $1800\text{ cm}^{-1}$  la cual se asigna al grupo funcional carbonilo  $\text{C}=\text{O}$  del grupo carbonato cíclico. La banda que se encuentra a  $1740\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, corresponde a la vibración del grupo éster. La amplia banda del grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) en la estructura, se presenta aproximadamente entre  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ . En caso de que pierda amplitud o intensidad, se puede asociar a la formación de una banda orgánica  $\text{C-H}$  debido al furano [14].

TABLA 2  
ASIGNACIÓN DE BANDAS REPRESENTATIVAS DE LOS ESPECTROS FTIR DE LAS MUESTRAS NIPU-PAPO

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3300	Vibraciones de estiramiento N-H/hidroxilo OH del uretano
1800	Grupos carbonato cíclicos sin reaccionar
1740	Grupo carbonilo estérico relacionado con dobles enlaces de ésteres
1699	Estiramiento del carbonilo uretano
1646	Vibración de estiramiento C=O de la amida a $1646 \text{ cm}^{-1}$ (amida I) relacionada con grupos NH secundarios libres originados por la estructura PAPO
1534	Combinación de estiramiento C-N/ flexión fuera del plano N-H
1249	Grupo carbonilo estérico relacionado con enlaces simples
1148	Vibración de estiramiento C-O-C

La FIGURA 17, presenta los espectros FTIR para la síntesis de NIPU con CSFO y EDA.





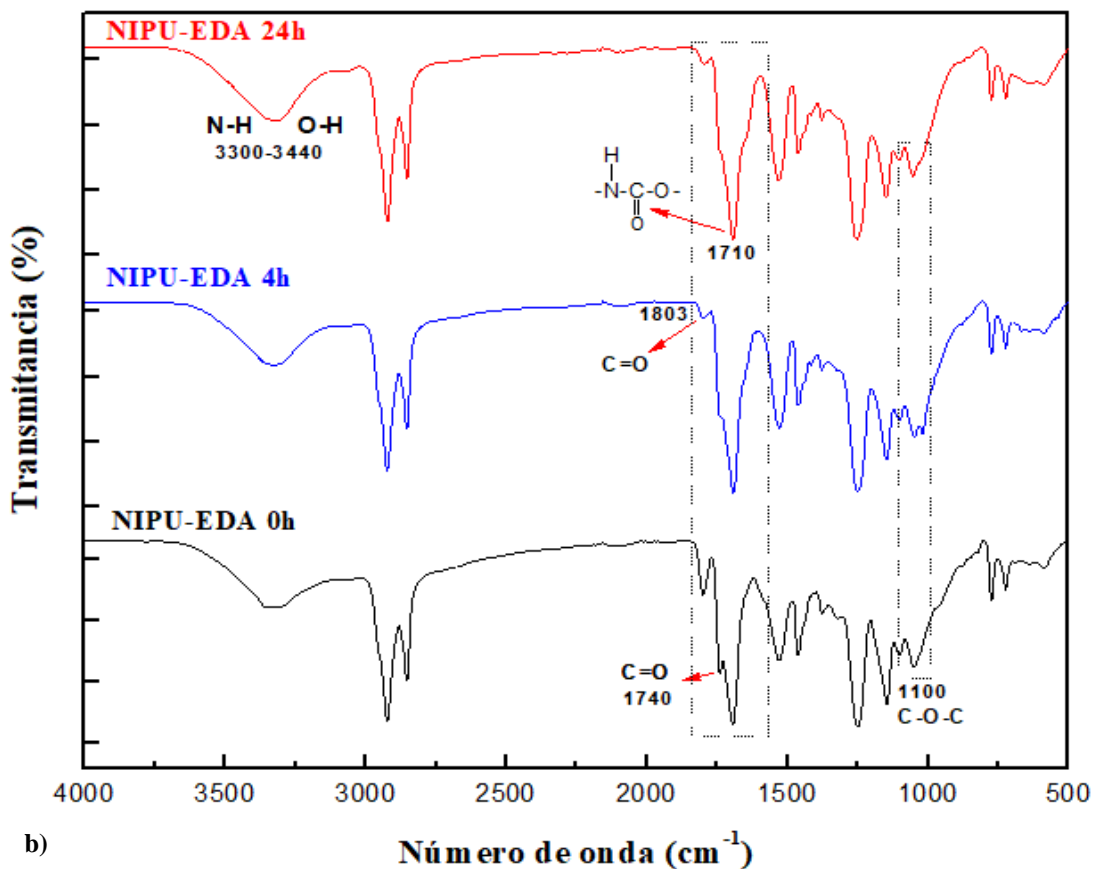


Fig. 17. a) FTIR NIPU con CSFO Y EDA (precursores); b) FTIR NIPU con CSFO y EDA 0h, 1h, 2h, 3h, 4h y 24h

Para la síntesis de NIPU con EDA en presencia de metanol, se presentan los espectros FTIR obtenidos, en la FIGURA 18.

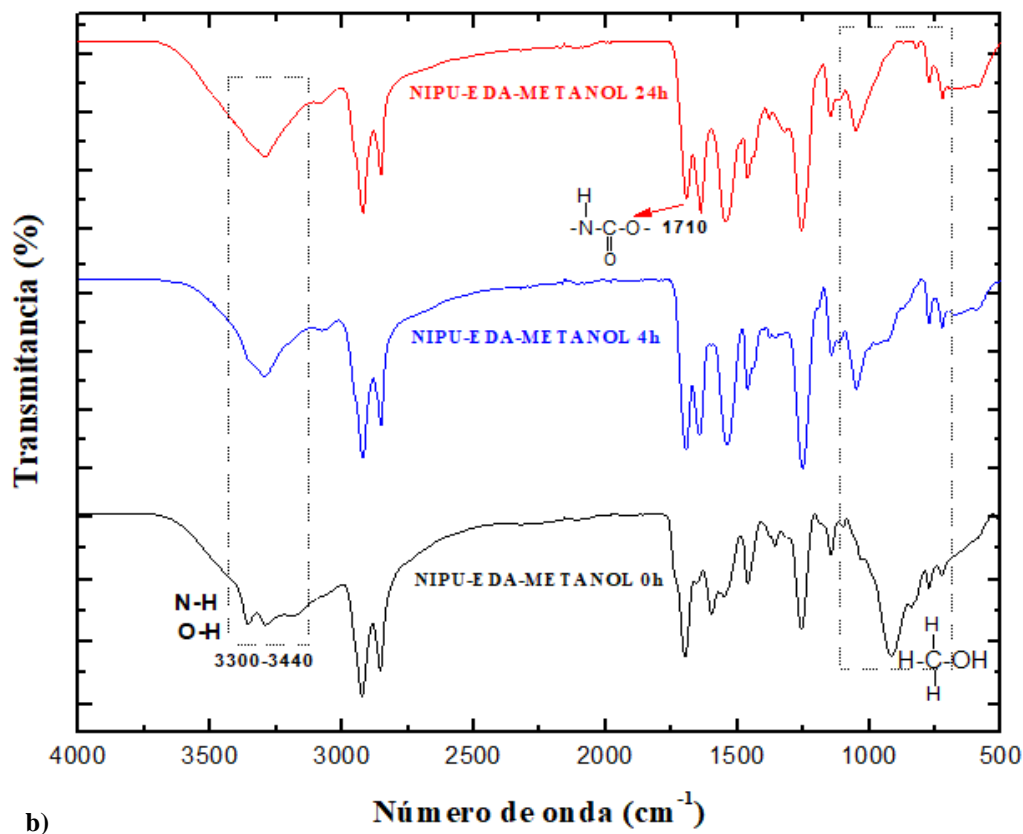
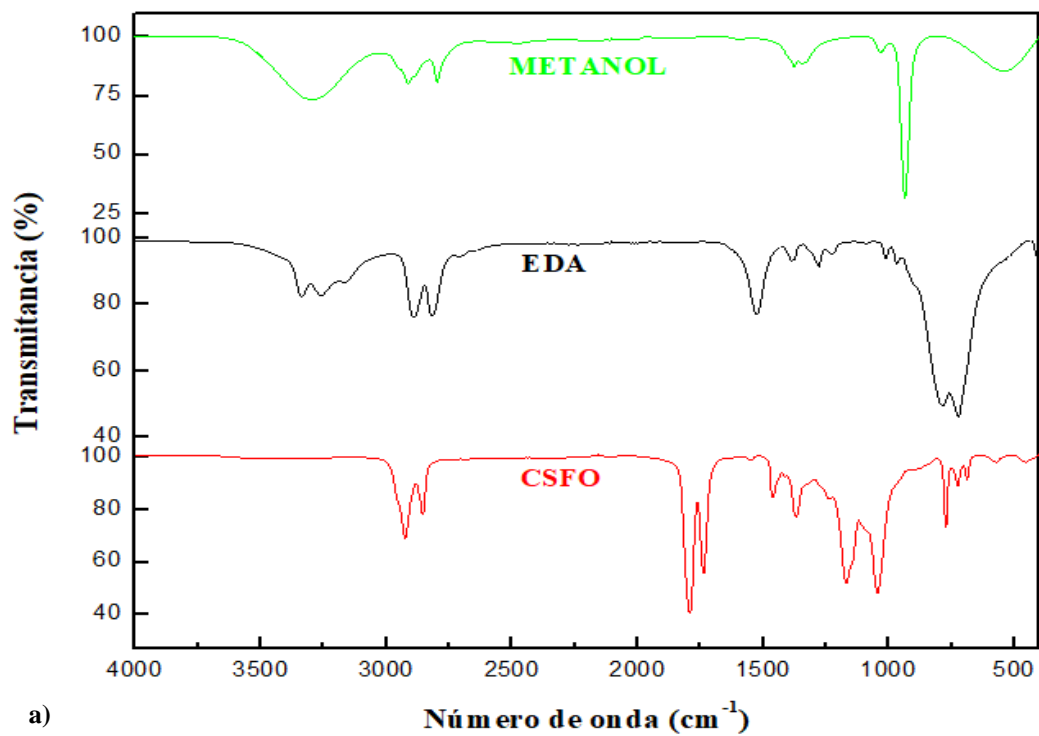


Fig. 18. a) FTIR NIPU con CSFO, EDA y metanol (precursores); b) FTIR NIPU con CSFO, EDA y metanol 0h, 1h, 2h, 3h, 4h y 24h

Las asignaciones de las bandas representativas atribuidas a cierto número de onda para los grupos funcionales relevantes de la síntesis de NIPU con EDA se presentan en la TABLA 3.

TABLA 3  
ASIGNACIÓN DE BANDAS REPRESENTATIVAS DE LOS ESPECTROS FTIR DE LAS MUESTRAS NIPU-EDA

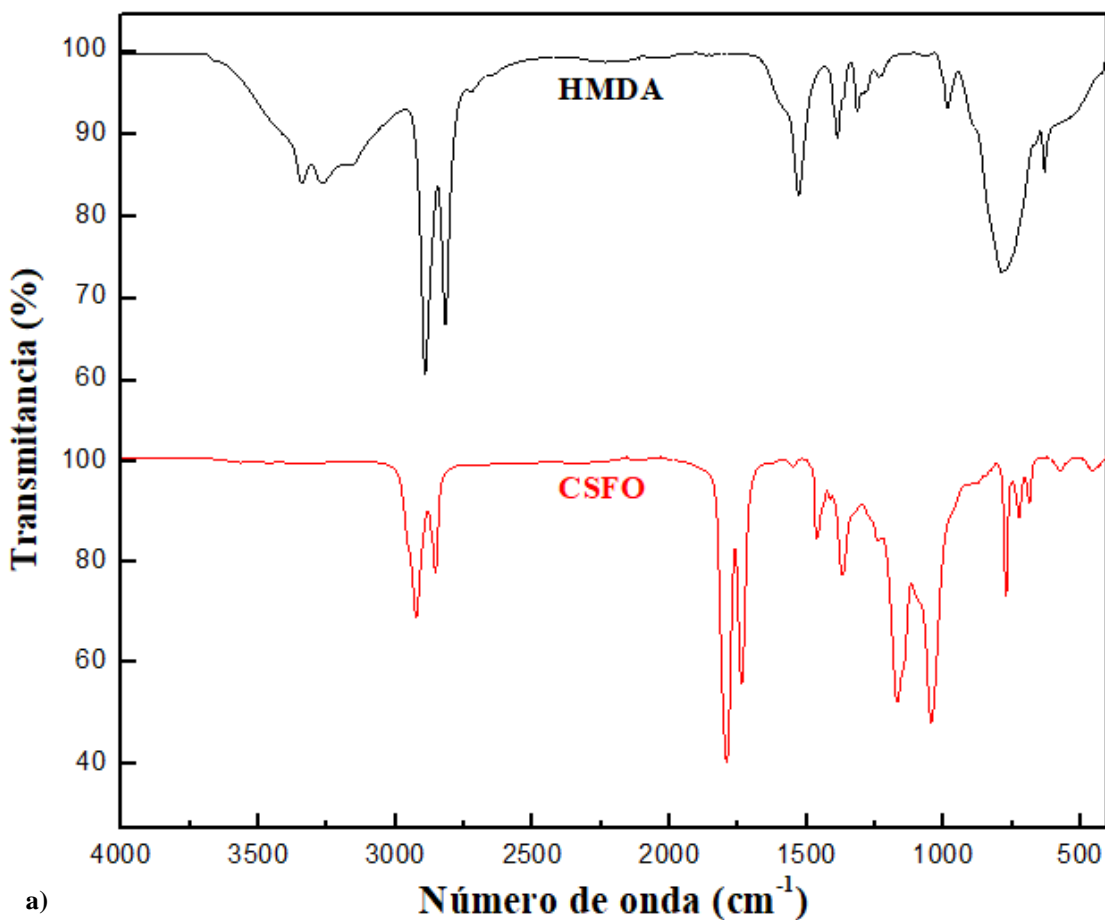
Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3300–3440	Estiramiento O-H y N-H de los grupos grupos hidroxilo y uretano respectivamente
1740	Vibración de estiramiento C=O grupos éster
1803	Carbonato cíclico sin reaccionar
1710	Atribuidas a los grupos uretano, grupo amida
1654	resultante de la aminólisis del grupo éster,
1540	deformación N-H del grupo uretano, vibración de
1250	estiramiento C-N/C-O
1100	(en los grupos éster) y la vibración de estiramiento C-O-C, respectivamente.

Las bandas localizadas aproximadamente a 1740 y 1250  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidas a los enlaces C=O y CO presentes en los grupos éster, respectivamente, mientras que las bandas que se encuentran aproximadamente a 1710 y 1100  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al enlace C=O del grupo uretano y a la vibración de estiramiento C-O-C, respectivamente. Después de la reacción con las aminas, las bandas de 1740 y 1100  $\text{cm}^{-1}$  pierden intensidad en el espectro de EDA, a la vez que aparecen nuevas bandas a 3308 y 3307  $\text{cm}^{-1}$ , indicativas de la formación de grupos hidroxilo. Estas variaciones en los espectros señalan cambios en la estructura del ciclocarbonato como resultado de la reacción con aminas. Cabe destacar que, a pesar de la transformación, la absorción de los grupos éster 1740 y 1250  $\text{cm}^{-1}$  persistió, evidenciando la continuidad de la presencia de enlaces éster tras la aminólisis [3], [13], [14].

En general, en todos los espectros FT-IR de los NIPU las bandas de absorción que aparecen en 3300-3440  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen al estiramiento O-H y N-H de los grupos hidroxilo y uretano, respectivamente. La banda intensa a 1740  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la vibración de estiramiento C-O del grupo éster y la de 1803  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, se asigna al carbonilo de carbonato cíclico sin reaccionar. Las bandas a 1710, 1654, 1540, 1250 y 1100  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a grupos uretano, grupo amida resultante de la aminólisis del grupo éster, deformación N-H del grupo uretano, vibración de

estiramiento C-N/C-O (en los grupos éster) y a la vibración de estiramiento C-O-C, respectivamente. La banda de absorción de la amida aproximadamente a  $1654\text{ cm}^{-1}$  es perceptible en general para los NIPU preparados con una relación carbonato-amina de 1:1, estos muestran una fuerte banda de uretano y una banda de absorción de amida muy clara debida a la aminólisis de los grupos éster. La intensidad de los picos de uretano y amida es mayor en el caso de la EDA que en HMDA, lo que permite concluir que las aminas de cadena corta producen un mayor número de grupos uretano y amida [3], [13], [14].

Los resultados de los espectros FTIR para la síntesis de NIPU con HMDA se detallan en la FIGURA 19.



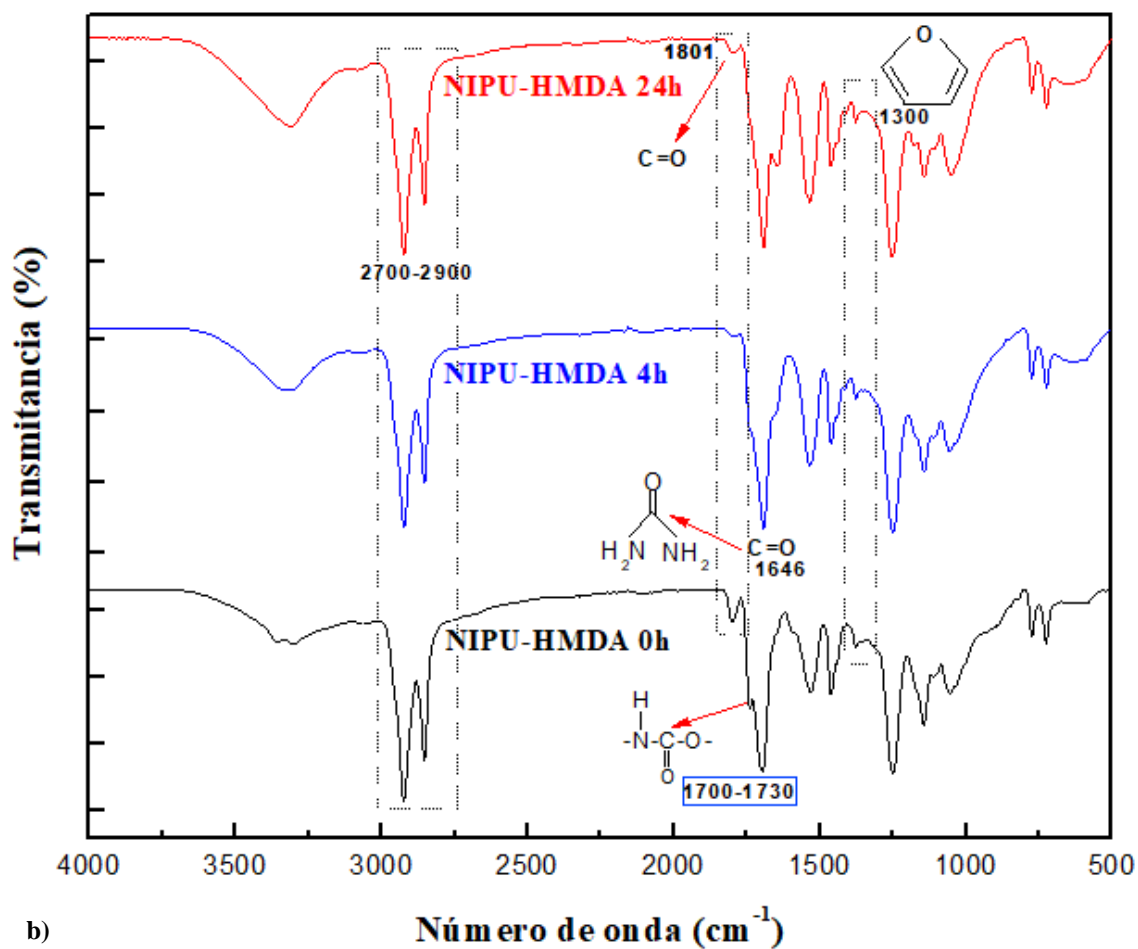


Fig. 19. a) FTIR NIPU con CSFO Y HMDA (precursores); b) FTIR NIPU con CSFO y HMDA 0h, 5h y 24h

Para la síntesis de NIPU con HMDA en presencia de metanol, se presentan los espectros FTIR obtenidos, en la FIGURA 20.

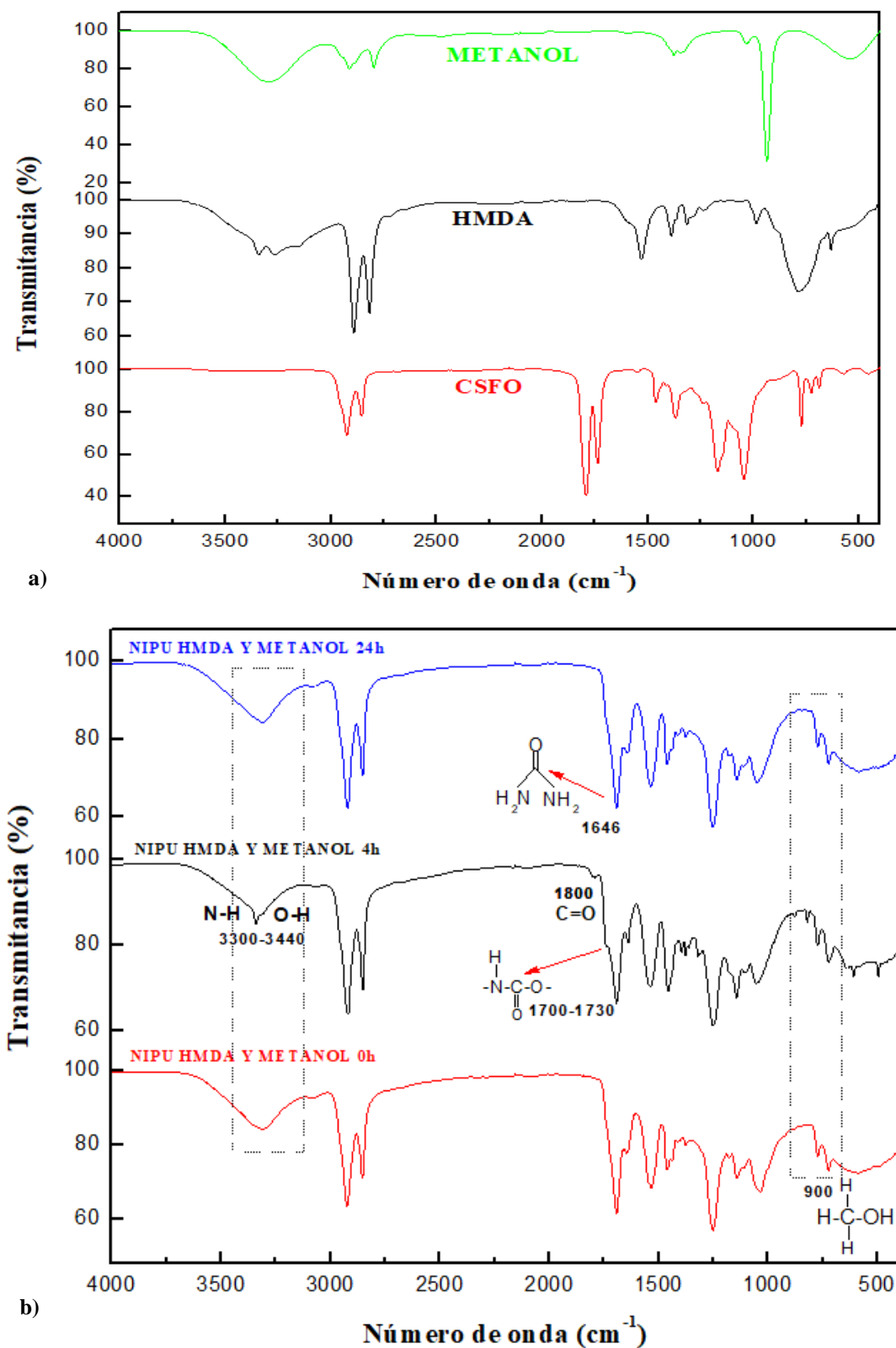


Fig. 20. a) FTIR NIPU con CSFO, HMDA y metanol (precursores); b) FTIR NIPU con CSFO, HMDA y metanol 0h, 5h y 24h

Las asignaciones de las bandas representativas atribuidas a cierto número de onda para los grupos funcionales relevantes de la síntesis de NIPU con HMDA se presentan en la TABLA 4.

TABLA 4  
ASIGNACIÓN DE BANDAS REPRESENTATIVAS DE LOS ESPECTROS FTIR DE LAS MUESTRAS NIPU-HMDA

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
3300–3440	Estiramiento O-H y N-H de los grupos hidroxilo, uretano y urea respectivamente
2700-2900	Vibración de estiramiento -CH <sub>2</sub> -
1801	Carbonato cíclico sin reaccionar (conversión casi completa del ciclocarbonato)
1700-1730	Vibración de estiramiento C=O (Éster del grupo uretano)
1646	Vibración de estiramiento C=O (Éster del grupo urea)
1600	Vibración de estiramiento C-N/C-O (en los grupos éster)
1540	Grupo amida resultante de la aminólisis del grupo éster, formación de anillo furano, deformación N-H del grupo uretano, y la vibración de estiramiento C-O-C, respectivamente
1300	
1250	
1100	

La confirmación de la conversión de ciclocarbonato se valida al comparar los espectros FTIR de NIPU con HMDA y del ciclocarbonato, revelando una casi completa desaparición de la banda cíclica de carbonato a 1801 cm<sup>-1</sup>. Sin embargo, la aparición de un nuevo pico a 1646 cm<sup>-1</sup> sugiere la posible formación de urea, de lo que da un indicio la amplitud de la banda. Cuando se forma urea como subproducto, se tiene una banda intensa alrededor de 1630-1650 cm<sup>-1</sup> asociada con la vibración C=O en el grupo urea y bandas en el rango de 3200-3400 cm<sup>-1</sup> asociadas con las vibraciones de N-H en el grupo urea [3], [13], [14]. Estas bandas de urea serían distintas de las bandas de los enlaces uretano, que típicamente aparecen alrededor de 1700-1730 cm<sup>-1</sup> (para C=O) y 3300-3500 cm<sup>-1</sup> (para N-H), lo que indica la baja intensidad de bandas de uretano en el espectro IR para el NIPU con HMDA. Aunque hubo una muy buena conversión del CSFO en la reacción para formar uretano, los hallazgos respecto al ciclocarbonato y la amplitud de la banda a los 1646 cm<sup>-1</sup> aproximadamente, indican que además de uretano también se formó urea, la cual se encarga

de debilitar las propiedades del polímero. La banda a 1801  $\text{cm}^{-1}$  debido al carbonato cíclico disminuyó significativamente al consumirse el ciclocarbonato para producir NIPU en un tiempo de reacción adecuado. Según la literatura, en un lapso de 24 horas, surgen las bandas distintivas asociadas a los grupos hidroxilo y uretano a 3300  $\text{cm}^{-1}$  y 1650  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Sin embargo, transcurrido este período, el pico correspondiente al grupo carbonato cíclico persistió, indicando que la reacción de conversión de grupos funcionales no se alcanzó en su totalidad. Sin embargo, con un tiempo adecuado de reacción, según lo que se observa en los espectros, este tiende a desaparecer [3], [13], [14].

Durante la síntesis de NIPU con EDA, las muestras fueron colocadas en recipientes transparentes sellados. Se observó que, a las 0 horas, se dio la evaporación o eliminación de algún tipo de sustancia volátil. Se postula con convicción que, en el momento inicial ( $t=0$ ), una reacción de entrecruzamiento incompleta podría indicar que no todo el EDA ha reaccionado. Después de 1 hora en el horno a 90 °C, ya no se observa el mencionado efecto en los recipientes de almacenamiento, y se sugiere que, con la ayuda de la temperatura, la reacción pudo haberse aproximado al inicio de un periodo de curado total del polímero. Sin embargo, es improbable que se formen compuestos volátiles adicionales. Por tanto, este efecto puede atribuirse a la volatilidad de la etilendiamina, la cual suele tener cierto grado de volatilidad. Algunas aminas incluso pueden evaporarse a temperatura ambiente y ser detectadas en la fase gaseosa. Se sugiere entonces que la presencia de etilendiamina sin reaccionar en el tiempo 0 podría dar lugar a su volatilización antes del inicio del proceso de curado total en el horno. Por otra parte, es posible que algunos procesos físicos, como la absorción y desorción en la superficie de los recipientes o materiales utilizados, contribuyan a la liberación de sustancias volátiles, las cuales ya no se encuentran presentes al retirarlas de dicho recipiente de almacenamiento a la hora 0 [15].

Por encima de cierto tiempo la reacción de curado se revierte lo que se visualiza en la pérdida de intensidad de la banda característica del grupo uretano (alrededor de 1700  $\text{cm}^{-1}$ ). Por ejemplo, entre las 4 horas o en el intervalo hasta las 24 horas. Cuando la temperatura y/o el tiempo de curado son excesivos puede presentarse degradación en el material. La degradación de una molécula puede involucrar la ruptura de enlaces químicos, la formación de productos de descomposición, o cambios en la estructura molecular. Estos cambios afectan las vibraciones moleculares y, por lo tanto, se



---

reflejan en el espectro de IR. La presencia de nuevas bandas o cambios en la intensidad de estas puede ser indicativa de la degradación o transformación de la muestra [16]. Sin embargo, las variables se mantuvieron rigurosamente constantes durante la parte experimental.

En las TABLAS 2,3 y 4, se resumen las principales asignaciones o bandas para cada uno de los grupos funcionales presentes en los NIPU formados en las diferentes síntesis. La aparición de los grupos uretano y una percepción cualitativa del avance de la reacción pueden corroborarse en los espectros de infrarrojo mediante la presencia de dos bandas principales. La primera corresponde a la banda de  $1700\text{ cm}^{-1}$  o valores muy cercanos a ella, la cual estuvo presentes en todos los espectros de las síntesis realizadas y confirmó la presencia y formación de los grupos uretano en cada una de ellas indicando que efectivamente el polímero obtenido es de poliuretano. La segunda corresponde a la banda de  $1800\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, la cual corresponde al carbonato cíclico residual. En algunos espectros se puede observar que esta banda presenta una intensidad mucho mayor (si se compara entre síntesis), sin embargo, si se compara en una sola síntesis con el avance del tiempo, se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de curado esta banda pierde intensidad, lo que indica que hay menor cantidad de carbonato cíclico residual, y por ende, hay un mayor grado de reacción de entrecruzamiento de la red de NIPU que se está formando y un mayor grado de conversión de los monómeros. El hecho de que quede presente cierta cantidad de ciclocarbonato residual, puede estar directamente relacionado con que el alto grado de entrecruzamiento impide el avance de la reacción.

Los grupos funcionales presentes en los polímeros de NIPU son muy similares. Esto confirma que sí se puede formar poliuretano por medio de las 3 síntesis realizadas con los precursores seleccionados. El grado de reactividad es mayor en las síntesis de NIPU con EDA y HMDA con respecto a la síntesis con PAPO, debido a lo observado cualitativamente con la baja cantidad de carbonato cíclico residual que se observa. Se tiene un buen grado de conversión de monómeros y entre síntesis se observa que hay un mayor grado de entrecruzamiento y un menor contenido de carbonato cíclico residual en la síntesis realizada con HMDA. Por otra parte, es importante considerar que muchas de las bandas presentes en los espectros para las diferentes síntesis (comparando los espectros del NIPU con PAPO y del NIPU con EDA y HMDA) están asociadas a grupos funcionales derivados de los precursores.

---

En el caso de las síntesis con metanol, puede observarse en los espectros un cambio en las bandas que se encuentran a los  $3300\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente. Esto, está asociado a la presencia de los grupos OH- que contiene el metanol, y se observa que a medida que avanza el tiempo de curado y por efecto de la temperatura, a medida que se va evaporando el solvente disminuye la amplitud de la banda, lo que indica la evaporación del solvente. Además, se analizaron también los espectros de los precursores, con el objetivo de identificar que algunas de las bandas que están presentes en ellos, se encuentran también presentes en el espectro del NIPU correspondiente a esa síntesis. Sin embargo, como se mencionó inicialmente, el objetivo principal de este ensayo fue el de corroborar la formación de los grupos uretano y analizar el avance de la reacción, teniendo presente que puede haber mayor avance de la reacción al disminuir la viscosidad de la mezcla. No obstante, también pueden presentarse reacciones secundarias que dan lugar a la formación de otros grupos funcionales como la urea.

### **Resultados visuales síntesis con solvente de acuerdo con variación en parámetros de curado**

La FIGURA 21, muestra los resultados obtenidos al variar los parámetros de curado (temperatura y aplicación de vacío). Se puede observar que en ambos casos (curado convencional sin vacío a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  y curado con vacío a  $86.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) hay presencia de burbujas asociadas a la evaporación agresiva del solvente o a posibles trazas de otros gases (como  $\text{CO}_2$  residual) teniendo en cuenta que es uno de los reactivos utilizados en la síntesis de los precursores del NIPU, y que al evaporarse puede dejar también algún tipo de porosidad de tamaños variados. En ambos casos hay presencia de espacios vacíos en el material, sin embargo, cuando se aplica vacío, desde el centro hacia los extremos el tamaño de esas porosidades disminuye un poco, resaltando así que con la aplicación de vacío se acentúa un poco la porosidad. No obstante, se encontró que la incorporación de este solvente no mejora las propiedades de las películas obtenidas. Además de que no permite realizar ensayos de propiedades mecánicas como tracción o dureza y mucho menos fabricar probetas.

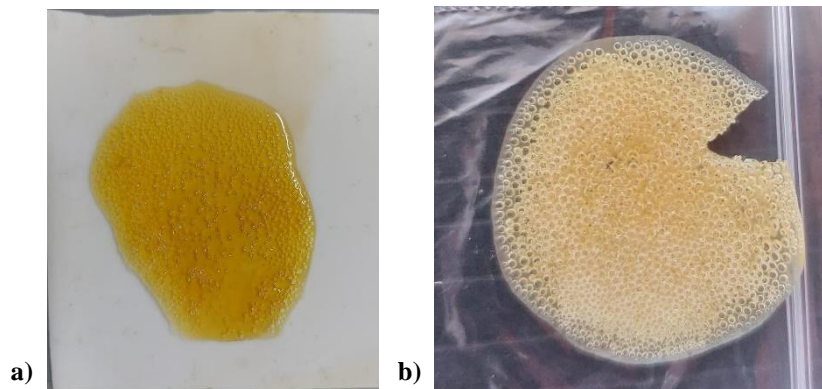


Fig. 21. Comparación de curado de películas de NIPU a) a 90 °C sin aplicación de vacío; b) a 86.6 °C con aplicación de vacío

El NIPU obtenido es un polímero similar al poliuretano tradicional, pero con una mayor cantidad de grupos hidroxilo debido a la formación de polihidroxiuretano [17]. Estos grupos hidroxilo permiten la formación de enlaces de hidrógeno que mejoran la estabilidad térmica, permeabilidad y estabilidad química del NIPU. Sin embargo, esta reacción produce subproductos como urea y productos de deshidratación, lo que da como resultado NIPUs con baja masa molecular y fuertes enlaces de hidrógeno entre las cadenas. Inicialmente decidió utilizarse un solvente, un alcohol, más específicamente el metanol, con el objetivo de eliminar los enlaces de hidrógeno y aumentar la movilidad de las cadenas de NIPU, lo que favorece la polimerización [18]. Durante el desarrollo experimental se pudo observar que la manejabilidad de la mezcla de NIPU luego del tiempo de mezclado inicial mejoró bastante. La viscosidad disminuye significativamente pudiendo incluso utilizarse la mezcla en la hora 0 para un vaciado en un molde y copiar fácilmente la forma de este. Contrario a como sucede en las síntesis en las que no se usa solvente, en donde la viscosidad es muy alta y la trabajabilidad de la mezcla disminuye notablemente, además de considerar que el curado es mucho más instantáneo y no permite mucho tiempo de trabajo antes de que se empiece a entrecruzar o de hablar de un tiempo de gel [18].

En cuanto a la estructura del metanol, se sabe que es alcohol que posee un bajo peso molecular y que generalmente en polímeros no se utiliza como un agente plastificante. Aunque se comprobó que este tiene un efecto similar al involucrarse en la síntesis de los NIPU, ya que aumenta mucho la trabajabilidad, el tiempo de curado y disminuye la viscosidad del polímero de manera notable. Aunque su estructura es pequeña y tiene un peso molecular de 32,04 g/mol además de que no

---

presenta estructuras complejas como tal, su efecto se centra en la disolución de los enlaces de hidrógeno que entrelazan las cadenas del NIPU y mejoran la movilidad y fluidez estructural [7], [17].

El verdadero reto se convirtió entonces en manejar el curado del NIPU mediante este método, ya que siguiendo el curado convencional trabajado no se obtuvieron buenos resultados. Para solventar esto, decidió cambiarse el curado del polímero a una estufa de vacío, lo cual implicó una disminución en la temperatura de curado (que no podía ser muy grande ya que esto afectaría el curado de las películas) y trabajar con vacío. Sin embargo, como se pudo notar esto no fue una solución definitiva, ya que, aunque disminuyó el tamaño de las burbujas, estas siguen presentes. Lo anterior, permitió descartar estas muestras para seguir realizando lo demás ensayos.

### **Determinación de las temperaturas de transición vítrea**

De acuerdo con lo reportado en la literatura, para la síntesis de NIPU con CSFO Y PAPO es necesario un tiempo de curado de 24h según lo observado por medio de DSC en cuanto a los cambios observados en la Tg [1]. En este trabajo, decidió realizarse para las síntesis con EDA y HMDA, un monitoreo para analizar el comportamiento y evolución del material en función de la temperatura de transición vítrea y del grado de entrecruzamiento, además de observar con mayor claridad la evolución de cada una de las bandas del espectro con el avance del tiempo de curado. Con base en lo anterior, para las síntesis con EDA sin metanol y con metanol, se establecieron tiempos de toma de muestras cada hora desde las 0h hasta las 4h y luego con fines comparativos respecto al curado del PAPO, a las 24h. Por medio de este análisis, se pudo establecer que la reacción de entrecruzamiento es más efectiva, y el tiempo de curado es más rápido cuando se tienen estas dos aminas (EDA y HMDA).

El ensayo de calorimetría diferencial de barrido se realizó para encontrar los cambios en las transiciones vítreas dependiendo del grado de reticulación que se alcanza en cada síntesis. En este apartado es importante destacar que este tipo de material, a temperatura ambiente, posee una gran flexibilidad. Por ende, lo que se busca con el uso de otras aminas diferentes al PAPO y la regulación del tiempo de curado, es mejorar la resistencia mecánica, disminuyendo la flexibilidad, y

permitiendo una manipulación más adecuada de las películas, lo cual se ve reflejado en un aumento de la temperatura de transición vítrea. En este caso, la síntesis que posibilitó las películas con mejores propiedades fue la realizada con CSFO y HMDA.

En las FIGURAS 22, 23 y 24 se muestran los gráficos obtenidos mediante DSC para la síntesis de NIPU con CSFO y PAPO, EDA y HMDA, y se detalla el cambio en la temperatura de transición vítrea.

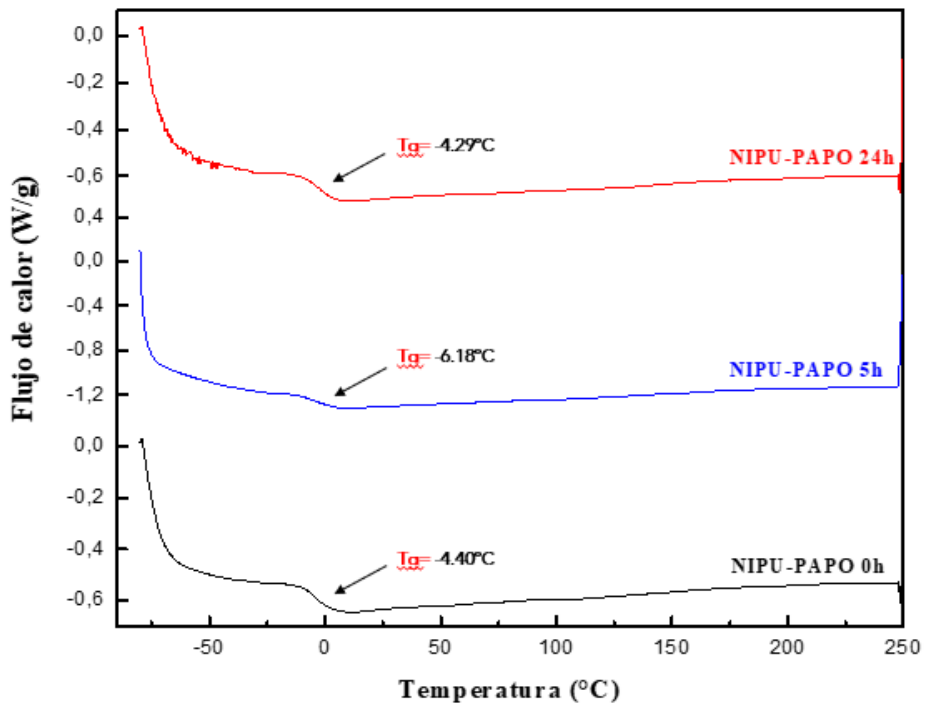


Fig. 22. DSC y evolución de Tg Para Síntesis de NIPU con CSFO y PAPO a las 0h, 5h, 24h

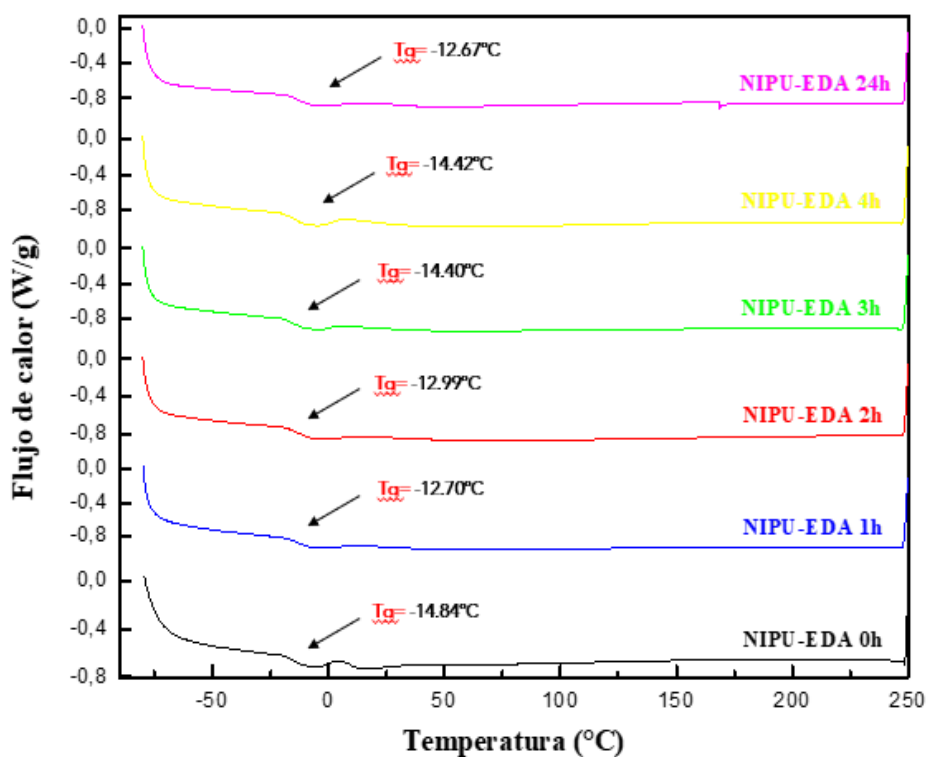


Fig. 23. DSC y evolución de Tg Para Síntesis de NIPU con CSFO y EDA a las 0h, 1h, 2h, 3h, 4h y 24h

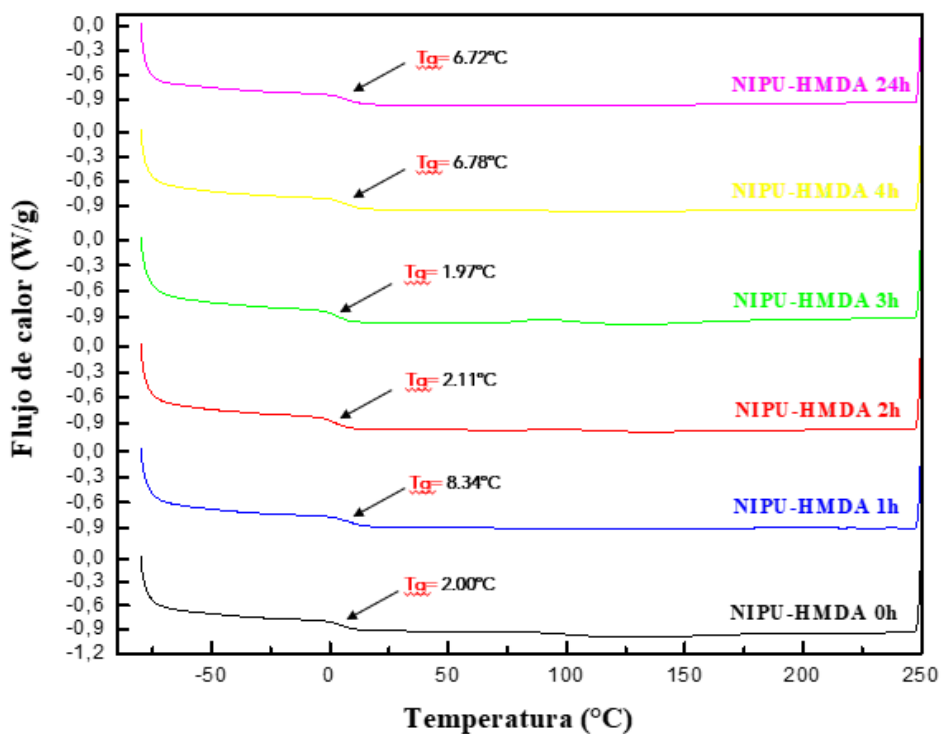


Fig. 24. DSC y evolución de Tg Para Síntesis de NIPU con CSFO y HMDA a las 0h, 1h, 2h, 3h, 4h y 24h

---

Los NIPUs obtenidos con PAPO tuvieron un mayor tiempo de curado que los demás, este tiempo fue de 24h. Esto puede deberse a un equilibrio entre permitir suficiente tiempo para que la reacción de polimerización se complete y evitar un tiempo de curado excesivamente largo que no aporte beneficios significativos [19]. Un tiempo de curado de 24 horas es comúnmente utilizado como estándar en muchos procesos de curado de polímeros debido a la experiencia empírica y a la optimización experimental. Durante este periodo, se permite que la reacción alcance una conversión significativa sin prolongar innecesariamente el tiempo de proceso [19]. Sin embargo, la elección del tiempo de curado también puede depender de las propiedades específicas del polímero deseado y debe ser ajustada según los resultados experimentales y las necesidades particulares del sistema, como en el caso de los otros dos polímeros, donde el tiempo de curado requerido es menor. De acuerdo con los resultados obtenidos se pudo notar que el tiempo de curado del polímero de NIPU realizado con PAPO es mucho mayor al tiempo de curado que se obtuvo experimentalmente para los polímeros de NIPU realizados con EDA y HMDA. En primer lugar, esto es por la reactividad mayor que tienen las aminas primarias en cuanto a las secundarias, y en segundo lugar porque el PAPO tiene un peso molecular mayor que las otras aminas y diferentes grupos funcionales (cadenas más largas y complejas que las que presentan las dos diaminas alifáticas EDA y HMDA) [8]; durante el proceso de curado, estas cadenas largas pueden requerir mucho más tiempo para reorganizarse y para moverse con el objetivo de formar una estructura un poco más estable y de mayor solidez. Polímeros con pesos moleculares más altos requieren tiempos de curado más prolongados a una temperatura específica para alcanzar ese grado de entrecruzamiento máximo y tener una buena resistencia y estabilidad. Puede ser que a temperaturas más elevadas se favorezca un poco más ese grado de entrecruzamiento, pero en este caso se evaluaron todas las muestras a los mismos 90°C con la finalidad de obtener resultados comparativos. Además, hay que resaltar que tampoco se usó ningún agente de curado, teniendo en cuenta que estos también son un parámetro importante que puede afectar el tiempo de entrecruzamiento [8]. Es muy importante considerar además otras variables de gran relevancia como la reactividad de las aminas primarias, la cual es mucho mayor, y que el NIPU, como polímero, tiene una estructura más heterogénea con grupos funcionales adicionales además de las aminas. También, el factor de impedimento estérico, el cual limita la reactividad [20].

---

Según la literatura [6], el grado de entrecruzamiento de un polímero está indicando cuantos retículos (o nudos) se forman con la reticulación del material. En consecuencia, un mayor grado de entrecruzamiento en un polímero suele estar asociado con mejoras en sus propiedades físicas, mecánicas y térmicas. Propiedades como la resistencia mecánica y la rigidez, módulo elástico, T<sub>g</sub>, estabilidad dimensional, resistencia química y resistencia al desgaste, son mejores para un polímero más fuertemente entrecruzado [6]. De manera general, a medida que aumenta el peso molecular de un polímero, es mayor la probabilidad de tener cadenas mucho más largas y complejas y más sitios para reticulación. Sin embargo, en algunos casos, a medida que se aumenta el peso molecular, la densidad de reticulación puede llegar a un punto de saturación donde la adición de más monómeros no resulta en una mayor cantidad significativa de enlaces cruzados sino en limitación de la movilidad de las cadenas poliméricas o en impedimento estérico. Además, la presencia de ramificaciones y la topología de la red polimérica también pueden influir en la relación entre el peso molecular y la reticulación. Podrían tenerse también agentes de reticulación que se adicionen de manera externa, aunque en este caso no se adicionó ninguno.

En cuanto a la morfología y comportamiento de las películas y al tiempo de curado de las mismas, se pudo observar que a un tiempo aproximado a las 4 horas (teniendo en cuenta que se tomaron muestras cada hora tomando la hora 0 como la hora en la que se introdujeron las muestras en el horno para el curado) se empezaba a notar como el material adquiriría un grado de fragilidad mayor, esto debido a que al realizar cortes en las muestras para realizar los diferentes ensayos empezaban a resquebrajarse y desmoronarse progresivamente, además se observó también como el material empezó a comportarse de manera menos maleable. La interpretación a esto se dio de dos formas: la primera, es que, en conjunto con lo observado en los DSC (sobre todo para la síntesis con EDA) puede que se estuviese alcanzando un grado de entrecruzamiento muy alto o casi total entre las 4h y las 5h de curado, y por tanto el polímero adquiriría un grado de rigidez y fragilidad significativo al someterlo sobre todo a ese tipo de esfuerzos cortantes como el que genera una tijera. Con esto, se hace importante considerar las condiciones de trabajo del material, ya que hasta donde se pudo observar es un material que puede presentar una alta susceptibilidad a los cambios bruscos de temperatura, situación beneficiosa o perjudicial según el campo de aplicación.



---

Además, al obtener temperaturas de transición vítrea bajas para las 3 síntesis en general, como se muestra en los DSC obtenidos para las muestras, cuando estas se encuentran a la temperatura ambiente son muy flexibles.

En general, la etilendiamina tiende a generar una red de enlaces más fuertes si se compara con la hexametildiamina (respecto al PAPO sigue habiendo mayor entrecruzamiento), debido a los grupos funcionales que posee y a que en general favorece un entrecruzamiento más fuerte. Entre las síntesis con estas dos diaminas se esperaría que el NIPU formado con ciclocarbonato y etilendiamina tenga una Tg más alta. Por el contrario, y según lo obtenido en los resultados mediante el ensayo de DSC, se puede notar que se obtuvieron Tg mucho más elevadas y significativas que indican incluso un grado más alto de entrecruzamiento, en el polímero de NIPU sintetizado con hexametildiamina. Lo anterior, puede deberse a diversos factores como por ejemplo: exceso de alguno de los monómeros, si la proporción de etilendiamina en relación con el ciclocarbonato es menor, podría verse afectada la formación de enlaces, el entrecruzamiento como tal, y la estructura resultante influenciando la Tg; la configuración molecular, la manera en que los monómeros están configurados y se unen en el polímero puede afectar sus propiedades, la movilidad y por tanto, la Tg; interacciones moleculares, la naturaleza de las interacciones entre los grupos funcionales de etilendiamina y ciclocarbonato puede variar. Si no son tan efectivas para formar una red tridimensional, la Tg podría ser menor; Efectos de otros componentes presentes, puede ser un factor por considerar en estos casos ya que según esto también puede afectarse la Tg [8], [20]. Lo anterior, indicaría que respecto a los 3 polímeros de NIPU analizados mediante la técnica DSC el que presenta mayor Tg y por lo tanto un mayor grado de entrecruzamiento es el obtenido mediante la síntesis de HMDA y ciclocarbonato.

### **Resultados análisis termogravimétrico (TGA)**

Mediante la obtención de curvas termogravimétricas, que permiten obtener la información correspondiente a la degradación del material con el aumento de la temperatura, se busca comprender cómo cada grupo funcional y compuestos químicos presentes en las muestras influyen significativamente en la pérdida de peso del material.

En las FIGURAS 25, 26 y 27 se muestran los gráficos obtenidos por TGA para la síntesis de NIPU con CSFO y PAPO, EDA y HMDA.

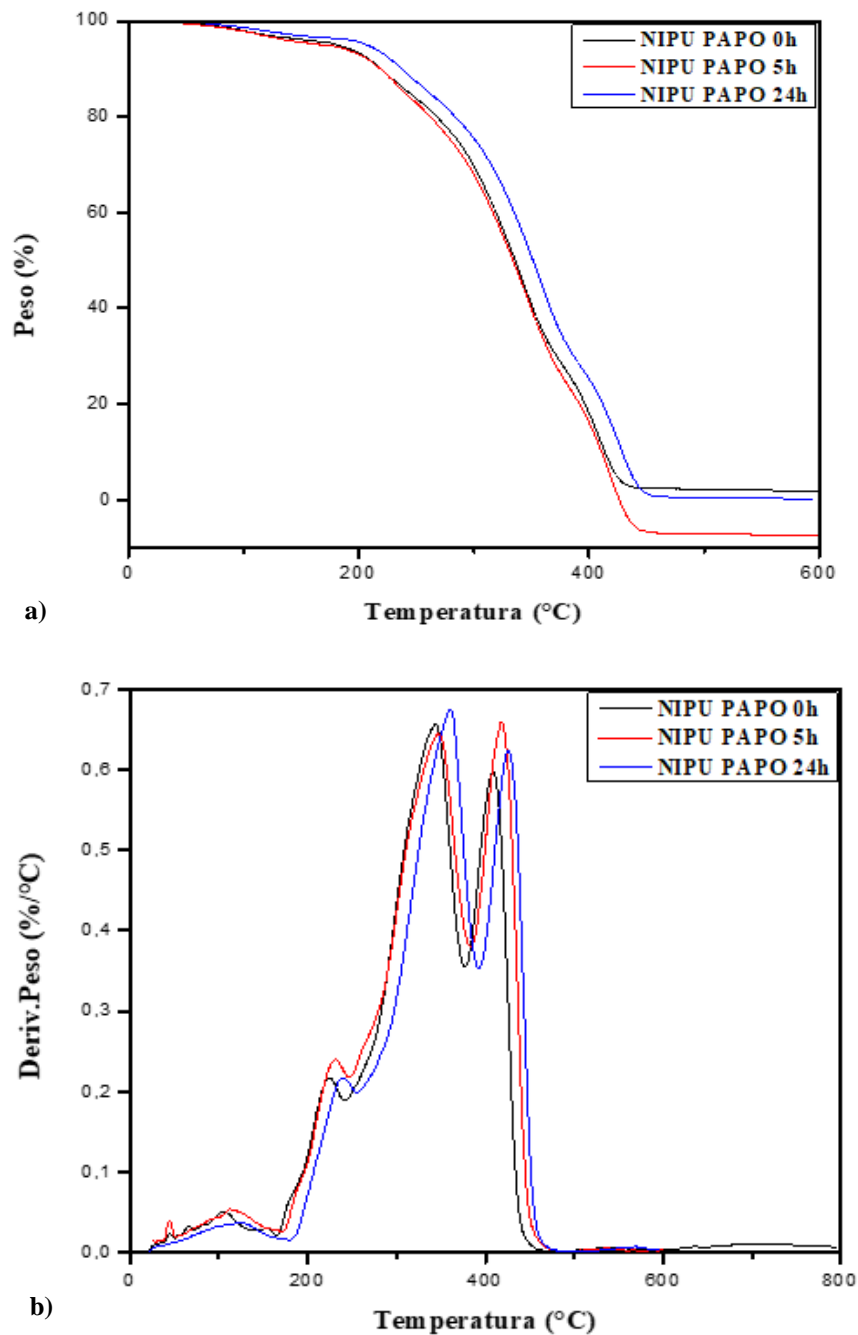


Fig. 25. a) TGA Para Síntesis de NIPU con CSFO y PAPO a las 0h, 5h y 24h; b) Primera Derivada del Peso a las 0h, 5h y 24h

TABLA 5  
ASIGNACIÓN DE LA PÉRDIDA DE PESO PARA CADA MÁXIMO DE TEMPERATURA DE LAS PELÍCULAS DE NIPU A PARTIR DE PAPO PARA LOS 3 TIEMPOS DE RETICULACIÓN: 0, 5 y 24 HORAS

Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Peso (%)
0	104.09	4.25
	220.66	10.56
	342.57	56.79
	410.50	26.12
5	112.75	5.09
	225.09	11.39
	344.86	60.26
	420.30	30.30
24	123.47	3.37
	234.78	11.18
	359.81	57.29
	427.87	27.61

De acuerdo con lo observado en la FIGURA 25, y en la TABLA 5, la degradación térmica del NIPU a partir de CSFO y PAPO en este caso se da en 4 etapas. Sin embargo, la etapa inicial entre 0 y 150 °C, en donde se presenta una ligera disminución de la masa, comportamiento similar para los diferentes tiempos de curado, está principalmente asociada a la pérdida de agua y tal vez compuestos químicos de bajo peso molecular. Como se pudo comprobar con trabajos previos [1], la descomposición del NIPU con PAPO ocurrió también en 3 etapas. En este trabajo, la descomposición se dio aproximadamente entre 220 y 430 °C, con pérdidas de peso entre 10 y 60%. La primera etapa de la descomposición del NIPU puede atribuirse a la degradación de los grupos hidroxietano. Esto, como resultado de la baja energía requerida para romper el enlace de C-N. La siguiente etapa consiste en la degradación de la estructura principal del polioliol, la cual se da aproximadamente a unos 400 °C, y es más o menos la temperatura en la que es posible confirmar la presencia de aminas secundarias (provenientes del PAPO) en la red estructural del polímero. Hay un pico principal, en el cual se presenta, para todos los tiempos de curado, el mayor porcentaje de pérdida de peso. Este pico principal a 342 °C aproximadamente se atribuye a la degradación de diferentes partes estructurales de la red, por ejemplo, las estructuras de hidrocarburos alifáticos, y a la presencia de los grupos hidroxilo en una posición  $\beta$  del uretano, lo que hace que estén presentes enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares. El siguiente pico por encima de 390 °C se atribuye a la degradación de la diamina [1], [13], [14]. Se puede observar que a medida que avanza el tiempo

de curado de las muestras, la temperatura a la que se presenta cada pico aumenta un poco, indicando que se requiere mayor cantidad de energía para degradar el polímero y que, por tanto, está aumentando el grado de reticulación.

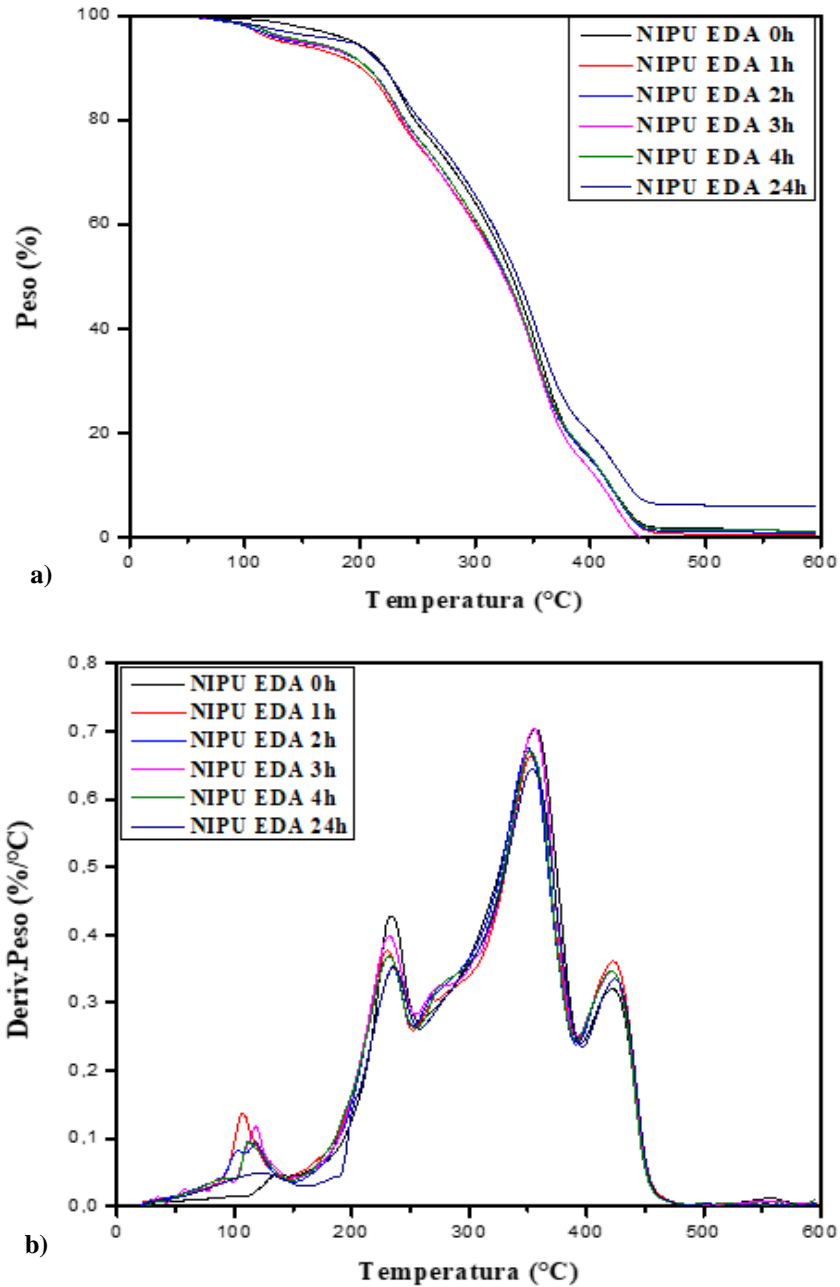


Fig. 26. a) TGA Para Síntesis de NIPU con CSFO y EDA a las 0h, 1h, 2h, 3h, 4h y 24h; b) Primera Derivada del Peso a las 0h, 1h, 2h, 3h, 4h y 24h

TABLA 6  
ASIGNACIÓN DE LA PÉRDIDA DE PESO PARA CADA MÁXIMO DE TEMPERATURA DE LAS PELÍCULAS DE NIPU A PARTIR DE EDA PARA LOS 6 TIEMPOS DE RETICULACIÓN: 0, 1, 2, 3, 4 y 24 HORAS

Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Peso (%)
0	134.64	1.50
	232.21	21.79
	358.57	61.01
	426.95	14.10
1	106.63	5.50
	228.70	20
	352.47	57.14
	426.62	16.57
2	119.12	5.23
	229.10	18.87
	350.77	58.96
	426.08	15.77
3	118.57	4.87
	230.21	20.99
	355.56	59.43
	425.36	15.77
4	111.71	4.72
	230.19	20.06
	352.37	57.84
	426.24	15.73
24	118.19	4.02
	233.59	17.53
	354.18	57.62
	428.31	14.55

El análisis por TGA de las diferentes muestras reveló que el NIPU obtenido a partir de EDA muestra una mejor estabilidad térmica hasta 290°C en comparación con el HMDA [21]. Lo anterior puede estar asociado a que la EDA tiende a formar estructuras un poco más estables, y, por tanto, requiere mayor energía para degradarse.

Como se puede observar en la TABLA 6 y en la FIGURA 26, se aprecia una disminución muy leve de masa en el rango de 0 a 200 °C, asociada a la evaporación de moléculas de agua enlazadas y compuestos de bajo peso molecular. Las muestras de NIPU a partir de CSFO y EDA, en este caso,

exhibieron un comportamiento de degradación en cuatro etapas, muy similar a como sucede con la HMDA, considerando que en ambos casos se tienen diaminas primarias, a las cuales se podría atribuir la degradación presente en la primera etapa. En relación con las dos etapas restantes, la primera se atribuye a la descomposición del enlace uretano debido a la menor energía necesaria para degradar los grupos C-N y éster. La segunda podría asociarse a la descomposición de la cadena de hidrocarburos, y, como se pudo observar en los resultados IR, con la EDA no hay presencia de anillo furano como sí sucede en el caso de la HMDA, y por tanto no se asocia a una degradación debida a este compuesto. Por encima de 450 °C, se alcanzó una pérdida de masa constante, y el porcentaje de masa residual de las muestras se mantuvo cercano a 0% [13], [14], [22], [6], [23].

Según lo observado en los análisis termogravimétricos de los NIPU, se evidenció una similitud significativa en el comportamiento de las muestras, sin notarse muchas disparidades entre los tiempos de curado. Además, el número de etapas en las que ocurre la degradación térmica de los polímeros se mantuvo constante. Por estas razones y debido a limitaciones de tiempo, se llevó a cabo un único análisis para la muestra de NIPU derivada de CSFO y HMDA, como se ilustra en la FIGURA 27, con un tiempo de curado de 24 horas. Este periodo se consideró suficiente para analizar y comprender el comportamiento de la muestra en cuestión.

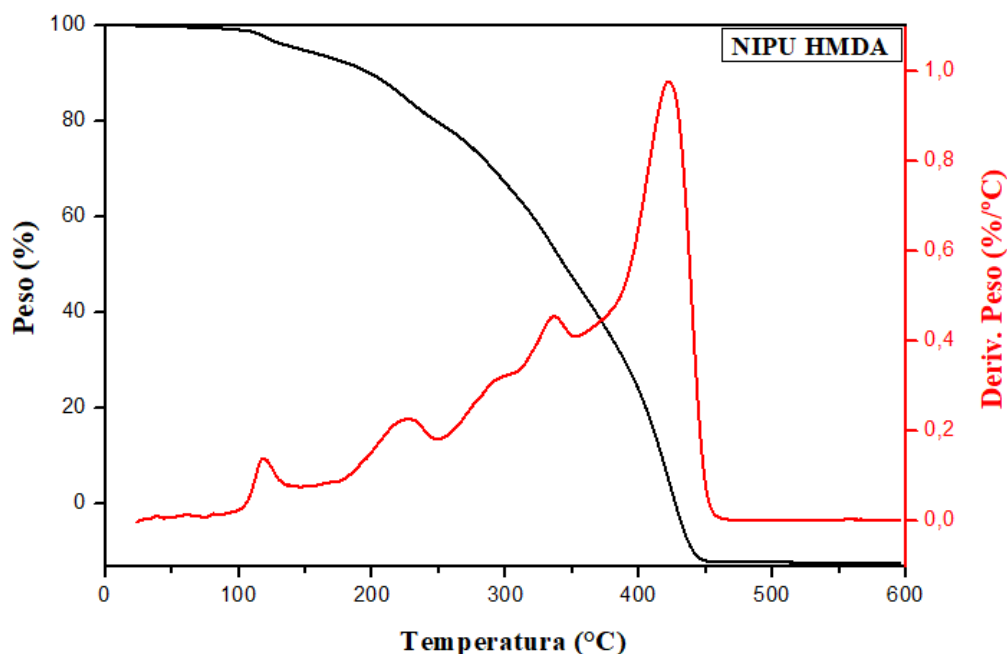


Fig. 27. TGA Para Síntesis de NIPU con CSFO y HMDA; Primera Derivada del Peso

TABLA 7  
ASIGNACIÓN DE LA PÉRDIDA DE PESO PARA CADA MÁXIMO DE TEMPERATURA DE LAS PELÍCULAS DE NIPU A PARTIR DE HMDA PARA UN TIEMPO DE RETICULACIÓN DE 24 HORAS

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Peso (%)</b>
118.26	6.427
220.88	15.47
289.64	15.98
334.59	23.84
423.86	50.48

La evaluación de la estabilidad térmica de los NIPU mediante TGA reveló que, en términos generales, todos los NIPUs exhibieron una buena estabilidad térmica, con valores ligeramente inferiores a 430 °C como máximo, al alcanzar aproximadamente el 50% de pérdida de peso, según se detalla en las TABLAS 5, 6 y 7. En la FIGURA 27, se aprecia una disminución leve de masa en el rango de 0 a 200 °C, la cual podría asociarse a la evaporación de moléculas de agua enlazadas.

A diferencia de la degradación del PU convencional, que se ha estudiado previamente con un mecanismo de tres etapas para el enlace uretano [22], [6], [23], en este trabajo, las muestras de NIPU a partir de CSFO y HMDA exhibieron un comportamiento de degradación en cuatro etapas. La primera etapa podría deberse a la síntesis con aminas primarias en cantidades reducidas, atribuyendo las pérdidas iniciales de peso a la presencia de estas aminas y a su interacción con la temperatura. Se observa que las dos primeras etapas tienen temperaturas y porcentajes de pérdida de peso bastante similares. En relación con las dos etapas restantes, la primera se atribuye a la descomposición del enlace uretano debido a la menor energía necesaria para degradar los grupos C-N y éster. La segunda podría asociarse a la descomposición de la cadena de hidrocarburos y del anillo de furano. Por encima de los 450 °C, se alcanzó una pérdida de masa constante, y el porcentaje de masa residual de todas las muestras se mantenía cercano al 0% [13], [14], [22], [6], [23].

Según los resultados obtenidos en cuanto a la estabilidad térmica y los efectos del tiempo de curado en la degradación térmica de los polímeros de NIPU, se evidenció que la síntesis que exhibió la

---

mayor estabilidad térmica fue la de NIPU derivado de CSFO y PAPO. Este fenómeno se atribuye a la heterogeneidad de su estructura, que dificulta su degradación y, simultáneamente, permite alcanzar temperaturas más elevadas. La presencia de aminas con estructuras más complejas, como el PAPO, favorece la estabilidad térmica en el polímero. Es importante destacar que la presencia de ciclocarbonato también puede influir en la estabilidad térmica de los polímeros, ya que puede modificar las propiedades de la red. En relación con la etilendiamina y la hexametildiamina, se observó que la etilendiamina experimenta una mayor degradación debido a su cadena más corta, manifestando valores de degradación más altos y temperaturas más bajas en comparación con la hexametildiamina. Por lo tanto, el NIPU con HMDA presenta mayor estabilidad térmica. Por otro lado, se notó que a medida que transcurre el tiempo de curado en las tres síntesis, las temperaturas de degradación son más altas, indicando un progresivo avance en la reacción y un favorecimiento del entrecruzamiento. Este incremento en el grado de entrecruzamiento se relaciona directamente con una mayor estabilidad térmica en los polímeros. A medida que se forma una estructura más robusta, se espera que la degradación sea más lenta, con temperaturas más bajas, contribuyendo así a una mayor estabilidad en cada uno de los polímeros [6],[13],[14],[22],[23]. Como se pudo observar en las asignaciones de temperatura y las pérdidas de peso correspondientes a cada uno de los polímeros de NIPU, en las tres síntesis se atribuyó la degradación a componentes sumamente similares y ocurrió prácticamente en las mismas etapas. Estos hallazgos indican la existencia de una estructura bien definida en los polímeros de poliuretano (PU) analizados.

### **Resultados de los ensayos de resistencia mecánica bajo tracción**

Por medio de los ensayos de tracción se analizaron 3 propiedades relevantes en el material: la resistencia a la tracción, el módulo de Young y el alargamiento máximo a la rotura o porcentaje de deformación. Se realizaron en total 6 probetas por muestra y los datos obtenidos fueron recopilados en la TABLA 8. Se presentan además los gráficos de esfuerzo vs deformación obtenidos para cada una de las síntesis.

En las FIGURAS 28, 29 y 30 se presentan los gráficos de esfuerzo vs deformación obtenido de acuerdo con los ensayos de tracción realizados a las probetas obtenidas mediante la síntesis de NIPU con CSFO y PAPO, EDA y HMDA.



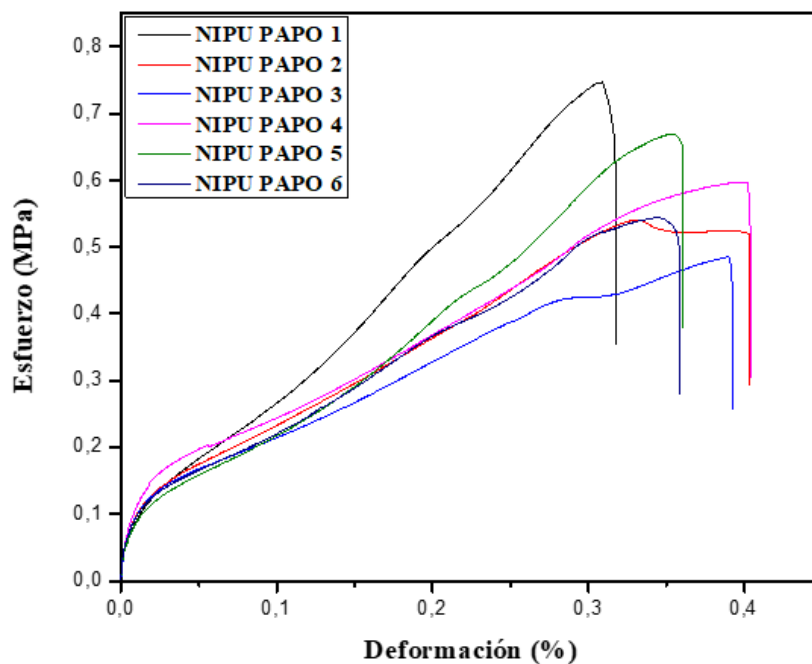


Fig. 28. Gráfico de Esfuerzo vs Deformación Para la Síntesis de NIPU con CSFO y PAPO a las 24 Horas de Curado

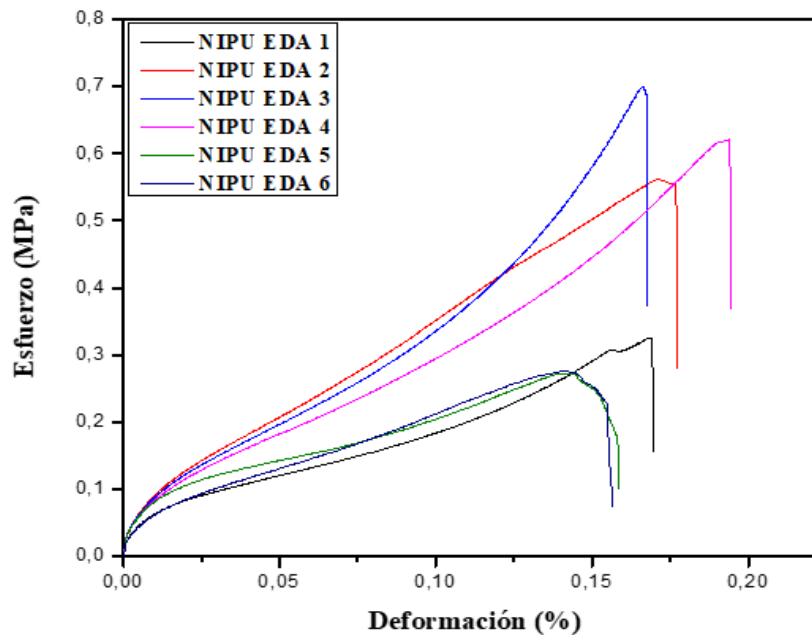


Fig. 29. Gráfico de Esfuerzo vs Deformación Para la Síntesis de NIPU con CSFO y EDA a las 5 Horas de Curado

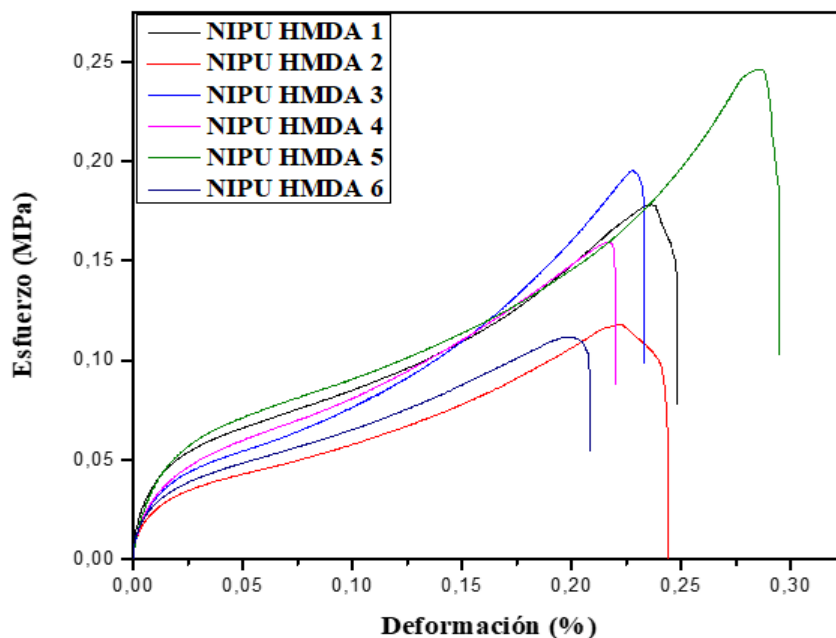


Fig. 30. Gráfico de Esfuerzo vs Deformación Para la Síntesis de NIPU con CSFO y HMDA a las 5 Horas de Curado

Las propiedades mecánicas obtenidas para las 3 síntesis se resumen en la TABLA 8.

TABLA 8  
PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS PELÍCULAS DE NIPU CON CSFO Y PAPO, EDA Y HMDA OBTENIDAS MEDIANTE ENSAYO DE TRACCIÓN Y LA CURVA ESFUERZO VS DEFORMACIÓN

Muestra	Resistencia a la tracción (MPa)	Deformación (%)	Módulo de Young (MPa)
NIPU PAPO	0.60 ± 0.10	0.42 ± 0.14	0.64 ± 0.23
NIPU EDA	0.50 ± 0.19	0.20 ± 0.01	0.67 ± 0.24
NIPU HMDA	0.20 ± 0.05	0.25 ± 0.04	0.26 ± 0.08

La evaluación de las propiedades mecánicas de cada una de las muestras obtenidas a partir de las síntesis con los tres tipos de aminas se realizó a temperatura ambiente. Con el objetivo de realizar una comparación, se fallaron las probetas a un tiempo de curado de 24h, considerando que para este tiempo se obtuvo el mayor grado de reticulación. Ninguna de las síntesis realizadas utilizando metanol permitió realizar probetas para el ensayo de tracción, presentaron particularidades como grandes cantidades de burbujas, alta viscosidad, entre otros factores que afectaban el ensayo.

---

La idea inicial de evaluar las propiedades mecánicas en cada una de las síntesis era poder realizar una comparación entre ellas considerando los efectos que tendría reemplazar las aminas en cada uno de los NIPUs obtenidos. En el caso de la etilendiamina (EDA), el hecho de que posea 2 átomos de carbono en su estructura implica que tiene una cadena más corta en comparación con la estructura de cadena de la hexametildiamina (HMDA), la cual posee 6 átomos de carbono en su estructura. En términos de cada una de las estructuras de los precursores amina, y de la estructura final del NIPU, se esperaría entonces que la EDA presente una estructura final un poco más compacta y menos libre, debido a que al tener una cadena más corta va a formar unidades de NIPU mucho más estables ante esfuerzos y con un poco más de rigidez; al tener longitudes más cortas de cadena va haber posibilidad de que los grupos que se unen del otro precursor queden más cercanos entre sí logrando que el entrecruzamiento forme cadenas más cercanas entre sí y más compactas, esto hablando específicamente de una comparación entre las dos diaminas (EDA y HMDA). Contrario a lo mencionado anteriormente, está lo que se esperaba que sucediera con la hexametildiamina. Al tener cadenas más alargadas y flexibles, se esperaba que los grupos que se unieran a la cadena quedarán mucho más alejados entre sí hubiese un poco más de flexibilidad y a su vez menor estabilidad estructural, por lo que se encontró que aumentó mucho más la deformación máxima a la ruptura y disminuyó un poco el módulo de Young y la resistencia a la tracción [24].

Se pudo observar al manipular las muestras y durante la realización de los ensayos de tracción, que este tipo de materiales presenta una zona elástica, aunque gráficamente no tan alta, visualmente si pareciera que tiene un efecto de recuperación de forma muy significativa, pudiendo deducir de manera aproximada que la relajación de tensiones en el material se da de una forma viscoelástica, pudiendo ser un criterio de selección adecuado a la hora de requerir el material para una aplicación determinada.

Según la reactividad y estructura de los precursores, junto con los resultados del análisis FTIR, se observa que el uso de aminas primarias, como la EDA y la HMDA, conlleva a una mayor reactividad y un tiempo de curado más corto en comparación con el uso de aminas secundarias, como el PAPO. En el caso del PAPO, se registró una menor cantidad de grupos de carbonatos reactivos en comparación con las síntesis utilizando EDA y HMDA. Además, la formación de un

---

mayor número de grupos uretano en conjunto con lo anterior confiere al NIPU final una mayor estabilidad estructural y rigidez. Estas observaciones se reflejan en los resultados de los ensayos mecánicos, donde una mayor reactividad se asocia con una menor presencia de carbonato cíclico residual, lo que contribuye a una mayor estabilidad estructural y mejores propiedades del polímero. Asimismo, una proporción más elevada de grupos uretanos formados implica una mayor densidad de entrecruzamiento, permitiendo interpretar esta medida de manera cualitativa y en relación con lo mencionado anteriormente.

Como se puede observar en la TABLA 8, aunque los ensayos de determinación de las propiedades mecánicas de las películas de NIPU no arrojaron valores muy elevados en comparación con propiedades mecánicas de resultados previamente obtenidos en la literatura [1], [8], se pudieron adquirir resultados comparativos entre sí, en función de las estructuras de las aminas utilizadas.

Los valores más elevados de resistencia a la tracción se obtuvieron para el NIPU con PAPO y EDA, situación que se cumple también para el módulo de elasticidad. Aunque el módulo de Young obtenido para el caso de la síntesis con EDA es mayor que para la síntesis con PAPO. En cuanto a la deformación, respecto a las dos aminas variadas, sigue siendo mayor la deformación que se obtiene con el PAPO, sin embargo, como se mencionó según lo esperado para EDA y HMDA, la deformación obtenida fue mayor para la síntesis realizada con HMDA. Aunque los resultados obtenidos en el infrarrojo indican que la síntesis entre EDA y HMDA son muy similares cualitativamente, la afectación presentada entre ellas en cuanto a propiedades como el módulo y la deformación puede estar directamente relacionada con la proporción de los grupos presentes en la reacción de obtención del NIPU [24].

Según los resultados obtenidos mediante los ensayos de tracción, se puede decir que las 3 síntesis serían viables según la aplicación para la que vaya a ser usado cada uno de los 3 materiales evaluados. En un determinado caso en donde no se requiera tanta resistencia mecánica, pero si un alto grado de deformación sería preferible usar HMDA como precursor, en el caso de un recubrimiento o adhesivo, por ejemplo [4], [24]. Si se requiere un módulo de elasticidad mayor, una rigidez un poco más elevada y un grado de deformación menor, puede utilizarse entonces como alternativa EDA como precursor. Podría realizarse a futuro un estudio más exhaustivo en el cual

se determine una aplicación exacta según este tipo de propiedades e incluso probar una mezcla entre las aminas mencionadas en este trabajo y observar cómo varían las propiedades mecánicas del compuesto final.

---

## VII. CONCLUSIONES

En la parte experimental, se observó una significativa disparidad en los tiempos de reacción y curado al comparar el NIPU con PAPO y el NIPU con EDA y HMDA. El tiempo de mezclado se mantuvo constante en 3 minutos, pero el tiempo de curado fue notablemente más corto en las síntesis con EDA y HMDA en comparación con el NIPU con PAPO. Mientras el NIPU con PAPO necesitó 24 horas para su curado, las síntesis con EDA y HMDA lograron un resultado similar en aproximadamente 5 horas. La estabilidad térmica del NIPU se atribuyó a su estructura heterogénea, con diversos grupos químicos. La descomposición térmica comenzó por encima de los 210 °C, siendo las estructuras con HMDA un poco más estables que las estructuras con EDA. La manipulación y el análisis por DSC indicaron que la síntesis con HMDA proporcionó temperaturas de transición vítrea más altas. El proceso de curado con metanol como solvente fue adecuado, pero la extracción meticulosa del solvente es crucial para la calidad final y funcionalidad de las películas. En cuanto a propiedades mecánicas, los tres NIPU destacaron en diferentes aspectos; es relevante conocer en qué se va a utilizar el polímero con el objetivo de obtener de cada polímero la propiedad que se requiere que aporte. El análisis FTIR confirmó la presencia de grupos uretano en todas las síntesis, sugiriendo concluyentemente la formación de poliuretano. La detección de carbonato cíclico residual proporcionó información cualitativa sobre la reacción y el grado de conversión de precursores en cada síntesis, ofreciendo una comprensión profunda de la naturaleza y calidad de los polímeros en el contexto del estudio.

---

## VIII. RECOMENDACIONES

A través de la presente investigación, se logró distinguir, durante el estudio de las síntesis de NIPU con las dos aminas seleccionadas (EDA y HMDA), que cada una ofrece distintas propiedades que pueden resultar beneficiosas para el polímero. Estas propiedades pueden ser complementarias, y la elección de trabajar con cada una de ellas dependerá exclusivamente de la aplicación específica para el material, determinando cuáles de las propiedades obtenidas a través del estudio son necesarias. Considerando esto, y contemplando futuras investigaciones complementarias a este trabajo, podría ser una opción viable trabajar con una combinación de las diaminas estudiadas. En este caso, se exploró el uso de una diamina de 2 carbonos y otra de 6 carbonos en la estructura de cadena polimérica. Por lo tanto, se sugiere investigar las propiedades y el comportamiento al emplear una mezcla de estas diaminas en proporciones iguales, con el propósito de complementar las propiedades obtenidas al trabajar con cada una individualmente. Además, se podría evaluar el efecto de trabajar con diferentes porcentajes de ellas, con el objetivo de identificar posibles mejoras en las propiedades mecánicas y variaciones positivas en la temperatura de transición vítrea. También se podría explorar el impacto de utilizar otra diamina intermedia, como una con 4 carbonos en su cadena polimérica principal. En cuanto al uso de solventes, el curado de la película funciona a las temperaturas establecidas, pero la evaporación del solvente sigue siendo un inconveniente. Por tanto, se plantea utilizar otro método de extracción de este, diferente al trabajado en el presente trabajo, haciendo que su evaporación sea menos agresiva o que tenga tiempos más prolongados para evitar presencia de burbujas en las películas.

---

## REFERENCIAS

- [1] M. d. P. Maya Serna, «SYNTHESIS AND SURFACE MODIFICATION OF SUNFLOWER OIL-BASED NON-ISOCYANATE POLYURETHANE COATINGS CONTAINING CHITOSAN: PHYSICO-CHEMICAL AND BIOLOGICAL CHARACTERIZATION,» Faculty of Engineering, Chemical Engineering Graduate Program, Medellín, 2022.
- [2] L. Á. R. Vija, «Reutilización de aceites de cocina usados en la producción de aceites epoxidados,» UNAL, Bogotá, 2018.
- [3] S. Doley y S. Dolui, «Solvent and catalyst-free synthesis of sunflower oil based polyurethane,» *EL SEVIER*, pp. 161-168, 2018.
- [4] K. Blazek y J. Datta, «Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review,» *Environmental Science And Technology*, vol. 49, n° 3, pp. 173-211, 2019.
- [5] B. H y M. R, «Multifunctional  $\beta$ -amino alcohols as bio-based amine curing agents for the isocyanate- and phosgene-free synthesis of 100 % bio-based polyhydroxyurethane thermosets,» *Green Chemistry*, pp. 1-13, 2013.
- [6] D. Chattopadhyay, «Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes,» *Prog Polym Sci*, vol. 10, n° 34, pp. 1068-1133, 2009.
- [7] J. Ke, X. Li, S. Jiang, C. Liang, J. Wang, M. Kang, Q. Li y Y. Zhao, «Promising approaches to improve the performances of hybrid non-isocyanate polyurethane,» *SCI*, pp. 1-10, 2018.
- [8] C. Carré, L. Bonnet y L. Avérous, «Original biobased nonisocyanate polyurethanes: solvent- and catalyst-free synthesis, thermal properties and rheological behaviour,» *RSC Advances*, pp. 1-8, 2014.
- [9] J. Catalá, I. Guerra , R. J. María, J. F. Rodríguez y M. T. García, «Tailor-Made Bio-Based Non-Isocyanate Polyurethanes (NIPUs),» *Polymers*, vol. 15, n° 6, 2023.
- [10] J. Docken y D. Webster, «Catalyzed non-isocyanate polyurethane (NIPU) coatings from bio-based poly(cyclic carbonates),» *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 16, pp. 41-57, 2019.
- [11] E. Zuleta, M. Mantilla, I. Avendaño y L. C. Díaz, «EPOXIDACIÓN DE OLEÍNA DE PALMA CON ÁCIDO PEROXIACÉTICO FORMADO IN SITU,» *Revista Bio*, Colombia, 2013.
- [12] I. C. D. N. T. ICONTEC), «Norma Técnica Colombiana NTC 2366 Plásticos. Aceites vegetales epoxidados de soya y linaza.,» Bogotá (Colombia), 2000, p. 11p.



- 
- [13] Z. Ma, C. Li, H. Fan, J. Wan, Y. Luo y B.-G. Li, «Polyhydroxyurethanes (PHUs) derived from Diphenolic Acid and Carbon Dioxide and Their Application in Solvent- and Water-Borne PHU Coatings,» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, p. 44, 2017.
- [14] M. Eltayeb, S. Li, P. Okoye y S. Wang, «Carbodiimide-Assisted Synthesis of High Purity Bis(cyclic carbonate) Under Atmospheric Conditions for Preparation of Non-Isocyanate Polyurethane,» *Journal of Polymers And The Environment*, p. 14, 2020.
- [15] K. Pratt, L. Hatch y K. Prather, «Seasonal Volatility Dependence of Ambient Particle Phase Amines,» *ACS Publications*, vol. 43, n° 14, pp. 5276-5281, 2009.
- [16] P. M. M. Cortez, «Análisis de los espectros de infrarrojo. En Principios y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas,» de *ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE INFRARROJO*, Guadalajara, CIATEJ, 2020, pp. 66-82.
- [17] B. Calduch, «Estudio de la movilidad molecular y las propiedades mecánicas en polihidroxiuretanos libres de diisocianatos en función de la humedad ambiental,» *RiuNet UPV-Universitat Politècnica Di Valencia*, 2021.
- [18] F. J. Palma Gavilán, «ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN ENTRE PLASTIFICANTES Y POLÍMEROS FORMADORES DE UNA PELÍCULA COMESTIBLE MEDIANTE LA CORRELACIÓN ENTRE SUS PARÁMETROS ESPECTROSCÓPICOS Y MECÁNICOS,» *ProQuest- Universidad católica de Chile*, p. 17, 2016.
- [19] C. d. c. e. práctica y H. SV, «Curado de polímeros termofijos A-162-Principios de fabricación de materiales compuestos,» *DEStech*, 2018.
- [20] J. M. Mornacho Llena, «ESTUDIO DEL CURADO DE MATERIALES COMPUESTOS POR UN SISTEMA EPOXI Y PARTÍCULAS ELASTOMÉRICAS,» *Universitat Politècnica De Catalunya, Barcelona*, 1996.
- [21] M. Manjeet y K. Raminder, «Synthesis of NIPU by the carbonation of canola oil using highly efficient 5,10,15-tris(pentafluorophenyl)corrolato-manganese(III) complex as novel catalyst,» *Polymers for advanced technologies*, vol. 29, n° 3, pp. 1078-1085, 2018.
- [22] K. Pielichowski y K. Kulesza, «Thermal degradation studies on rigid polyurethane foams blown with pentane,» *Appl Polym Sci*, vol. 9, n° 88, pp. 2319-2330, 2003.
- [23] H. Sui, X. Ju, X. Liu, K. Cheng, Y. Luo y F. Zhong, «Primary thermal degradation effects on the polyurethane film,» *Polym Degrad Stab*, pp. 109-113, 2014.
- [24] H. Khatoon y A. Darda, «A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: A greener perspective,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 154, pp. 106-124, 2021.