



Síntesis de un poliuretano sin isocianato a partir de ácido undecilénico y CO₂

Daniel Cabrera Rojas

Trabajo de grado para optar al título de ingeniero químico

Asesor

Luis Alberto Ríos, Doctor (PhD) en Ingeniería Química

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Ingeniería Química

Medellín, Antioquia, Colombia

2022

Cita	(Cabrera Rojas, 2022)
Referencia	Cabrera Rojas, D. (2022). <i>Síntesis de un poliuretano sin isocianato a partir de ácido undecilénico y CO₂</i> . Trabajo de Grado. Universidad de Antioquia, Medellín
Estilo APA 7 (2020)	- Antioquia.



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano: Jesús Francisco Vargas Bonilla.

Jefe departamento: Lina María González Rodríguez.

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

Este trabajo está dedicado a mis padres, Álvaro Cabrera y Janneth Rojas de los cuales he recibido durante 23 años y de forma incondicional; todo su conocimiento, apoyo, y amor para culminar esta etapa de mi camino como profesional.

A mis compañeros de trabajo, aquellos que nos hemos acompañado los últimos años, siempre mostrando nuestra resiliencia en los momentos de mayor tensión. En especial a Hermes Manuel Pineda Blanco y Sebastián Villa Llanes quienes han sido fundamentales para mi proyección como ingeniero químico y como persona.

A la Universidad de Antioquia que sirvió como contexto para descubrir, conocer y experimentar sucesos que me definen como profesional; que además me han formado como ser dispuesto a servir a la sociedad.

Agradecimientos

Agradezco infinitamente al grupo de Procesos Químicos Industriales por abrirme sus puertas y darme esta oportunidad de desarrollar mi trabajo de grado. Al director de grupo, Luis Alberto Ríos quien no solo me instruyó en los procesos de transferencia de calor, sino que también aportó su conocimiento sobre polímeros durante todo el proceso. A los investigadores que también estuvieron en cada etapa de este camino, David Alexander Echeverri Zapata y Helen Iniciarte Rubio para los cuales me faltan palabras para agradecerles toda su labor como guías y compañeros.

Tabla de contenido

Resumen.....	10
Abstract.....	11
Introducción	12
1. Objetivos.....	13
1.1 Objetivo general:.....	13
1.2 Objetivos específicos:	13
2. Marco teórico y Estado del arte	14
2.1 Poliuretanos sin isocianato (NIPUS)	14
2.2 Carbonatación de epóxidos	15
3. Metodología.....	17
3.1 Identificación de materias primas.....	19
3.1.1 Ácido undecilénico.....	19
3.2 Esterificación	20
3.2.1 Esterificación del ácido undecilénico con glicerina.....	20
3.2.2 Recuperación e identificación del producto esterificado	22
3.3 Epoxidación	22
3.3.1 Epoxidación del triglicérido.....	22
3.3.2 Recuperación e identificación del producto epoxidado	23
3.4 Carbonatación	24
3.4.1 Carbonatación del epóxido.....	24
3.4.2 Recuperación e identificación del producto carbonatado	24
3.5 Polimerización	25
3.5.1 Polimerización del monómero carbonatado.....	25
3.5.2 Caracterización polímero obtenido	26
4. Resultados y análisis.....	26
4.1 Esterificación	26
4.2 Epoxidación	31
4.3 Carbonatación	35
4.4 Polimerización	36
5. Conclusiones.....	39

6. Recomendaciones	40
7. Bibliografía	41
8. Anexos	43

Lista de tablas

Tabla 1 Pruebas de caracterización ácido undecilénico	19
Tabla 2 Medio catalítico epoxidación	23
Tabla 3 Datos esterificación 140°C – 160°C, proporción 4.5:1	27
Tabla 4 Datos esterificación 160°C, proporción 7.5:1	28
Tabla 5 Resultados reacción epoxidación Amberlyst 15	33
Tabla 6 Resultados reacción epoxidación IR-120.....	34
Tabla 7 Prueba Solubilidad polímero NIPUS EDA 70°C	39
Tabla 8 Prueba Absorción polímero NIPUS EDA 70°C	39
Tabla 9 Prueba dureza Shore A y Shore D	39

Lista de figuras

Figura 1 Diagrama de flujo proceso de síntesis polímero tipo NIPUS.....	18
Figura 2 Ácido undecilénico	19
Figura 3 Reacción de esterificación.....	20
Figura 4 Reacción de epoxidación.....	23
Figura 5 Reacción de carbonatación de epóxidos.....	24
Figura 6 Reacción de polimerización	25
Figura 7 Producto esterificado.....	26
Figura 8 Avance de reacción esterificación, análisis térmico	28
Figura 9 Avance de reacción esterificación, proporción 7.5:1	29
Figura 10 Espectro ¹ HNMR producto esterificado.....	30
Figura 11 Producto epoxidado.....	31
Figura 12 ¹ HNMR producto epoxidado 4 horas, catalizador IR-120	32
Figura 13 ¹ HNMR producto epoxidado 6 horas, catalizador IR-120	32
Figura 14 ¹ HNMR producto epoxidado 8 horas, catalizador IR-120	33
Figura 15 Conversión epoxidación Amberlyst 15 e IR-120	34
Figura 16 Producto carbonatado	35
Figura 17 FT-IR EDA a) Glicérido Carbonatado, b) NIPUS 70°C, c) NIPUS 85°C, d) NIPUS 100°C	36
Figura 18 FT-IR HMDA a) Glicérido Carbonatado, b) NIPUS 70°C, c) NIPUS 85°C, d) NIPUS 100°C	37

Siglas, acrónimos y abreviaturas

PU	Poliuretanos
NIPUS	Non-Isocyanate Polyurethanes
¹HNMR	Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance
RPM	Revoluciones por minute
FT-IR	Análisis infrarrojo por transformada de Fourier
EDA	Etilendiamina
HMDA	1,6-hexanodiamina
TGA	Análisis termogravimétrico
IA	Índice de acidez

Resumen

Se sintetizó un polímero tipo poliuretano sin la utilización de isocianato (NIPUS), teniendo como materia prima ácido undecilénico y CO₂. La síntesis del monómero se lleva en tres etapas mediante reacciones catalíticas en un reactor por lotes. Estas etapas en orden secuencial comprenden las siguientes: esterificación, epoxidación y carbonatación. Las reacciones transcurrieron en condiciones suaves de proceso teniendo rangos de temperatura entre los 50 °C y 160 °C y presiones por debajo a los 60 bar. En cada intermedio entre reacción, se realizaron procesos de purificación por medio de lavados en diferentes solventes y la identificación del producto junto a su cuantificación; usando técnicas de análisis instrumental como la resonancia magnética nuclear de protones (¹HNMR). Como ultima reacción se realiza la polimerización de los monómeros usando una amida difuncional que cumple la función de comonómero y realizando un proceso de curado para obtener el polímero final. Con el polímero obtenido, se realizaron pruebas de solubilidad y absorción en agua, degradación térmica, y análisis infrarrojo.

Palabras clave: polímeros, poliuretano, isocianato, CO₂, ácido undecilénico, ¹HNMR, nipus, carbonatación, esterificación, epoxidación

Abstract

A polyurethane-type polymer was synthesized without the use of isocyanate (NIPUS), having undecylenic acid and CO₂ as raw material. The monomer synthesis is carried out in three stages by catalytic reactions in a batch reactor. These steps in sequential order comprise the following: esterification, epoxidation and carbonation. The reactions took place under mild process conditions having temperature ranges between 50°C and 160°C and pressures below 60 bar. In each intermediate between reaction; purification processes are carried out washing the product using different solvents and the identification of the product together with its quantification; using instrumental analysis techniques such as proton nuclear magnetic resonance (¹HNMR). As a final reaction, the polymerization of the monomers is carried out using a difunctional amide that fulfills the function of comonomer and subsequently leaving in a curing process to obtain the final polymer. With the obtained polymer, tests of solubility and absorption in water, thermal degradation, and infrared analysis were carried out.

Keywords: polymers, polyurethane, isocyanate, CO₂, undecylenic acid, ¹HNMR, nipus, carbonation, esterification, epoxidation

Introducción

Los poliuretanos (PU) hacen parte del grupo de polímeros caracterizados por sus uniones mediante grupos carbamato. Con amplio uso en la construcción y la industria automotriz; sus usos más recurrentes son: la elaboración de aislantes, recubrimientos, adhesivos, entre otros. En el proceso de síntesis de estos polímeros se usan isocianatos los cuales son objeto de restricciones por parte de normativas regulatorias por su alta toxicidad (Gómez et al., 2014).

Polímeros obtenidos de monómeros biológicos son una alternativa a los poliuretanos convencionales, demostrando características mecánicas similares a los PU al combinarse para generar materiales compuestos (Santerre et al., 2005) y sin las complicaciones medioambientales y de salud que representan el uso de polioles e isocianatos de origen petroquímico. En la investigación de las rutas para conseguir estos monómeros, se ha usado el CO₂ como uno de los principales reactivos ya que este puede reaccionar directamente con los epóxidos generando así carbonatos, lo que convierte al CO₂ en bloque de construcción fundamental para este tipo de procesos (Marković et al., 2007). Lo anterior, representa una posible acción en contra de la problemática medioambiental actual, en donde de manera global se tiene gran cantidad de gases que promueven el efecto invernadero, entre ellos el CO₂. El paradigma científico actual, en lo que a medio ambiente se refiere, plantea la disposición de estos gases de efecto invernadero para diferentes aplicaciones, es aquí donde la industria química de polímeros puede generar grandes beneficios ambientales al incorporar rutas de captación de CO₂ dentro de los procesos de síntesis de materiales.

El trabajo plantea el uso de ácido undecilénico y de CO₂ como materias primas para la síntesis de un PU, el cual puede ser producido sin isocianatos, estos poliuretanos que son sintetizados sin el uso de isocianatos son denominados como NIPUS. Con base en la estructura molecular del monómero, el cual se puede obtener a través de un proceso que incluye fijación de dióxido de carbono, se espera que este pueda polimerizar bajo ciertas condiciones térmicas sin el uso del isocianato. La implementación de estos nuevos polímeros amigables con el medio ambiente supone un posible uso al dióxido de carbono a un nivel industrial y la reducción de químicos tóxicos como lo son los isocianatos en la industria de polímeros (Rokicki et al., 2015).

Al realizar este trabajo, se aporta conocimiento valioso para la industria de polímeros y para la comunidad científica, en cuanto a las materias primas; condiciones de síntesis del polímero; catalizadores usados y procesos de purificación para cada etapa.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general:

Sintetizar un polímero tipo poliuretano a partir de ácido undecilénico y glicerol, capaz de ser polimerizado sin isocianato por medio de un proceso de fijación de dióxido de carbono.

1.2 Objetivos específicos:

Evaluar y determinar las mejores condiciones termodinámicas para la síntesis del monómero carbonatado.

Evaluar la polimerización del monómero carbonatado con dos aminas difuncionales y determinar con cual se obtienen mejores resultados.

Evaluar las propiedades mecánicas y térmicas del polímero obtenido para determinar posibles usos.

2. Marco teórico y Estado del arte

2.1 Poliuretanos sin isocianato (NIPUS)

En el 2017 la demanda global de PU estaba alrededor de los 17 millones de toneladas (*Polyurethane Global Demand 2024 - Statista*, n.d.) con la mayor demanda dentro de la industria automotriz debido a su alta tenacidad, durabilidad y flexibilidad comparable con metales y plásticos usados en la industria, por consecuencia, nuevos sectores se han abierto al uso de estos materiales como, por ejemplo, la industria biomédica donde recientemente se ha incursionado en prótesis biológicas.

Los PU se sintetizan comercialmente por la polimerización entre diisocianatos, poliisocianatos y polioles. El uso de tales compuestos ha sido regulado por su alta toxicidad, al punto que estos son limitados y prohibidos en algunos casos (*Isocyanates Technical Fact Sheet - SafeWork NSW*, n.d.). Por lo anterior, la demanda por nuevas rutas de síntesis de poliuretano sin isocianato (NIPUS) ha venido en acenso, siendo la principal ruta para conseguir tales polímeros por medio de la polimerización entre policarbonatos cíclicos y diaminas alifáticas primarias, tal ruta ha demostrado un alto potencial a la hora de implementar a nivel industrial por lo que se ha convertido en la más usada actualmente.

Los policarbonatos pueden ser obtenidos a través de CO₂ y heterociclos, lo cual requiere un alto nivel energético y catalizadores adecuados para cada caso. Algunos de los heterociclos utilizados previamente a travesaban rutas que utilizaban fosgeno como reactivo (Blaser & Schmidt, 2004), al utilizar epóxidos se elimina este reactivo y presenta reacción donde se aprovecha el 100% de los átomos de carbón. Por ende, la carbonatación de epóxidos se utiliza de manera predilecta a la hora de generar NIPUS.

Dentro del grupo PQI se han llevado a cabo procesos de síntesis de polímeros termoestables (Echeverri et al., 2012, 2013, 2015) usando aceites derivados de la soya y la higuera, generando materiales con temperaturas de transición vítrea entre 76 y 114 °C, con módulos de elasticidad entre 1509 y 2947 MPa, y durezas shore D de 78. La síntesis de estos polímeros conlleva procesos de esterificación o glicerólisis en rangos de temperatura de 150 a 200 °C que transcurren en

periodos mayores a 12 horas y en muchos casos es necesario el uso de atmosferas al vacío para retirar agua como subproducto y favorecer la reacción.

Sintetizar tales polímeros requiere altos niveles energéticos, por lo que dentro del grupo de investigación se han formulado nuevas propuestas para generar condiciones menos exigentes en términos energéticos. Entre las propuestas se encuentra la reacción epoxi-carboxil para generar ésteres en condiciones entre 70 y 100°C con tiempos de reacción menores a 8 horas usando epóxidos y ácidos carboxilos adecuados.

2.2 Carbonatación de epóxidos

El grupo PQI ha investigado sobre la carbonatación de epóxidos derivados de aceites vegetales (P. Mazo et al., 2012; P. C. Mazo et al., 2011; P. Mazo & Rios, 2013). En uno de sus trabajos se investigó sobre la carbonatación del aceite de soya epoxidado con CO₂, a presión atmosférica, usando TBABr como catalizador. Se determinaron los parámetros cinéticos, así como los efectos de la concentración de catalizador y el contenido de agua. La reacción procedió más rápido en presencia de agua ya que los tiempos de reacción fueron aproximadamente 70 % menores respecto a los tiempos de reacción sin agua. Se obtuvo alrededor del 90 % de conversión y 88 % de selectividad hacia el carbonato, después de 70 h de reacción a 120 °C, con 5% molar de TBABr y 1:3 de relación molar agua a epóxido.

En otra publicación del grupo PQI se investigó sobre la carbonatación del aceite de higuera epoxidado. La epoxidación se llevó a cabo a 50 °C usando resinas de intercambio iónico, y posteriormente la carbonatación se realizó a 100-130 °C y presión de CO₂ de 0.5 MPa. La conversión más alta de grupos epóxidos en carbonato fue del 93 % y se obtuvo a 130 °C y 480 min. Sin embargo, el contenido más alto de grupos carbonato a molécula (1,5 carbonatos/molécula) se alcanzó a 115 °C y 180 min. Se propuso un modelo cinético que incluía la carbonatación de epóxido, así como la eterificación del anillo de oxirano como reacción competitiva. Ambas reacciones se ajustaron mejor a la cinética de pseudo primer orden (Guzmán et al., 2017).

A escala industrial, la síntesis de carbonatos cíclicos generalmente se lleva a cabo utilizando catalizadores ácidos o básicos tipo Lewis, los cuales requieren altas temperaturas y

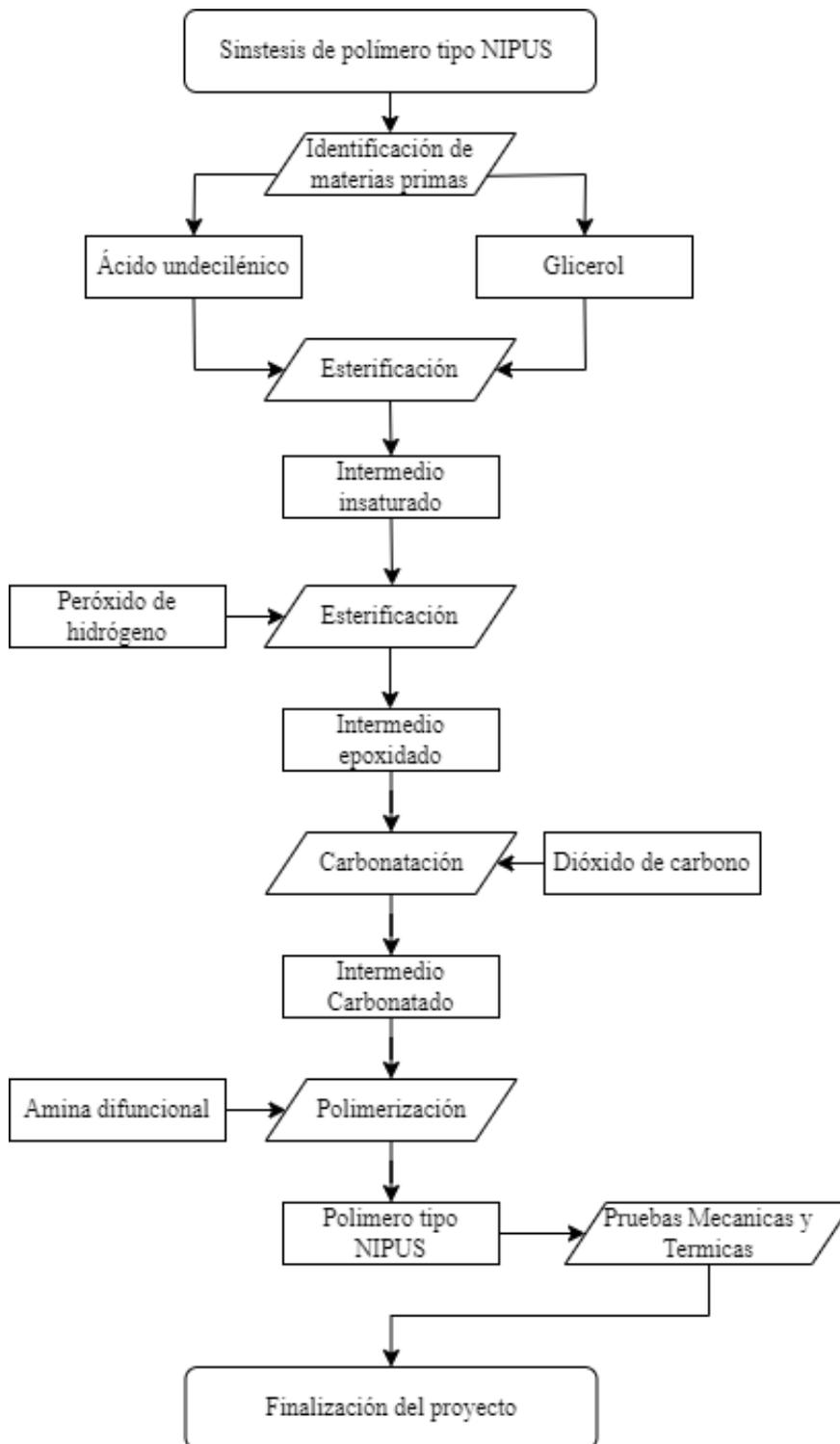
presiones. Estas condiciones son un aspecto limitante del proceso, tanto en términos de energía como de economía. Si se va a aumentar sustancialmente el uso de carbonatos cíclicos, entonces se requieren nuevos catalizadores y procesos comercialmente viables que operen bajo condiciones cercanas a la presión atmosférica y a la temperatura ambiente para minimizar el componente del costo de la energía del costo total de la producción de carbonato cíclico.

3. Metodología

La síntesis de un polímero es un proceso químico en el cual la materia prima es transformada estructuralmente, para esto es necesario conocer de manera analítica los insumos a trabajar. Por otra parte, determinar las mejores condiciones en cada etapa de síntesis del producto e intermedio es indispensable para alcanzar el producto deseado. A continuación, se tiene un diagrama general de los procedimientos experimentales realizados para obtener el NIPUS.

Figura 1

Diagrama de flujo proceso de síntesis polímero tipo NIPUS.



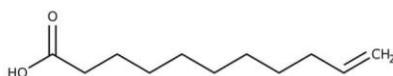
3.1 Identificación de materias primas.

3.1.1 Ácido undecilénico

El ácido undecilénico es la materia prima principal del proceso, siendo este la novedad dentro de la síntesis de poliuretanos NIPUS. Este ácido se obtiene a partir de la pirolisis del aceite de higuera el cual también es conocido como aceite de castor.

Figura 2

Ácido undecilénico



En términos de estructura, el ácido undecilénico es un ácido orgánico con una cadena de once carbonos que consta con un enlace insaturado entre sus dos carbonos terminales (**Figura 2**). El grado de pureza con el que se trabajó experimentalmente fue del 99.3% **Anexo 1**, a condiciones ambientales (27°C y 1 atm) se encuentra como sólido blanco y posee un olor “rancio” característico. Dentro del laboratorio se le realizaron pruebas para determinar las características químicas que más adelante servirían como referente para concluir análisis cuantitativos y cualitativos de cada intermedio (**Tabla 1**).

Tabla 1

Pruebas de caracterización ácido undecilénico

Prueba	Justificación	Resultado
Punto de Fusión	Determinar las condiciones a las que el ácido se encuentra en fase líquida para poder reaccionar con la glicerina	Temperatura de fusión 70°C

Solubilidad en agua y en glicerina a diferentes temperaturas	Observar el sistema de fases que genera la mezcla de los componentes previo a reaccionar *	27°C: Fase solida líquida 70°C: Dos fases Líquidas 120°C: Una sola fase turbia
Índice de acidez	Cuantificar número de ácidos libres por gramo de muestra	301.72 mgKOH/g
Caracterización ¹ HNMR	Conseguir un espectro del ácido undecilénico base para determinar avances en la reacción	Se consiguió el espectro correspondiente al ácido undecilénico Anexo 2.

*La mezcla se realizó 1:1 en proporción másica

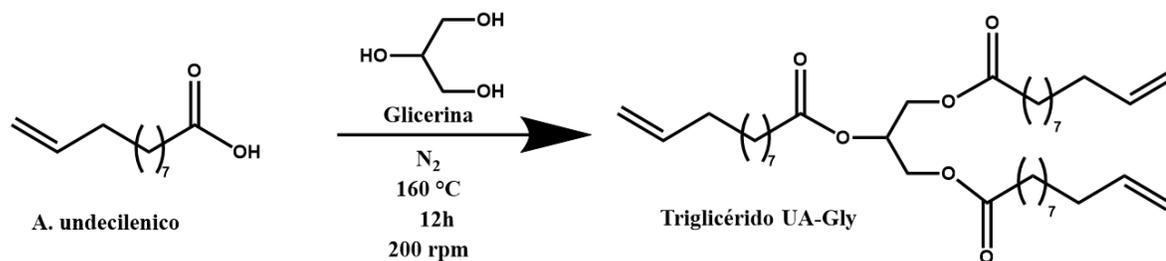
3.2 Esterificación

3.2.1 Esterificación del ácido undecilénico con glicerina

El proceso de esterificación se basa en la producción de un éster a partir de la reacción entre un ácido orgánico y un alcohol, en este caso el ácido será el ácido undecilénico y el alcohol el glicerol (**Figura 3**). La molécula de glicerol es un alcohol trifuncional los cuales tiene la característica de tener 3 grupos alcohol en su estructura, por lo que se pueden sustituir sus grupos por las cadenas alifáticas provenientes del ácido.

Figura 3

Reacción de esterificación



El montaje empleado constó de un balón de 4 bocas de 500 ml a este se le acopló un condensador, una entrada de nitrógeno, una manta de calentamiento a (140°C y 160°C) y se puso bajo agitación mecánica a 200 rpm **Anexo 3**. La entrada de nitrógeno al sistema ayuda a evacuar el agua que se genera como subproducto dirigiéndola al condensador, esto promueve el avance de la reacción hacia los productos.

En la reacción se usa una relación molar de 7.5:1 donde el reactivo en exceso es el ácido undecilénico, teóricamente la relación para una reacción completa entre el glicerol y ácido undecilénico es 3:1, debido a lo explicado previamente con respecto a la sustitución de los grupos alcohol, por ende, la adición del ácido undecilénico se hace en un factor de 2.5 veces más con respecto al número de moles estequiométricos ideales, lo anterior se realiza para favorecer los productos en pro de la esterificación total de los grupo alcohol del glicerol. La reacción se realiza en dos etapas de 6 horas, en la primera etapa se adiciona la totalidad del glicerol y la proporción estequiométrica de ácido undecilénico, a las 6 horas se adiciona el resto del ácido para completar la proporción 7.5:1, esto para evitar desbordes en el sistema por exceso de reactivo. Adicionalmente, a partir de las dos horas se empezó a tomar muestras cada hora para estudiar el avance de la reacción.

Para observar como la temperatura afecta el avance de la reacción, se lleva a cabo la reacción en una proporción molar 4,5:1 con una sola adición de los reactivos. Las primeras 6 horas se lleva a 140°C y las siguientes 6 horas a 160°C. Se toman datos cada hora para determinar que temperatura favorece la velocidad de reacción.

Los enlaces dobles provenientes del ácido undecilénico son propensos a reaccionar indeseadamente, estos enlaces son cruciales en los procedimientos posteriores ya que, posteriormente, generaran los puntos de polimerización del monómero. Para evitar lo anterior, se emplea hidroquinona que ayuda a conservar y estabilizar los enlaces dobles; se emplea un 0.02% en masa con respecto al total entre el ácido undecilénico y el glicerol.

Esta reacción se ha estudiado previamente en el grupo de investigación PQI, donde el catalizador que se ha empleado ha sido FASTCAT® serie 4201, estos catalizadores son específicos para reacciones de esterificación y han demostrado ser eficiente dentro del grupo de investigación. La masa empleada de este fue un 0.03% de la masa total entre el ácido undecilénico y el glicerol.

3.2.2 Recuperación e identificación del producto esterificado

Al finalizar el proceso de 12 horas, se realiza una etapa de purificación la cual consiste en eliminar el ácido undecilénico en exceso que no reaccionó; transformándolos en jabones usando una base débil, en este caso se usó una solución tibia de carbonato de sodio 10% p/v. Al adicionar la solución se ve una mezcla grumosa amarillenta, a continuación, se adiciona dietil éter como fase orgánica para captar el glicérido. La cabeza polar de los jabones ocasiona que estos sean miscibles en la fase acuosa mientras que el glicérido se queda en la fase orgánica. Usando un embudo de separación se descartó la fase acuosa de la orgánica, a la primera se le agregó nuevamente dietil éter para extraer remanentes del glicérido y a la última se le realizan lavados con agua para eliminar el exceso de carbonato de sodio (Se midió el pH hasta obtener $\text{pH} \approx 7$). Teniendo la fase orgánica libre de carbonato de sodio, se deja en reposo para evaporar el solvente orgánico y se adiciona sulfato de sodio para absorber el agua remanente de los lavados.

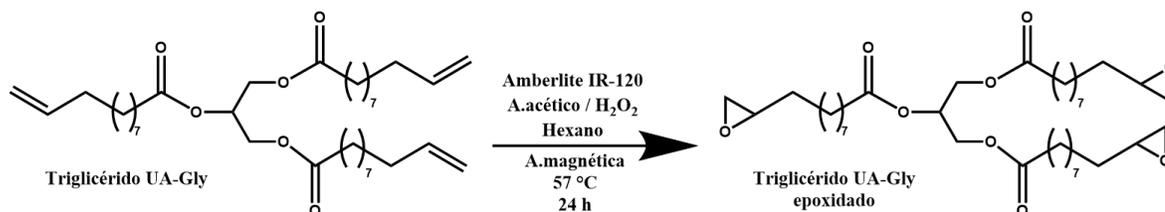
Para generar un análisis del avance de la reacción y para caracterizar el producto, se realizaron pruebas de índice de acidez e índice de saponificación a las muestras tomadas cada dos horas incluyendo la final, esta última también fue enviada a análisis HNMR.

3.3 Epoxidación

3.3.1 Epoxidación del triglicérido

La epoxidación de los alquenos consiste en la reacción entre el enlace doble con un peróxido, generando así un grupo epóxido (**Figura 4**). El método de epoxidación ya ha sido previamente estudiado (Goud et al., 2006) basándose en glicéridos vegetales (Rios et al., 2005).

El montaje utilizado constó de: Un balón de dos bocas de 100 ml, un condensador y un agitador magnético (250 rpm) **Anexo 4**. Se generaron condiciones acidas para promover la reacción usando ácido acético y hexano para solubilizar el catalizador; como peróxido se utiliza el peróxido hidrogeno al 30% v/v. Se usaron dos catalizadores solidos para contrastar resultados de conversión, el primero fue Amberlite IR-120 y el segundo Amberlyst 15.

Figura 4
Reacción de epoxidación

Tabla 2
Medio catalítico epoxidación

Relaciones medio catalítico (mol /mol)	
H ₂ O ₂ / C=C	1.50
CH ₃ COOH / C=C	0.50
Hexano / C=C	0.16
Catalizador / C=C	0.03

Por cada mol de glicérido se asume una proporción 1:3 con respecto a los enlaces dobles (C=C).

Se calentó el medio catalítico junto a la muestra de glicérido hasta alcanzar 53°C, al alcanzar dicha temperatura se empezó a adicionar gota por gota el peróxido de hidrogeno; debido a que la reacción es altamente exotérmica se recomienda la adición lenta del peróxido para tener control de temperatura dentro del balón. La reacción se deja por un total de 24 horas.

3.3.2 Recuperación e identificación del producto epoxidado

Una vez finalizada la reacción, se recupera el catalizador solido extrayendo la fase liquida del balón y dejando en el fondo el catalizador. Se deja evaporar el hexano; el acido y los compuestos polares son lavados hasta dejar solo el intermedio epoxidado al que se le adiciona sulfato de sodio para eliminar rastros de agua.

Se tomaron muestras a las 2, 16, 20 y 24 horas para determinar el avance de la reacción, al igual que se enviaron a analizar mediante HNMR.

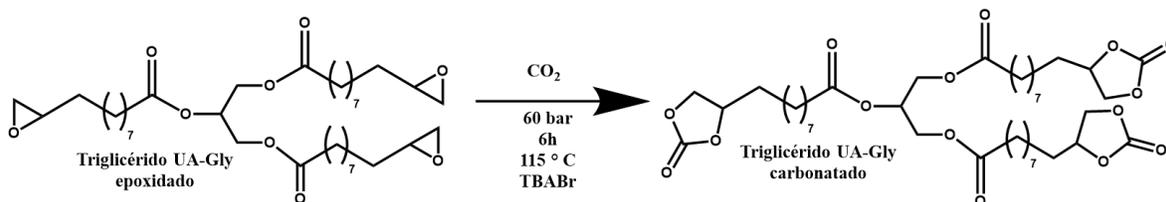
3.4 Carbonatación

3.4.1 Carbonatación del epóxido

Durante la carbonatación se abre el ciclo del epóxido y se da la fijación del CO₂ generando el carbonato cíclico (**Figura 5**), tal reacción ha sido estudiada previamente por el grupo de investigación PQI (Guzmán et al., 2017) generando resultados satisfactorios a condiciones termodinámicas relativamente suaves (100-130 °C y 0.5 MPa) utilizando como catalizador TBABr.

Figura 5

Reacción de carbonatación de epóxidos



La reacción transcurre al interior de un reactor por lotes de acero inoxidable el cual tiene una capacidad de 25mL, adicional se le acopla un sistema de agitación magnética (250 rpm), **Anexo 5**. Se carga el reactor con el glicérido epoxidado y el catalizador (5% en mol con respecto a los epóxidos por molécula). El CO₂ se alimenta en fase gaseosa hasta llegar a una presión de 6 MPa a temperatura ambiente, posteriormente se eleva la temperatura utilizando una resistencia eléctrica acoplada al reactor hasta alcanzar 115°C. La reacción transcurre durante 24 horas.

3.4.2 Recuperación e identificación del producto carbonatado

Al finalizar la reacción, se lava el producto con agua y se recupera el catalizador excepto en el caso del TBABR donde no se recupera. Para facilitar la separación se agrega diclorometano

como fase orgánica el cual se deja secar evaporar a 40°C posterior a la separación, por último, se agrega sulfato de sodio para eliminar trazas de agua en la muestra provenientes de los lavados.

Se realizan pruebas de ¹HNMR para identificar la estructura de la muestra y cuantificar los epóxidos carbonatados.

3.5 Polimerización

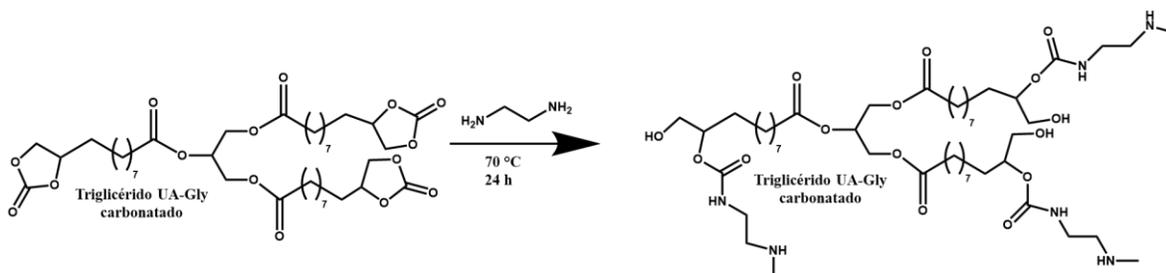
3.5.1 Polimerización del monómero carbonatado

La última etapa antes de obtener el polímero es la polimerización de los monómeros carbonatados, en esta reacción se agrega una amina, en este caso, una amina difuncional que genera los puentes entre glicéridos al transformar los ciclos carbonatados en uniones de esteres carboxílicos en una reacción de poliadición. Este procedimiento no requiere de catalizadores y pasa por un proceso de curado de 24 horas.

El monómero carbonatado se añade dentro de moldes cilíndricos donde posteriormente se le agrega la amina difuncional, para contrastar datos se utilizan dos aminas distintas; EDA y HMDA, la adición de esta se llevó con base a la reacción estequiométrica de polimerización (**Figura 6**). Para el curado se toman 3 temperaturas (70, 85 y 100°C) tal que se pueda encontrar las condiciones ideales para este proceso.

Figura 6

Reacción de polimerización



3.5.2 Caracterización polímero obtenido

Finalizado el proceso de curado, se le realizan pruebas para medir propiedades físicas y estructurales del polímero. Para la caracterización estructural se hicieron análisis FT-IR para determinar grupos ciclo carbonatados sin reaccionar. Dentro de las pruebas físicas se realizó un análisis de dureza shore D, pruebas de solubilidad y absorción en agua, y TGA.

4. Resultados y análisis

4.1 Esterificación

La esterificación empieza con el ácido undecilénico y el glicerol en fase líquida, ambos comparten un color transparente. Al completarse las 12 horas de reacción se encuentra un producto amarillento y aceitoso (**Figura 7**).

Figura 7

Producto esterificación



Se analiza el efecto de la temperatura para determinar la más apropiada para las reacciones posteriores. En la **Tabla 3**. Se consignan los datos de índice de acidez y conversión para las 12 horas que dura la reacción con su correspondiente temperatura.

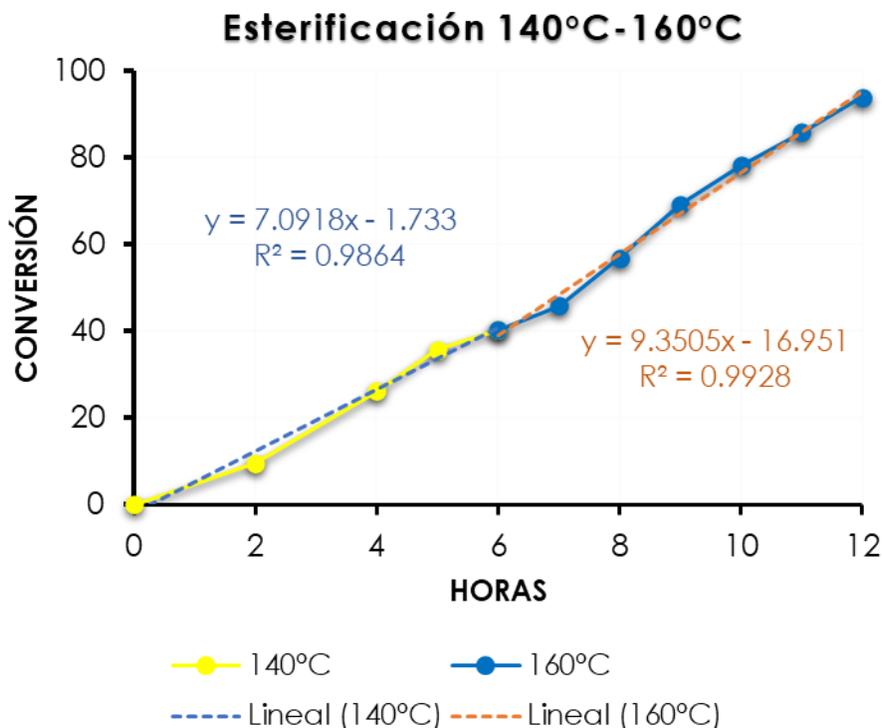
Tabla 3*Datos esterificación 140°C – 160°C, proporción 4.5:1*

Tiempo [horas]	IA [mgKOH/g]	Conversión [%]	temperatura [°C]
0	271.36	0.00	140
2	254.02	9.56	140
4	223.93	26.17	140
5	206.46	35.81	140
6	198.22	40.36	140
7	188.17	45.90	160
8	168.13	56.96	160
9	145.90	69.22	160
10	129.60	78.22	160
11	115.72	85.88	160
12	101.20	93.89	160

Realizando una regresión lineal usando EXCEL como herramienta, podemos determinar cual temperatura favorece la reacción como se ve en la **Figura 8**.

Observando la pendiente en cada una de las curvas, podemos determinar cual tuvo un avance mas rápido, siendo esta la temperatura 160°C de la que se obtuvo una pendiente de 9.35, en comparación a la reacción a 140°C cuya pendiente fue de 7.09. Lo anterior se ve reforzado por la naturaleza de la reacción, siendo esta endotérmica por lo que se ve favorecida con el incremento de la temperatura (P. C. Mazo et al., 2011).

A partir de esta conclusión, la temperatura de reacción usada en para los siguientes lotes de producto esterificado se fijó a 160°C.

Figura 8*Avance de reacción esterificación, análisis térmico*

Con las muestras recuperadas durante la reacción, se realizaron pruebas de IA. Con estos resultados (**Tabla 4**) es posible cuantificar la cantidad de cadenas ácidas que aún no han reaccionado dentro del medio y por ende tener un valor de las que ya reaccionaron con los grupos alcohol. Es importante aclarar que la conversión representa el porcentaje de moléculas de glicerol que han reaccionado.

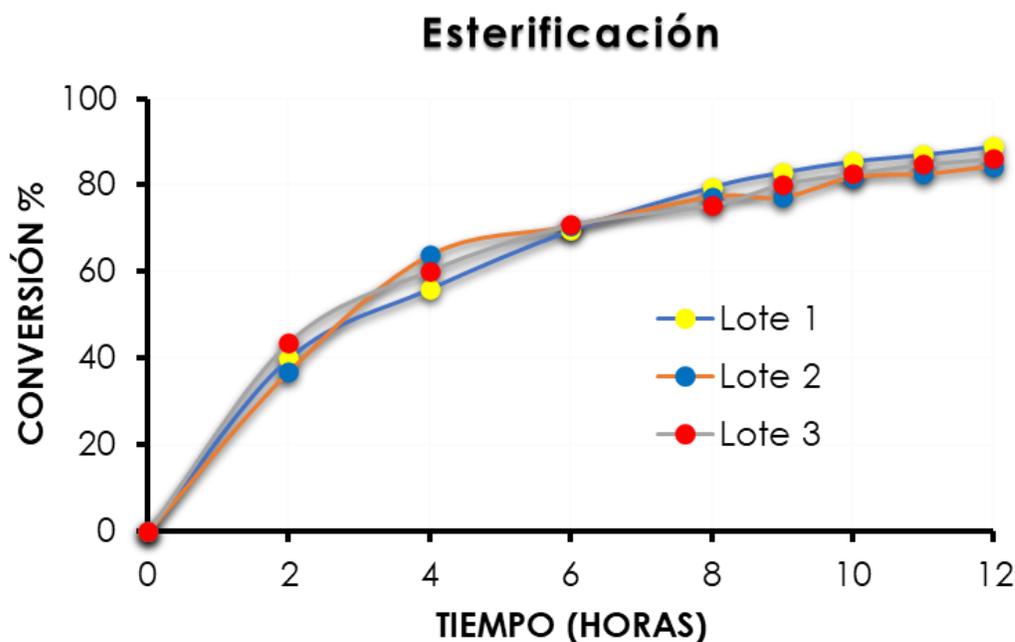
Tabla 4*Datos esterificación 160°C, proporción 7.5:1*

Tiempo (horas)	Lote 1		Lote 2		Lote 3	
	IA (mgKOH/g)	Conversión %	IA (mgKOH/g)	Conversión %	IA (mgKOH/g)	Conversión %
0	270.57	0.00	271.42	0.00	270.58	0.00
2	198.01	40.07	204.40	37.02	189.33	43.68
4	168.90	56.14	155.82	63.86	158.46	60.27

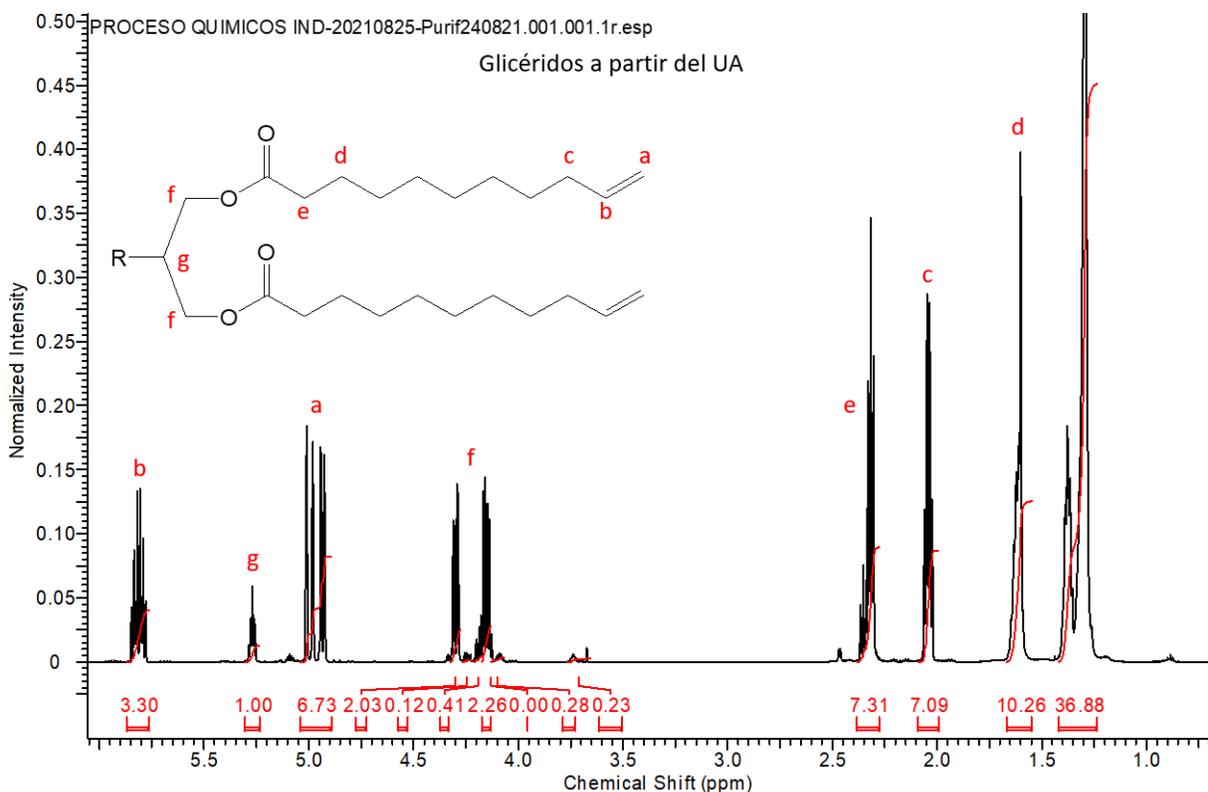
6	144.42	69.66	143.69	70.56	138.87	70.81
8	192.01	79.63	195.26	77.29	194.34	75.41
9	188.13	83.05	195.39	77.18	188.78	80.19
10	185.26	85.59	190.13	81.83	185.91	82.65
11	183.53	87.12	189.31	82.56	183.44	84.77
12	181.37	89.03	187.20	84.42	181.91	86.09

Figura 9

Avance de reacción esterificación, proporción 7.5:1



Se alcanzan conversiones entre 89% y 84% a las condiciones establecidas. De la **figura 9** se concluye que la reacción se acerca a una fase de equilibrio en la que los reactivos dejan de consumirse, por lo que alargar el tiempo de reacción no justifica la cantidad de producto que se pueda obtener más allá de las 12 horas. Adicional, podemos concluir que el montaje ofrece buena replicabilidad al observar tendencias similares en los datos encontrados.

Figura 10*Espectro ¹HNMR producto esterificado*

El análisis ¹HNMR arrojó el espectro mostrado en la **figura 10**. En el análisis es importante ubicar el hidrogeno (g) del glicerol, este sirve como referente para cuantificar el resto de hidrógenos. Ejemplo de esta cuantificación seria, por ejemplo, los hidrógenos (b) ubicados a un desplazamiento químico de $\delta \approx 5.7$ cuya área fue de 3.30, donde en una situación ideal en la cual todos los grupos alcohol del glicerol se sustituyeran, seria aproximadamente de 3.0, representando los 3 hidrógenos (1 por cada cadena alquílica) en esta posición. Lo anterior implica una buena conversión de los grupos alcohol en la reacción. Podríamos atribuir que la señal del pico (b) fue mas elevada de la esperada debido a la primera consideración, donde el área de la señal (g) de referencia puede que no se haya tomado en su totalidad lo cual añadiría un factor de error sobre el área de los picos. El análisis de los demás hidrógenos muestra una buena correlación con el resultado esperado.

4.2 Epoxidación

Finalizando el proceso de la epoxidación, contando con su purificación, se obtiene un producto aceitoso transparente (**Figura 11**).

Figura 11

Producto epoxidado



Se realizan pruebas ¹HNMR para cada una de las extracciones durante la reacción, con el objetivo de cuantificar los hidrógenos pertenecientes al doble enlace y observar como el enlace doble se iba perdiendo al avanzar la reacción. En las **figuras 12-14** se muestran ejemplos de los espectros ¹HNMR obtenidos, se identifica el pico ubicado en $\delta = 5.0$ como la señal proveniente de los hidrógenos del doble enlace, se aprecia la disminución de esta señal a medida que aumenta el tiempo.

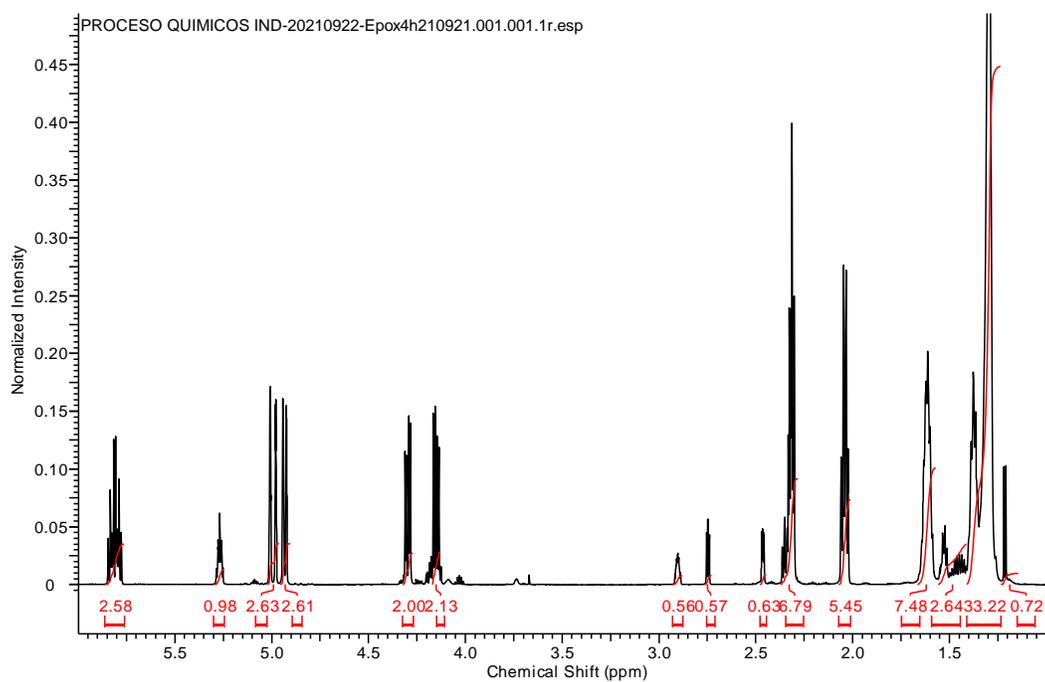
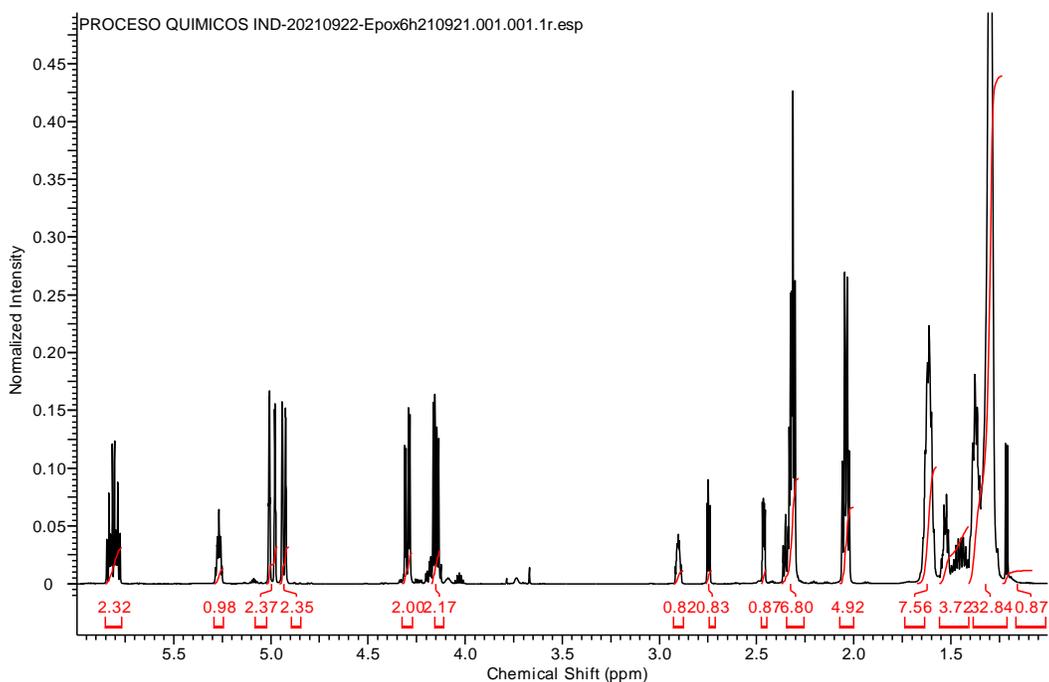
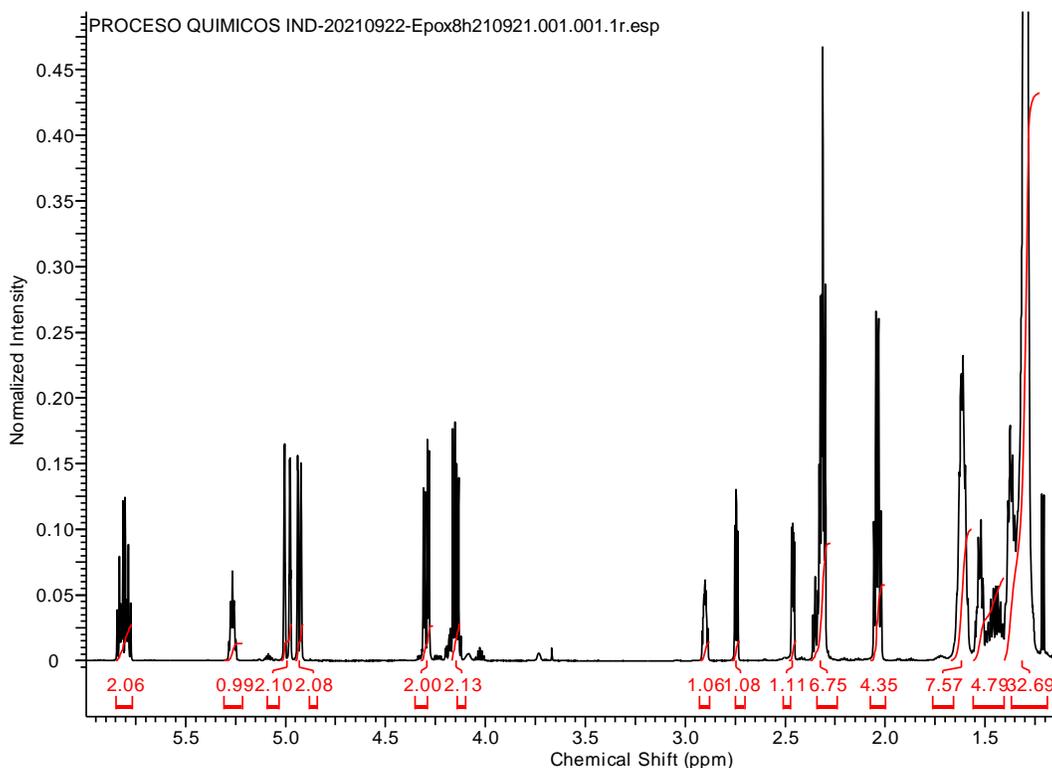
Figura 12*¹HNMR producto epoxidado 4 horas, catalizador IR-120***Figura 13***¹HNMR producto epoxidado 6 horas, catalizador IR-120*

Figura 14*¹HNMR producto epoxidado 8 horas, catalizador IR-120*

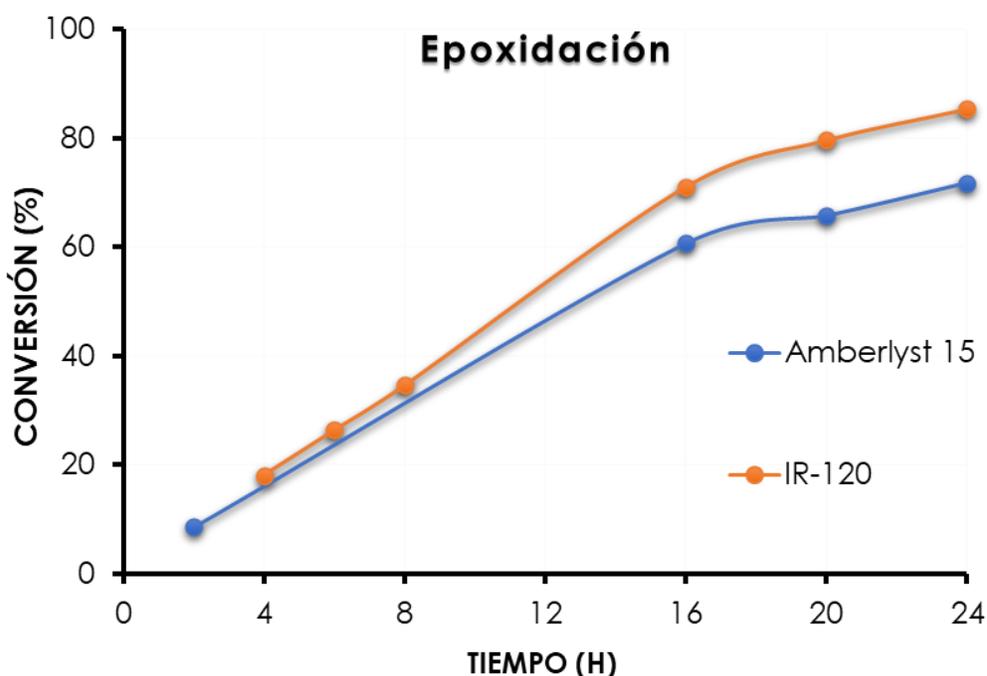
Basándose en los resultados anteriores, se calculan los porcentajes de conversión de dobles enlaces, el rendimiento y la cantidad de epóxidos por mol de glicérido. Esto se hace para los datos con catalizador Amberlyst 15 e IR-120 (**Tabla 5, 6**) para posteriormente ser contrastadas (**Figura 15**).

Tabla 5*Resultados reacción epoxidación Amberlyst 15*

Tiempo [hr]	Señal C=C	Conversión (C=C)	Epox/mol	Selec [%]	Rend [%]
2	2.88	8.57	0.30	111.11	9.52
16	1.24	60.63	1.83	95.81	58.10
20	1.08	65.71	1.94	93.72	61.59
24	0.89	71.75	2.06	90.93	65.24

Tabla 6*Resultados reacción epoxidación IR-120*

Tiempo [hr]	Señal C=C	Conversión (C=C) [%]	Epoxy/mol	Selec [%]	[%]
4	2.58	18.10	0.56	99.12	17.94
6	2.32	26.35	0.82	99.40	26.19
8	2.06	34.60	1.07	98.17	33.97
16	0.91	71.11	2.23	99.55	70.79
20	0.64	79.68	2.49	99.34	79.15
24	0.46	85.40	2.67	99.38	84.87

Figura 15*Conversión epoxidación Amberlyst 15 e IR-120*

La **figura 15** muestra como el catalizador IR-120 provee una mayor conversión que la del catalizador Amberlyst 15, alcanzando un 85.40% con el primero y con el segundo 71.75%. Este resultado puede ser explicado a partir de la estructura del catalizador, en particular la ubicación del sitio activo del catalizador. El Amberlyst 15 es un catalizador conserva su porosidad y

estructura en la reacción, este es un catalizador que tiene una zona activa superficial lo que ocasiona no solo que se obtenga el producto deseado, sino que se lleven reacciones secundarias como la formación de glicoles y por tanto bajando los niveles de selectividad y rendimiento. Por otra parte, el catalizador IR-120 es un catalizador tipo gel que se expande dentro de la reacción, dejando por debajo de la superficie del gel los sitios activos, esto ayuda a que la selectividad del producto epoxidado se vea favorecida disminuyendo la posibilidad de que se lleven reacciones secundarias. Es por esto que el catalizador IR-120 provee de mejor conversión de enlaces dobles y selectividad del producto epoxidado.

4.3 Carbonatación

El producto obtenido posterior a la carbonatación es amarillento (**figura 16**) y posee mayor viscosidad que el subproducto previo.

Figura 16

Producto carbonatado



Debido al montaje utilizado (**Anexo 5**) el reactor utilizado no posee una salida para tomar muestras del producto, además de ser una reacción presurizada a 60 bar, por tanto, los análisis solo se realizaron al producto cuando la reacción termina. Con el catalizador de TBABr, se obtuvo una conversión casi total de los grupos carbonatos a 130 °C en 6 horas.

4.4 Polimerización

Con ambas amidas empleadas se consigue un material elástico de apariencia cauchosa. La amida HMDA presenta dos capas luego del curar, esto puede reflejar menor afinidad con el triglicérido. En la **figura 17** y **figura 18**, se presentan los espectros FT-IR obtenidos para los experimentos llevados con la amida HMDA y EDA en las 3 temperaturas de curado.

Figura 17

FT-IR EDA a) Glicérido Carbonatado, b) NIPUS 70°C, c) NIPUS 85°C, d) NIPUS 100°C

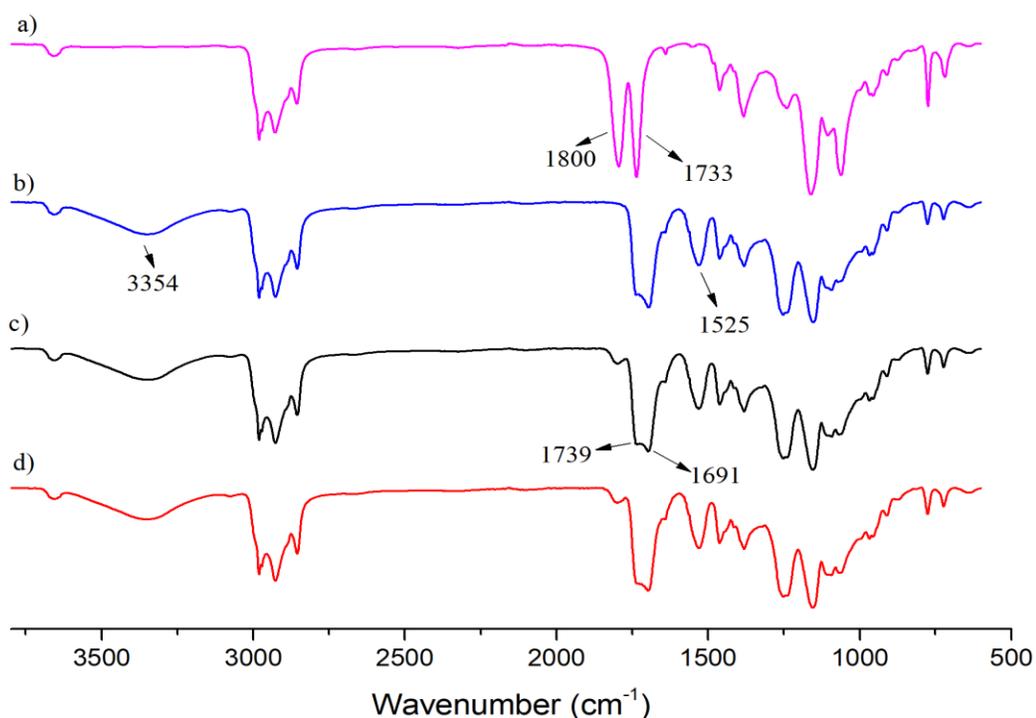
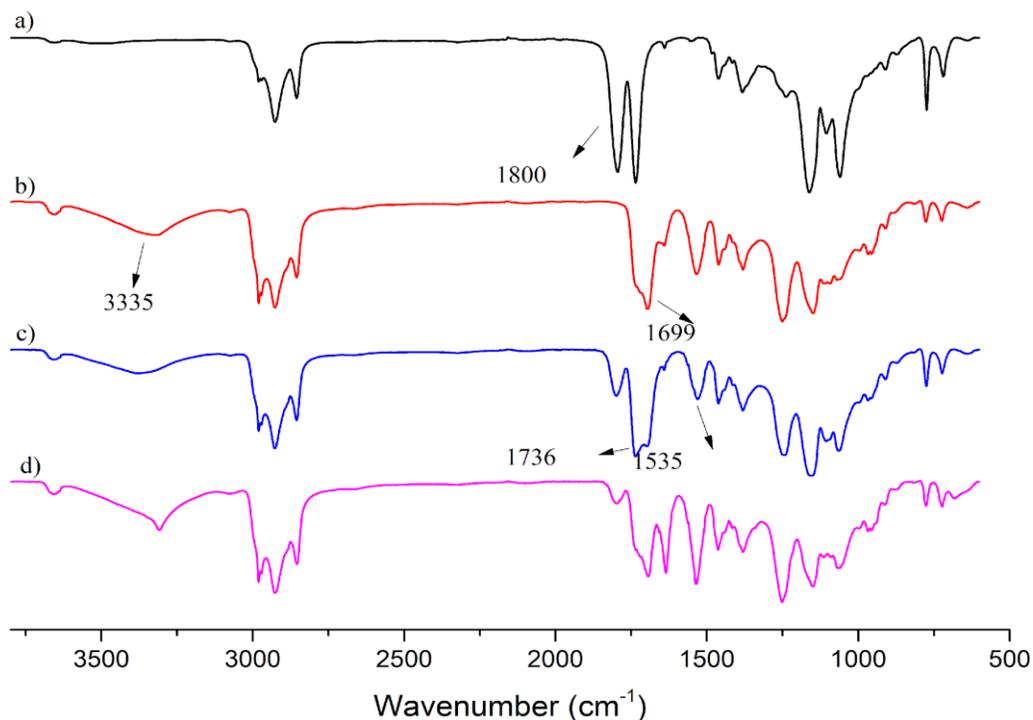


Figura 18*FT-IR HMDA a) Glicérido Carbonatado, b) NIPUS 70°C, c) NIPUS 85°C, d) NIPUS 100°C*

En los espectros de los polímeros se observa la aparición de la señal de extensión N-H a 3354 cm^{-1} , la disminución de la señal de extensión C=O del grupo carbonato a 1800 cm^{-1} y la flexión C-N a 1525 cm^{-1} , lo cual nos indica la formación de poli(hidroxi)uretanos con ambas diaminas. En cuanto al efecto de la temperatura, se puede observar que a 70°C desaparece completamente la señal de extensión C=O del grupo carbonato a 1800 cm^{-1} a diferencia de las temperaturas de 85°C y 100°C . Es posible explicar este fenómeno, ya que, al realizar la reacción a 70°C las cadenas poliméricas no se entrecruzan tan rápido y se logra que los carbonatos no presenten impedimento para reaccionar con las aminas restantes, en cambio al realizarla a 85°C y 100°C el entrecruzamiento ocurre de manera más rápida, lo que genera que los carbonatos sin reaccionar queden ocluidos en el polímero y no puedan seguir reaccionando. Con respecto al resultado anterior, se concluye que las condiciones para la síntesis que mejores resultados alcanzan son 70°C usando EDA como amina.

A continuación, se muestran los resultados de las pruebas de solubilidad y absorción de agua del polímero a partir del EDA a 70°C .

Tabla 7.*Prueba Solubilidad polímero NIPUS EDA 70°C*

Muestra	Masa inicial [g]	Masa Insoluble [g]	Masa Soluble [g]	% Insoluble	% Soluble
1	0.5663	0.4896	0.0767	86.46	13.54
2	0.5709	0.4933	0.0776	86.41	13.59

Tabla 8.*Prueba Absorción polímero NIPUS EDA 70°C*

Muestra	Masa Inicial (g)	Masa Final (g)	%H ₂ O
1	0.41	0.43	4.41
2	0.46	0.48	4.45

La prueba de solubilidad (**Tabla 7**), Se llevo en duplicado a una temperatura de 35°C en 100 mL de agua durante 24 horas. La prueba de absorción (**Tabla 8**) se llevó durante 96 horas en 5 mL de agua. Ambas replicas muestras resultados muy similares, se pueden ver altos porcentajes de insolubilidad y bajos de absorción, esperados en un producto como el obtenido.

Tabla 9.*Prueba dureza Shore A y Shore D*

Prueba	Shore A	Shore D
1	10	1.5
2	8	2
3	8	2
4	8	2
5	8	2
Promedio	8.4	1.9

En la **tabla 9** se muestran los resultados de las pruebas de dureza, la dureza shore A se usa para cauchos de poca dureza y la shore D para polímeros de mayor dureza. Un resultado de Shore A = 8 representa una dureza por debajo a la de una banda elástica (liga) mientras que la escala shore D se empieza a clasificar desde shore D = 50 que equivale a la dureza de un neumático de automóvil (Introducción al Durómetro, 2015).

5. Conclusiones

- Se obtuvo el polímero tipo NIPUS a partir de ácido undecilénico y el CO₂. Gracias al glicerol que funciona como la base del triglicérido y debido a los enlaces dobles del ácido undecilénico, fue posible conseguir una estructura capaz de formar un monómero, que, a su vez, pudo ser usado para sintetizar un polímero que comparte propiedades con otros a base de isocianatos.
- Se determinaron condiciones de reacción con altas tasas de conversión >80% en la mayoría de etapas, donde se describen catalizadores y condiciones de reacción involucradas. La mayoría de las cuales fueron suaves por debajo de los 130°C y 60 bar. La utilización del TBABr como catalizador resulta práctico y eficiente para la reacción de carbonatación.
- Dentro de la polimerización se encuentra que una amina de bajo número de carbonos como la EDA es más eficiente para la síntesis, al igual que temperaturas de 70°C para evitar un curado tan rápido del polímero lo que puede ocasionar poca uniformidad en la estructura de este mismo.
- El polímero obtenido posee características de dureza bajas, y tasas de solubilidad bajas al igual que baja absorción de agua. Tales propiedades podrían resultar útiles a la hora de producir espumas poliméricas para aislantes, esponjas, espumas amortiguadoras entre otras, esto implicaría un proceso previo al curado con agentes espumantes que puedan conseguir la consistencia deseada.

6. Recomendaciones

A lo largo del proceso se utilizan compuestos en exceso, como, por ejemplo, el ácido undecilénico. Estos compuestos podrían hacer parte de un proceso de recuperación para poder generar mas producto a partir de ellos en un proceso de realimentación, al igual que algunos solventes donde que se dejan evaporar los cuales podrían ser reutilizados. Estos procesos de realimentación podrían ser aplicados a una escala mayor que la que se tiene dentro del laboratorio, donde en algunos casos no resultaba conveniente recuperar tales componentes.

La implementación de nuevos catalizadores puede ser beneficioso económicamente y ambientalmente. Procesos donde se utilice diferentes compuestos como materias primas, en particular aquellos que tengan menor peso molecular, se recomiendan para futuras investigaciones.

7. Bibliografía

- [1] Besse, V., Illy, N., David, G., Caillol, S., & Boutevin, B. (2016). A chitosan derivative containing both carboxylic acid and quaternary ammonium moieties for the synthesis of cyclic carbonates. *ChemSusChem*, 9(16), 2167–2173. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600499>
- [2] Blaser, H. U., & Schmidt, E. (2004). *Asymmetric catalysis on industrial scale : challenges, approaches and solutions*. Wiley-VCH.
- [3] Echeverri, D. A., Cádiz, V., Ronda, J. C., & Rios, L. A. (2012). Synthesis of elastomeric networks from maleated soybean-oil glycerides by thiol-ene coupling. *European Polymer Journal*, 48(12), 2040–2049. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.09.004>
- [4] Echeverri, D. A., Perez, W. A., & Rios, L. A. (2013). Maleinization of Soybean Oil Glycerides Obtained from Biodiesel-Derived Crude Glycerol. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(12), 1877–1882. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2341-x>
- [5] Echeverri, D. A., Rios, L. A., & Rivas, B. L. (2015). Synthesis and copolymerization of thermosetting resins obtained from vegetable oils and biodiesel-derived crude glycerol. *European Polymer Journal*, 67, 428–438. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.046>
- [6] Gómez, E. F., Luo, X., Li, C., Michel, F. C., & Li, Y. (2014). Biodegradability of crude glycerol-based polyurethane foams during composting, anaerobic digestion and soil incubation. *Polymer Degradation and Stability*, 102(1), 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.008>
- [7] Goud, V. v., Patwardhan, A. v., & Pradhan, N. C. (2006). Studies on the epoxidation of mahua oil (*Madhumica indica*) by hydrogen peroxide. *Bioresource Technology*, 97(12), 1365–1371. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2005.07.004>
- [8] Guzmán, A. F., Echeverri, D. A., & Rios, L. A. (2017). Carbonation of epoxidized castor oil: a new bio-based building block for the chemical industry. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92(5), 1104–1110. <https://doi.org/10.1002/jctb.5104>
- [9] *Isocyanates technical fact sheet - SafeWork NSW*. (n.d.).
- [10] Marković, Z., Marković, S., Manojlović, N., & Predojević-Simović, J. (2007). Mechanism of the kolbe-schmitt reaction. structure of the intermediate potassium phenoxide- CO₂ complex. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 47(4), 1520–1525. <https://doi.org/10.1021/ci700068b>
- [11] Martínez-Anguiano, *, & Autor, O. A. *. (2018). *Universidad Autónoma de Coahuila Espumas poliméricas de polietileno: métodos de caracterización, pruebas mecánicas y*

aplicaciones Polyethylene Polymeric foams: Characterization Methods, Mechanical Test and Applications.

- [12] Mazo, P. C., Estenoz, D., & Ríos, L. A. (2011). KINETICS OF THE ESTERIFICATION OF MALEIC ANHYDRIDE WITH CASTOR OIL. In *Latin American Applied Research* (Vol. 41).
- [13] Mazo, P., & Rios, L. (2013). Carbonation of epoxidized soybean oil improved by the addition of water. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(5), 725–730. <https://doi.org/10.1007/s11746-013-2214-3>
- [14] Mazo, P., Rios, L., Estenoz, D., & Sponton, M. (2012). Self-esterification of partially maleated castor oil using conventional and microwave heating. *Chemical Engineering Journal*, 185–186, 347–351. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.099>
- [15] *Polyurethane global demand 2024 - Statista*. (n.d.).
- [16] Rios, L. A., Weckes, P., Schuster, H., & Hoelderich, W. F. (2005). Mesoporous and amorphous Ti–silicas on the epoxidation of vegetable oils. *Journal of Catalysis*, 232(1), 19–26. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2005.02.011>
- [17] Rokicki, G., Parzuchowski, P. G., & Mazurek, M. (2015). Non-isocyanate polyurethanes: Synthesis, properties, and applications. In *Polymers for Advanced Technologies* (Vol. 26, Issue 7, pp. 707–761). John Wiley and Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/pat.3522>
- [18] Santerre, J. P., Woodhouse, K., Laroche, G., & Labow, R. S. (2005). Understanding the biodegradation of polyurethanes: From classical implants to tissue engineering materials. *Biomaterials*, 26(35), 7457–7470. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2005.05.079>

8. Anexos

Anexo 1. Hoja de especificaciones Ácido undecilénico. *Chem-Impex International, Inc.*

Chem-Impex International, Inc.

Tel: (630) 766-2112

E-mail: sales@chemimpex.com

Shipping and Correspondence:

935 Dillon Drive

Wood Dale, IL 60191

Fax: (630) 766-2218

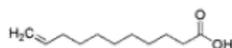
Web site: www.chemimpex.com

Manufacturing site:

825 Dillon Drive

Wood Dale, IL 60191

Product Specifications



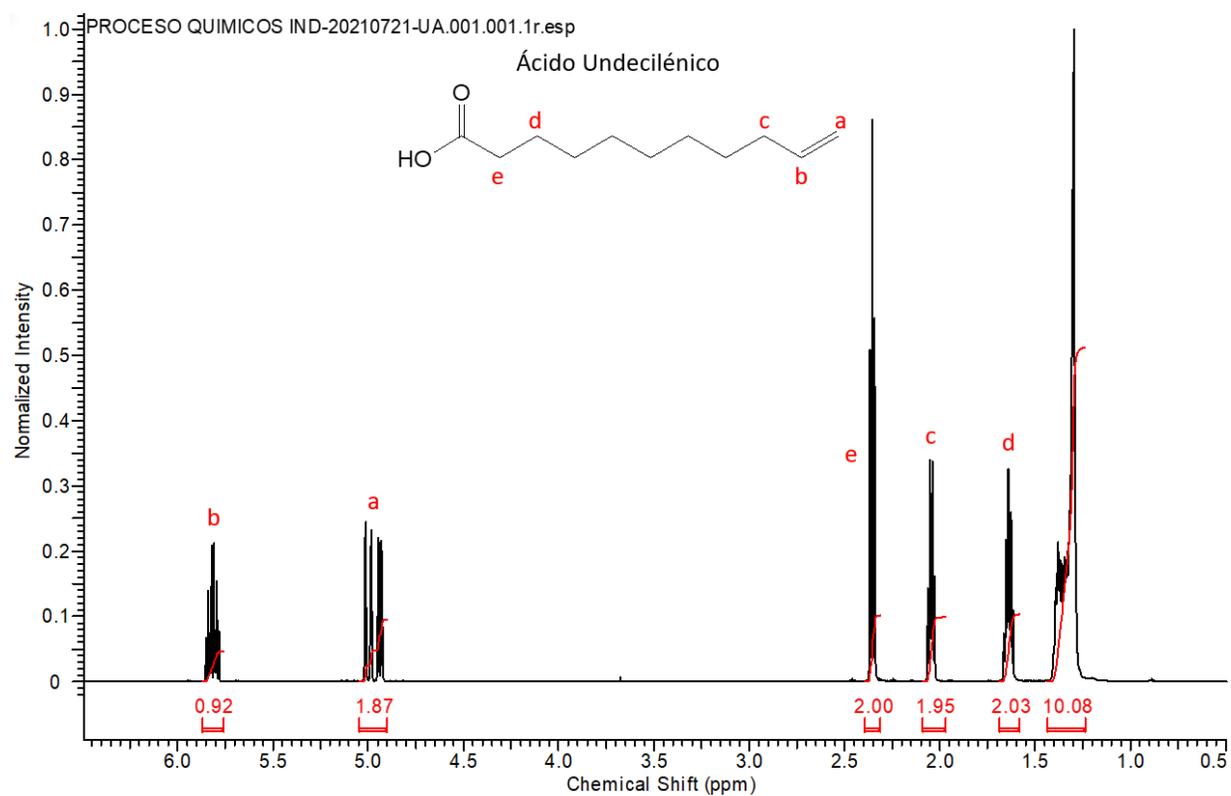
Catalogue Number	30767
Product	Undecylenic acid

10-Undecenoic acid

CAS Number	112-38-9
Molecular Formula	C ₁₁ H ₂₀ O ₂
Molecular Weight	184.28

Appearance	White solid or colorless to pale yellow liquid
Odor	Sharp, fatty, oily odor
Specific Gravity	0.910 - 0.913 at 25 °C
Refractive Index	n _{25D} 1.447 - 1.448
Purity by GC	97 - 100%
Storage	Store at 0 - 8 °C

Anexo 2. Espectro HNMR ácido undecilénico.



Anexo 3. Montaje Esterificación



Anexo 4. Montaje Epoxidación



Anexo 5. Montaje Carbonatación

