

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES



**SÍNTESIS DE MONÓMEROS TELEQUÉLICOS DERIVADOS DEL OLEATO DE
SORBITAN A TRAVÉS DE METÁTESIS OLEFÍNICA PARA GENERAR
PRECURSORES DE POLÍMEROS BIOBASADOS.**

TESIS QUE PRESENTA

SUSANA VALENCIA BERMUDEZ

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES**

DIRIGIDA POR:

DRA. SUSANA HERNÁNDEZ LÓPEZ

DR. LUIS EDMUNDO LUGO URIBE

Enero 2020

Agradecimientos

Quiero agradecer infinitamente a mi familia, a mi esposo **Jesús** por todo su apoyo, amor y paciencia, pues su ayuda ha sido crucial para llevar a término este trabajo. A mis hijos **Diego y Hanna** que son mi más grande tesoro y fuente de motivación. A mi ángel **Aylin** quien me inspiró para emprender este gran desafío.

A mis padres, Roberto y Carmen quienes me han demostrado siempre su apoyo y amor incondicional.

A mis hermanos Lidia, Beto y Bety por su confianza que me inspira a seguir adelante.

A mis tutores, Susana y Luis por todo su soporte y por compartirme sus conocimientos.

A mis revisores Carlos, David, Gustavo, Manuel y Susana por su tiempo, pues hicieron que mejoraran estas páginas.

A CIATEQ A.C. por darme las facilidades para llevar a cabo este trabajo de tesis.

Y finalmente, a Dios y a la vida por permitirme gozar de esta gran experiencia.

Índice de abreviaturas

Abreviatura	Significado
ADMET	Metátesis de dieno acíclico
ATR	Reflectancia atenuada total
BD	1, 4-butanodiol
CG	Cromatografía de gases
C α	Carbono alfa
Da	Daltons
DEG	Dietilenglicol
DMA	Análisis dinámico mecánico-térmico
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EG	Etilenglicol
F.E.	Fórmula empírica
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier
IR	Infrarrojo
G'	Módulo de almacenamiento
G''	Módulo de pérdida
GLC	Cromatografía de gas-líquido
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta eficacia
LSC	Cromatografía de Líquido-sólido
Mo	Molibdeno

NHC	Carbeno N-heterocíclicos
PHA	polihidroxiálcanoato
PLA	Ácido poliláctico
PU	Poliuretano
PM	Peso molecular
RCM	Metátesis de cierre de anillos
R.A.	Grado reactivo
Rf	Radiofrecuencia
RMN	Resonancia magnética Nuclear
ROMP	Metátesis por apertura de anillos
Ru	Rutenio
Tc	Temperatura de cristalización
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TLC	Cromatografía en capa fina
Tm	Temperatura de fusión

ÍNDICE

Resumen.....	1
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 Antecedentes	2
a) Metátesis olefínica.....	2
b) Mecanismo de reacción de metátesis	3
c) Tipos de reacciones de metátesis	5
d) Carbenos	8
e) Catalizador de Grubbs.....	9
e) Deshidratación de D-sorbitol	12
f) Polimeros biobasados: Poliuretano	12
g) Polioles	14
1.2 Ruta de síntesis	15
1.3 Objetivo.....	18
1.4 Hipótesis.....	19
CAPITULO II. FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	20
2.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR).....	20
2.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)	22
2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	25
2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	27
2.5 Análisis Dinámico Mecánico-Térmico (DMA).....	29
2.6 Reología.....	31
2.7 Cromatografía de Gases y Líquidos.....	34
2.8 Cromatografía en capa fina.....	37

CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
3.1 Equipo y condiciones de prueba	39
3.2. Reacción de Metátesis de ácido oleico: ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico.....	41
3.2.1 Purificación por columna del ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico	42
3.3 Deshidratación del D-sorbitol	43
3.4 Reacción de Cloración-Esterificación	44
3.5 Purificación del diéster de sorbitán	47
3.6 Polimerización de un poliuretano.....	48
CAPITULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
4.1 Resultados.....	49
4.1.1. Metátesis de ácido oleico: Obtención de ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico.	49
4.1.2. D-Sorbitol y obtención de 1,4-sorbitán.....	55
4.1.3. Cloración-Esterificación.....	65
4.1.4. Purificación de Éster de disorbitán	70
4.1.5 Polimerización de Poliuretano	78
CONCLUSIONES	86
BIBLIOGRAFÍA.....	88
ANEXOS	92
Anexo 1. Seguimiento de reacción de Cloración.....	92
Anexo 2. Seguimiento de Reacción de Esterificación	94
Anexo 3. Fracciones de separación, Etapa 1 con resina SEC X1.....	96

Resumen

El desarrollo de materiales poliméricos a partir de recursos renovables, como son los compuestos derivados de plantas, ha sido de gran interés en los últimos años, un ejemplo de ello es el poli(ácido láctico) un polímero biobasado con grandes aplicaciones comerciales. En este contexto, en el presente proyecto se estudia una ruta de síntesis de un monómero biobasado derivado de fuentes renovables mediante reacciones de metátesis olefínica de ácidos grasos. El monómero obtenido es utilizado como precursor en la síntesis de un poliéster el cual es caracterizado para la identificación de sus propiedades.

Es bien sabido, que la metátesis de ácidos grasos monoinsaturados tiene gran potencial para la síntesis de cadenas largas insaturadas de ácidos α,ω -dicarboxílicos (C_{18} - C_{26}), que puede producir dos productos importantes: ácidos dicarboxílicos monoinsaturados e hidrocarburos, en conversiones molares muy altas ($> 80\%$)¹.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos son intermediarios importantes en la síntesis de polímeros biodegradables². La longitud de la cadena del ácido dicarboxílico en los polímeros influye no solo en las propiedades del polímero, sino también en el índice de degradación del polímero³. En consecuencia, la disponibilidad de una variedad de ácidos α,ω -dicarboxílicos de longitud de cadena variable podría conducir potencialmente a nuevos materiales poliméricos.

Este trabajo de tesis hace referencia a la metátesis del ácido oleico realizada en la década de los 90's por Grubbs y Nguyen⁴ donde se reportó la metátesis del ácido graso en presencia del catalizador de Grubbs de segunda generación, $Cl_2(PCy_3)_2Ru=CH-CH=CPh_2$, para obtener el ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico, en un rendimiento del 42%. El ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico obtenido, incorpora el 1,4-sorbitán en los extremos de la molécula para finalmente obtener el monómero biobasado. El 1,4-sorbitán es obtenido de la deshidratación del sorbitol usando como catalizador el ácido sulfúrico (H_2SO_4), ya que es un catalizador de bajo precio y da rendimientos relativamente altos (58%)⁵⁻⁷.

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

a) Metátesis olefínica

La metátesis de olefinas se ha convertido rápidamente en uno de los métodos más ampliamente utilizados para la formación de enlaces carbono-carbono en la síntesis orgánica^{8, 9}. Con el desarrollo de catalizadores altamente activos y tolerantes a grupos funcionales, como el catalizador de segunda generación de Grubbs ($[Ru]^*$), la metátesis se ha aplicado con éxito en muchas áreas de investigación, y ya existen algunas revisiones que tratan sobre catálisis y aplicaciones de metátesis.

La palabra metátesis proviene del griego *meta* que significa cambio y *tithemi* que significa lugar. Como término gramatical, metátesis significa la transposición de sonidos o letras, en una palabra. En química, se refiere al intercambio de átomos entre dos moléculas. En la química de alquenos, metátesis se refiere al intercambio de átomos de carbono entre un par de olefinas para producir dos olefinas con sustituyentes intercambiados¹⁰, como se muestra en la Figura 1.



Figura 1. Reacción de metátesis de alquenos.

Los estudios de la metátesis se iniciaron en la década de 1950, pero no fue hasta 1967 que Calderón acuñó el término "metátesis de olefinas"¹¹. Desde entonces, la metátesis de olefinas se ha aplicado a la síntesis de polímeros y moléculas pequeñas. Los químicos farmacéuticos hacen uso de la metátesis de olefinas para crear sistemas cíclicos complejos, y los cierres de anillos grandes y medianos que son difíciles de concretar, ahora se pueden lograr con relativa facilidad usando metátesis de cierre de anillos (RCM). Muchos químicos

macromoleculares han adoptado la metátesis de olefinas, ya que permite la preparación de polímeros de hidrocarburos funcionalizados mediante polimerización de metátesis por apertura de anillo (ROMP) y metátesis de dieno acíclico (ADMET).

La reacción de metátesis de olefinas es, en general, reversible y necesita de catalizadores adecuados para llegar al equilibrio en tiempos razonables. Muchas veces es improductiva y compite con otras reacciones. De esta manera, el proceso real es complejo y el resultado final depende de las velocidades relativas de cada etapa, y en el caso de la formación de productos volátiles o insolubles, del desplazamiento del equilibrio a medida que se forman los productos. La gran importancia de la metátesis de olefinas en catálisis homogénea se debe a su aplicación en la síntesis de una cantidad diversa de productos tales como fármacos, plásticos, productos naturales, hidrocarburos y polímeros, entre otros, a través de procesos que son más eficientes y amables con el medio ambiente que los procesos tradicionales¹².

b) Mecanismo de reacción de metátesis

La metátesis de olefinas comenzó como un proceso industrial que involucra catalizadores heterogéneos, que comprenden sales metálicas de alto grado de oxidación y diversos óxidos metálicos activadores. Debido a las bajas concentraciones de la especie activa, no se pudieron obtener pruebas espectroscópicas y hubo poca información mecanicista disponible. Los debates sobre el mecanismo de metátesis continuaron hasta la introducción del ahora ampliamente aceptado mecanismo de Chauvin-Herisson en 1971¹³ (Figura 2).

Su propuesta incluía un metal carbeno y un metalociclobutano como intermedios y fue el primer mecanismo propuesto consistente con todas las observaciones experimentales obtenidas hasta la fecha.

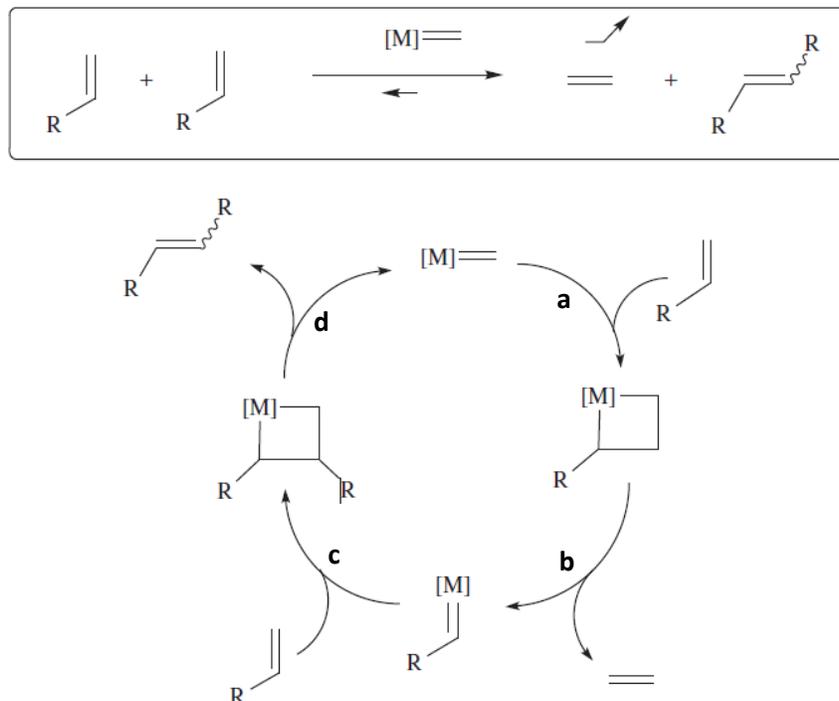


Figura 2. Mecanismo de Chauvin-Herisson de la metátesis de olefinas.

El mecanismo comienza por la coordinación de la primera olefina al metal-carbeno para formar un intermediario de tipo metal-ciclobutano a través de una cicloadición (etapa a). Este primer metalacilo sufre entonces una cicloversión en la dirección perpendicular a la coordinación inicial de la olefina. Se forma así un intermedio metal-carbeno cuyo carbono alfa, C_α (carbono unido directamente al metal) está sustituido con el carbono interno de la olefina correspondiente (etapa b). Entonces, una segunda molécula de olefina se coordina a dicho carbeno en un proceso idéntico al de la coordinación de la primera olefina, dando como resultado un nuevo metal-ciclobutano, esta vez sustituido con los grupos de las dos olefinas reaccionantes (etapa c). La ruptura de este nuevo metalacilo resulta en la regeneración del metal-carbeno inicial y la liberación del producto de la metátesis cruzada de los dos reactivos (etapa d)¹².

c) Tipos de reacciones de metátesis

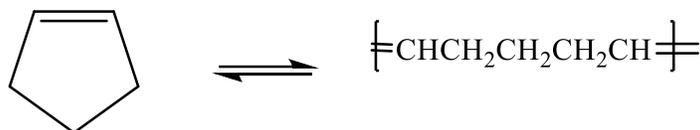
Las reacciones de metátesis de olefinas se dividen en tres grupos amplios presentados en la reacción (1) a (3)¹⁰. Las reacciones son generalmente reversibles y, con catalizadores de Schrock y Grubbs que presentan tolerancia a una gran variedad de grupos funcionales, pueden facilitar transformaciones orgánicas extensas, incluida la síntesis de polímeros de baja dispersión.

Metátesis cruzada (CM)



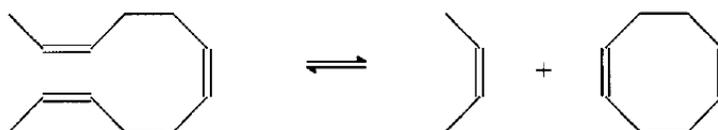
Reacción (1)

Polimerización de metátesis por apertura de anillo (ROMP)



Reacción (2)

Metátesis por cierre de anillo (RCM)

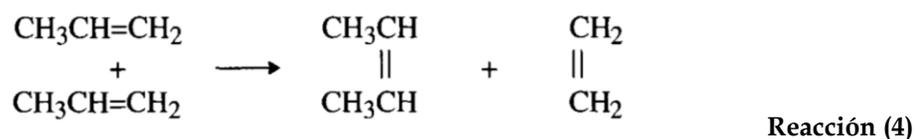


Reacción (3)

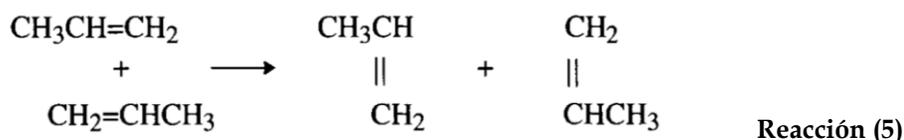
La reacción (1) es un ejemplo de metátesis cruzada entre dos olefinas diferentes. En esta reacción, la producción de etileno gaseoso actúa como fuerza impulsora, desplazando el equilibrio hacia los productos. La reacción produce, en principio, 6 olefinas

correspondientes a los diferentes procesos productivos e improductivos, reacción (4) y (5), en las dos posibles conformaciones isoméricas para los alquenos formados: la conformación cis y la conformación trans. Esto es, en la metátesis cruzada de dos olefinas, además de los productos cruzados de las dos olefinas reaccionantes, se pueden obtener también los productos de la metátesis de una olefina consigo misma. A este proceso se le llama auto-metátesis. Dependiendo del tipo de catalizador usado se puede favorecer la formación de un isómero sobre otro.

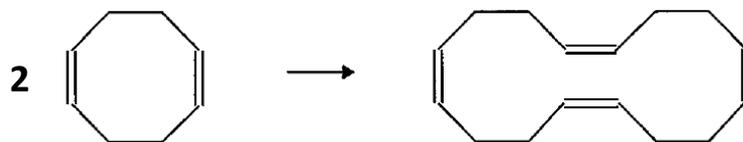
Metátesis Productiva



Metátesis Improductiva

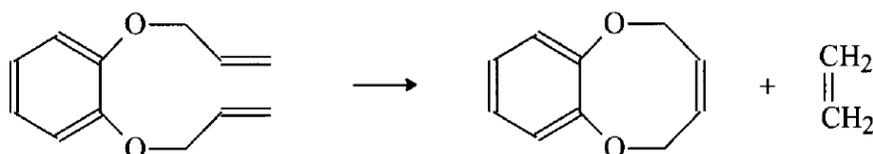


La reacción (2) es un ejemplo de polimerización de metátesis por apertura de anillo (Ring-opening metathesis polymerization, ROMP). La primera etapa de polimerización se puede escribir como la reacción (6) y el proceso de expansión del anillo luego se repite hasta que se forma un polímero alto, pero, de hecho, la reacción se propaga por complejos de carbeno metálico, dando como resultado un polímero lineal alto, así como oligómeros cíclicos formados posteriormente por reacciones de metátesis intramolecular (backbiting). La baja concentración de monómero favorece las reacciones intramoleculares, lo cual es una ventaja en la preparación del dímero cíclico del cicloocteno, un intermediario en la industria del perfume. Cuando la ROMP es iniciada por complejos de carbeno metálico, la reacción muestra todas las características bien conocidas de una polimerización "viva", y los copolímeros de bloques se pueden hacer mediante la adición secuencial de diferentes monómeros.



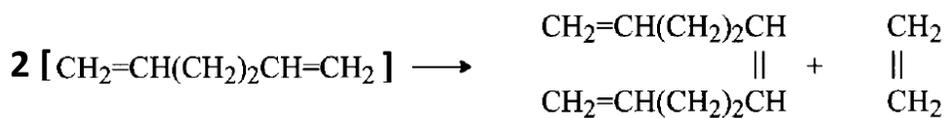
Reacción (6)

La reacción de metátesis, reacción (3) de cierre de anillo (Ring - closing methatesis, RCM), se ha convertido en una herramienta importante que contienen grupos funcionales Si, O, N. Los dienos pueden sufrir metátesis de olefinas intermoleculares e intramoleculares. Las reacciones de metátesis intramolecular (RCM) tienden a ser favorecidas cuando el producto es un compuesto cíclico de 5, 6, 7 o, a veces, hasta de 8 unidades o superior, como en la reacción (7), especialmente a baja concentración de sustrato.



Reacción (7)

Reacciones de metátesis intermoleculares, tales como reacción (8), conducen eventualmente a polímeros de alto peso molecular y proceden de forma muy limpia cuando se inician con complejos de carbeno metálico; estas son conocidas como polimerizaciones ADMET (metátesis de dieno acíclico)¹⁰.



Reacción (8)

La amplia aplicabilidad de la metátesis de olefinas deriva en parte de la diversidad de olefinas que pueden formarse, las cuales incluyen olefinas terminales, internas, cíclicas, olefinas macrocíclicas y polímeros, entre otros.

d) Carbenos

Los carbenos son intermediarios deficientes en electrones, capaces de reaccionar con compuestos orgánicos de varias maneras¹⁴. Son moléculas con un átomo de carbono neutro dicoordinado¹⁵. Generalmente son especies inestables y de vida corta, por lo cual una de las formas de estabilizarlos es coordinarlos a metales de transición¹⁶. El primer carbeno de un metal de transición reportado en la literatura fue sintetizado por Ernst Otto Fischer en 1964 mostrado en la Figura 3. Aunque dicho compuesto no exhibió reactividad frente a alquenos, sin duda dio paso a la síntesis de carbenos más activos. De todos los metales de transición, el molibdeno, el tungsteno y el rutenio han sobresalido como elementos claves para la preparación de catalizadores altamente activos y selectivos.

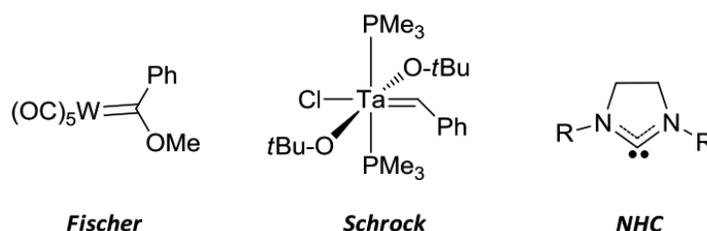


Figura 3. Ejemplos típicos de carbenos tipo Fischer, Schrock y NHC.

Además de los carbenos tipo Fischer hay que destacar otro tipo de carbenos obtenidos en el grupo de Schrock, uno de los cuales se muestra en la Figura 3. El primer iniciador desarrollado por Schrock (1990) tiene una alta actividad con una gran variedad de alquenos y es especialmente útil para la formación de sistemas estéricamente impedidos. La sensibilidad de este catalizador al oxígeno, humedad y a algunos grupos funcionales próticos representa cierta debilidad en su uso.

Los catalizadores de tipo Schrock sufrían de humedad extrema y sensibilidad al aire debido al alto estado de oxidación del centro metálico, el molibdeno. Debido a la oxofilicidad del

átomo central, los grupos funcionales polares o próticos se coordinan con el centro del metal, envenenando el catalizador y haciéndolo inactivo para la metátesis.¹⁷

Robert R. Grubbs (Schwab, 1995) y su grupo, introdujeron el catalizador con base en Rutenio, el cual es más “robusto” o resistente a un mayor número de grupos funcionales y de condiciones de reacción aun cuando es menos reactivo que el desarrollado por Schrock, pero más barato. Posteriormente, la “segunda generación” de catalizadores de Grubbs fue introducido (Scholl 1999) siendo este último, además de “robusto”, casi tan activo como el de Schrock.¹⁸

e) Catalizador de Grubbs

El rutenio también ha jugado un papel preponderante en el desarrollo de la metátesis de olefinas. Este es uno de los metales más versátiles de la tabla periódica, aunque en general sus aplicaciones en síntesis orgánica han sido más limitadas comparadas con las de metales como el paladio, por ejemplo, dado que su química es más complicada. Aun así, la química del rutenio es muy rica en la cantidad de compuestos que puede formar y sus aplicaciones. La primera evidencia de la participación de compuestos de rutenio en metátesis fue reportada por Giulio Natta y colaboradores en 1965, usando un tricloruro de rutenio para una reacción de polimerización por metátesis de apertura de anillos¹⁹. Este hecho y la propuesta de Chauvin de 1971 condujeron al desarrollo de una familia de carbenos de rutenio diseñados por Grubbs desde principios de los años 90. El primero de ellos se muestra en la Figura 4 y fue reportado en 1992²⁰. Este carbeno fue el primer catalizador de rutenio bien definido y activo en la polimerización de norbornadieno y en metátesis de dienos. Además, fue el primer catalizador cuya especie activa fue observada durante la polimerización.

En 1996 Grubbs y colaboradores reportaron el que se conoce hoy en día como catalizador de Grubbs de primera generación²¹. Este complejo muestra características tales como cortos períodos de inducción y tolerancia a diversos grupos funcionales. Además, su estabilidad y resistencia a la descomposición en presencia de aire y humedad lo convirtieron en un

candidato ideal para reacciones de metátesis diversas en condiciones normales de laboratorio, siendo hoy en día uno de los más utilizados en síntesis orgánica. Cabe resaltar que los catalizadores mostrados en la Figura 4 no corresponden a las especies catalíticas activas y por el contrario son precursores de dichas especies, cuya liberación requiere la previa activación de los correspondientes precursores.

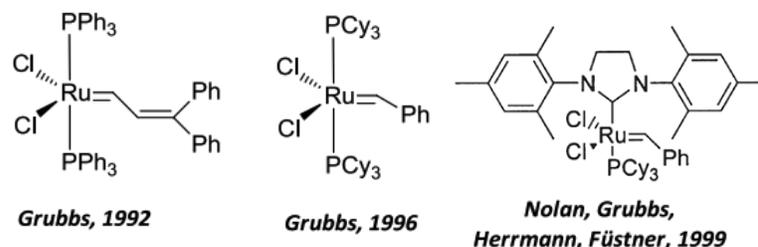


Figura 4. Carbenos de Ru desarrollados en el grupo de Robert H. Grubbs.

Evidencias mecanísticas obtenidas en el grupo de Grubbs llevaron a pensar que el mecanismo de activación de los catalizadores con ligandos fosfina procedía a través de la disociación de una de las fosfinas, para entonces liberar la especie catalítica activa. Así pues, la labilidad de la fosfina constituye una condición clave para la activación de estos precursores y, por tanto, se pensó que una manera de acelerar dicha disociación sería reemplazar una de las fosfinas por un ligando donante σ más fuerte, que favoreciera la labilidad del otro ligando fosfina. Fue así como en 1999 diferentes investigadores, entre ellos Grubbs, Nolan y Herrmann²²⁻³⁰ introdujeron un nuevo catalizador, en el cual se introduce un ligando de tipo NHC. Este carbeno mostró una actividad y estabilidad no vistas hasta ese momento, al igual que una notable tolerancia a muchos grupos funcionales, excepto aminas y nitrilos. A este tipo de carbenos con ligandos NHC se les llama en la literatura *catalizadores de Grubbs de segunda generación*.

Grubbs y sus colegas realizaron estudios espectroscópicos en intermedios de reacción y confirmaron la presencia del carbeno metálico. Estos resultados, junto con el aislamiento de varios complejos de alquilideno metálico de las mezclas de reacción llevaron finalmente al desarrollo de catalizadores de tungsteno y molibdeno que contienen carbeno metálico

(Figura 5)³¹⁻³³. Después de décadas de investigación sobre la polimerización de olefinas por metátesis, los químicos en polímeros comenzaron a usar estos catalizadores para crear nuevas estructuras de polímeros, mientras que la aplicación de la metátesis en la química de moléculas pequeñas apenas estaba comenzando. Estos avances en la comprensión de la metátesis continuaron, pero la baja estabilidad del catalizador dificultó en gran medida el uso extensivo de la reacción.

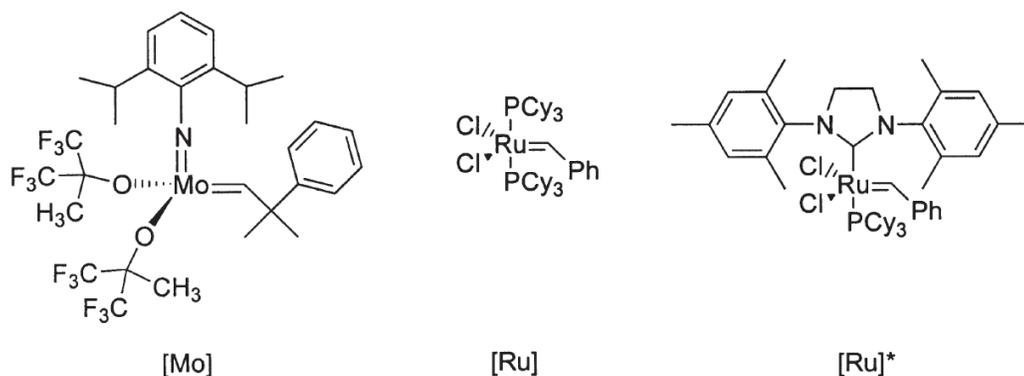


Figura 5. Catalizadores de Grubbs.

El primer catalizador de carbeno de rutenio bien definido de Grubbs [Ru] fue estable al aire y permitía la manipulación de esta especie fuera de atmósferas inertes. Aunque la estabilidad del catalizador fue mejorada significativamente, la actividad de la metátesis se redujo sustancialmente y mostraron reacciones más lentas y de menor rendimiento. La actividad de la metátesis y la tolerancia del grupo funcional aumentaron sustancialmente para [Ru]* con la introducción del ligante-N heterocíclico de carbeno, como reemplazo de uno de los ligandos de trialquilfosfina. Estos catalizadores mostraron una buena actividad, sin embargo, más tarde se descubrió una desventaja importante; el complejo de segunda generación catalizó simultáneamente la metátesis y la isomerización de olefinas. Desde entonces, los estudios de metátesis cruzadas han revelado que la isomerización se produce al mismo tiempo que la metátesis, lo que lleva a una gran cantidad de productos de olefinas. Mientras esto crea problemas sintéticos para el diseño de estructuras químicas exactas a través de RCM o ADMET, los interesados en la síntesis de polímeros quienes solo desean la incorporación de la funcionalidad en la estructura polimérica a través de ROMP o ADMET aún pueden aprovechar la estabilidad y reactividad mejoradas del complejo [Ru]*¹⁷.

e) Deshidratación de D-sorbitol

El D-sorbitol es un alditol que se utiliza como edulcorante en diversos productos alimentarios. Además de otorgar dulzura, es un excelente agente humectante y texturizador. El sorbitol es aproximadamente un 60% tan dulce como la sacarosa y brinda un tercio menos de calorías. Produce una sensación suave en la boca, con un sabor dulce, fresco y agradable. Es no cariogénico y puede ser útil para las personas diabéticas. El sorbitol se ha usado sin problemas en alimentos procesados durante casi medio siglo. También se utiliza en otros productos, como farmacéuticos y cosméticos.

Un químico francés descubrió el sorbitol en las bayas del serbal en 1872. Se encuentra naturalmente en una gran variedad de frutas y bayas. Actualmente se produce comercialmente mediante la hidrogenación de glucosa y está disponible tanto en forma líquida como en forma cristalina³⁴.

La deshidratación del sorbitol produce el 1,4-sorbitano (1,4-anhidrosorbitol). El 1,4-sorbitán es un precursor de los surfactantes benignos para el medio ambiente, que también es utilizado como agente emulsificante en las industrias alimentarias y farmacéuticas. La demanda anual de estos surfactantes es de más de 10,000 toneladas en todo el mundo.

El 1,4-sorbitán se produce por la deshidratación del sorbitol utilizando catalizadores ácidos o agua comprimida en caliente, en la que el 1,4-sorbitán sufre más deshidratación para dar isosorbida (1,4: 3,6-dianhidrosorbitol). Esto dificulta la síntesis selectiva y de alto rendimiento de 1,4-sorbitán a partir de sorbitol. Actualmente, el H₂SO₄ se emplea como un catalizador para la deshidratación del sorbitol en procesos industriales, ya que este ácido de bajo precio da 1,4-sorbitán en un rendimiento relativamente alto (58%)³⁵⁻³⁷.

f) Polímeros biobasados: Poliuretano

Los polímeros de materiales biobasados son polímeros derivados de fuentes renovables ya sea por métodos químicos, una combinación de métodos químicos y mecánicos o

producidos directamente de procesos biológicos. La combinación de derivados de fuentes renovables y los derivados de combustibles fósiles convencionales son también denominados materiales biobasados.

Un objetivo principal de la investigación de materiales biobasados es la fabricación de nuevos materiales que funcionen tan bien como los plásticos derivados de combustibles fósiles, y que también exhiban alta resistencia, peso ligero, resistencia a la corrosión y biodegradabilidad, y / o que podrían usarse para reemplazar ciertos materiales³⁸.

Algunos polímeros biobasados se forman directamente en forma polimérica dentro de los organismos productores (por ejemplo, microorganismos, algas o plantas), mientras que otros se fabrican ex vivo a partir de monómeros de origen biológico. Los polímeros biobasados más simples, tales como la celulosa y el almidón, se conocen y se han utilizado ampliamente durante siglos. Sin embargo, el uso de estos compuestos pioneros se restringió a unas pocas aplicaciones, como envases, textiles y construcción. Desde 1990, los avances en el procesamiento químico y la biotecnología han permitido la producción de nuevos polímeros biobasados como el ácido poliláctico (PLA) y el polihidroxialcanoato (PHA) que han recibido mucha atención por muchos industriales. Muchas personas han opinado que estos nuevos polímeros biobasados tienen el potencial de reemplazar los polímeros a base de petróleo y ayudar a resolver algunos de los problemas más urgentes causados por el uso excesivo de polímeros a base de petróleo, como la contaminación del agua y el suelo, influencia perjudicial para la salud de los humanos y dependencia excesiva del petróleo. Sin embargo, otros creen que las deficiencias de los polímeros biobasados, tanto en los aspectos económicos como técnicos, impiden su rápida adopción, al menos en el futuro cercano³⁹.

Con referencia a los poliuretanos (PU), Bayer y sus colaboradores llevaron a cabo el trabajo pionero en 1937⁴⁰, se ha producido una gran variedad de productos de PU con propiedades versátiles y se han utilizado ampliamente como espumas rígidas y flexibles, elastómeros, adhesivos, recubrimientos y resinas, y otros usos. Entre estas aplicaciones de los PU, las espumas rígidas y flexibles son predominantes y se utilizan principalmente en la construcción, transporte, ropa de cama y muebles, y en las industrias de embalaje. El mercado de espumas de PU fue de alrededor de \$ 40.1 mil millones en 2012 y se estima que

alcanzará los \$ 61.9 mil millones en ingresos para 2018⁴¹. Aunque los PU pueden producirse con y sin la participación de isocianatos, las reacciones entre polioles e isocianatos son las más utilizadas, especialmente para la producción comercial.

Actualmente, la mayoría de los polioles se basan en el petróleo, pero las crecientes preocupaciones sobre el agotamiento de los recursos petroleros, el medio ambiente y la sostenibilidad han llevado a esfuerzos considerables para desarrollar polioles de base biológica y PU a partir de recursos renovables⁴².

Las fuentes alternativas para producir una nueva clase de polioles a partir de una materia prima renovable son las grasas naturales y el aceite. En términos de precio, el aceite de soya, el aceite de palma y el aceite de colza son los más atractivos para los productos industriales a gran escala. Para obtener PU, los aceites vegetales deben estar funcionalizados, y eso se hace mediante reacciones de doble enlace como la epoxidación, hidroformilación, metátesis o mediante reacciones de enlace éster (transesterificación, transamidación). Muchas investigaciones se dedican a la síntesis de polioles de diferentes aceites vegetales como el aceite de soya, el aceite de girasol y de colza, el aceite de almendra de palma, el aceite de linaza y el aceite de ricino. Algunos poliuretanos, espumas de poliuretano de poliisocianurato, recubrimientos y adhesivos son obtenidos de polioles de aceite vegetal. El uso de polioles de aceites vegetales en composiciones de espuma de PU hace posible mejorar las propiedades de algunas espumas preparadas, especialmente su hidrofobicidad. Los PU de polioles de aceites vegetales se caracterizan por una mayor estabilidad térmica que los preparados a partir de polioles de óxido de propileno⁴³.

g) Polioles

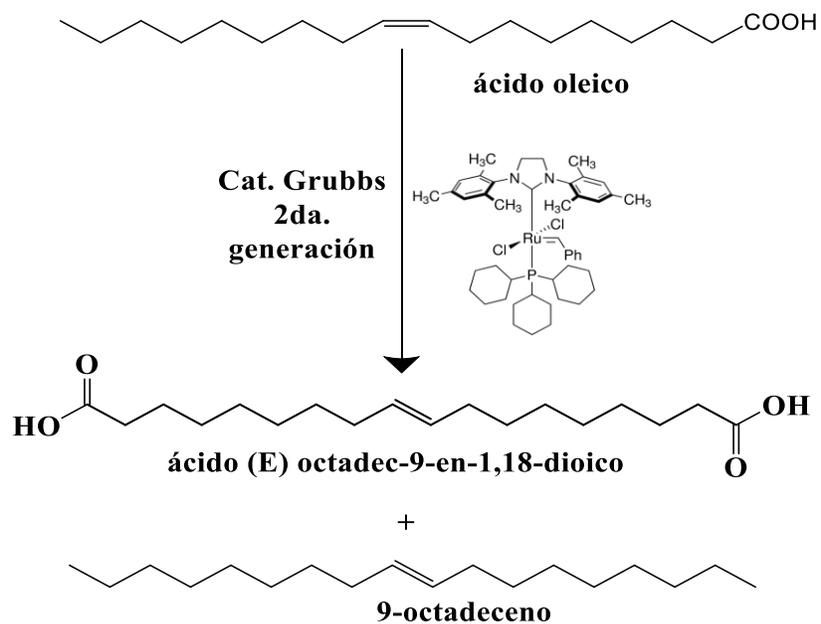
Los polioles generalmente se refieren a compuestos que contienen múltiples grupos hidroxilo reactivos en una molécula. Dependiendo del peso molecular, los polioles se pueden clasificar en dos categorías, es decir, monoméricos o poliméricos⁴⁴. Los polioles monoméricos son compuestos orgánicos de bajo peso molecular, como glicerol, etilenglicol

(EG), propilenglicol, dietilenglicol (DEG) y 1,4-butanodiol (BD). De acuerdo con el número de grupos hidroxilo en una molécula, los polioles monoméricos también se clasifican como dioles que tienen dos grupos hidroxilo en una molécula, los trioles que tienen tres grupos hidroxilo en una molécula, los tetraoles que tienen cuatro grupos hidroxilo en una molécula, etc. Los dioles son extensores de cadena útiles en la producción de PU. Los polioles monoméricos con tres o más grupos hidroxilo en una molécula, tales como trioles y tetraoles, se usan ampliamente como iniciadores para la producción de poliéter polioles o reticulantes para la fabricación de PU.

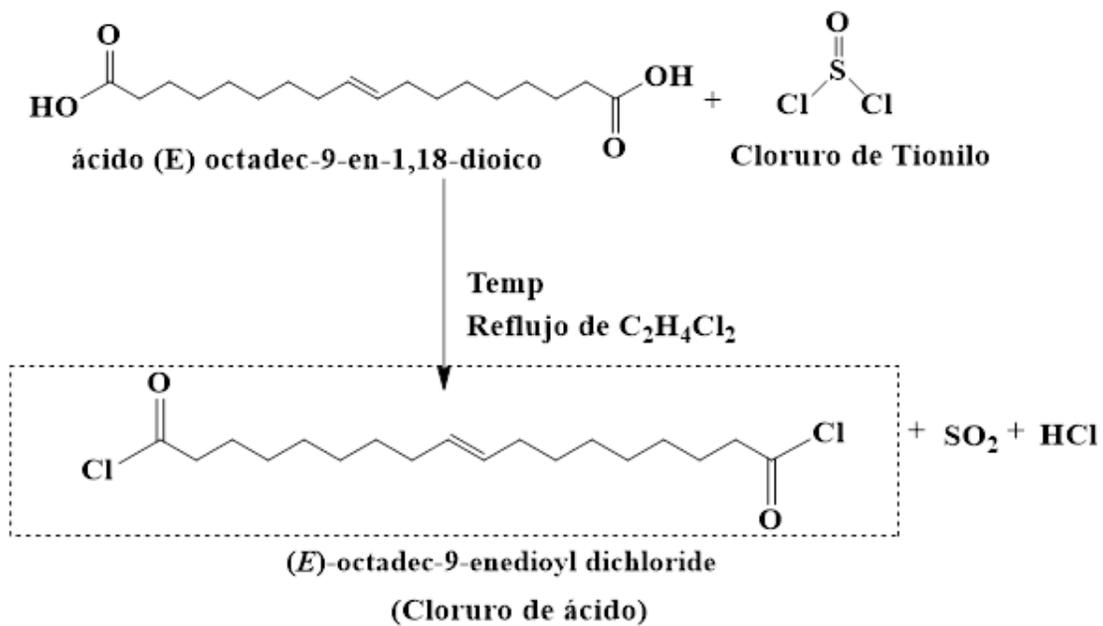
Los polioles poliméricos son polímeros de alto peso molecular, los cuales son componentes principales para la formación de esqueletos de PU. Polioles poliéter y poliéster son los dos polioles poliméricos más comunes. Los polioles poliéter provenientes del petróleo, se producen comúnmente mediante la alcoxilación de monómeros de óxido de alquileo, como óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de estos dos monómeros, bajo catálisis básica con un alcohol multi-hidroxilo (por ejemplo, glicerol, pentaeritritol) como iniciador⁴².

1.2 Ruta de síntesis

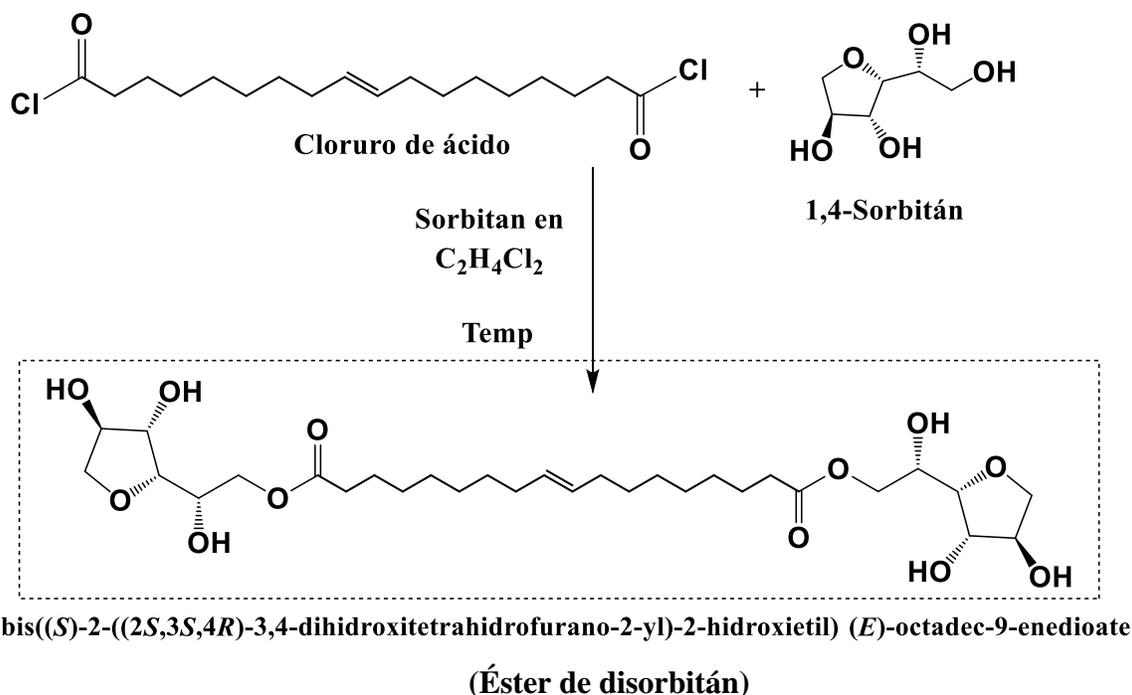
La ruta de síntesis para la obtención del monómero telequérico objetivo de este trabajo de tesis, se estableció en tres etapas: La primera consiste en la metátesis del ácido oleico, un ácido graso, utilizando como catalizador de Grubbs de 2da. generación (Reacción 9), con la finalidad de obtener el ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico, la segunda etapa comprendió la cloración del ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico para funcionalizar a la molécula con grupos altamente reactivos mediante la formación de un haluro de ácido con cloruro de tionilo (Reacción 10) y finalmente, la tercera etapa donde se lleva a cabo la esterificación del dicloruro de ácido con el 1,4-sorbitán, para finalmente obtener el monómero telequérico (Reacción 11).



Reacción 9. Etapa 1, Metátesis de ácido oleico.

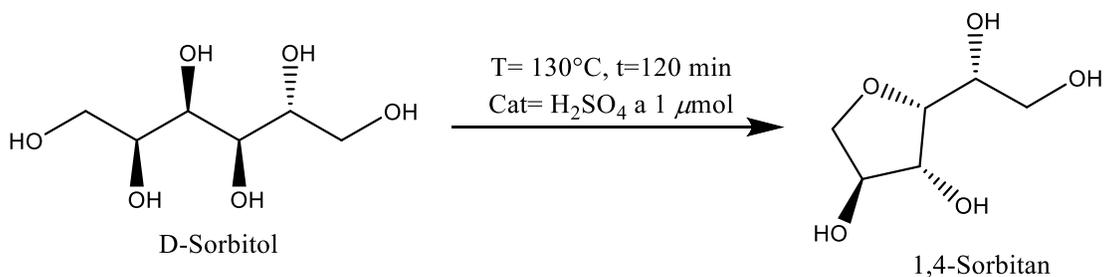


Reacción 10. Etapa 2, Cloración.



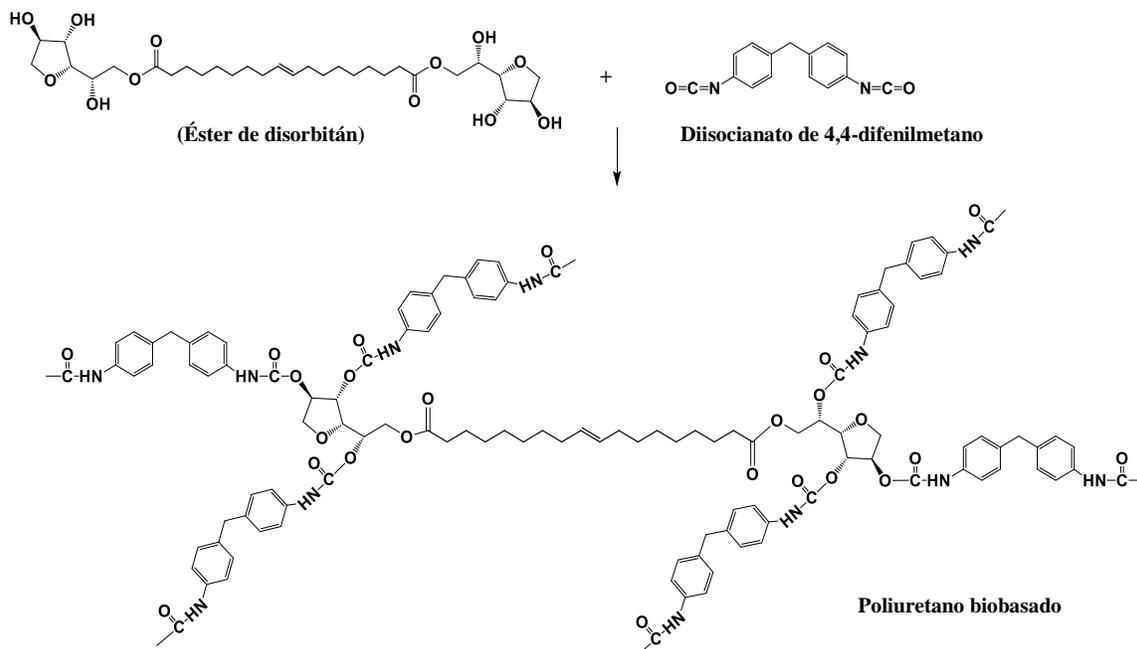
Reacción 11. Etapa 3, Esterificación.

Como etapa preliminar, se obtuvo el 1,4-sorbitán mediante la deshidratación del D-sorbitol usando ácido sulfúrico como catalizador (Reacción 12).



Reacción 12. Deshidratación del D-sorbitol.

Para validar la funcionalidad del monómero éster de disorbitán, se ha propuesto sintetizar un poliuretano utilizando el Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (Reacción 13). El poliuretano resultante fue caracterizado mediante pruebas térmicas, dinámico-mecánicas y reológicas.



Reacción 13. Estructura del Poliuretano biobasado.

Se eligió el Diisocianato de 4,4'-difenilmetano para evaluar el desempeño del monómero del “éster de disorbitán” debido a que acapara mayor demanda en el mercado y se emplea abundantemente para la producción de poliuretano.

1.3 Objetivo

Objetivo General:

- Obtener un monómero de éster de disorbitán mediante metátesis olefínica a partir materiales renovables; su caracterización y evaluación de desempeño como precursor de un polímero biobasado.

Objetivos específicos:

- a) Obtener un monómero telequérico a partir de un oleato de sorbitán mediante reacciones de metátesis olefínica.
- b) Caracterizar el monómero telequérico derivado del oleato de sorbitán.
- c) Evaluar el desempeño del monómero telequérico en la polimerización de un poliuretano.
- d) Caracterizar el poliuretano para determinar sus propiedades fisicoquímicas.

1.4 Hipótesis

Si se hace reaccionar el oleato de sorbitán mediante metátesis olefínica, utilizando un catalizador de Grubbs de segunda generación, **entonces** podemos generar *monómeros telequéricos* que son susceptibles de actuar como precursores de polímeros biobasados, tales como un poliuretano.

CAPITULO II. FUNDAMENTOS DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Caracterización

La caracterización de los materiales es una parte fundamental en el proyecto de investigación, de modo tal que en este capítulo se explica qué técnicas de caracterización fueron utilizadas, en qué consisten y la importancia de la técnica en este trabajo de tesis.

Las técnicas de caracterización utilizadas en el proyecto de investigación son:

- Pruebas espectroscópicas: Espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear de ^1H .
- Pruebas térmicas: Calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría, análisis dinámico mecánico.
- Pruebas analíticas: Cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas, cromatografía en capa fina.
- Pruebas reológicas: Reología rotacional.

2.1 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica bastante utilizada para la identificación de productos de reacción, en el trabajo realizado fue de suma importancia para el seguimiento de reacción. Es una técnica complementaria que, en conjunto, con otras técnicas térmicas, analíticas, se puede corroborar la obtención de productos.

Fundamento

La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), más comúnmente conocida como espectroscopia de infrarrojo, se ha convertido en una de las técnicas más importantes que se utilizan para identificar materiales poliméricos. Se basa en la interacción entre la materia y la radiación electromagnética de longitudes de onda en la región infrarroja (13300 a 20 cm^{-1}). La radiación electromagnética infrarroja produce cambios vibracionales y de

rotación en la molécula distintiva de la estructura química de la sustancia analizada. El espectro infrarrojo de cualquier sustancia es como la huella digital de los humanos: cada grupo químico del polímero (o aditivo) tiene un patrón de absorción de IR característico que puede correlacionarse con su estructura molecular⁴⁶.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira. Sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos⁴⁷.

- **Transiciones rotacionales**

La energía necesaria para provocar un cambio en los niveles rotacionales es muy pequeña y corresponde a radiaciones de $\bar{\nu} \leq 100 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda \geq 100 \mu\text{m}$).

- **Tipos de vibraciones moleculares**

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son fijas, sino que fluctúan de manera continua como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de estiramiento y deflexión. En una vibración de estiramiento hay un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, balanceo, aleteo y torsión.

Espectrofotómetro FTIR

Un espectrofotómetro de infrarrojo, o espectrómetro de infrarrojo, que mide el espectro de absorción de un material se representa esquemáticamente en la Figura 6. El espectrofotómetro FTIR comprende los siguientes componentes principales: Fuente de infrarrojos, divisor de haz, compartimento de muestra, detector y unidad de proceso de señal.

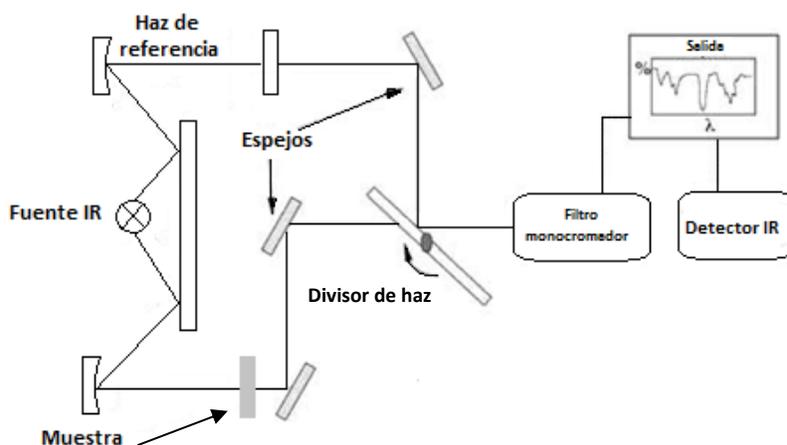


Figura 6. Diagrama esquemático de un espectrómetro de infrarrojo.

2.2 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica valiosa que se ha utilizado en este trabajo de investigación para determinar la estructura del monómero telequérico sintetizado.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una técnica complementaria que consiste en el “mapeo” de la estructura carbono-hidrógeno de la molécula. En conjunto con la espectrometría de masas, IR y la RMN hacen posible determinar la estructura de monómero obtenido.

Fundamento

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en medir la absorción de la radiación electromagnética en la región de radiofrecuencias, de alrededor de 4 a 900 MHz. En la espectroscopía de resonancia magnética nuclear, los núcleos de los átomos son los que participan en el proceso de absorción, para que en los núcleos se formen los estados de energía que hagan posible la absorción, es necesario colocar el analito en un intenso campo magnético.

Se trata de una de las técnicas más potentes con la que los químicos y bioquímicos pueden dilucidar las estructuras de las moléculas ⁴⁷.

Varios tipos de núcleos atómicos se comportan como si estuvieran girando alrededor de un eje, de manera similar a como la Tierra gira a diario. Debido a que tienen carga positiva, estos núcleos giratorios actúan como pequeños imanes en forma de barra e interactúan con un campo magnético externo, denotado por B_0 .

No todos los núcleos actúan de esta manera, pero afortunadamente para los químicos orgánicos, el hidrógeno (^1H) y el núcleo del carbono (^{13}C) tienen espines.

En ausencia de un campo magnético externo, los espines de los núcleos magnéticos se orientan al azar; sin embargo, cuando se coloca una muestra que contiene estos núcleos entre los polos de un imán poderoso, los núcleos adoptan orientaciones específicas, de manera similar a como la aguja de una brújula se orienta en el campo magnético terrestre.

Un núcleo de ^1H o ^{13}C girando puede orientarse de tal manera que su propio campo magnético pequeño se alinea con (paralelo a) o contra (antiparalelo a) el campo externo; sin embargo, las dos orientaciones no tienen la misma energía y probablemente no son iguales. La orientación paralela es ligeramente menor en energía por una cantidad que depende de la fuerza del campo magnético, haciendo que este estado de espín esté muy ligeramente favorecido sobre la orientación paralela (Figura 7)⁴⁸.

Si ahora se irradian los núcleos orientados con radiación electromagnética de la frecuencia apropiada, la absorción de energía ocurre y el estado de menor energía “invierte su espín” al estado de mayor energía. Cuando ocurre la inversión del espín, se dice que los núcleos magnéticos están en resonancia con la radiación aplicada – de ahí el nombre de resonancia magnética nuclear.

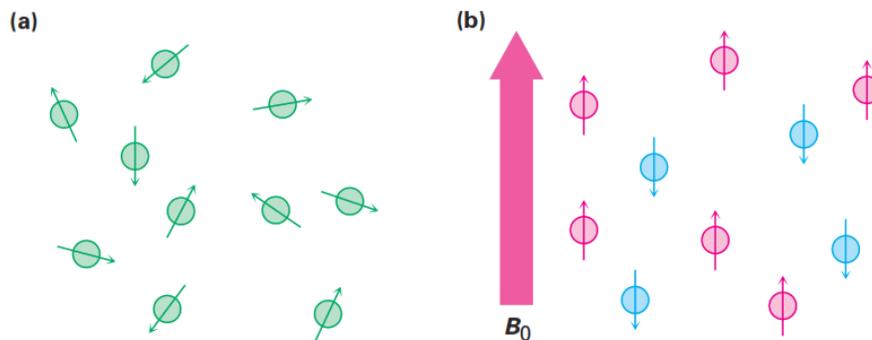


Figura 7. (a) Los espines nucleares se orientan de manera aleatoria en la ausencia de un campo magnético externo, pero (b) tienen una orientación específica en la presencia de un campo externo, B_0 . Algunos de los espines (rojo) están alineados paralelamente al campo externo mientras que otros (azules) están antiparalelos.

La frecuencia exacta necesaria para la resonancia depende de la fuerza del campo magnético externo y de la identidad de los núcleos. Si se aplica un campo magnético muy fuerte, es mayor la diferencia de energía entre los dos estados de espín y se requiere radiación con mayor frecuencia (mayor energía) para invertir el espín. Si se aplica un campo magnético más débil, se requiere menos energía para efectuar la transición entre los estados de espín nucleares.

En la práctica, algunas veces se utilizan imanes superconductores que producen campos magnéticos enormemente poderosos de hasta 21.2 tesla (T), pero son más comunes las fuerzas de campo en el intervalo de 4.7 a 7.0 T; en una fuerza de campo magnético de 4.7 T, llamada energía de radiofrecuencia (rf) en el intervalo de los 200 MHz (1 MHz = 10^6 Hz), pone en resonancia un núcleo de ^1H , y una energía de rf de 50 MHz pone en resonancia un núcleo de ^{13}C . Bajo la fuerza de campo más alta actualmente disponible en instrumentos comerciales (21.2 T), se requieren 900 MHz para la espectroscopia de ^1H .

Los núcleos de ^1H y de ^{13}C no son los únicos en cuanto a su capacidad para exhibir el fenómeno de RMN. Todos los núcleos con un número impar de protones (por ejemplo, ^1H , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P), y todos los núcleos con un número impar de neutrones (por ejemplo, ^{13}C), muestran propiedades magnéticas; sólo los núcleos con número par de protones y neutrones (^{12}C , ^{16}O), no dan lugar a fenómenos magnéticos.

Todos los núcleos en las moléculas están rodeados por electrones. Cuando se aplica a la molécula un campo magnético externo, los electrones que se mueven alrededor de los núcleos aplican por sí mismos pequeños campos magnéticos locales; estos campos magnéticos locales actúan en oposición al campo aplicado de tal manera que el campo efectivo sentido por el núcleo es un poco más débil que el campo aplicado.

La prueba consiste en disolver una muestra orgánica en un disolvente adecuado (por lo general cloroformo deuterado, CDCl_3 , el cual no tiene hidrógenos), y se coloca en un tubo de vidrio delgado entre los polos de un imán. El fuerte campo magnético ocasiona que los núcleos de ^1H y ^{13}C en la molécula se alineen en una de las dos orientaciones posibles, y se irradia la muestra con energía de rf. Si ésta se mantiene constante y se varía la fuerza del campo magnético aplicado, cada núcleo se pone en resonancia a una fuerza de campo ligeramente diferente. Un detector sensible monitorea la absorción de la energía de rf, y se amplifica la señal electrónica y se muestra en un monitor como una señal.

2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La técnica de calorimetría diferencial de barrido es una técnica térmica que nos ayuda a determinar los calores de fusión del D-sorbitol y del 1,4-sorbitán; así como para determinar la temperatura de transición vítrea del poliuretano; y es una técnica complementaria para la determinación de propiedades térmicas de los materiales.

Fundamento

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica térmica que mide los cambios de entalpía, junto con diversos eventos físicos y químicos, que sufre una muestra en un determinado programa de temperatura y tiempo. Mediante el uso de la técnica DSC, es posible evaluar el calor absorbido o emitido por una muestra durante varios eventos térmicos, incluidos la transición vítrea, la fusión, la cristalización, la reticulación, la reacción química, la evaporación y la descomposición química. En la Figura 9 se presenta un termograma de DSC esquemático que ilustra los posibles eventos térmicos de un compuesto

polimérico. Además, se puede determinar la información de la temperatura inicial y final de cada evento⁴⁶.

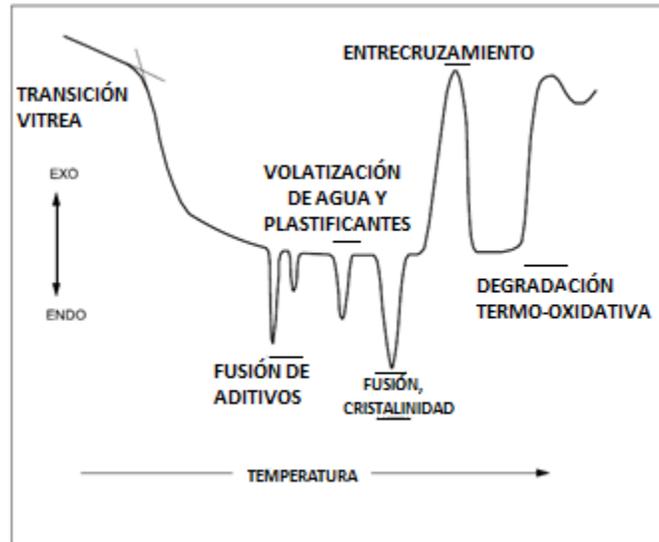


Figura 8. Eventos térmicos de una muestra medidos por DSC.

Se puede determinar la tasa de cambio de la capacidad calorífica o la entalpía en función del tiempo (o la temperatura), por lo que el DSC es una herramienta importante para los estudios cinéticos de reacciones químicas, reticulación y descomposición termooxidativa.

La prueba de DSC requiere muestras que están en el rango de mg (<20 mg), permite determinar las transiciones térmicas de los polímeros en un rango de temperaturas entre -180 °C y 600 °C.

Temperatura de transición vítrea: La temperatura de transición vítrea, generalmente indicada por Tg, es una propiedad común de los polímeros amorfos y semicristalinos. Es la temperatura a la cual el mecanismo de relajación de las macromoléculas se detiene, cuando el polímero se enfría.

Temperatura de fusión: A medida que un polímero semicristalino se calienta por encima de la T_g , a una cierta temperatura los dominios cristalinos se separan y se obtiene un fluido viscoelástico.

Temperatura de cristalización: A medida que se enfría un polímero semicristalino, a una cierta temperatura los dominios cristalinos se reordenan y se obtiene un polímero cristalino.

En la técnica experimental de calorimetría diferencial de barrido se dispone de dos cápsulas. Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente vacía y es la llamada cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. Como regla general, puede decirse que todas las transformaciones o reacciones donde se produce un cambio de energía se pueden medir por DSC.

Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC podemos destacar las siguientes:

- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.

2.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una prueba térmica que nos ayuda en la identificación de las temperaturas de degradación de los productos de reacción, adicional, de que es una

prueba complementaria que nos ayuda en la ratificación de la obtención de los productos de reacción.

Fundamento

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica de análisis térmico que mide los cambios de peso de una muestra en un determinado programa de temperatura-tiempo que funciona según el principio del balance del haz. Mediante el uso de TGA, es posible evaluar los cambios de peso causados por los siguientes eventos térmicos: volatilización de la humedad, volatilización de los aditivos, descomposición de polímeros y aditivos, descomposición de los pigmentos orgánicos y descomposición de algunas cargas minerales (por ejemplo, carbonato de calcio, CaCO_3). Esta técnica de medición se utiliza típicamente para la estabilidad térmica. La cámara de prueba puede calentarse (hasta aproximadamente 1,200 °C) y enjuagarse con gases (inerte o reactivo)⁴⁶. Un gas de purga que fluye a través de la balanza crea una atmósfera que puede ser inerte, como nitrógeno, argón o helio; oxidante, como el aire o el oxígeno; o reductor, como la formación de gas (8 - 10% de hidrógeno en nitrógeno). Con los polímeros, rara vez se necesita una atmósfera reductora. El contenido de humedad del gas de purga puede variar de seco a saturado.

Los polímeros generalmente muestran una pérdida de masa, que puede clasificarse como componentes volátiles, como la humedad absorbida, los disolventes residuales o los aditivos u oligómeros de baja masa molecular que generalmente se evaporan entre la temperatura ambiente y los 300 °C; Productos de reacción, tales como agua y formaldehído, procedentes de la curación de resinas fenólicas y amino, que generalmente se forman entre 100 °C y 250 °C; y generación de productos de degradación volátil resultantes de la escisión de la cadena que generalmente requieren temperaturas por encima de 200 °C pero no más de 800 °C.

Todos estos procesos de pérdida de masa pueden caracterizarse por TGA para proporcionar información como la composición, el grado de curado y estabilidad térmica. La cinética de estos procesos también se puede determinar para modelar y predecir el curado, la estabilidad térmica y el envejecimiento debido a los procesos térmicos y termooxidativos⁴⁹.

Instrumentos

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de una microbalanza sensible, también llamada termobalanza; un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o, algunas veces, reactiva y un sistema computarizado para el control del instrumento y la adquisición y el proceso de los datos. Además, existe la opción común de añadir un sistema para sustituir el gas de purga en aquellos casos en los que este gas se tiene que cambiar durante el experimento⁵⁰.

2.5 Análisis Dinámico Mecánico-Térmico (DMA)

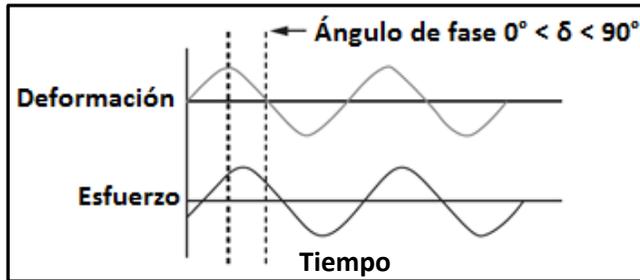
Este análisis térmico es importante como análisis comparativo de las diferentes razones molares en la síntesis del poliuretano. Este análisis determina las propiedades dinámicas-mecánicas de los diferentes poliuretanos sintetizados.

Fundamento

Los polímeros son materiales viscoelásticos, cuyo comportamiento mecánico muestra características tanto de sólidos como de líquidos. De los diferentes métodos para la caracterización de propiedades viscoelásticas, las técnicas mecánicas dinámicas son las más populares, ya que se adaptan fácilmente para estudios tanto de sólidos poliméricos como de líquidos. A menudo se les conoce colectivamente como análisis mecánico dinámico (DMA). Los analistas térmicos a menudo se refieren a las mediciones de DMA en líquidos como mediciones de reología.

El análisis mecánico dinámico consiste en aplicar una pequeña tensión cíclica en una muestra y medir la respuesta de esfuerzo resultante, o de manera equivalentemente, aplicar un esfuerzo cíclico en una muestra y medir la respuesta de deformación resultante. En la mayoría de los instrumentos comerciales de DMA, la deformación es la entrada que se controla, mientras el esfuerzo resultante es medido, esto se observa en la Figura 9.

El DMA se utiliza tanto para estudiar los procesos de relajación molecular en polímeros como para determinar las propiedades mecánicas o de flujo inherentes en función del tiempo y la temperatura.



- Se aplica una entrada (sinusoidal) oscilatoria (deformación o esfuerzo) a una muestra.
- Se mide la respuesta del material (esfuerzo o deformación).
- Se mide el ángulo de fase δ o el cambio de fase entre la entrada y la respuesta.

Figura 9. Principio básico de la operación DMA; se aplica una tensión sinusoidal a una muestra y se mide la tensión sinusoidal resultante. La tensión y el estrés están fuera de fase.

Las aplicaciones para las que se utiliza DMA son:

1. Detectar transiciones derivadas de movimientos moleculares o relajaciones.
2. Determinar las propiedades mecánicas, por ejemplo, el módulo y la amortiguación de materiales viscoelásticos materiales sobre espectro de tiempo (frecuencia) y temperatura.
3. Desarrollar relaciones estructura - propiedad o morfología⁴⁹.

Los polímeros amorfos lineales existen en varios estados físicos característicos dependiendo de la escala de tiempo de la medición y la temperatura. Estos se ilustran en la Figura 10 en términos de una función de módulo arbitrario y se clasifican en vítreo, correoso, flácido, gomoso fluido y viscoso. Todos los polímeros amorfos lineales exhiben estos cinco estados físicos cuando se observan en un amplio rango de tiempo o temperatura.

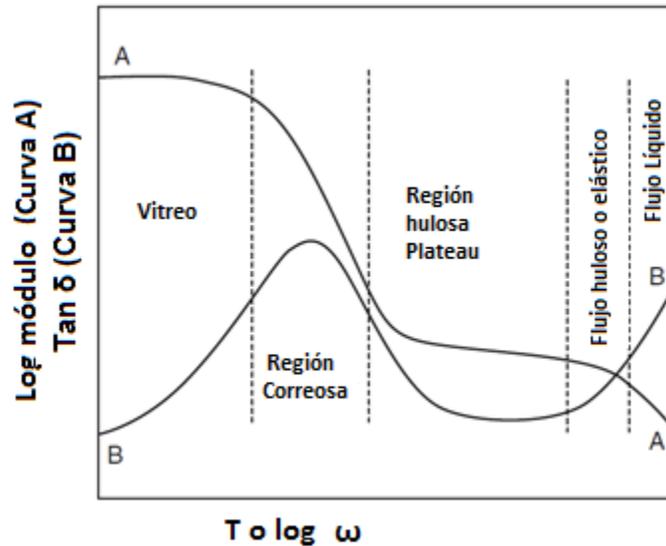


Figura 10. Ilustración de la tangente de pérdida (amortiguación) y las características del módulo de almacenamiento para un polímero lineal amorfo que ilustra varios estados físicos distintos que el polímero asume con temperaturas o frecuencias variables (Collins et al. 1973).

El estado físico particular que exhibe el polímero durante una prueba de DMA depende de la relación de la escala de tiempo de la medición (en este caso, la inversa de la frecuencia) a la velocidad del movimiento molecular. En general, el módulo disminuye ya sea con una frecuencia decreciente o con un aumento de la temperatura.

2.6 Reología

Las pruebas reológicas se realizaron con el fin de determinar las temperaturas de entrecruzamiento para los poliuretanos sintetizados.

Fundamento

La Reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia. Es el estudio de la forma como los materiales responden a un esfuerzo o deformación⁵¹.

La viscosidad es el principal parámetro del material que se utiliza cuando se precisa determinar el comportamiento de los polímeros durante su procesado. Dado que la mayoría

de los procesos empleados en polímeros están gobernados por la velocidad de cizalla, la viscosidad del fundido se determina habitualmente usando equipos que miden la deformación a cizalla.

Reología del curado del termoestables

El curado de un polímero termoestable tiene una cinética o grado de conversión que incrementa conforme aumenta el peso molecular del polímero reactivo. La viscosidad de un polímero reactivo debería incorporar los efectos de la velocidad de deformación, de la temperatura y el grado de curado.

Reometría

En la industria, hay varias formas de analizar cualitativa o cuantitativamente las propiedades del polímero en estado fundido. Las técnicas abarcan desde el análisis sencillo mediante comprobación de la consistencia del material bajo ciertas condiciones, hasta las medidas más complejas para evaluar la viscosidad y las diferencias de esfuerzo normal.

Existen Reómetros tales como: Reómetro capilar, Reómetros rotacionales: placa-placa, placa-cono, concéntricos, entre otros que nos ayudan a determinar las propiedades reológicas de los materiales.

Reómetro Rotacional

Un reómetro rotacional es un tipo de reómetro particular en el que la cizalla se produce mediante un flujo de arrastre entre una parte móvil y una fija, incluidas las siguientes geometrías: placa - placa, placa-cono y cilindros concéntricos. Las principales características de un reómetro rotacional son las siguientes:

- El reómetro rotacional puede medir las propiedades reológicas en condiciones de estado transitorio y estable.
- Puede alcanzar las tasas de corte más bajas de todos los reómetros. Con este equipo es posible obtener velocidades de corte típicamente de 10^{-6} a $2.5 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$.

- Ofrece un alto grado de versatilidad porque se pueden realizar los siguientes tipos de pruebas: prueba dinámica (oscilación), prueba de flujo (rotación), prueba estática, barrido de temperatura, barrido de torque, barrido de frecuencia y barrido de tiempo.

A continuación, se explica brevemente el reómetro placa-cono que es el utilizado en este trabajo de tesis.

Reómetro de cono y plato

El reómetro de cono y plato es un equipo muy utilizado en la industria de los plásticos. En este caso, un disco de polímero es comprimido entre un plato y un cono, tal como se muestra en la Figura 11. Cuando el disco está girando, el par de torsión y la velocidad de giro están relacionadas con la viscosidad, y la fuerza necesaria para mantener el cono junto al plato está relacionada con la diferencia del primer esfuerzo normal. La diferencia del segundo esfuerzo normal está relacionada con la distribución de presiones a lo largo del radio del plato⁴⁶.

Normalmente se utiliza para rangos de viscosidad intermedia. Las mediciones de alta viscosidad están limitadas por los problemas elásticos en los bordes y las mediciones de baja viscosidad están limitadas por los efectos de inercia y la pérdida de muestra en los bordes

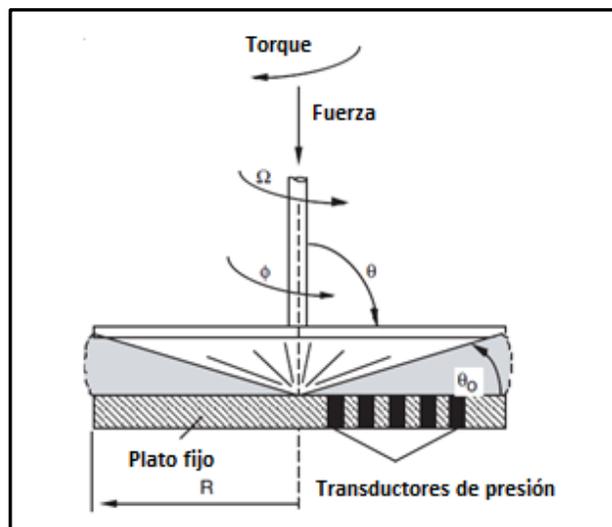


Figura 11. Diagrama esquemático de un reómetro de cono-plato.

2.7 Cromatografía de Gases y Líquidos

Fundamento

La cromatografía de gases (CG) es una de las técnicas más versátiles y ubicuas en los laboratorios, y se usa mucho en la determinación de compuestos orgánicos. Con esta técnica se pueden separar mezclas muy complejas; cuando se acopla con la espectrometría de masas como sistema de detección, con una muy alta sensibilidad, creando un sistema analítico muy poderoso.

Hay dos clases de cromatografía de gases: cromatografía de gas-sólido (de adsorción) y cromatografía de gas-líquido (de partición). De ellas, la más importante es la cromatografía de gas-líquido (GLC, gas-liquid chromatography), usada en la forma de una columna capilar. En cromatografía de gases, la muestra pasa al estado de vapor (si no es ya gaseosa) inyectándola a un puerto calentado, y el eluyente es un gas (el gas acarreador). En general, la fase estacionaria es un líquido soportado en una pared capilar con partículas sólidas inertes, como de tierra de diatomeas (kieselguhr, formado por restos de esqueletos de algas unicelulares marinas, microscópicas, constituidas principalmente por sílice).

Debido a su rapidez y sensibilidad, así como a su amplio espectro de aplicaciones, a partir de su desarrollo, la cromatografía de gases (GC, gas chromatography) se ha ido utilizando cada vez más que las diferentes técnicas de cromatografía de líquidos. Empero, la cromatografía de líquidos tiene un potencial de aplicaciones más amplio debido a que 85% de los compuestos conocidos no son lo suficientemente volátiles o estables como para ser separados por cromatografía de gases.

La riqueza acumulada por parte de la cromatografía de gases ha conducido al desarrollo de los métodos de cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC, high-performance liquid chromatography) que rivaliza en eficiencia con la cromatografía de gases y permite hacer separaciones y mediciones en cuestión de minutos. La causa de la rápida aceptación de la cromatografía de gases en la década de 1950 fue su aplicación inmediata en la industria

petroquímica. En cambio, la aplicación de la HPLC en la industria farmacéutica se convirtió en el pilar de los laboratorios farmacéuticos en la década de 1970, y hoy día el mercado de nuevos instrumentos de HPLC es mayor que el más maduro de la cromatografía de gases.

En los primeros años de la década de 1970, con el desarrollo de la tecnología para producir pequeñas partículas de sílice silanizadas, que fue posible usar las columnas de volumen pequeño y mayor longitud que permitieron un funcionamiento con alta resolución. Hoy en día, a este método se le llama “cromatografía de líquidos de alta eficiencia”.

La figura 12 muestra los componentes básicos de un sistema de HPLC

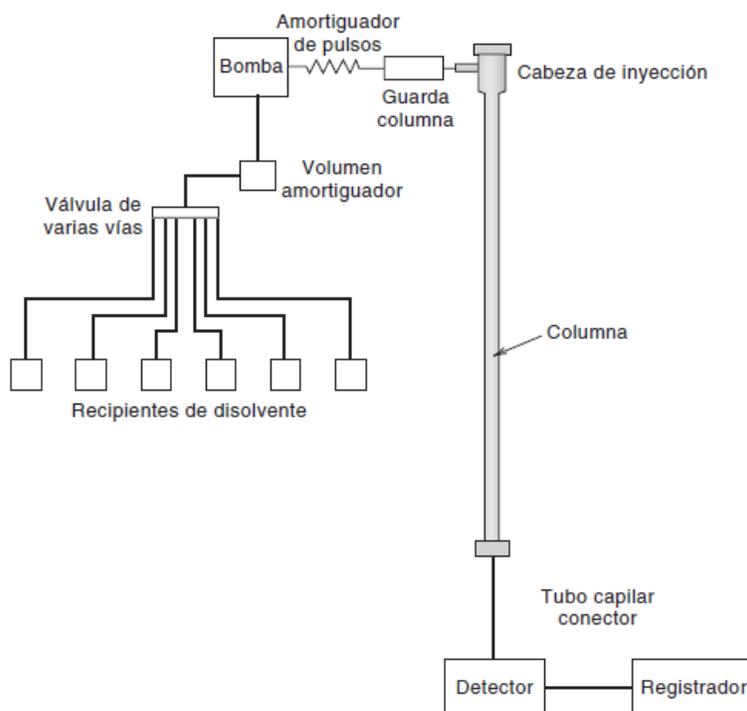


Figura 12. Esquema de un Cromatógrafo de líquidos de alta eficiencia.

La rapidez de distribución de solutos entre la fase estacionaria y la fase móvil, en la cromatografía de líquidos tradicional, está controlada por difusión principalmente. La difusión en los líquidos es en extremo lenta, en comparación con los gases. Para minimizar la difusión y el tiempo requerido para el movimiento de los componentes de la muestra hacia los sitios de interacción en la columna y desde éstos, deben satisfacerse dos criterios.

El primero es que el material de empaque debe estar finamente dividido y tener una alta regularidad esférica para permitir una óptima homogeneidad y densidad de empaque; en segundo lugar, la fase estacionaria debe estar en forma de una película delgada y uniforme, sin lugares para el estancamiento.

Fases Estacionarias

Las micropartículas en la HPLC original eran de gel de sílice o de alúmina, irregulares, porosas, de 10 μm o menos. Desde entonces se han desarrollado partículas esféricas que se pueden empaquetar en forma más homogénea y permiten alcanzar mayor eficiencia. Las partículas son de sílice de alta pureza, con bajo contenido de trazas de metales, y su diámetro típico es de 5 a 10 μm ; sin embargo, las partículas de 3 μm se están usando cada vez más en la cromatografía de alta velocidad. Los tamaños de poro están en el intervalo de 60 a 100 Å , aunque se usan tamaños de poro de 300 Å o más con biomoléculas más grandes, que les permiten penetrar los poros.

La mayor parte de las separaciones con HPLC se lleva a cabo en el modo líquido-líquido (cromatografía de partición), aunque la cromatografía de adsorción es útil para muchas aplicaciones. Las fases estacionarias líquidas se encuentran cubriendo a las partículas o químicamente enlazadas.

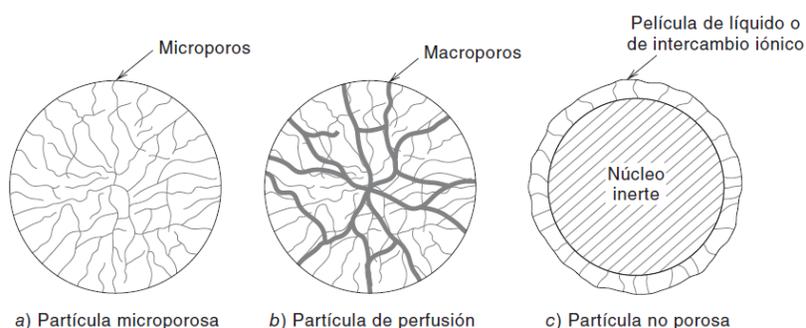


Figura 13. Tipos estructurales de partículas usadas en HPLC. (Según D. C. Scott, en *Modern Practice of Liquid Chromatography*, J. J. Kirkland, ed., Nueva York: Wiley-Interscience, 1971)

Las partículas que se usan con mayor frecuencia son las partículas microporosas o difusivas, permeables al disolvente (véase Figura 13). La superficie en su mayor parte está dentro de los poros. La fase móvil se mueve en torno a las partículas y el soluto se difunde entrando a la fase móvil estancada dentro de los poros e interactúa con la fase estacionaria; a continuación, se difunde saliendo del poro y entra a la fase móvil⁵².

Fase móvil

En la cromatografía de partición líquido-líquido se puede variar la fase móvil, esto es, la “fuerza del disolvente”. Esto es más fácil de hacer que cambiar columnas, y el ajustar la fase móvil es parte del desarrollo en los métodos de separación de cromatografía de líquidos.

En la mayor parte de las aplicaciones, con un disolvente puro no se obtendrá la separación eficiente de una serie de compuestos, y deberá usarse una formulación con dos o más disolventes. El ajuste a una polaridad aceptable permitirá que la resolución sea adecuada para muchos compuestos.

2.8 Cromatografía en capa fina

La cromatografía en capa fina (en inglés thin layer chromatography o TLC) es una técnica analítica rápida y sencilla, muy utilizada en un laboratorio de Química Orgánica.

Consiste en la separación de mezclas en cantidades de microgramos por movimiento de un disolvente a través de una superficie plana; los componentes migran a diferentes velocidades debido a las diferencias en solubilidad, adsorción, tamaño o carga; la elución se detiene cuando el frente del disolvente alcanza el lado opuesto de la superficie o antes, y los componentes se examinan in situ o se eliminan para su posterior análisis⁵³.

Entre otras cosas permite:

- Determinar el grado de pureza de un compuesto. Se puede determinar así, por ejemplo, la efectividad de una etapa de purificación.
- Comparar muestras. Si dos muestras corren igual en placa podrían ser idénticas. Si, por el contrario, corren distinto entonces no son la misma sustancia.

- Realizar el seguimiento de una reacción. Es posible estudiar cómo desaparecen los reactivos y cómo aparecen los productos finales o, lo que es lo mismo, saber cuándo la reacción ha acabado⁵⁴.

Para la mayoría de las muestras, que son solubles en disolventes orgánicos y de bajo peso molecular, la cromatografía de adsorción (también llamada cromatografía líquido-sólido, LSC) sobre gel de sílice, óxido de aluminio u otros óxidos inorgánicos es adecuada. La separación se basa en la interacción específica de los grupos funcionales en la superficie del adsorbente con los de la muestra. El gel de sílice es, con mucho, el adsorbente más usado, disponible en calidad constante y a un costo comparativamente bajo. Debido a su naturaleza iónica, el óxido de aluminio ofrece selectividad adicional; sin embargo, es más difícil obtener productos con propiedades de separación consistentes⁵⁵.

Los componentes separados generalmente no se eluyen de la superficie, sino que se examinan *in situ*.

CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para validar la obtención de los productos en las diferentes etapas de la síntesis, se caracterizaron los compuestos mediante diferentes técnicas de caracterización. A continuación, se describe el método y equipo utilizados:

3.1 Equipo y condiciones de prueba

1. Los espectros de Infrarrojo (IR) se realizaron en un espectrómetro ATR modelo 4500, Agilent Technologies. Para el análisis, los materiales fueron colocados directamente en el cristal del accesorio ATR, sólo evitando la presencia de trazas de disolvente y humedad que pudiese afectar la medición. Todos los espectros fueron tomados con los siguientes parámetros: 32 barridos, 2 cm^{-1} de resolución en modo de transmitancia, en el intervalo de 4000 cm^{-1} a 550 cm^{-1} .
2. Los análisis de Resonancia magnética nuclear de ^1H (RMN) se realizaron en un equipo NMR Bruker, modelo Avance-II 500. Para los análisis se utilizó un disolvente deuterado que fuese soluble en cada muestra, en cada espectro de RMN se indica el disolvente que se utilizó para cada análisis.
3. Las cromatografías de líquidos se realizaron en un Cromatógrafo modelo HPLC YL9100, empleando una fase móvil de ácido sulfúrico a 0.005 N con flujo de 0.6 ml/min, y una temperatura en horno de columna de 60°C. La columna ocupada fue: Rezek ROA Organic Acid 300 x 7.8mm, y el análisis se llevó a cabo durante 35 minutos.
4. La determinación de transiciones térmicas se realizó con un Calorímetro Diferencial TA-Instruments modelo Q2000 bajo las siguientes condiciones:

- Un primer ciclo de calentamiento de -90 a 300°C con una rampa de 10 °C/min y atmósfera inerte de nitrógeno.
 - Un ciclo de enfriamiento de enfriamiento de 300 a -90 °C con rampa de 10°C/min y atmósfera de nitrógeno.
 - Un segundo ciclo de calentamiento de -90 a 300°C a razón de 10°C/min y atmósfera inerte de nitrógeno.
5. El comportamiento térmico se determinó mediante un analizador Termogravimétrico (TGA) Q50 TA Instruments. Se efectuaron los análisis bajo las siguientes condiciones:
- 40°C a 600°C bajo atmósfera inerte de nitrógeno con rampa de calentamiento de 10 °C/min.
 - y de 600°C a 900°C en presencia de oxígeno con rampa de calentamiento de 10°C/min.
6. Para el análisis dinámico mecánico del poliuretano sintetizado se utilizó un Analizador Dinámico Mecánico Q800, TA Instruments. Las condiciones del análisis son:
- Modo película tensión (16.5 mm x 9.7 mm x1.35 mm).
 - Rango de temperatura -90°C a 150°C con rampa de calentamiento 3°C/min.
 - Preload 0.5 N, frecuencia de oscilación 1 Hz, amplitud entre 10-20 µm.
7. Para el análisis reológico se utilizó un Reómetro Rotacional cono-plato modelo AR2000.
- Barrido de temperatura de 20°C a 130°C, 1 Hz de frecuencia y amplitud de deformación de 1.25%

En la siguiente sección, se describen las metodologías y los materiales utilizados en cada reacción de la ruta de síntesis.

3.2. Reacción de Metátesis de ácido oleico: ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico.

a) Materiales y reactivos

- Ácido oleico 90%, Sigma Aldrich; cis-9-ácido octadecenoico F.E.: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.
- Catalizador de Grubbs 2da. Generación, SKU: 569747; F. E: $\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PRu}$.
- Diclorometano R.A.; F.E.: CH_2Cl_2 .
- N, N Dimetiletanolamina; F.E.: $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Sigma Aldrich.

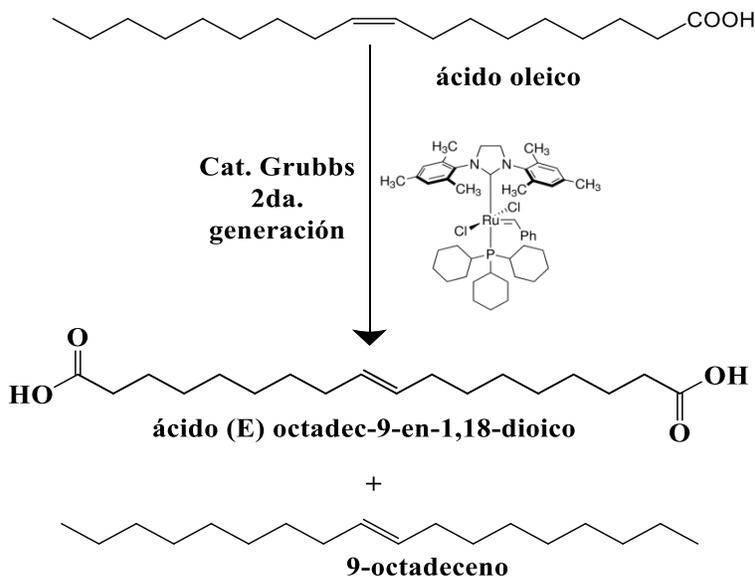
b) Método: Reacción de metátesis de ácido oleico

200 ml (0.633 mol) de ácido oleico son colocados en un matraz de tres bocas totalmente hermético acondicionado con un termopar para la lectura de temperatura y una barra magnética para mantener agitación constante, el matraz es colocado en un baño de glicerina con el fin de mantener una temperatura de 55°C, cuando el ácido oleico llega a los 55°C, se elimina el aire atmosférico con vacío y se introduce atmósfera de nitrógeno, en ciclos de eliminación-adición en 3 ocasiones. Previamente se han solubilizado 0.244g (0.00028 mol) de catalizador de Grubbs de segunda generación en 10 ml de Diclorometano. Al asegurarse de mantener una atmósfera de nitrógeno dentro del matraz, se procede a inyectar el catalizador disuelto y se homogeniza por un par de minutos con agitación continua, se observará la ebullición del diclorometano el cual será eliminado con vacío, se introduce nuevamente nitrógeno para seguir manteniendo la atmósfera inerte, se realiza al menos 3 ciclos continuos de vacío-adición de nitrógeno para eliminar por completo el diclorometano. Dejar la reacción por 48 horas a 55°C y agitación constante, a los 5 minutos de avance de reacción se podrá observar cómo precipita el ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico producido.

Al concluir las 48 horas, se adicionó N, N Dimetiletanolamina en relación 1:1 respecto al catalizador: 0.013 ml de N, N Dimetiletanolamina, para detener la reacción.

El producto de reacción es caracterizado por Espectroscopia de Infrarrojo, Calorimetría diferencial de barrido, Termogravimetría y Resonancia magnética nuclear de ^1H para verificar la obtención del ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico.

La reacción de metátesis del ácido oleico produce 2 productos, según la reacción 9, descrita en la ruta de reacción de la sección 1.2. Se produce un alqueno: el 9-octadeceno y nuestro producto de interés el ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico.



Reacción 9. Metátesis de ácido oleico.

Ngo H, Kerby J & Foglia Thomas¹ reportaron que la purificación del ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico lo realizaron por recristalización con una mezcla de hexano y acetato de etilo en relación 1:6. En este trabajo, la purificación se ha realizado por cromatografía en columna de sílice.

3.2.1 Purificación por columna del ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico

a) Materiales y reactivos

- Columna de separación.
- Ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico Hexano.
- Acetato de etilo.
- Metanol.

b) Método

La columna de vidrio es empacada con sílice y el ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico es molido en un mortero de Ágata. El ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico fue disuelto en metanol y se soportó en sílice en una relación 1:10 en peso, mediante evaporación del metanol a sequedad hasta obtener una mezcla uniforme, éste mezcla se colocó en la columna y se dejó pasar un sistema de elución 95 Hexano/ 5 Acetato de etilo, donde primeramente se separó la olefina producida: 9-octadeceno después, se cambió el sistema elución a 80 Hexano/10 Acetato /10 metanol para finalmente separar el ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico.

3.3 Deshidratación del D-sorbitol

a) Materiales y reactivos

- D-Sorbitol, 99%, Sigma Aldrich, C₆ H₁₄ O₆, PM= 182.17 g/mol.
- 1 solución de H₂SO₄ en agua a 1 μmol.

b) Método

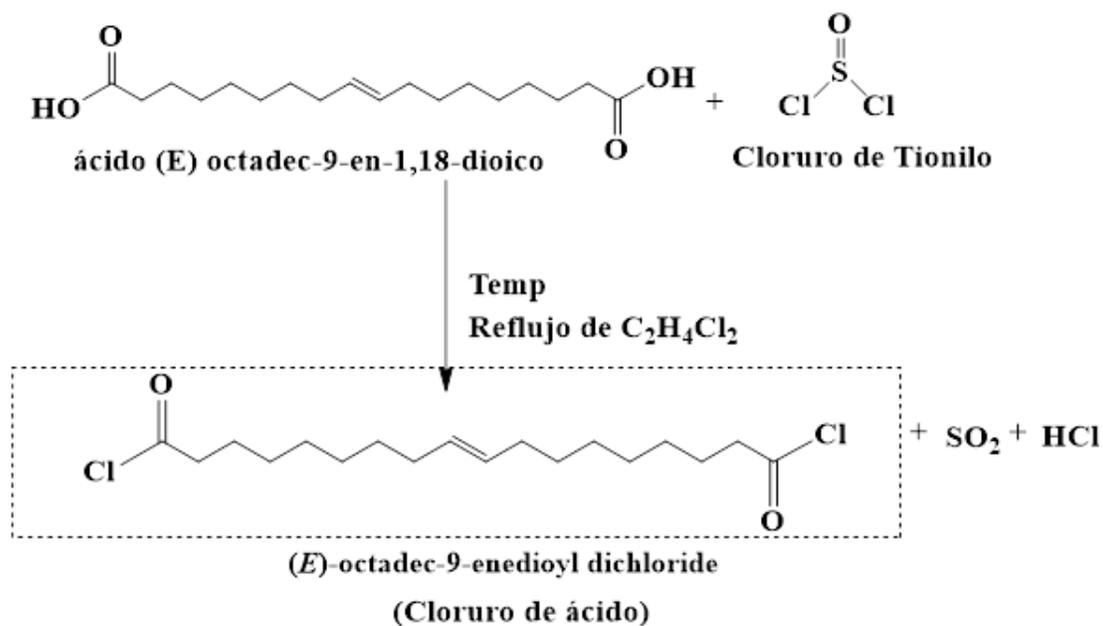
La reacción de deshidratación del D-sorbitol se realizó en un matraz de tres bocas con barra magnética para mantener agitación constante, un termopar para el control de temperatura, un condensador y un sistema de vacío para eliminación de agua producida. El matraz es sumergido en un baño de aceite capaz de mantener el sistema a una temperatura de 130°C. Antes de iniciar la reacción, se prepara una solución de ácido sulfúrico R.A. en agua a una concentración de 1μmol. En el matraz de 3 bocas se carga 4 g (0.022 mol) de Sorbitol, se calienta suavemente hasta fundir y enseguida se agrega 0.5 ml de la solución de H₂SO₄ para continuar la agitación y se toma el tiempo hasta completar 120 min de reacción. Durante la reacción, el agua producida es eliminada continuamente por vacío.

Mizuho Yabushita³⁴ indica que utilizando el H₂SO₄ como catalizador genera mejores rendimientos para la producción del 1,4-sorbitán, debido a que la reacción produce varios isómeros como el 2,5 Iditan e isosorbide, entre otros.

El 1,4-sorbitán producto es caracterizado por Espectroscopia de Infrarrojo, Resonancia magnética nuclear de ^1H , Calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría.

3.4 Reacción de Cloración-Esterificación

La reacción de cloración consiste en la incorporación de cloro en ambos extremos de la molécula del ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico, mediante una reacción de sustitución nucleofílica acílica, tal como se indica en la reacción 10.



Reacción 10. Reacción de Cloración.

Como la reacción produce HCl es importante que la reacción se trabaje en una campana de extracción y que el sistema de reacción cuente con una trampa de humedad para eliminar cualquier traza de humedad presente en el sistema; la presencia de humedad provoca que se vuelva reversible la reacción.

a) Materiales y reactivos

- Ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico.
- 1,2-dicloroetano.

- Cloruro de Tionilo, SOCl_2 .
- 1,4-sorbitan.
- Trietilamina.

b) Reacción de Cloración

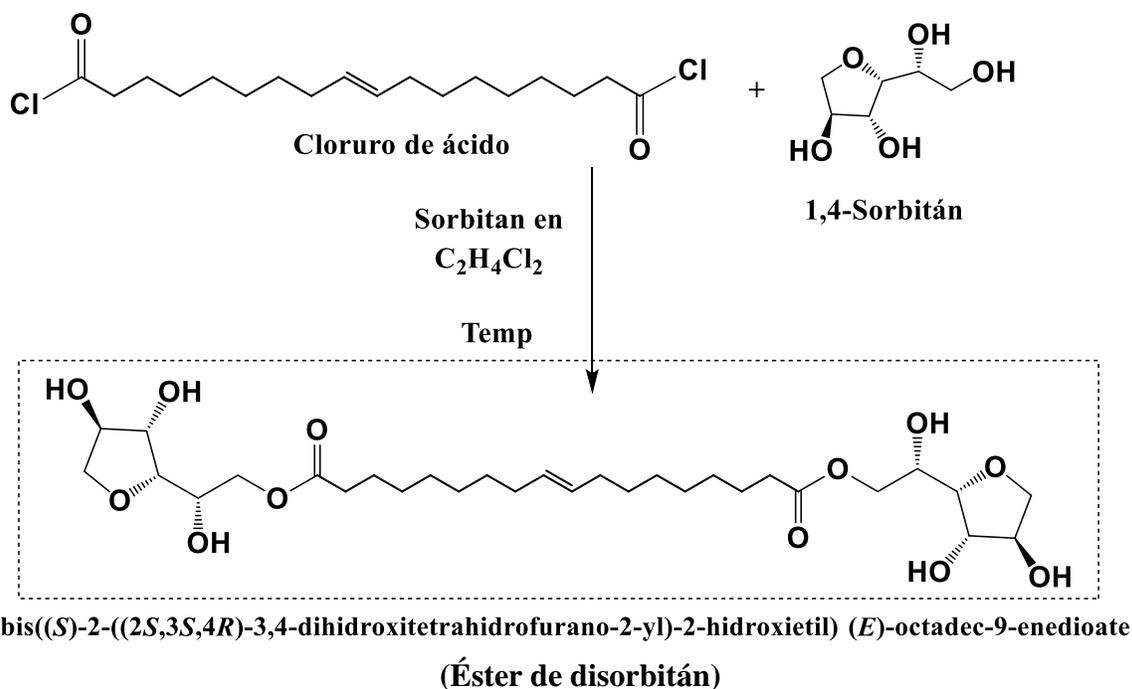
El sistema de reacción consiste en un matraz redondo montado en una parrilla de calentamiento, un condensador de rosario unido al matraz para mantener reflujo de disolvente es importante que, en la salida del condensador se monte una trampa de humedad para obtener alto rendimiento. En el matraz redondo se colocan 5 g (0.016 mol) de ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico y se adiciona 40 ml de 1,2-dicloroetano, se agita con barra de magnética y se calienta a 80°C para llevarse a cabo la reacción en reflujo. Se adicionan 2.5 ml (0.034 mol) de cloruro de tionilo, SOCl_2 . Se dejar reaccionar y se monitorea la obtención del cloruro de ácido por espectroscopia de infrarrojo. La ausencia de la banda absorción de los grupos OH- , indica que se está sustituyendo por el Cl- , esto se observa en la banda de absorción de los $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, adicional a esto, la banda de absorción del grupo carbonilo de -COOH cambia de 1709 cm^{-1} a 1796 cm^{-1} debido al carbonilo de -COCl .

Al finalizar la reacción, se elimina el 1,2-dicloroetano sobrante mediante destilación, teniendo cuidado que en el rotavapor no exista trazas de humedad, de otro modo, estaríamos revirtiendo la reacción y regresado al ácido carboxílico de partida.

c) Reacción esterificación

Los cloruros de ácido facilitan la sustitución nucleofílica de los cloruros por alcoholes, en este caso, el hidroxilo primario del 1,4-sorbitán es el que tratará de reaccionar con el cloruro de ácido obtenido en la anterior etapa, para finalmente obtener el monómero telequérico, objetivo de este trabajo (reacción 11).

Al finalizar la esterificación, el producto se purifica por diferencia de peso molecular y polaridad con el fin de obtener el monómero lo más puro posible.



Reacción 11. Esterificación, obtención del monómero telequérico.

La reacción de Esterificación es llevada a cabo mediante la metodología siguiente:

Se disuelven 5.3 g (0.032 mol) de 1,4-sorbitán en 60 ml de 1,2-dicloroetano y es adicionado al matraz redondo que contiene el cloruro de ácido, se coloca el condensador de rosario y se calienta a reflujo iniciando el monitoreo por espectroscopia de infrarrojo (IR). Se deja la reacción por 60 min bajo estas condiciones y se adicionan gota a gota 2.5 ml (0.018 mol) de trietilamina. Seguir monitoreo y avance de reacción por espectroscopia de infrarrojo.

Se detiene la reacción hasta que el grupo carbonilo de -COCl cuya banda de absorción en FTIR aparece a 1796 cm^{-1} , cambie a una frecuencia de vibración correspondiente a un éster, lo cual indicará la obtención del monómero telequérico. El desplazamiento del grupo carbonilo en el monómero es observado a los 1737 cm^{-1} , que en referencias como en el *Plastics Testing and Characterization*⁴⁶ indican que efectivamente la señal corresponde a un carbonilo de un éster. Adicionalmente, las bandas de absorción del 1,4-sorbitan tales como la banda ancha de los OH-, los grupos CH₂- y el anillo aromático son las bandas de absorción complementarias que indican la formación del éster de disorbitán.

Al finalizar la reacción, el disolvente sobrante es rotoevaporado y el monómero es purificado por cromatografía.

3.5 Purificación del diéster de sorbitán

Esta es la última etapa en el proceso de obtención del monómero. Como ya se mencionó, en la deshidratación del D-sorbitol se producen algunos isómeros que pueden intervenir en la formación del monómero, por lo que fue necesario optar por 2 etapas de purificación: la primera etapa por diferencia de peso molecular: con resina de exclusión de tamaño SEC SX1 y la segunda etapa, por diferencia de polaridad de materiales: en una columna de sílice.

a) Materiales y reactivos

- Resina de exclusión de tamaño tipo SEC SX-1, BIO RAD.
- Columna de separación.
- Tetrahidrofurano (THF).

3.5.1 Separación No. 1 por resina SEC SX 1.

16.2 g de resina SEC SX-1 es humectada con 350 ml de tetrahidrofurano durante 24 horas, con esta resina se empacó una columna de vidrio de 35 cm de largo x 2 cm de diámetro y se purificaron 3 gramos de monómero en un sistema de elución de tetrahidrofurano.

Las fracciones obtenidas fueron evaluadas por espectroscopia de infrarrojo para identificación de los materiales.

3.5.2 Separación No. 2 por diferencia de polaridad.

Se montó una columna de cromatográfica con sílice y la fracción separada en etapa 1, ahora es separada por polaridad, el sistema de elución ocupado fue 100% diclorometano. Las fracciones obtenidas fueron evaluadas por espectroscopia de infrarrojo.

El monómero purificado por la separación No. 1 y No. 2 es utilizado en la polimerización de un poliuretano para verificar su desempeño como monómero.

3.6 Polimerización de un poliuretano

a) Materiales y reactivos

- Diisocianato de 4,4'-difenilmetano.
- Monómero purificado éster de disorbitán.

b) Metodología de Polimerización

La polimerización se realizó con el diisocianato de 4,4'-difenilmetano y el monómero purificado, en una relación 1:1 de acuerdo con los grupos funcionales disponibles. La polimerización se llevó a cabo en un molde metálico de probetas para análisis dinámico mecánico (DMA) bajo temperatura de curado.

La polimerización se realizó bajo el siguiente procedimiento: se colocó, en la cavidad del molde de probetas para DMA, 0.744 g del monómero y del diisocianato en una relación 1:1 en función de los grupos funcionales, se colocó el molde en una prensa a una temperatura de 60°C, y se mantuvo por 15 minutos para el desfogue de cualquier material volátil. Al finalizar los 15 minutos, se incrementó la temperatura a los 120°C, y la prensa cerró el molde a una presión de 7 toneladas, donde el material fue curado y moldeado durante 30 min. Se prosiguió a desmoldear la probeta moldeada de poliuretano, se prosiguió a caracterizar y a realizar pruebas dinámico - mecánicas. Es importante señalar que en la cavidad del molde se colocó papel térmico encerado con el fin de desmoldear el poliuretano sin mayor problema.

CAPITULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La ruta de síntesis consistió en 3 etapas: la primera, la metátesis del ácido oleico para obtener el ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico; la segunda etapa, la cloración del ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico para la obtención del cloruro de ácido y finalmente, la tercera etapa la esterificación del cloruro de ácido para la incorporación del 1,4-sorbitán. Para cada etapa, los productos fueron caracterizados por Espectroscopia de infrarrojo, calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría y resonancia magnética nuclear, los resultados y su análisis son presentados a continuación.

4.1 Resultados

4.1.1. Metátesis de ácido oleico: Obtención de ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico.

Se realizó la metátesis del ácido oleico para obtener el ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico, el cual fue purificado por columna de separación empacada con sílice para eliminar el 9-octadeceno, subproducto de la reacción. El ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico fue caracterizado mediante espectroscopia de infrarrojo, calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría y resonancia magnética nuclear de ^1H para validar su obtención e identificar sus propiedades.

El espectro de infrarrojo del ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico purificado es presentado en la Figura 14.

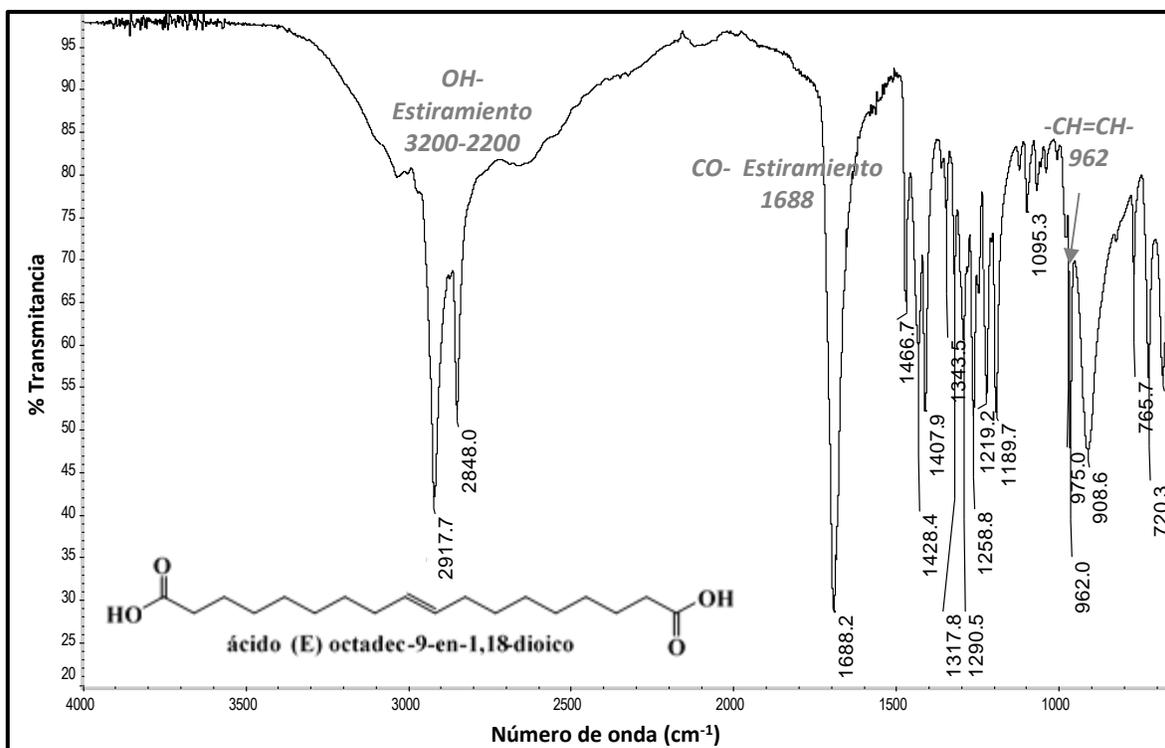


Figura 14. Espectro IR de ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico.

El espectro de infrarrojo del ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico presenta una banda de absorción correspondiente al enlace *trans* -CH=CH- a los 962 cm⁻¹ y que es corroborada por RMN de ¹H presentada más adelante. El ácido oleico presenta un enlace *cis* y al finalizar la reacción de metátesis produce un doble enlace con configuración *trans*, que es característico de este tipo de reacción.

La Figura 15 se presenta una comparación del ácido oleico (ácido 9-*cis* octadecenoico), con el cual partimos para la reacción de la metátesis, y el ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico, producto final de la reacción, con el fin de observar la diferencia entre los espectros. De las diferencias más significativas se encuentra la banda de absorción a los 1706 cm⁻¹ característica del grupo carbonilo del ácido oleico, en cambio para el ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico existe un corrimiento evidente de la banda con un pico a los 1688 cm⁻¹, que refiere a la contribución de los 2 grupos carbonilos presentes en los extremos de la estructura del ácido. El grupo OH- del ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico se vuelve mucho más ancho e

intenso entre 2200 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} , debido a la contribución de los grupos $-\text{COOH}$ ubicados en los 2 extremos de la estructura, esta banda no es observada en el ácido oleico.

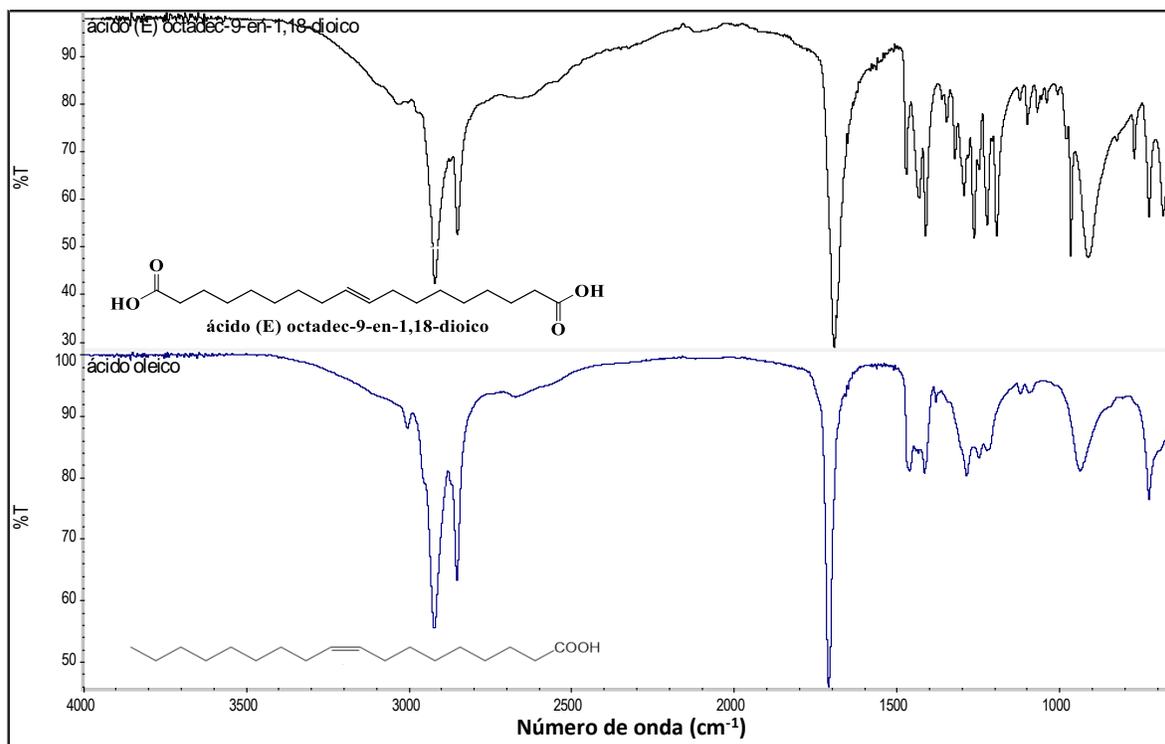


Figura 15. Comparativo de espectro IR de ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico Vs espectro IR del ácido oleico.

El 9-octadeceno, subproducto de la metátesis del ácido oleico, fue recolectado de la separación en la columna de cromatografía empaquetada con sílice. El espectro de infrarrojo de la Figura 16 corrobora las señales características de este material: La banda de absorción a los 965 cm^{-1} indica la vibración del $-\text{C}=\text{C}-$; 2956 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} , 1461 cm^{-1} , 1378 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} atribuidas a las señales características de grupos alifáticos; la banda de absorción de 721 cm^{-1} que es característica de una cadena de $-\text{CH}_2-$. Lo importante de la caracterización de la olefina es validar que se obtiene como subproducto el 9-octadeceno y con ello asegurar que se ha llevado a cabo la metátesis.

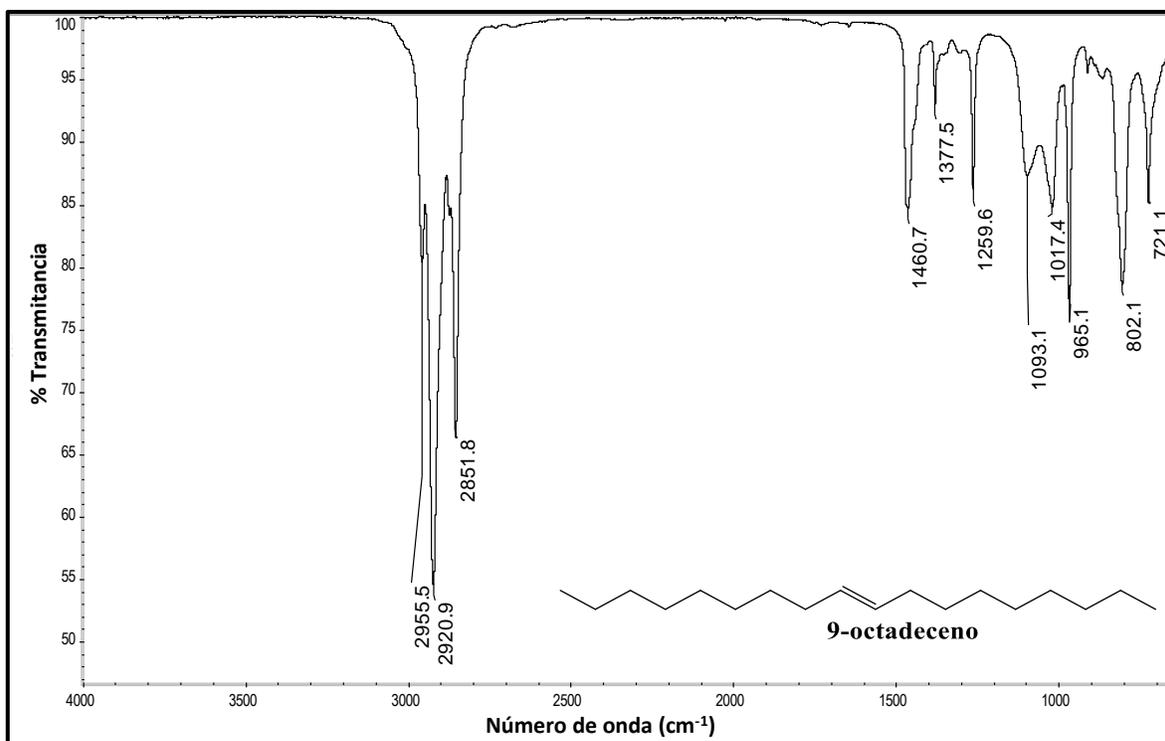


Figura 16. Espectro IR de 9-octadeceno.

Adicional a la espectroscopia de infrarrojo, el ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico fue evaluado por calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría para la identificación de las transiciones térmicas de fusión y descomposición del material. El termograma de Calorimetría diferencial de barrido (DSC) presentado en la Figura 17, donde se muestra un proceso endotérmico a los 101 °C que corresponde a la fusión del ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico.

Referencias tales como Internationally Peer Reviewed Chemical Safety Information, reporta que el ácido oleico tiene un punto de fusión a los 13.4 °C, con lo cual se puede corroborar que el ácido oleico ha reaccionado y ha transformado en otro material.

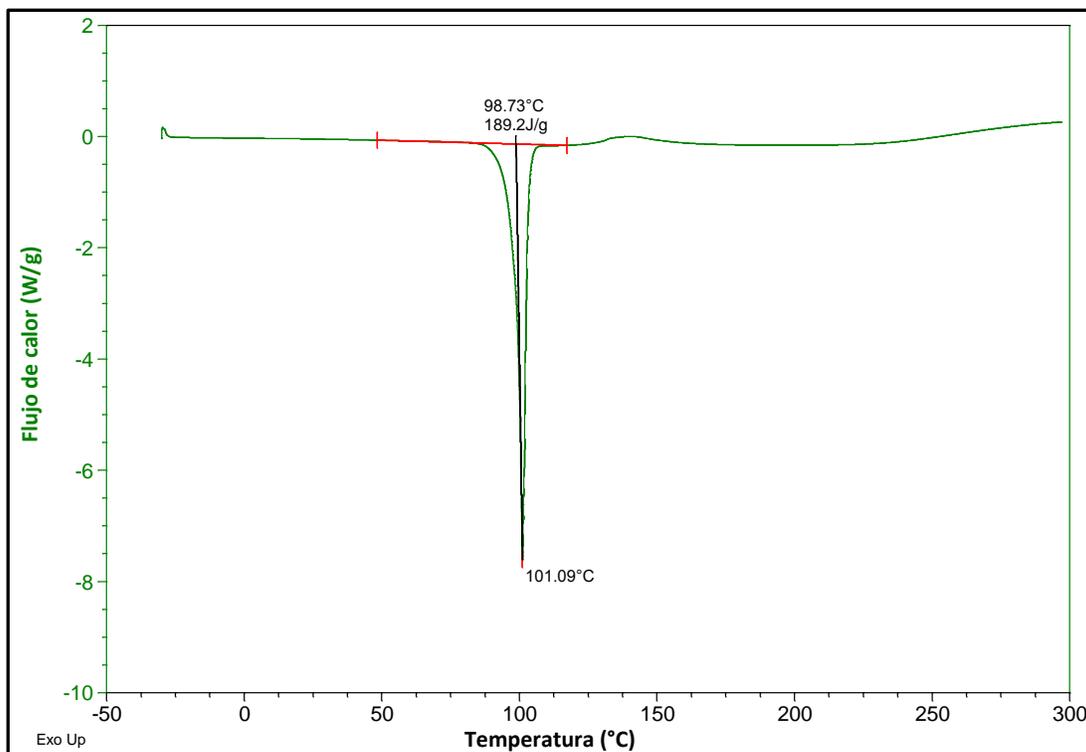


Figura 17. Termograma de DSC ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico.

Se realizó un análisis termogravimétrico al ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico, el cual es mostrado en la Figura 18. En este análisis se observa una pérdida de peso del 95.3% a una temperatura máxima de 309°C, que corresponde a la pérdida del ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico, y por encima de los 400°C con un porcentaje de 3.7% de pérdida en peso, se puede inferir que corresponde a geles subproductos de la metátesis cruzada.

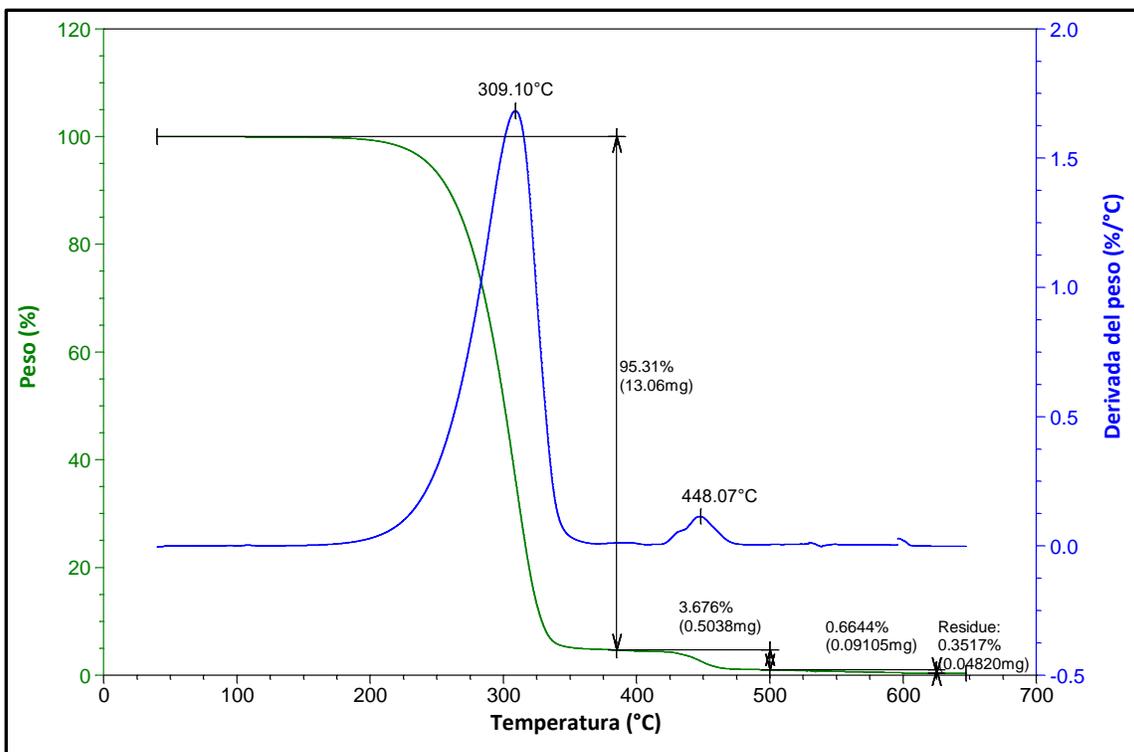


Figura 18. Termograma de TGA de ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico.

Una pequeña muestra de ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico fue disuelta en cloroformo deuterado para ser evaluada por Resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H .

El espectro de RMN se muestra en la Figura 19, donde se realiza la asignación de los hidrógenos, se identifican los desplazamientos y se integran las áreas de los hidrógenos.

En el análisis del espectro se tiene: ^1H NMR (500 MHz, Cloroformo-*d*) δ 11.08 (s, 1H), 5.46 – 5.26 (m, $J=18.9\text{Hz}$ - trans CH=CH, 2H), 2.34 (t, $J = 7.4$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, 4H), 1.96 (t, $J = 8.9$ Hz, $-\text{CH}_2$, 4H), 1.72 – 1.53 (m, $-\text{CH}_2$, 4H), 1.30 (dt, $J = 9.3, 4.5$ Hz, $-\text{CH}_2$, 16H). Con este análisis, se valida la obtención del ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico debido a que existe una concordancia con las señales de desplazamiento e integración de los hidrógenos contenidos en la estructura.

Con la constante de acoplamiento de 18.9 Hz para $-\text{CH}=\text{CH}-$ se corrobora que corresponde a una posición trans.

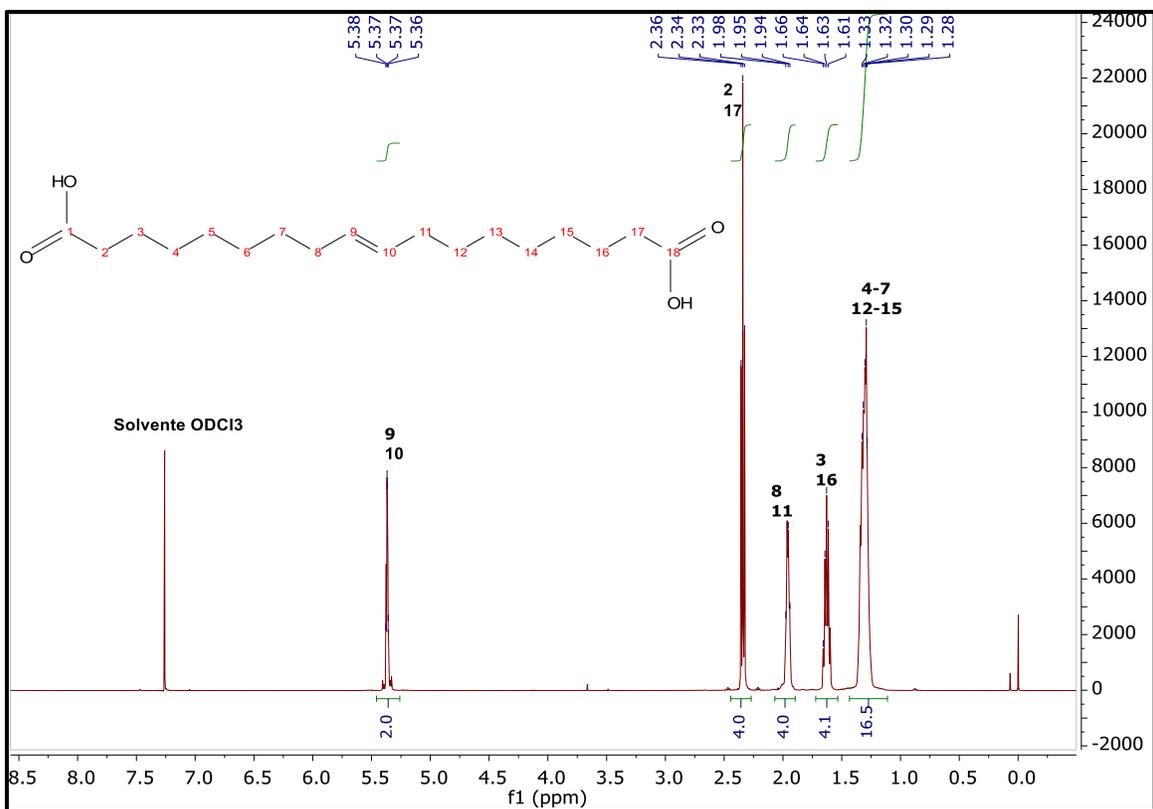


Figura 19. Espectro RMN de ^1H de ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico.

4.1.2. D-Sorbitol y obtención de 1,4-sorbitán.

Antes de llevarse a cabo la deshidratación del D-sorbitol, este alditol fue caracterizado por espectroscopia de infrarrojo, calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría y resonancia magnética nuclear de ^1H .

El espectro de espectroscopia de infrarrojo (IR) se muestra en la Figura 20, donde se presenta la vibración de estiramiento del OH- a una longitud de onda de 3224 cm^{-1} . Así mismo se presentan las vibraciones de estiramiento C-O de alcoholes primarios a 1046 cm^{-1} , C-O de alcoholes secundarios a 1086 cm^{-1} . Las bandas correspondientes a la vibración de metilenos ($-\text{CH}_2-$) y metinos ($-\text{CH}-$) las observamos como sigue: vibración de estiramiento a 2929 cm^{-1} y la vibración de deformación C-H a 1414 cm^{-1} . La vibración de deformación C-O a los 1300 cm^{-1} .

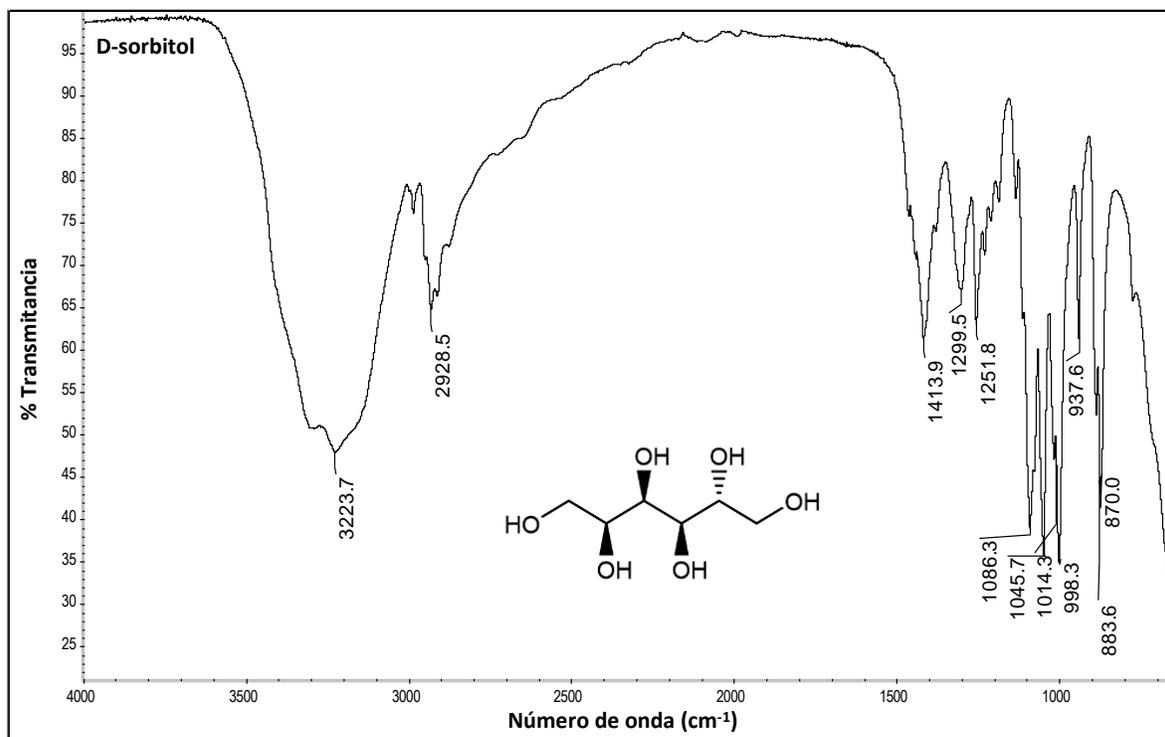


Figura 20. Espectro IR de D-sorbitol.

Se realizó el análisis de Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para identificar las transiciones térmicas del D-sorbitol. El termograma de DSC se muestra en la Figura 21, donde se observa un punto de fusión a los 97.8°C, en el primer ciclo de calentamiento. En el análisis de termogravimetría (TGA) mostrado en la Figura 22, el D-sorbitol pierde un peso del 99.4% a los 319.0°C, que se debe a la degradación térmica del material.

Finalmente, el D-sorbitol fue disuelto en agua deuterada y fue analizado por Resonancia magnética nuclear de ^1H . El espectro RMN de ^1H se muestra en la Figura 23 y la tabla 1 se realiza la asignación de los hidrógenos y desplazamientos.

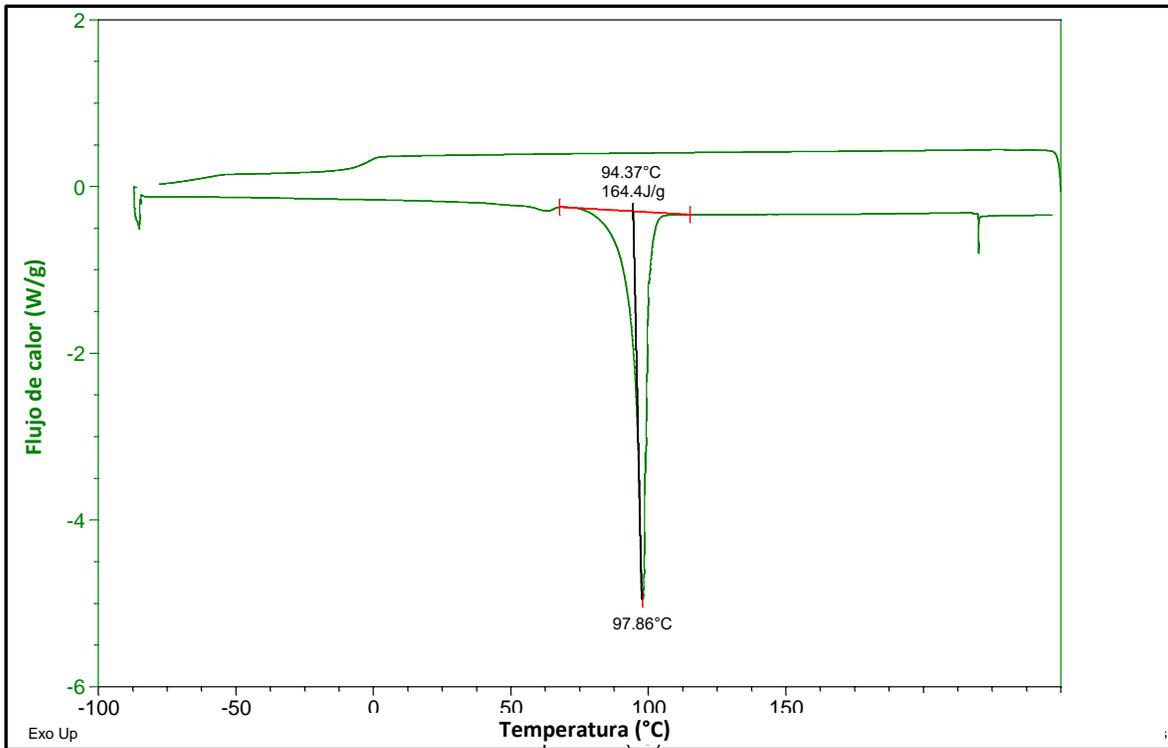


Figura 21. Termograma de DSC de D-Sorbitol.

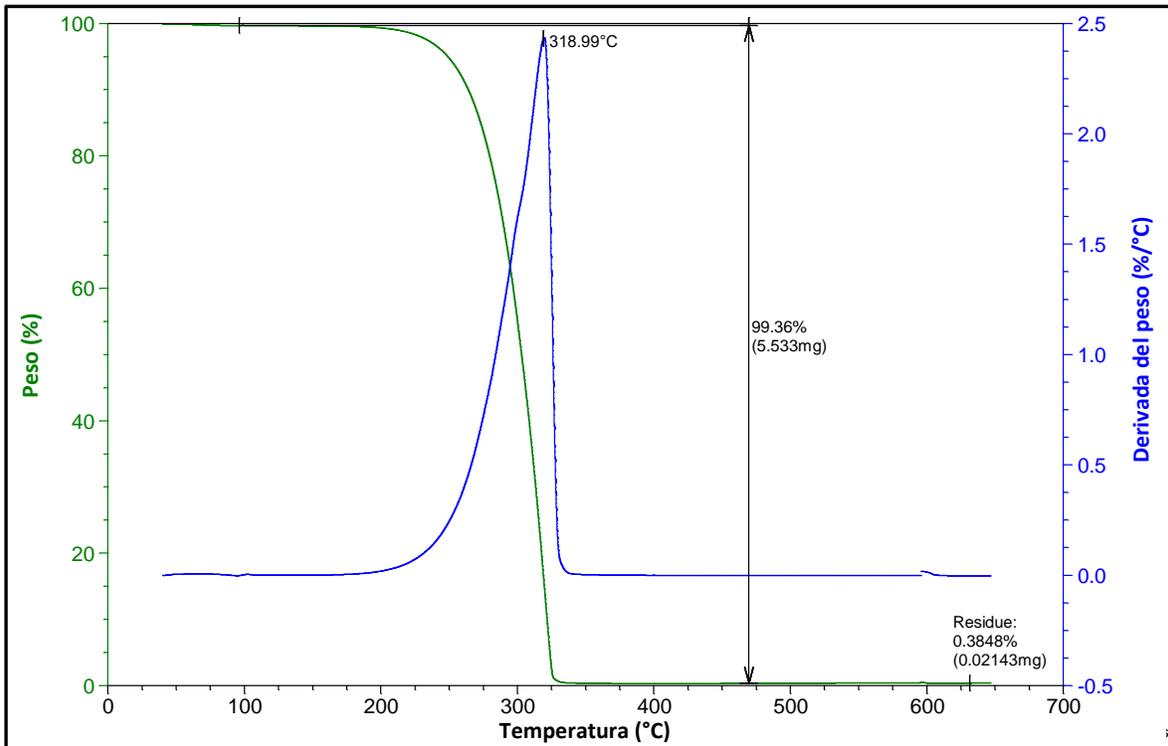


Figura 22. Termograma de TGA de D-Sorbitol.

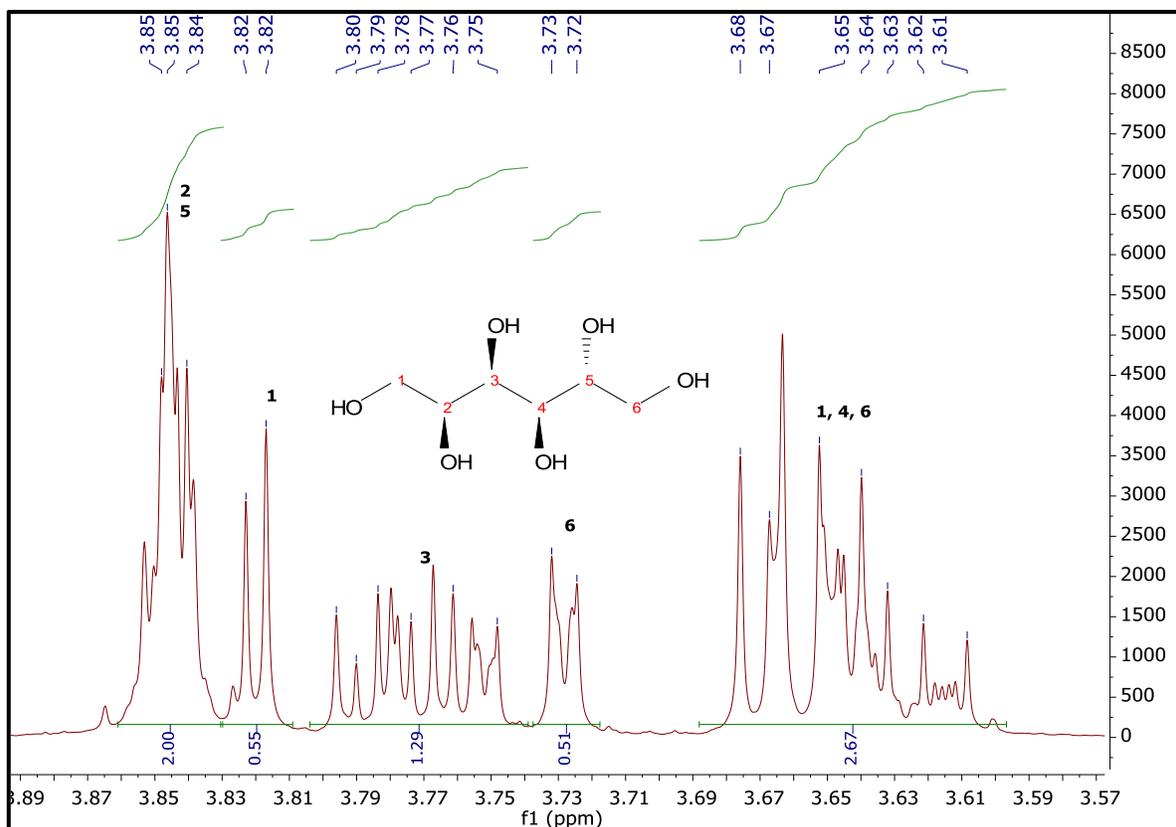


Figura 23. Espectro RMN de ^1H de D-sorbitol

Tabla 1. Asignación de hidrógenos de D-sorbitol en espectro de RMN.

No.	Desplazamiento δ (ppm)	Integración de hidrógenos	Tipo de multiplicidad de señal	No. De Hidrógeno
1	3.83 - 3.86	2	m	2, 5
2	3.81 - 3.83	1	d	1
3	3.74 - 3.80	1	m	3
4	3.72 - 3.74	1	d	6
5	3.60 - 3.69	3	m	1, 4 y 6

El D-sorbitol se deshidrató mediante la metodología descrita en la sección 3.3. El ácido sulfúrico utilizado como catalizador tiene una buena actividad catalítica^{5, 6, 45}. La deshidratación del D-sorbitol tiene un rendimiento del 56% para la formación 1,4-sorbitán³⁴. Esta deshidratación del D-sorbitol conlleva varios subproductos posibles haciendo difícil su

identificación, por lo que los materiales se caracterizaron por espectroscopia de infrarrojo, cromatografía de líquidos y Resonancia magnética nuclear de ^1H .

En la espectroscopia de infrarrojo del 1,4-sorbitán se obtuvo el espectro de la Figura 24. En el análisis de bandas de absorción, se presenta la banda de absorción a los 3301 cm^{-1} característica de los grupos OH -, así como la banda de vibración por deformación del grupo C-O a los 1301 cm^{-1} .

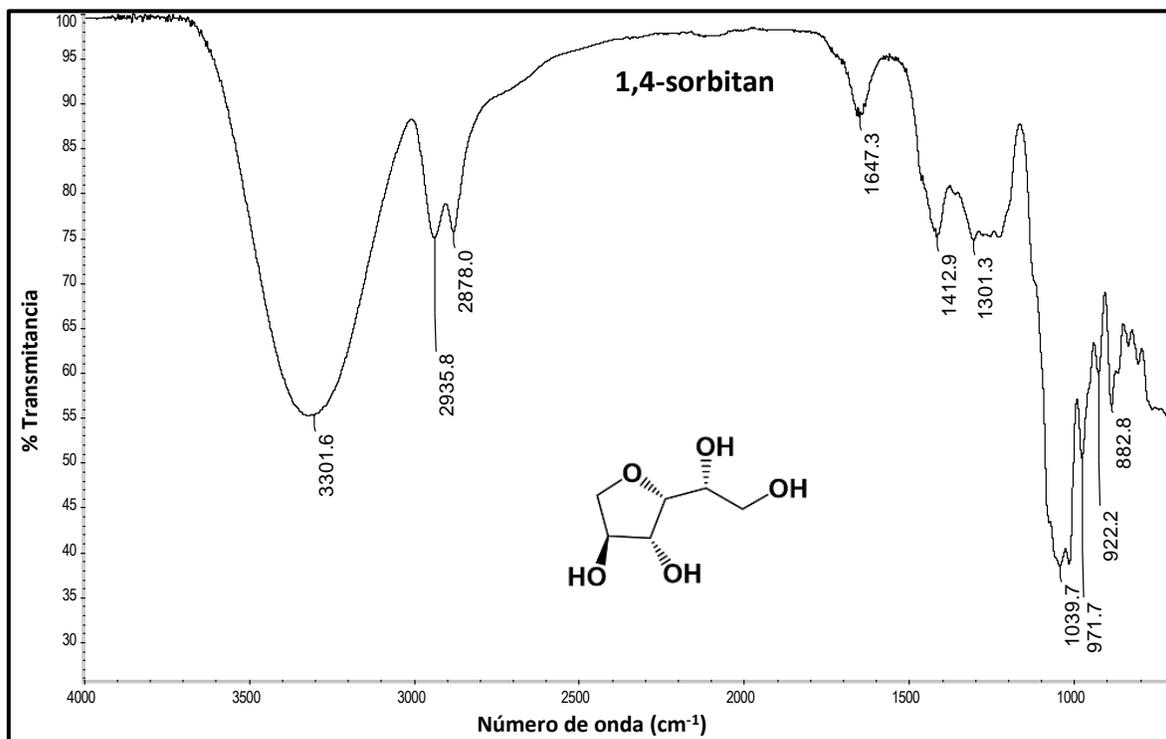


Figura 24. Espectro IR 1,4-sorbitán.

Las principales diferencias entre el espectro de IR del sorbitol y del producto de deshidratación, el 1,4-sorbitán (Figura 25), se da en la región entre 1140 y 980 cm^{-1} que corresponde a la vibración de estiramiento C-O de los diferentes tipos de alcoholes. Se observa que permanece como una multibanda intensa centrada en 1040 cm^{-1} , aquella correspondiente a la vibración C-O de alcoholes primarios, la banda C-O de los alcoholes secundarios se empalman en la banda ancha. Las vibraciones de estiramiento y deformación del grupo metileno $-\text{CH}_2-$ se observan a los 2936 cm^{-1} y 1413 cm^{-1} , respectivamente, con una intensidad más baja que el CH_2- del D-sorbitol.

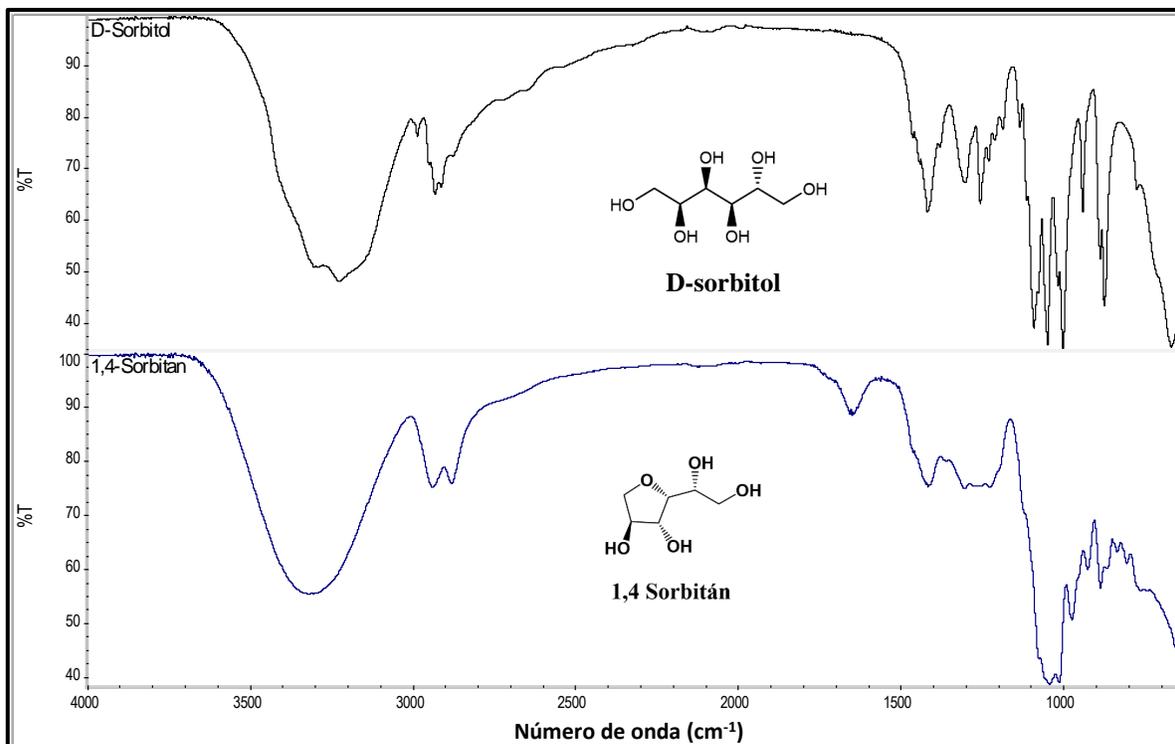


Figura 25. Espectro IR D-Sorbitol Vs Espectro IR 1,4-sorbitán.

El 1,4-sorbitán fue caracterizado mediante Calorimetría diferencial de barrido, el termograma es mostrado en la Figura 26, en el que se observa una fusión a los 66.6°C en el primer ciclo de calentamiento.

Mediante Termogravimetría (Figura 27) se identifica que el 93.2% en peso se ha perdido del 1,4-sorbitán a temperatura pico de 303.6 °C. El 5.0% de peso se pierde a una temperatura por arriba de los 340°C atribuido a otros materiales de mayor resistencia térmica.

Los puntos de fusión del D-sorbitol y DSC 1,4-sorbitán son diferentes, el D-sorbitol funde a los 97.8°C y el 1,4-sorbitán lo hace a los 66.6°C, lo que indica que los puntos de fusión refieren a materiales diferentes.

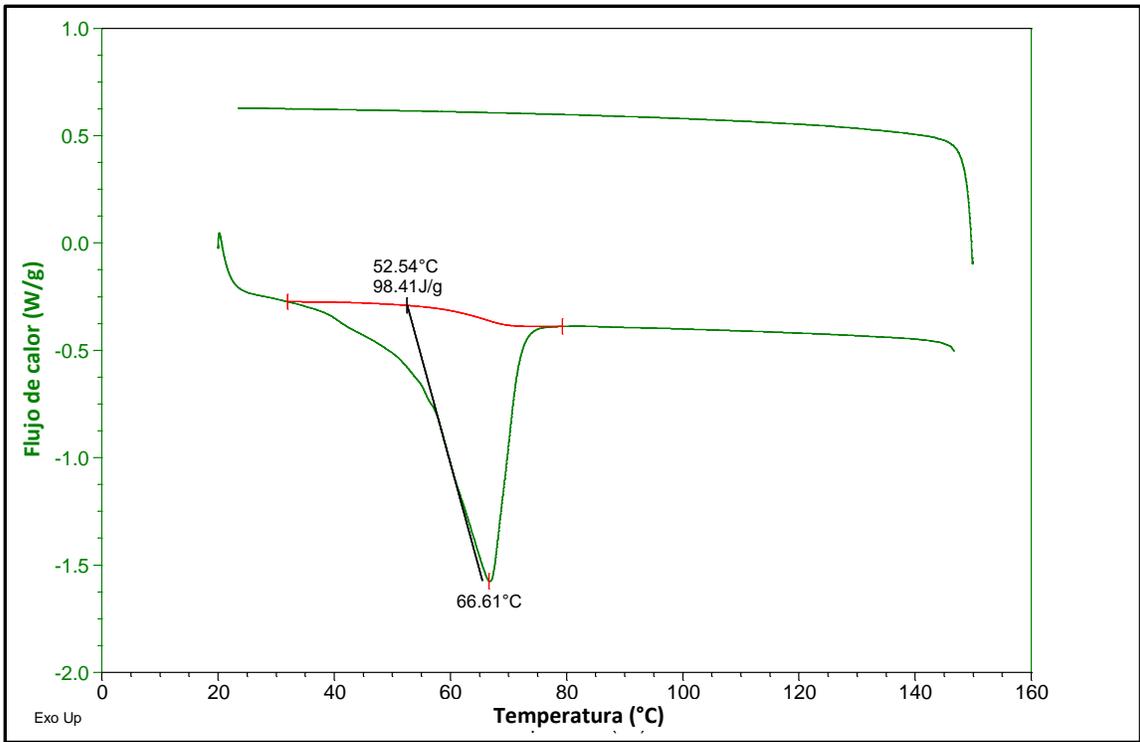


Figura 26. Termograma de DSC 1,4-sorbitán.

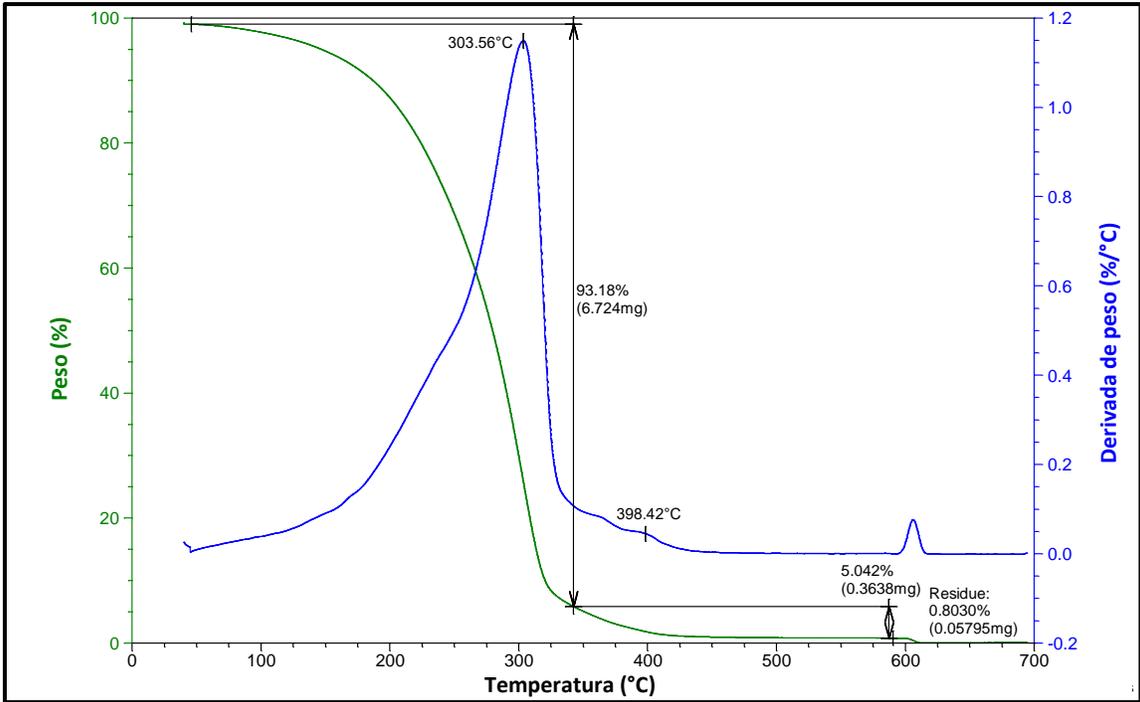


Figura 27. Termograma de TGA 1,4-sorbitán.

El 1,4-sorbitán fue disuelto en agua deuterada y evaluado por Resonancia magnética nuclear de ^1H , el espectro obtenido se muestra en la Figura 28. Los desplazamientos δ de los hidrógenos del 1,4-sorbitán se presentan en la tabla 2.

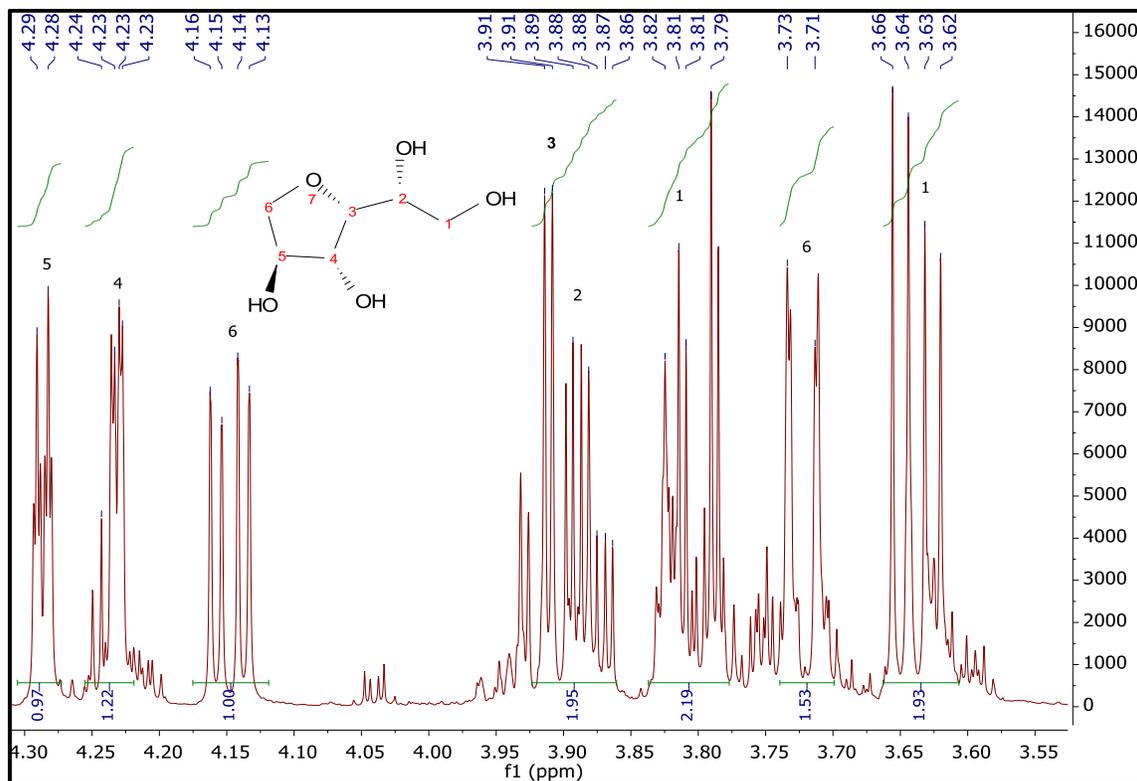


Figura 28. Espectro RMN de ^1H de 1,4-sorbitán

Tabla 2. Asignación de hidrógenos de 1,4-sorbitán en espectro de RMN.

No.	Desplazamiento δ (ppm)	Integración de hidrógenos	Tipo de multiplicidad de señal	No. De Hidrógeno
1	4.27 - 4.31	1	d	5
2	4.22 - 4.26	1	m	4
3	4.12 - 4.18	1	dd	6
4	3.86 - 3.92	2	m	3,2
5	3.78 - 3.84	2	m	1
6	3.71 - 3.75	2	d	6
7	3.61 - 3.66	2	dd	1

La figura 28 muestra que el hidrógeno No. 1 presenta multiplicidad *dd* debido al acoplamiento de los 2 hidrógenos vecinos, así como el hidrógeno No. 6.

Es importante señalar que la deshidratación del D-sorbitol llevada a cabo en este trabajo, se ha realizado bajo la metodología descrita por el trabajo del Dr. Mizuho Yabushita en "A study on Catalytic Conversion of Non-Food Biomass into Chemicals"³⁴, quien ha reportado el análisis de RMN de 1,4-sorbitán en DMSO-*d*₆ así como su comparativo con un estándar comercial (Figura 29).

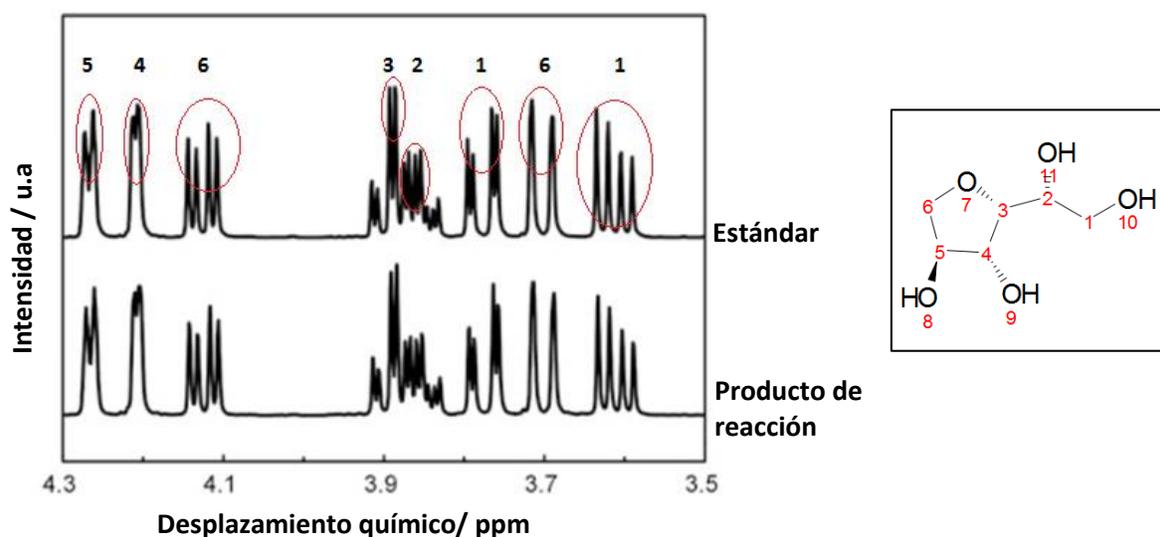


Figura 29. RMN de 1,4-sorbitán Vs un estándar de 1,4-sorbitán, con referencia al trabajo de Yabushita, M., A Study on Catalytic Conversion of Non-Food Biomass into Chemicals: Fusion of Chemical Sciences and Engineering. Springer: USA, 2016; p 158.

Al realizar un comparativo de los desplazamientos del RMN del 1,4-sorbitán obtenido por Mizuho Yabushita (Figura 29) y el RMN del 1,4-sorbitán (Figura 28) obtenido en este trabajo, es posible identificar que los desplazamientos son idénticos, por lo que la deshidratación del D-sorbitol es corroborada.

Se prosiguió con la Cromatografía de líquidos (HPLC) del D-sorbitol y el 1,4-sorbitán, estos materiales se disolvieron en agua Milli-Q y se obtuvo que para el D-sorbitol se presenta un tiempo de retención de 10.92 min tal como se muestra en la Figura 30.

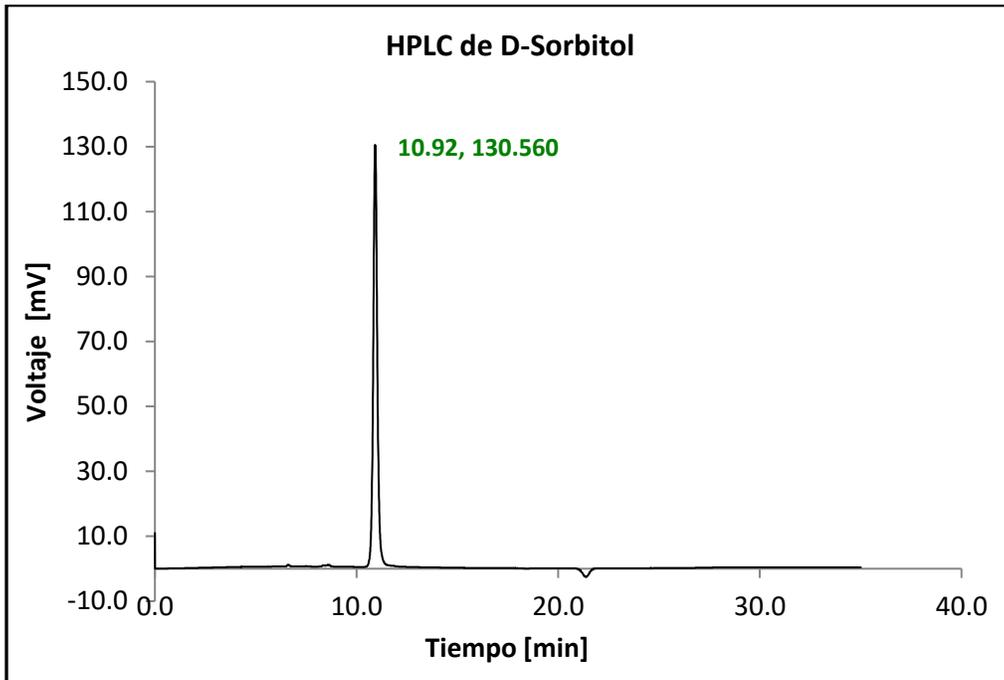


Figura 30. HPLC de D-sorbitol.

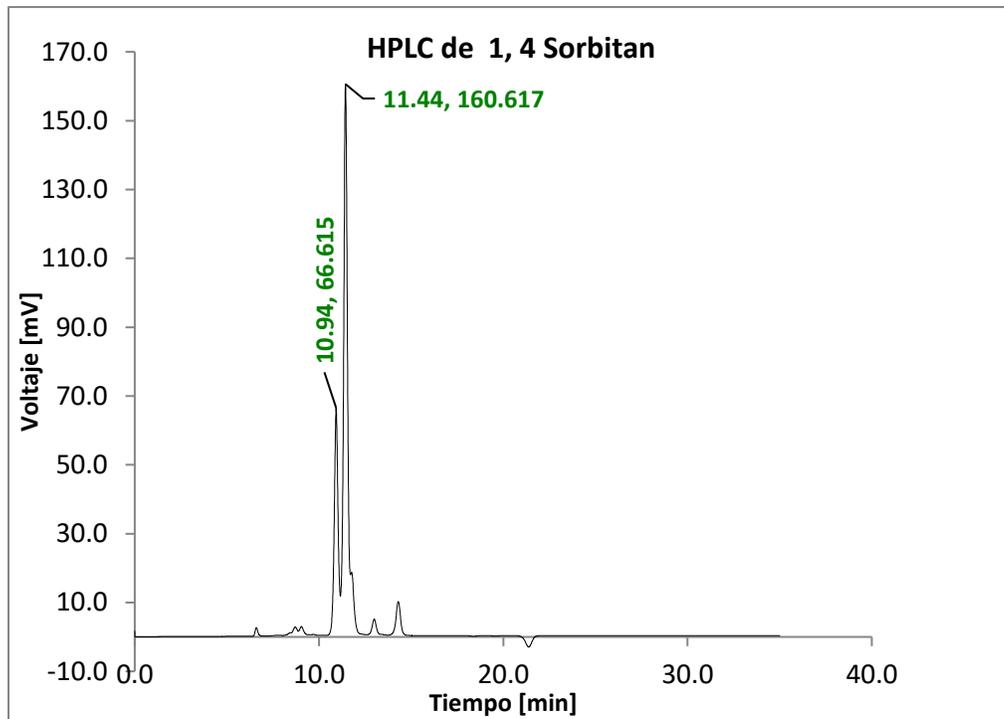


Figura 31. HPLC de 1,4-sorbitán.

El HPLC del 1,4-sorbitán se presenta en la Figura 31, donde se observan dos tiempos de retención, uno a los 10.94 min que corresponde a sobrante de D-sorbitol o de algún otro isómero y, a los 11.44 min que corresponde al 1,4-sorbitán.

Estos resultados pueden ser contrastados con los resultados obtenidos por Mizuho Yabushita en su trabajo "A study on Catalytic Conversion of Non-Food Biomass into Chemicals", donde reporta los tiempos de retención de (Figura 32): 2,5-mannitan y 1,5-sorbitan a los 16.5 min; D-sorbitol a los 16.6 min; 1,4-sorbitan, 2,5-iditan a los 17-18 min; 1,5-mannitan a los 18.3 min; e isosorbide a los 20.9 min³⁴. Aunque los tiempos difieren por el tipo de columna que se ocupó en nuestros análisis, el comportamiento de salida de los productos es muy similar.

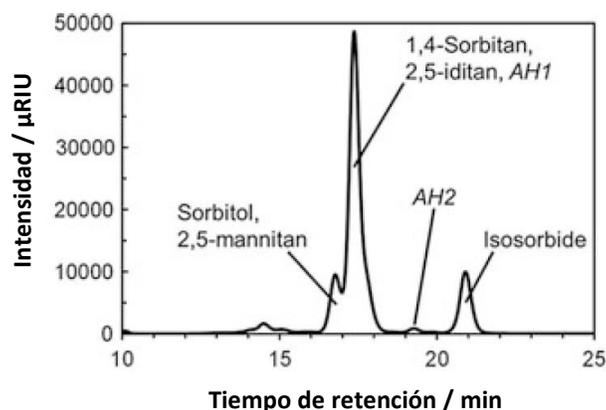


Figura 32. HPLC de 1,4-sorbitán con detector IR, con referencia al trabajo de Yabushita, M., *A Study on Catalytic Conversion of Non-Food Biomass into Chemicals: Fusion of Chemical Sciences and Engineering*. Springer: USA, 2016; p 158.

4.1.3. Cloración-Esterificación

Al obtener el 1,4-sorbitán y el ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico, es posible proseguir con la segunda etapa de reacción, la cloración, con el fin de incorporar grupos Cl- que son grupos altamente reactivos y que pueden ser reemplazados fácilmente por el grupo 1,4-sorbitán.

Para el seguimiento de la reacción de cloración se utilizó la técnica de espectroscopia de infrarrojo, donde cada cierto tiempo se evaluaba una muestra de la reacción y se observaba el comportamiento de las señales características de un cloruro, tal como se muestra en la Figura 33.

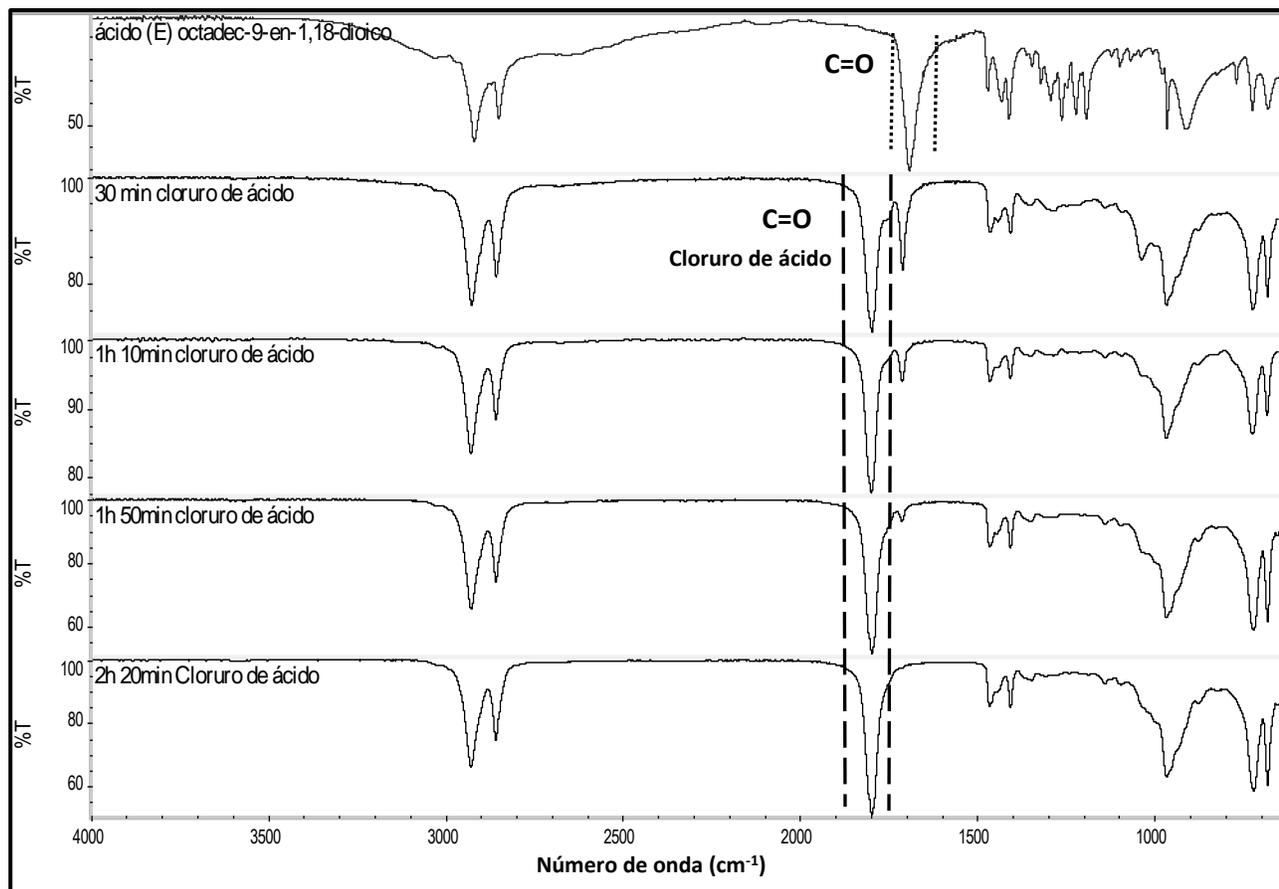


Figura 33. Espectros de IR de seguimiento de Reacción "Cloración".

La banda de absorción del grupo carbonilo del ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico fue tomada como referencia, la cual se localiza a los 1688 cm^{-1} (Figura 33); cada vez que avanza la reacción y se van sustituyendo los grupos OH^- por los grupos Cl^- , la banda de los 1688 cm^{-1} cada vez se vuelve menos intensa y va apareciendo otra a los 1796 cm^{-1} que corresponde al grupo carbonilo del cloruro de ácido producido. En la Figura 33 se observa que a las 2h 20 min no está presente la banda a los 1688 cm^{-1} lo que indica que se ha consumido

completamente el ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico y el cloruro de ácido se ha producido finalmente. Otra banda que desaparece por completo es la banda del grupo OH- en el intervalo de 2200 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} del ácido (E) octadec-9-en-1,18-dioico.

La Figura 34 muestra el espectro de infrarrojo del cloruro de ácido cuando ha finalizado la reacción de cloración. Cada espectro individual del seguimiento de la reacción es mostrado en el Anexo 1.

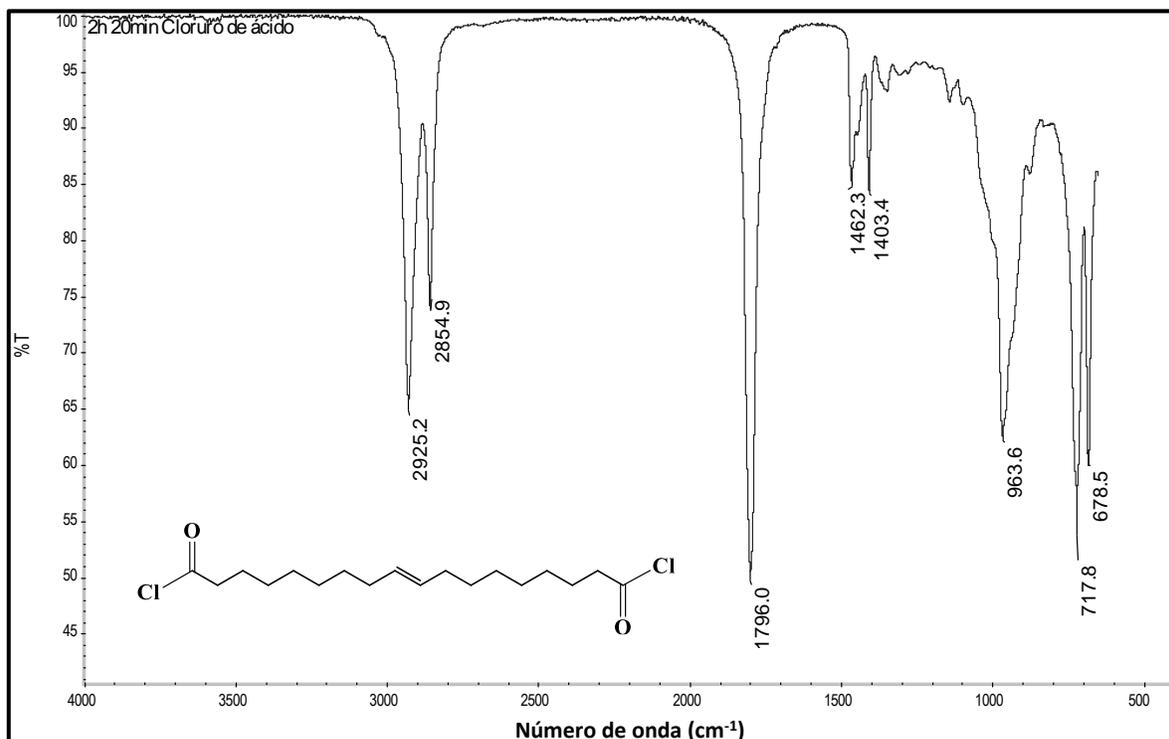


Figura 34. Espectro IR de cloruro de ácido formado.

Seguido de la formación del cloruro de ácido se procedió con la tercera etapa de reacción, la esterificación, para obtener el monómero telequérico de sorbitán. El seguimiento de la reacción de esterificación fue mediante espectroscopia de infrarrojo, el cual es mostrado en la Figura 35 donde la referencia es el grupo carbonilo del cloruro de ácido a los 1796 cm^{-1} , el cual se va desplazando a los 1737 cm^{-1} conforme se va formando el éster de disorbitán.

La esterificación del cloruro de ácido con el 1,4-sorbitán se llevó a cabo en presencia de trietilamina para neutralizar el cloruro de hidrógeno formado y favorecer la formación del éster de disorbitán.

Tal como se muestra en la Figura 35, la formación del éster de disorbitán finaliza a las 2 horas 40 min, pues ya no existe ningún cambio en el espectro y las bandas de absorción corresponden al monómero de éster de disorbitán.

Los espectros IR individuales del seguimiento de reacción de esterificación son presentados en el Anexo 2.

El espectro de infrarrojo del monómero de éster de disorbitán es mostrado en la Figura 36 donde se observan bandas características de los grupos funcionales de OH- provenientes del sorbitán incorporado a los 3326 cm^{-1} , el enlace C-O-C a los 1167 cm^{-1} , el estiramiento del C-O a los 1737 cm^{-1} y el enlace $-\text{CH}=\text{CH}-$ a los 968 cm^{-1} .

La Figura 37 presenta el comparativo del cloruro de ácido y el éster de disorbitán, donde se reflejan los cambios ya descritos en el párrafo anterior.

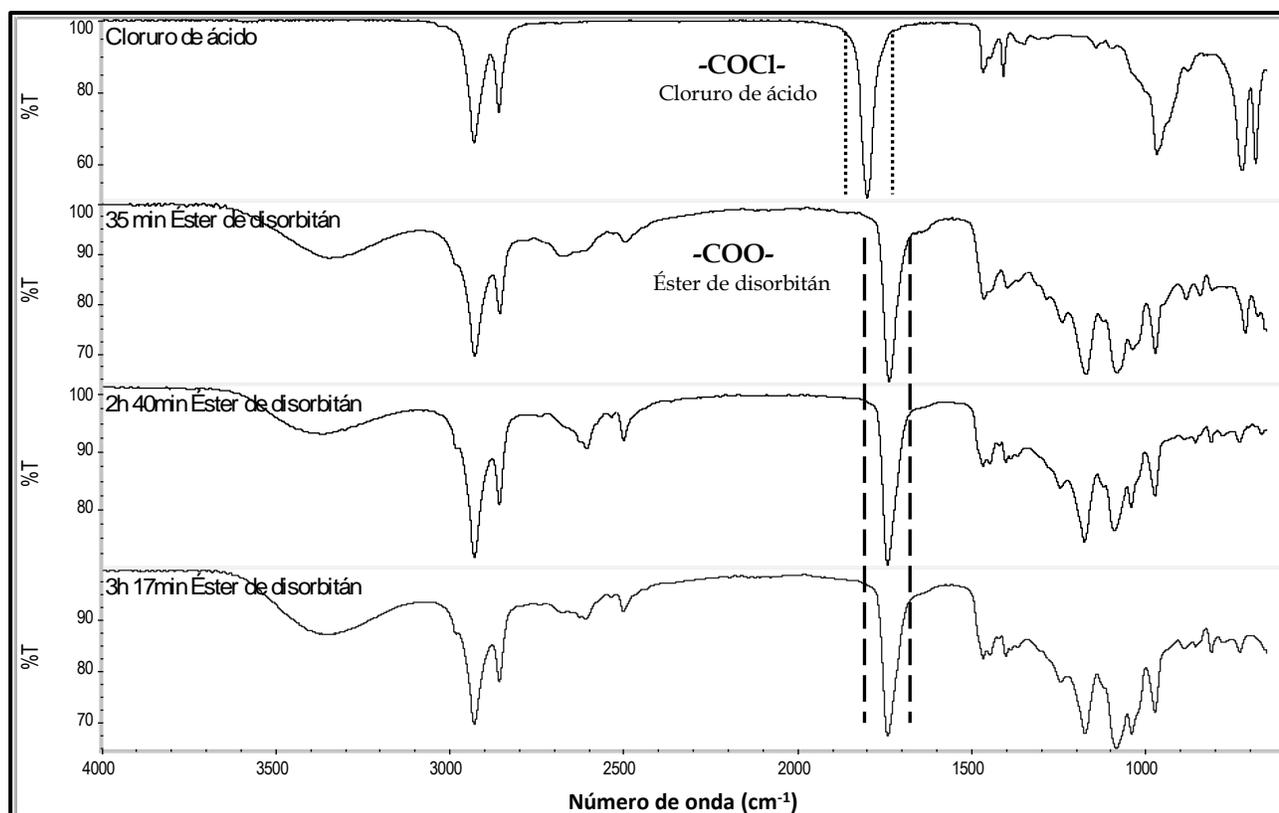


Figura 35. Espectros de IR de seguimiento de reacción de Esterificación.

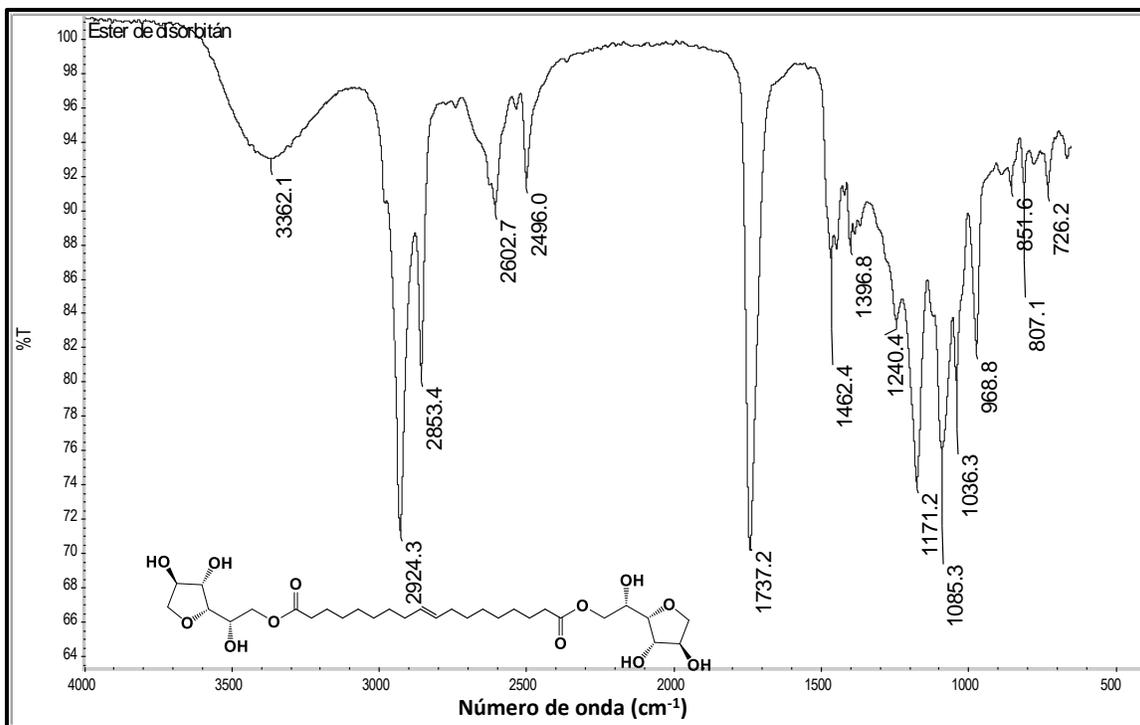


Figura 36. Espectro IR de Éster de disorbítan.

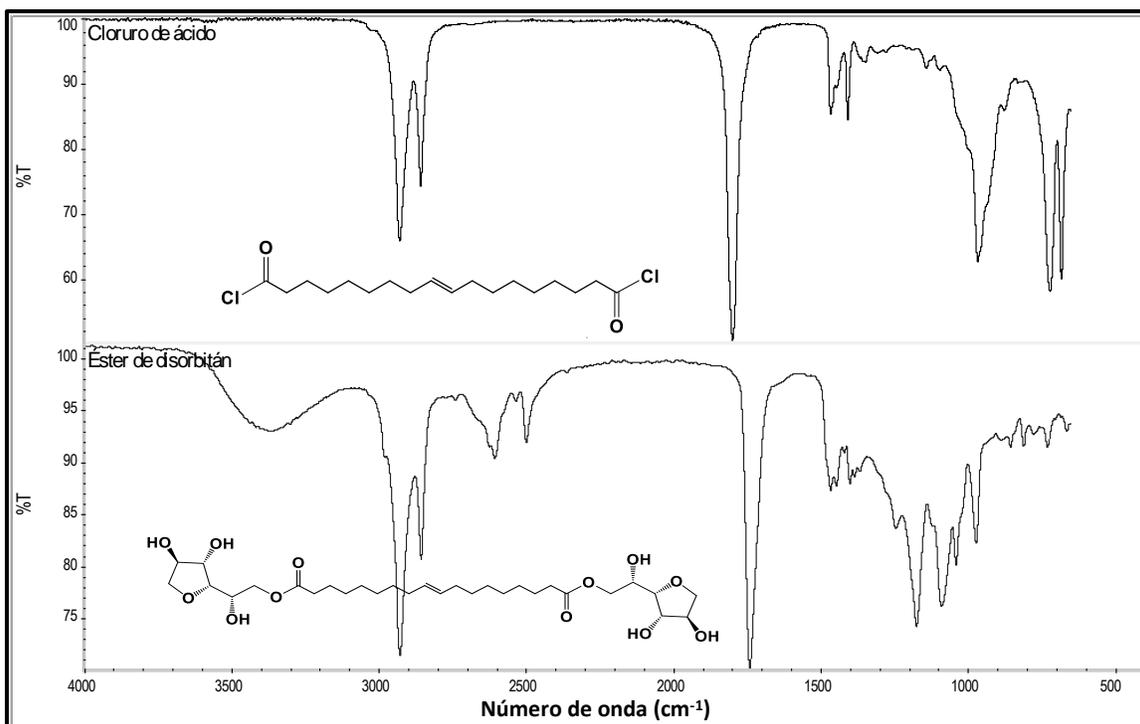


Figura 37. Espectro IR Cloruro de ácido vs Espectro IR Éster de disorbítan.

4.1.4. Purificación de Éster de disorbitán

El paso siguiente es la purificación del monómero obtenido, ya que en la reacción de esterificación uno de los subproductos de reacción es la sal de cloruro de amonio y ésta debe ser eliminada, así como la posibilidad de separar algún otro material debido a la formación de isómeros en la deshidratación del sorbitol. Para esto se utilizó una resina de exclusión de tamaño SEC SX1 que separa los materiales de acuerdo a su tamaño molecular de entre 400 Da a 1400 Da. La resina fue colocada en una columna de vidrio y los componentes contenidos en el monómero se fueron separando de acuerdo con su peso molecular. La sal de cloruro de trietilamonio se quedó en la parte superior de la columna y las fracciones obtenidas, fueron analizadas por espectroscopia de infrarrojo.

La Figura 38 muestra los espectros de infrarrojo de las fracciones obtenidas en la separación.

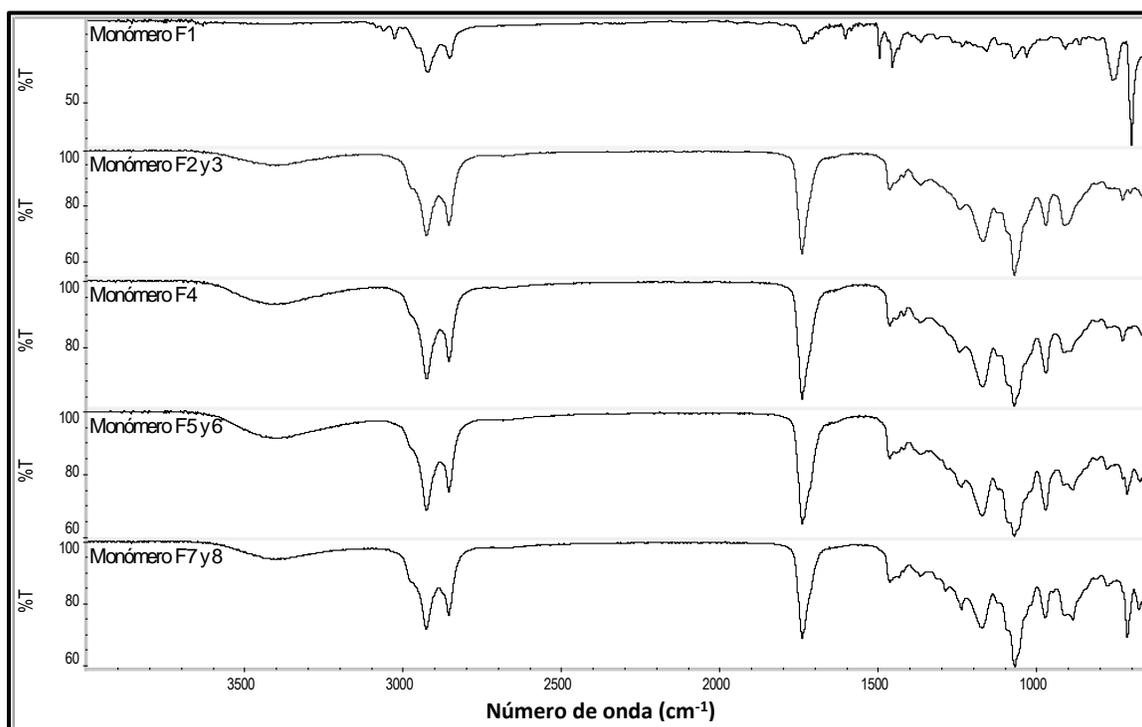


Figura 38. Espectros IR de separación de Éster de Disorbitán.

Analizando los espectros de cada fracción, se tiene que: la fracción 1 es una impureza de la reacción, y fue excluida, las fracciones 2 a la 8 tienen las mismas bandas de absorción, por lo que inferimos que se refieren al mismo material, estas fracciones se juntaron y se utilizaron para separar por su polaridad.

Los espectros de IR de cada fracción son presentados en Anexo 3.

Para la segunda separación por polaridad, se montó una columna empacada con sílice, se colocó el monómero y se hizo pasar diclorometano como sistema de elución, las separaciones se realizaron en base a la cromatografía en capa fina. Se obtuvieron 6 fracciones, de las cuales la fracción 1 a 4 no presenta bandas características de un éster, ni bandas características del 1,4-sorbitán que se está incorporando, por lo que estas fracciones no son tomadas en consideración, la fracción 5 corresponde al monómero puro, lo anterior es argumentado por el análisis de infrarrojo siguiente:

- El espectro IR de la Figura 39 que corresponde a la fracción 1 y 2 se descarta debido a que la banda a los 1735 cm^{-1} es de baja intensidad y no se presentan grupos OH-característicos del 1,4-sorbitán.
- El espectro IR de la fracción 3 y 4, Figura 40, no presenta las bandas de absorción características de los -OH presentes en el 1,4-sorbitán, por lo que esta fracción también es descartada.
- El espectro de IR de la fracción 5, Figura 41, presentan las bandas de absorción características del monómero del éster de disorbitán. Esto se sustenta a continuación: la banda a los 3438 cm^{-1} se atribuye a los grupos -OH, el estiramiento del grupo carbonilo C=O del éster se presenta a los 1736 cm^{-1} , la banda a los 1166 cm^{-1} refiere al enlace C-O-C, el enlace CH=CH trans a los 968 cm^{-1} y las bandas de los grupos alifáticos -CH₂- a 2921 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} , 733 cm^{-1} .

Esta fracción es identificada como monómero "Éster de disorbitán final" y es tomada para los análisis de calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría, cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas, resonancia magnética nuclear de ¹H con el fin de validar que sí es el monómero telequélco que se ha estado buscando.

- El espectro IR de la fracción 6, Figura 42 presenta las bandas de absorción del 1,4-sorbitán y la banda del grupo carbonilo de un éster, por ser la última fracción se optó por no tomar en consideración esta última fracción.

La Figura 43 se realiza el comparativo de las fracciones recolectadas en esta segunda separación.

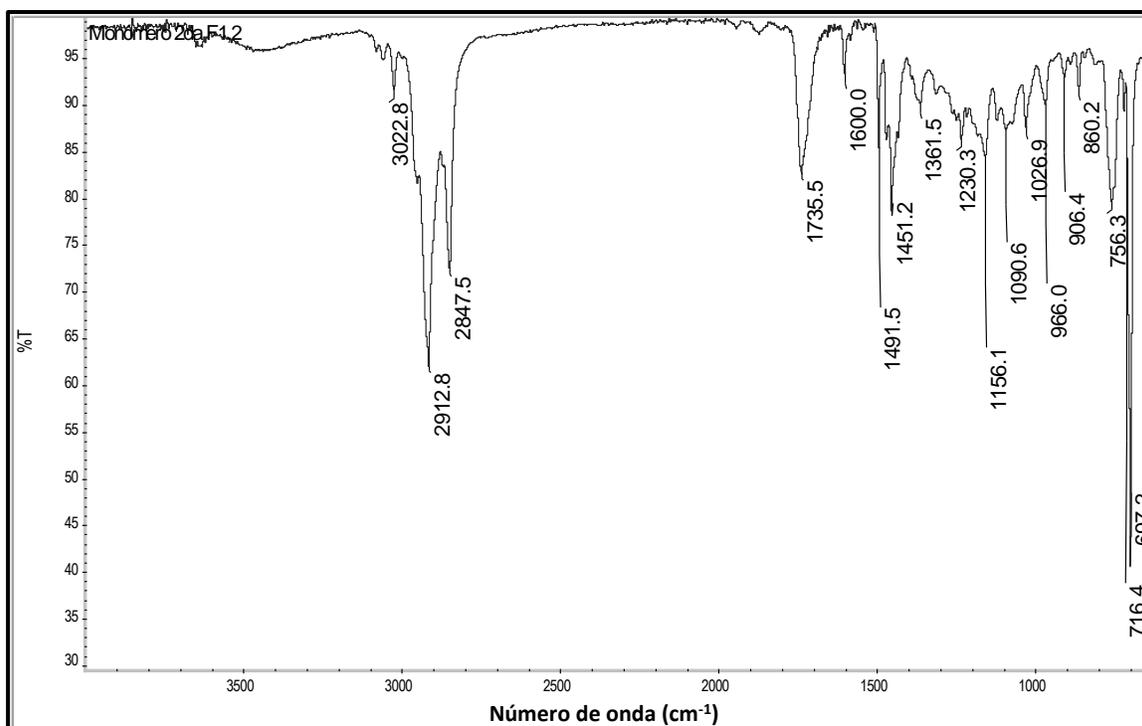


Figura 39. Espectro IR de monómero 2da. separación F1, 2.

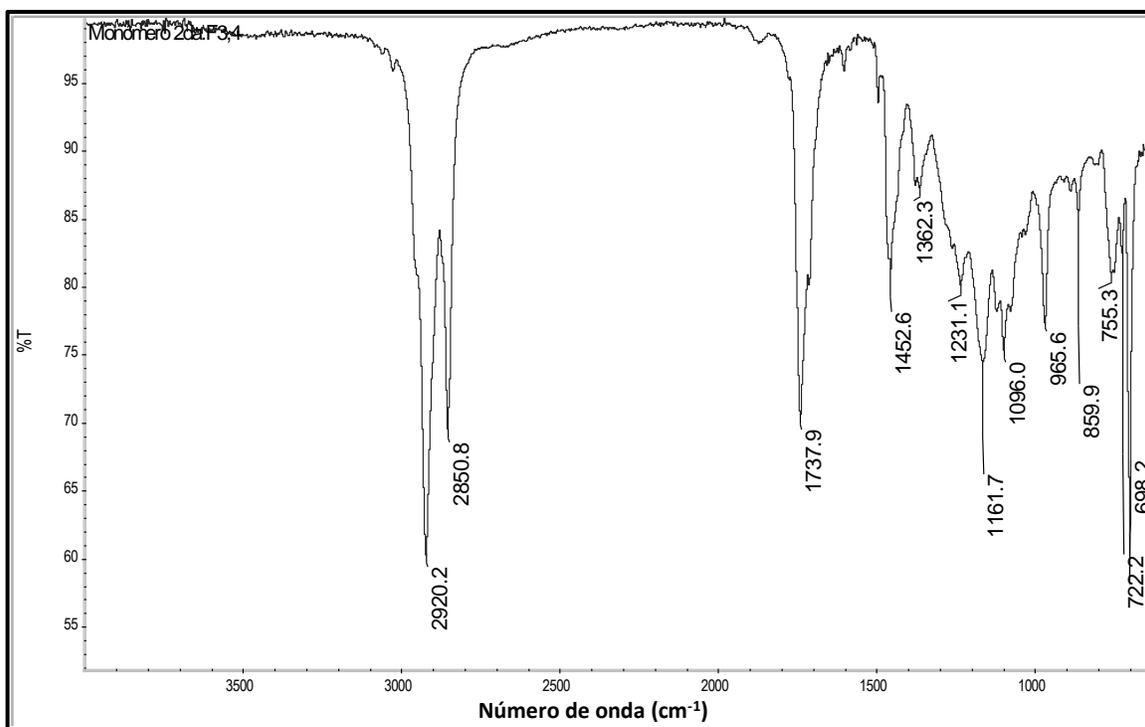


Figura 40. Espectro IR de monómero 2da. separación F3, 4.

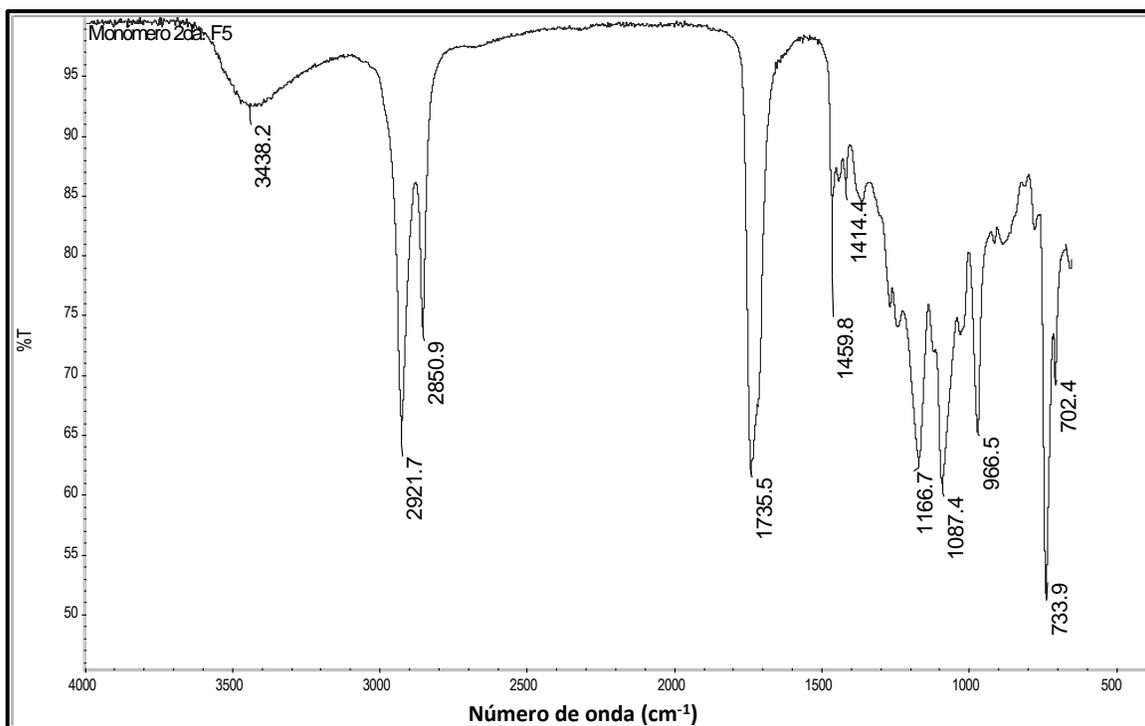


Figura 41. Espectro IR de monómero 2da. separación F5.

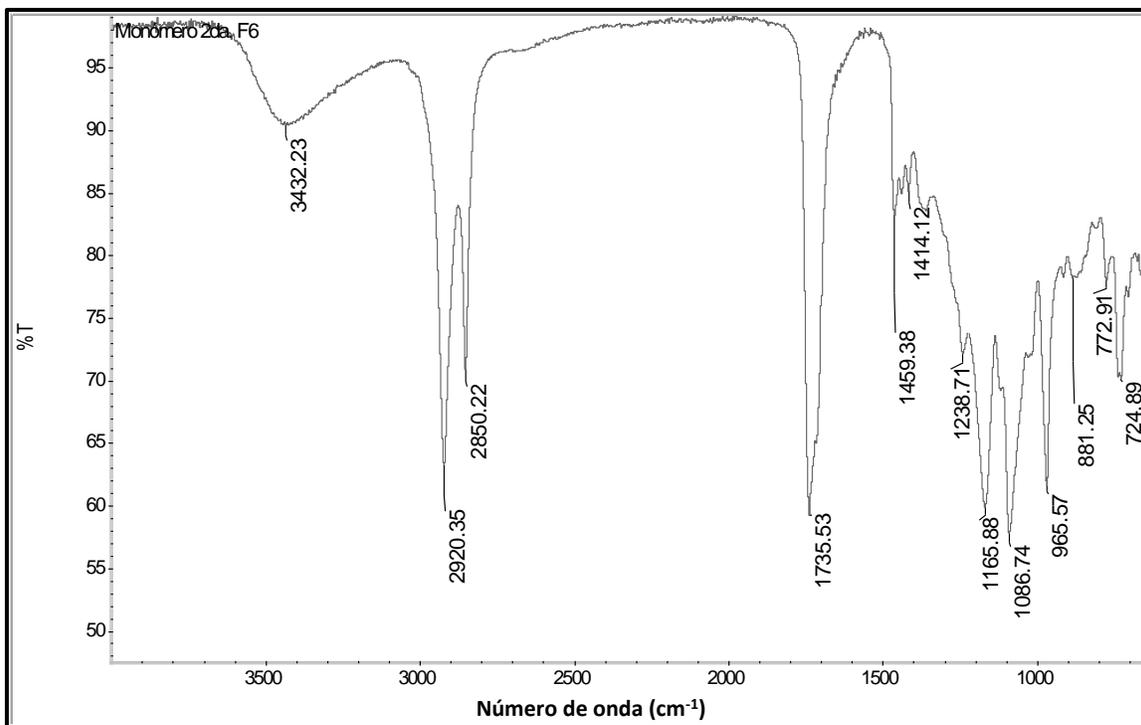


Figura 42. Espectro IR de monómero 2da. separación F6.

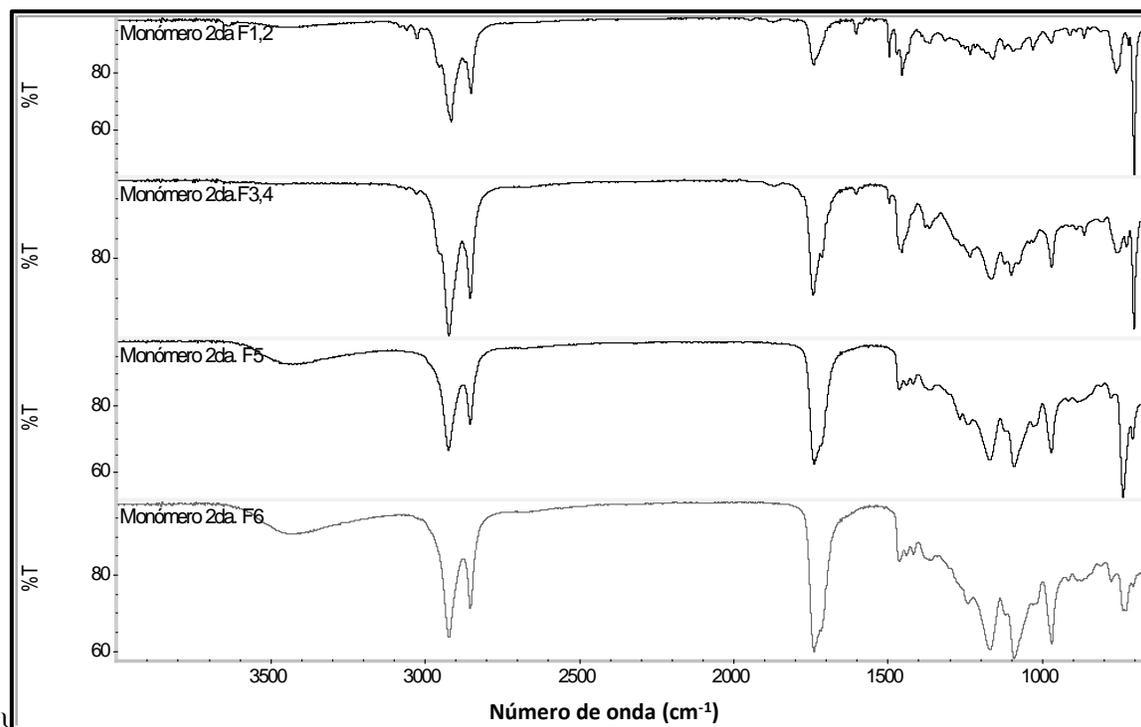


Figura 43. Comparativo de espectros IR de monómero 2da separación.

Los análisis de Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Termogravimetría (TGA) y Resonancia magnética nuclear de ^1H del monómero de esta segunda etapa de separación son presentados a continuación.

En el análisis de Calorimetría diferencial de barrido (Figura 44), se encontró que el monómero presenta un punto de fusión a los 14.4°C , con una entalpía de fusión de 25.4 J/g y una temperatura de cristalización alrededor de 0.7°C con una entalpia de cristalización de 30.9 J/g .

Respecto al termograma de TGA (Figura 45), hay un 12.5% de material que se pierde alrededor de 91.4°C , esta pérdida puede referirse a un material de volátil; hay una pérdida de peso a los 83.3% con un pico máximo de temperatura de 397.1°C que corresponde al monómero el éster de disorbitán sintetizado.

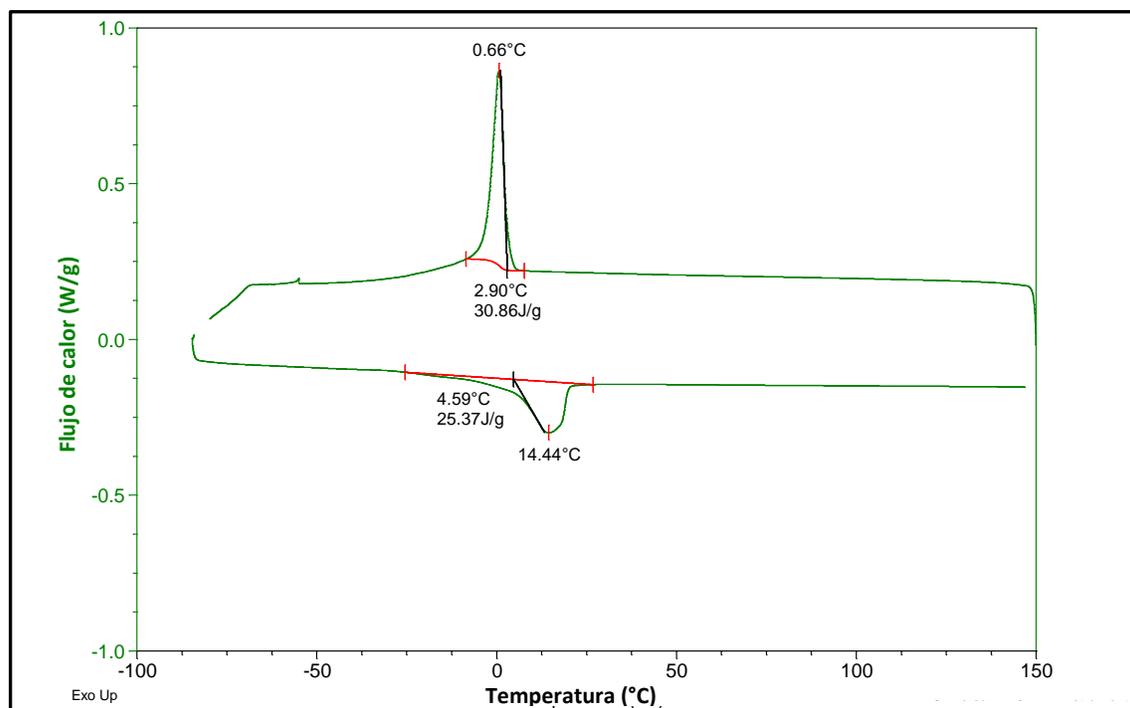


Figura 44. Termograma de DSC de monómero “Éster de disorbitán final”.

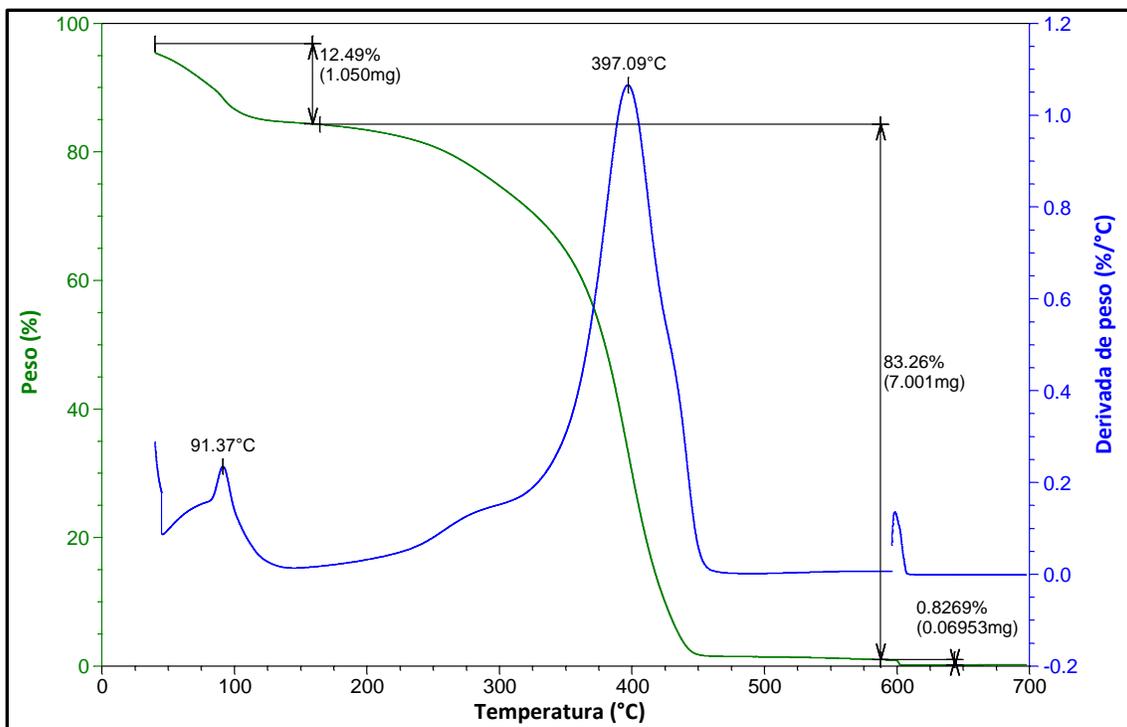


Figura 45. Termograma de TGA de monómero “Éster de disorbitán final”.

El monómero se disolvió en acetona d_6 para el análisis de RMN de 1H y se obtuvo el espectro de la Figura 46, donde se asigna el desplazamiento de los hidrógenos. El espectro de la Figura 47 se muestra un acercamiento en la región 3.3 ppm a 5.1 ppm, que nos sirve para completar la asignación, y donde se ubican las señales del grupo 1,4-sorbitán que se ha incorporado en la molécula del monómero.

En el espectro de RMN del monómero (Figura 46) se observa un cambio significativo en los hidrógenos de los metilenos (H19 y H26). Estos mismos hidrógenos en el 1,4-sorbitán estaban adyacentes a grupos hidroxilo en lugar de un éster, mostrando desplazamientos químicos cercanos a 3.6 ppm y 3.8 ppm. Después de la formación del grupo éster, los cambios químicos de estos hidrógenos cambian a valores de campo más bajo: 3.8 ppm y 4.8 ppm, tal como se muestra en la figura 47.

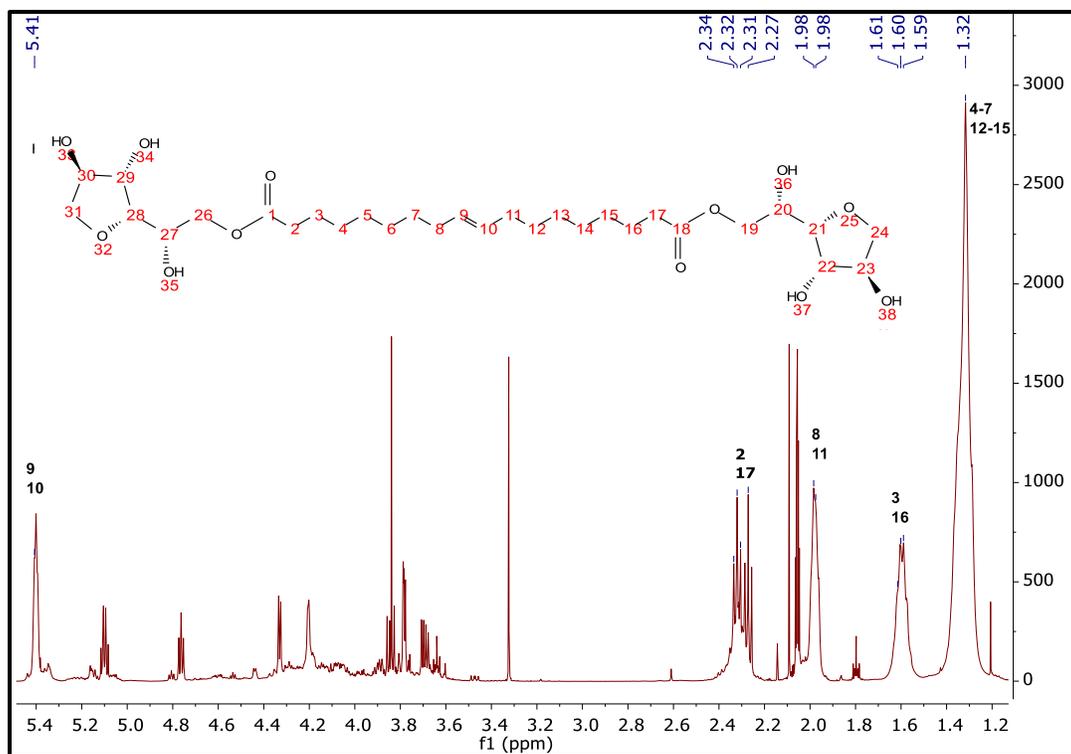


Figura 46. Espectro de RMN de ^1H de monómero "Éster de disorbitán final".

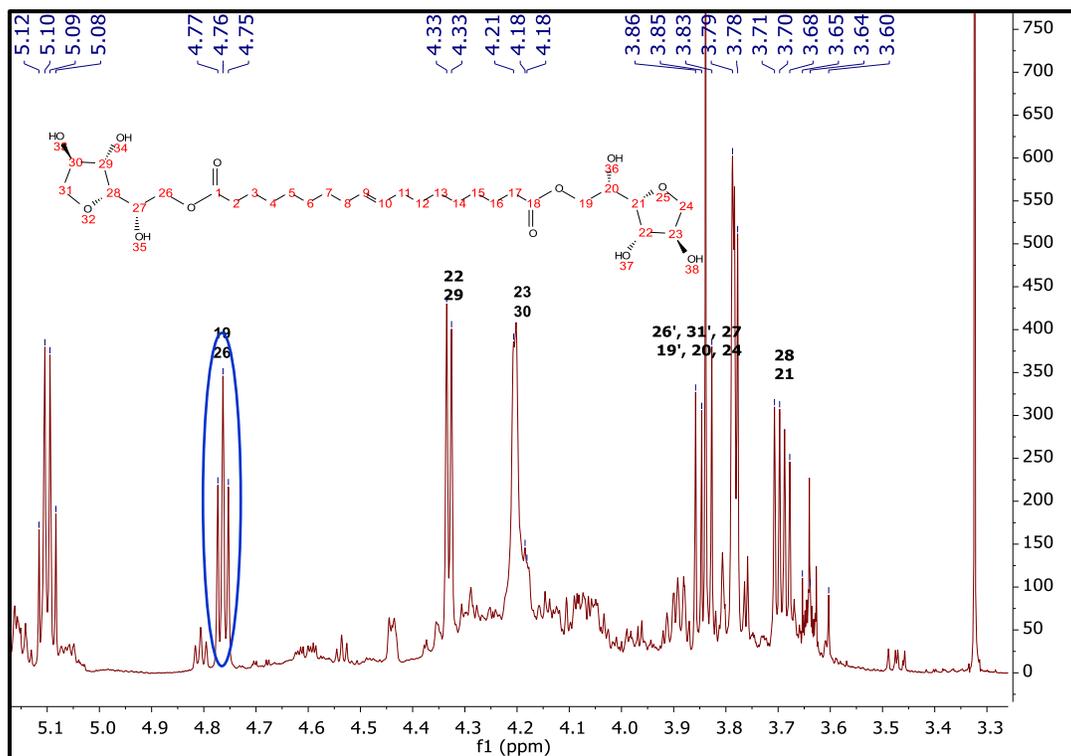


Figura 47. Espectro de RMN de ^1H de región 3.3 ppm a 5.1 ppm de monómero "Éster de disorbitán final".

4.1.5 Polimerización de Poliuretano

Con el fin de probar la funcionalidad del monómero éster de disorbitán, se llevó a cabo una polimerización entre el monómero y el Diisocianato de 4,4'-difenilmetano en una relación de 1:1 para obtener un poliuretano, y con éste evaluar su desempeño.

Primeramente, se realizó un estudio reocinético, en un reómetro rotacional, para identificar si se llevaba a cabo la polimerización entre el monómero "Éster de disorbitán" y el Diisocianato de 4,4'-difenilmetano, y obtener el poliuretano biobasado.

La Figura 48 muestra el comportamiento de la curva de G' módulo de almacenamiento y G'' módulo de pérdida al aumentar la temperatura de 20°C a 130°C. Se observa que G' y G'' disminuyen por el aumento de la temperatura, después se mantienen constantes para finalmente incrementar. Cuando empieza este aumento en los valores de los módulos G' y G'' , y ocurre el cruce de ellos (en $\delta = 45^\circ$) es evidencia de que está ocurriendo un cambio de estado viscoelástico llevando el material de un comportamiento viscoso a otro estado con un comportamiento sólido-elástico. Este cruce de acuerdo a la Figura 48 ocurre alrededor de los 110°C, y se conoce como punto de gel. Por arriba del punto de gel el módulo G' comienza a aumentar de manera más notable y el valor de ángulo de fase disminuye, lo que indica que está formándose un material sólido-elástico que en este caso es el poliuretano.

De este mismo análisis reocinético se observó el comportamiento de la viscosidad dinámica respecto al aumento de temperatura, observándose que a los 103°C existe un incremento exponencial de la viscosidad del material debido al entrecruzamiento y la formación del poliuretano, tal como se muestra en la Figura 49.

Con base a estos análisis reocinéticos se validó que ocurre la polimerización de un poliuretano, al hacer reaccionar el monómero "Éster de disorbitán" y el diisocianato de 4,4'-difenilmetano. Este análisis nos ayudó también para establecer la temperatura adecuada para el prensado de probetas para después ser evaluadas por un análisis dinámico mecánico.

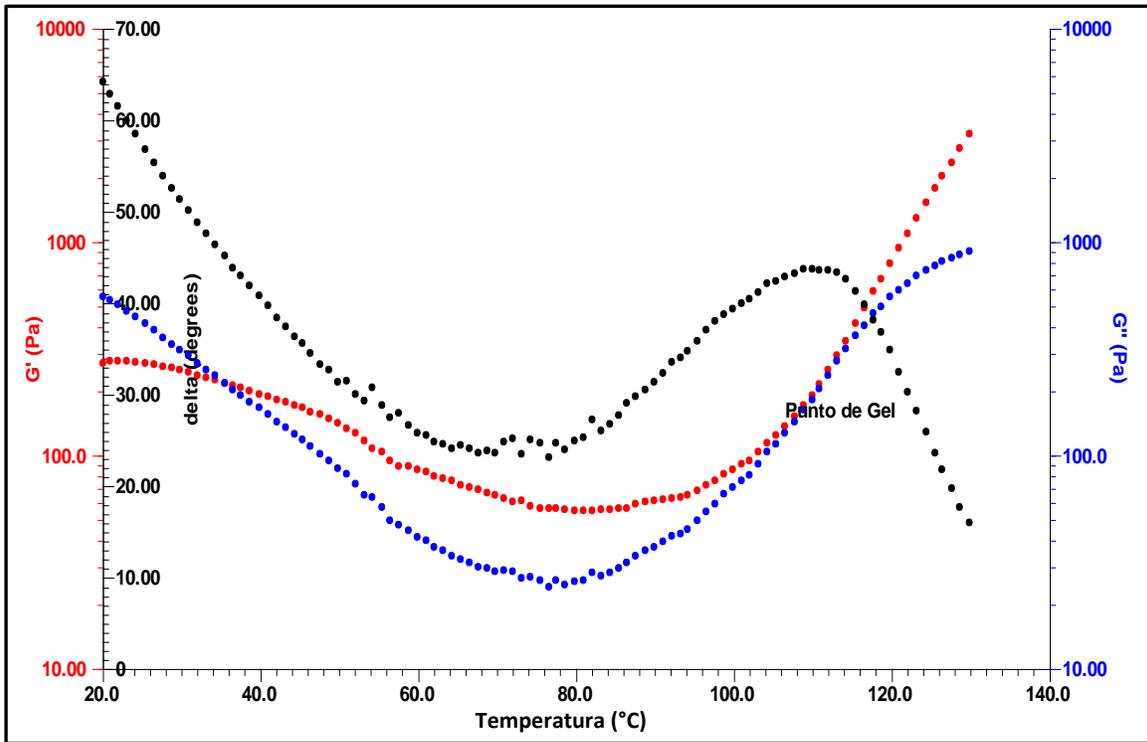


Figura 48. G' , G'' y $\tan \theta$ Vs Temperatura de reacción Monómero y diisocianato.

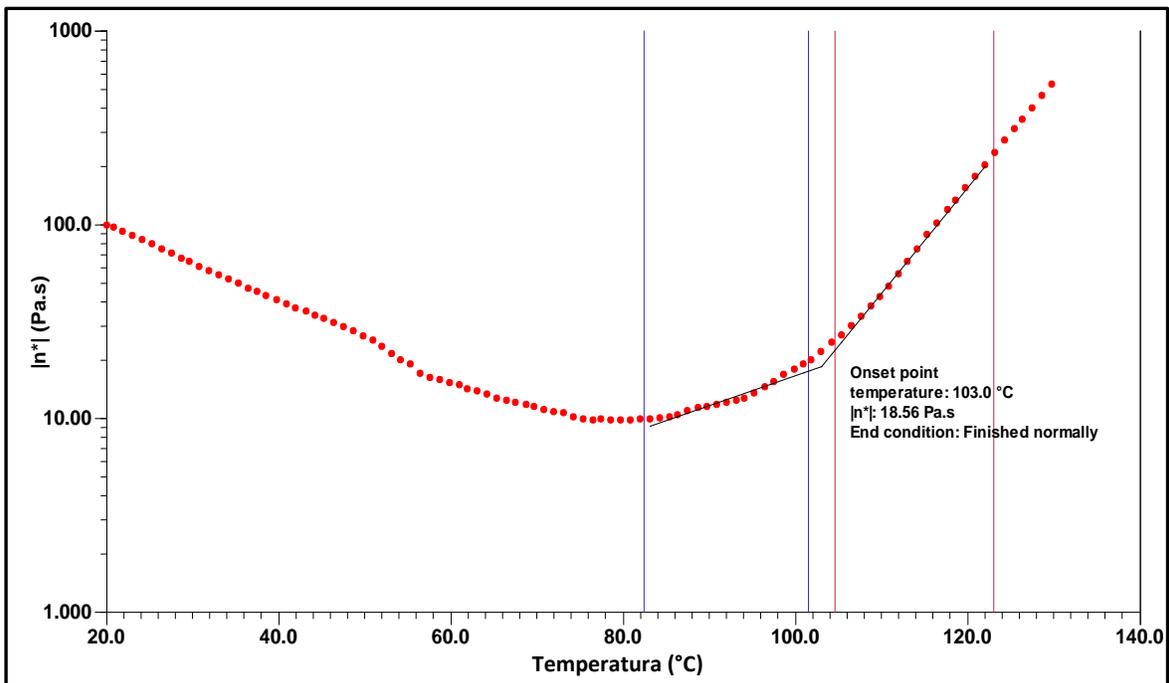


Figura 49. Viscosidad dinámica Vs Temperatura de reacción Monómero y diisocianato.

Se realizó un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), donde se hizo reaccionar el monómero "Éster de disorbitán final" y el diisocianato de 4,4'-difenilmetano en relación 1:1 hasta los 200°C para identificar los procesos endotérmicos y exotérmicos llevados a cabo durante la reacción. La Figura 50 muestra el termograma de DSC y se observa un cambio de pendiente a los 106.6°C que indica que existe un cambio en el arreglo molecular, es decir, que se presenta el punto de gel del poliuretano. A los 161.3°C se presenta el punto máximo de entrecruzamiento.

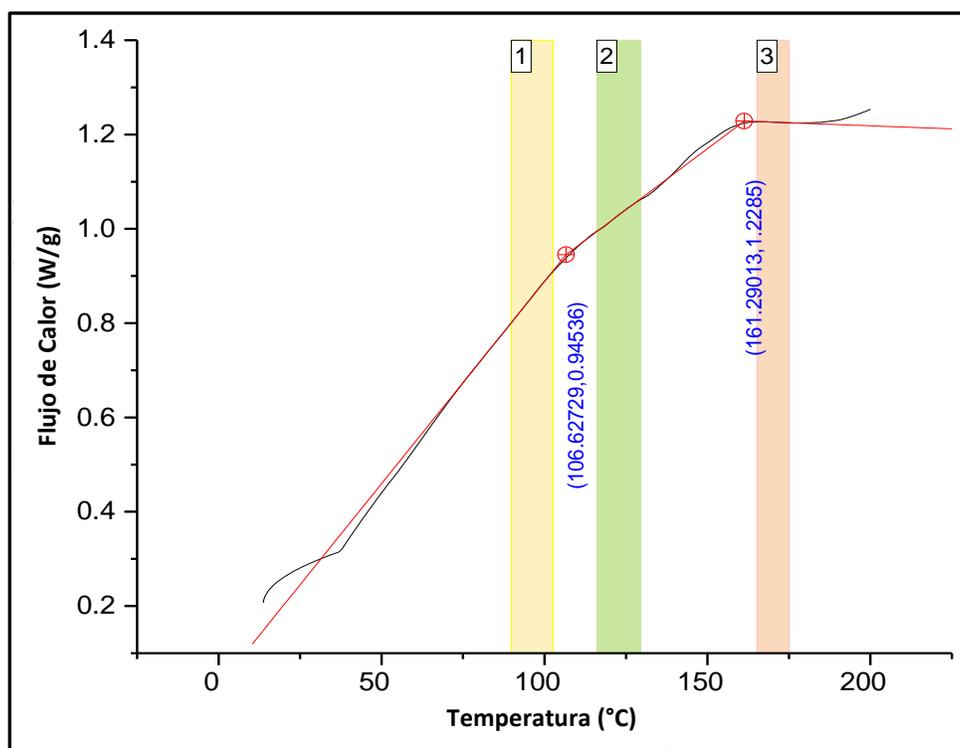


Figura 50. Termograma de DSC de la Polimerización de Poliuretano.

Al comprobar que el monómero puede reaccionar con el diisocianato de 4,4'-difenilmetano para formar un poliuretano, se procedió a formar placas de poliuretano para evaluar las propiedades dinámico-mecánicas del polímero, y así mismo aprovechar para caracterizar por espectroscopia de infrarrojo, calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría.

La Figura 51 muestra el espectro IR del poliuretano, el cual presenta las siguientes bandas de absorción: 3306 cm^{-1} característica del enlace N-H, 1735 cm^{-1} que corresponde a la vibración de estiramiento de carbonilo de éster ($\text{OC}=\text{O}$), 1711 cm^{-1} que corresponde al estiramiento de carbonilo de carbamato o uretano (NCOO), 1596 cm^{-1} que corresponde a la vibración de deformación del enlace N-H, 1215 cm^{-1} estiramiento asimétrico de $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, y 1074.2 cm^{-1} estiramiento simétrico de $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$. Estas señales concuerdan con la estructura del poliuretano base sorbitán presentada en la Figura 52.

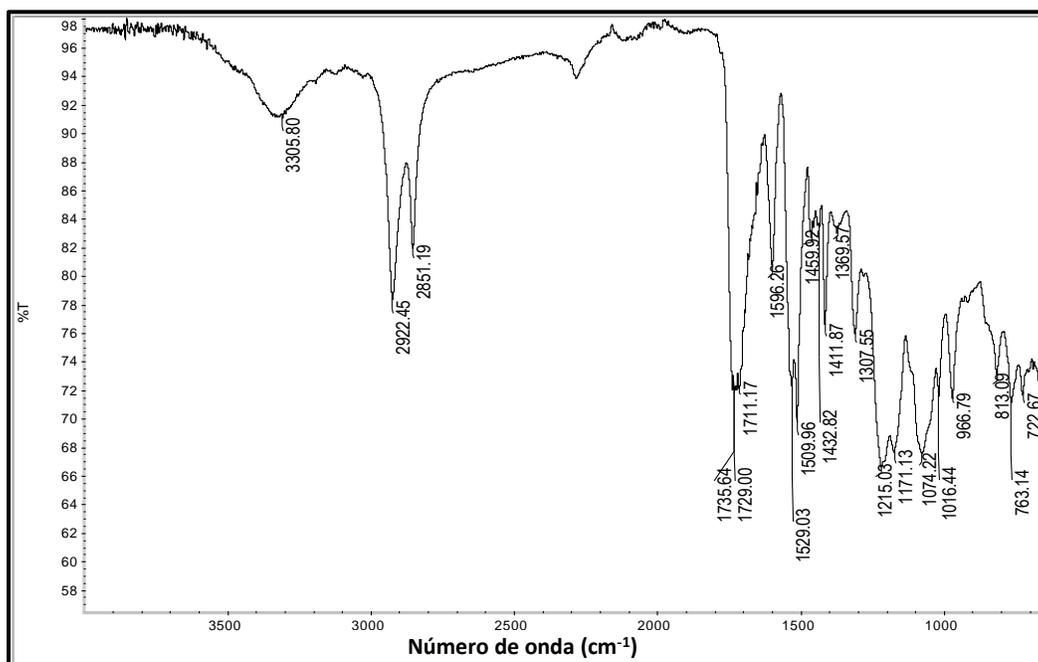


Figura 51. Espectro IR de PU BIOBASADO (Monómero- Diisocianato de 4,4'-difenilmetano).

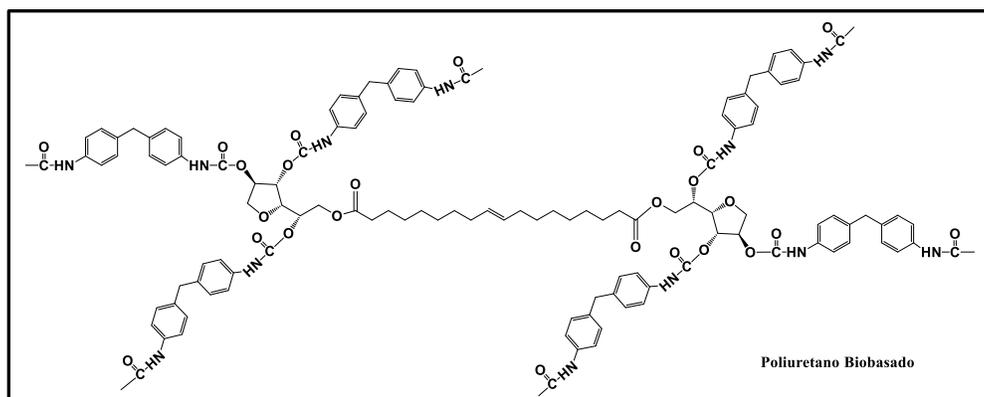


Figura 52. Estructura molecular de PU BIOBASADO.

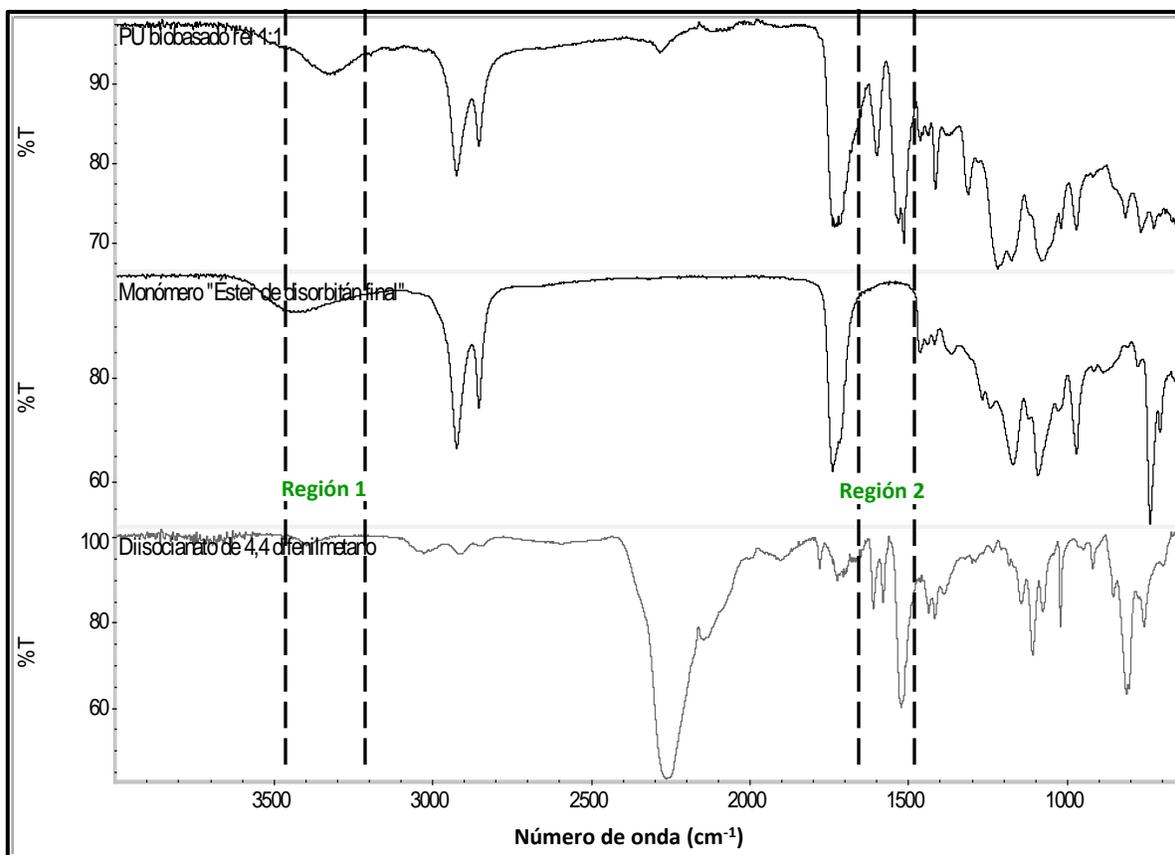


Figura 53. Comparativo de Espectros IR de Poliuretano Biobasado- Monómero - Diisocianato.

La Figura 53 muestra el comparativo del poliuretano biobasado, el monómero “Éster de disorbitán” y el Diisocianato de 4,4'-difenilmetano, donde se observa la incorporación de grupos uretanos en la estructura del monómero (Región 2) y de los enlaces N-H formados en el poliuretano (Región 1).

En el Análisis de Calorimetría diferencial de barrido (Figura 54) el poliuretano presentó una temperatura de transición vítrea de 64.9°C.

En el análisis termogravimétrico (Figura 55), se presentaron 2 pérdidas de peso, una del 24.2% a los 314.1°C y otra de 62.64% a los 447°C, que corresponden al poliuretano, el 12.8% corresponde a la pérdida de residuo de carbón producido de la degradación del poliuretano en presencia de atmósfera de oxígeno.

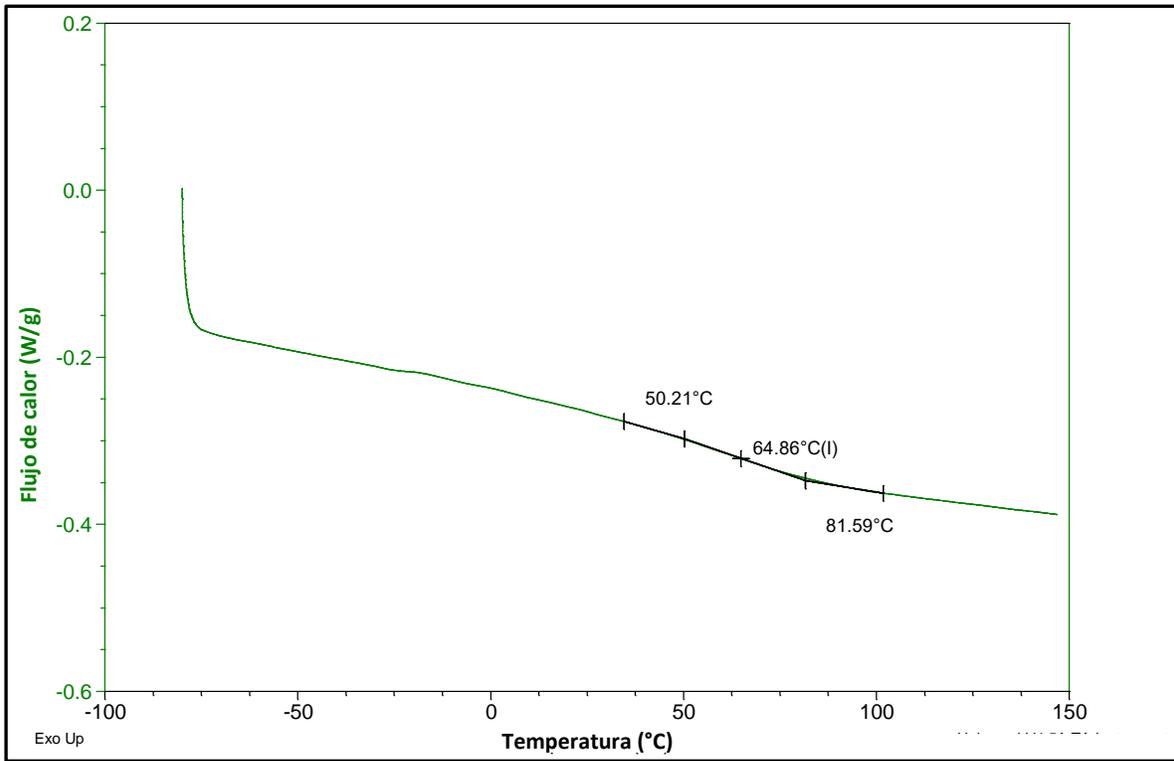


Figura 54. Termograma de DSC de PU BIOBASADO.

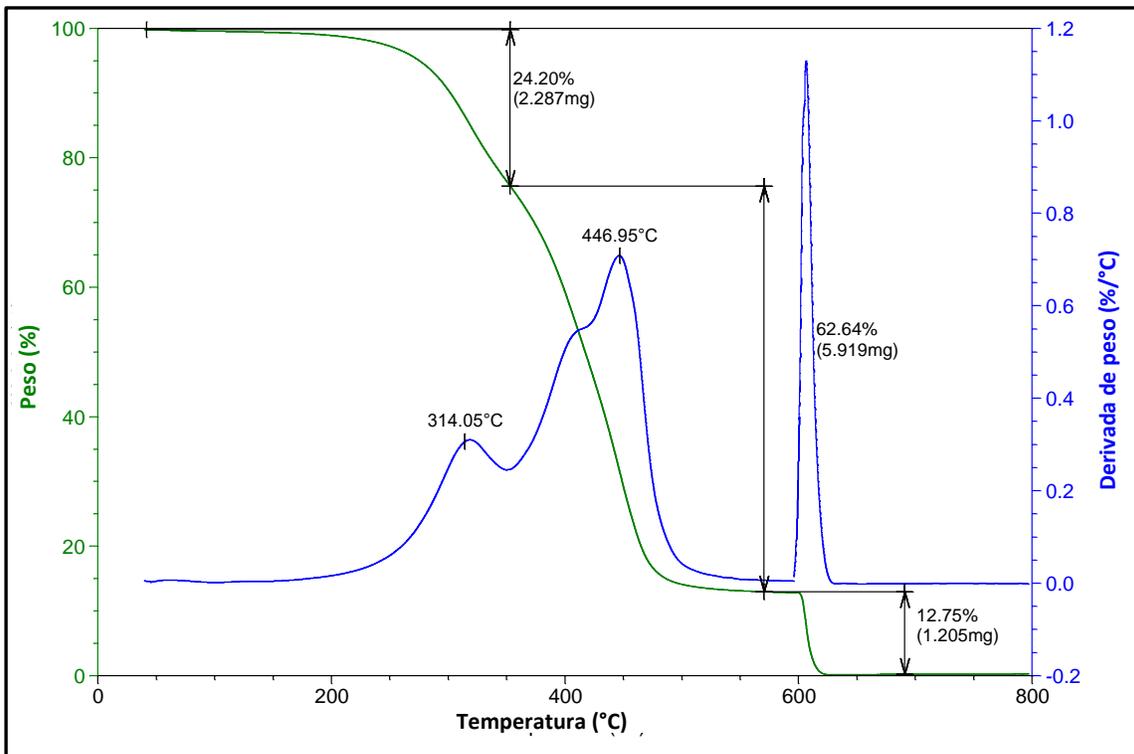


Figura 55. Termograma de TGA de PU BIOBASADO.

Se generaron probetas de poliuretano de 16.5 mm de alto x 9.7 mm de ancho x 1.35 mm de espesor bajo la metodología descrita en la sección 3.6, para determinar las propiedades dinámico-mecánicas del polímero. Estas probetas fueron evaluadas en un Analizador Dinámico Mecánico, el cual arrojó la Figura 56 donde muestra el comportamiento del módulo de almacenamiento G' y tan Delta respecto al incremento de temperatura. En el análisis del módulo de almacenamiento G' , el comienzo del decaimiento del módulo se identifica como la temperatura de transición vítrea del poliuretano, que se identifica a los 40.10°C. Respecto al máximo de la curva de tan delta, esta temperatura de transición vítrea ocurre a los 75.6°C; por debajo de esta temperatura, el poliuretano permanece en un estado rígido, por arriba de los 75.6°C el material se vuelve viscoso y flexible.

El poliuretano generado en este trabajo la parte flexible la está proporcionando la cadena lineal larga de $C_{18}H_{30}OO-$ y la parte rígida la está proporcionando la ramificación $OOCNH-R$, es por eso que la temperatura de transición vítrea de nuestro polímero es alta.

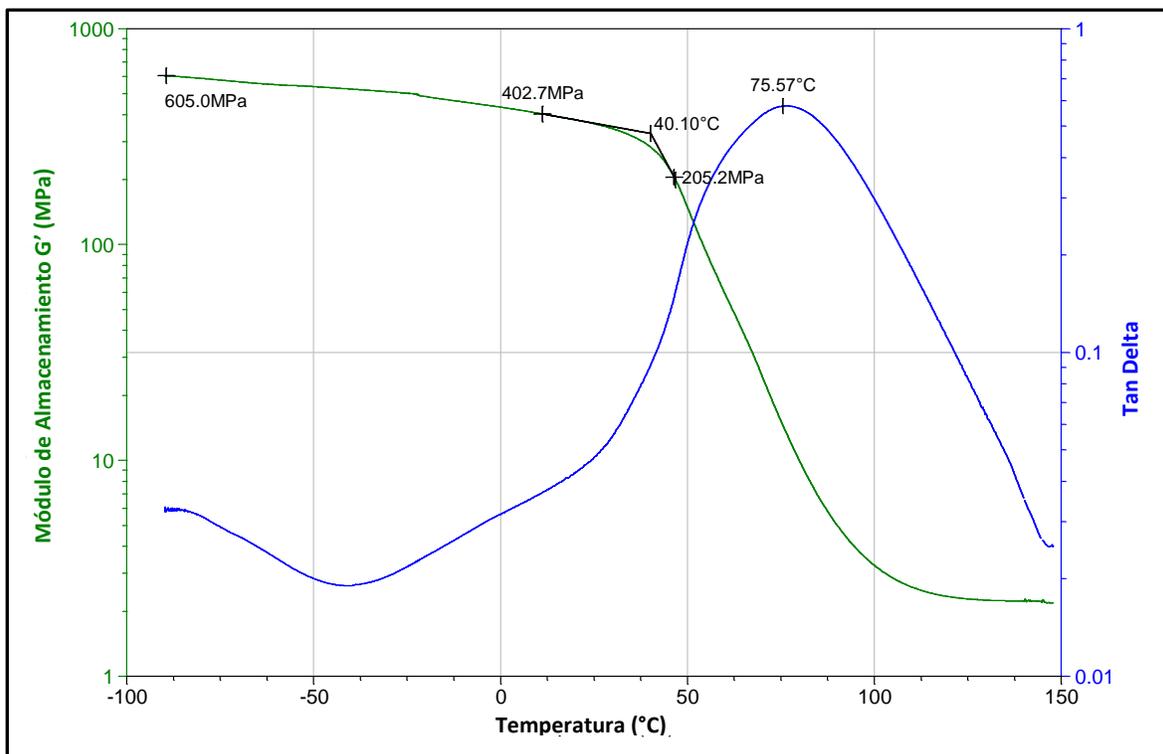


Figura 56. Análisis dinámico mecánico de PU BIOBASADO.

El poliuretano generado es rígido, pero esto depende también por el Diisocianato de 4,4'-difenilmetano que se ocupó. Por ejemplo, el diisocianato de tolueno contribuye a generar poliuretanos flexibles, tanto el diisocianato isoforona y el diisocianato de hexametileno contribuyen a generar poliuretanos con resistencia a la degradación y abrasión⁵⁶.

Algunos artículos referentes al tema de polímeros a partir de fuentes naturales, han reportado poliuretanos biobasados a partir de 1,18-octadeceno-9-enediol y Diisocianato de 4,4'-difenilmetano⁵⁷, que a diferencia de la estructura del monómero desarrollado en este trabajo, el 1,18-octadeceno-9-enediol tiene una estructura lineal y sólo 2 grupos -OH en los extremos de la cadena -C₁₈H₃₄ generando un poliuretano con una temperatura de transición vítrea alrededor de 58°C, lo que indica que este poliuretano es menos rígido que el generado en este trabajo de tesis. Por lo tanto, la presencia de una mayor cantidad de grupos funcionales OH, así como la presencia de estructuras cíclicas como las que presenta el monómero "Ester de disorbitán" sintetizado, propician un mayor grado de entrecruzamiento en el polímero y una mayor rigidez.

CONCLUSIONES

Mediante la experimentación realizada en este trabajo de tesis se ha conseguido generar un monómero telequérico a partir de un oleato de sorbitán mediante una reacción de metátesis y reacciones subsecuentes. Se sintetizó el monómero a partir del D-sorbitol y el ácido oleico, que son materiales provenientes de fuentes naturales es por ello, que se le atribuye la característica de ser un monómero biobasado.

La ruta de síntesis del monómero biobasado incluyó 3 reacciones importantes: 1) metátesis olefínica, 2) cloración y 3) esterificación, sin dejar de lado la reacción de deshidratación del sorbitol para obtener el 1,4-sorbitán que es utilizado en la etapa de esterificación. Cada reacción tuvo su grado de complejidad y control, la desventaja de ellas es que se obtienen productos que deben ser purificados y se deben incluir etapas adicionales de purificación. A pesar de ello, la ruta de síntesis propuesta fue favorable para obtener el monómero telequérico “éster de disorbitán” biobasado.

El conjunto de técnicas de caracterización realizadas nos permitió corroborar la estructura y propiedades del monómero telequérico “Éster de disorbitán”. La espectroscopia de infrarrojo nos permitió identificar los grupos funcionales que están presentes en la estructura química del monómero, la calorimetría diferencial de barrido mostró que el punto de fusión del monómero es de 14.4°C y que se degrada a los 397.1°C de acuerdo con los resultados de termogravimetría. Finalmente, la Resonancia magnética nuclear de ^1H nos permitió identificar los desplazamientos químicos del hidrógeno del monómero al incluirse las moléculas del 1, 4-sorbitán en la cadena lineal $\text{C}_{18} \text{H}_{32}\text{CO}$.

Es importante señalar que el monómero sintetizado no existe comercialmente, de modo que, su estructura química es nueva en el área de química, y se tiene la tarea de explorar en qué tipo de aplicaciones se puede sacar mayor provecho.

Se evaluó el desempeño del monómero telequérico obtenido haciéndolo reaccionar con el Diisocianato de 4,4'-difenilmetano para obtener un poliuretano. Se realizaron pruebas reocinéticas preliminares donde se observó un incremento de viscosidad a los 103°C

refiriéndose al entrecruzamiento para la formación de los grupos uretano del polímero y verificando también con ello, que el monómero cumple su función de ser precursor de la polimerización de polímeros tales como un poliuretano. Otra prueba reocinética muestra el punto de gel cuando el monómero telequérico reacciona con el Diisocianato de 4,4'-difenilmetano, mostrando los intervalos de temperatura en el que el material se comporta como fluido, a partir del punto de gel a los 110°C inicia el entrecruzamiento y formación de los grupos uretano del polímero y el material se comporta como un sólido hasta finalizar la polimerización.

El poliuretano biobasado generado, es rígido, con una temperatura de transición vítrea de 75.6°C, esto debido a que la estructura del monómero telequérico generado tiene suficientes grupos OH- disponibles para reaccionar y generar un grado de entrecruzamiento mayor.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ngo, H. L.; Jones, K.; Foglia, T. A., Metathesis of unsaturated fatty acids: Synthesis of long-chain unsaturated- α,ω -dicarboxylic acids. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2006**, *83* (7), 629-634.
2. Gunatillake, T.; Adhikari, R., Biodegradable Synthetic Polymers For Tissue Engineering. *European cells & materials* 2003, pp 1-16; discussion 16.
3. Kroha, K., Industrial biotechnology provides opportunities for commercial production of new long-chain dibasic acids. *inform* 2004.
4. Grubbs; R.H., a. S. T. N. Polymer Depolymerization Using Ruthenium and Osmium Carbene Complexes. 1998.
5. Soltzberg, S. Sorbitan and process for making the same. US2390395, 1945.
6. Soltzberg, S.; Goepf, R. M.; Freudenberg, W., Hexitol Anhydrides. Synthesis and Structure of Arlitan, the 1,4-Monoanhydride of Sorbitol. *Journal of the American Chemical Society* **1946**, *68* (6), 919-921.
7. Andrews, M. A. Process for the manufacture of Anhydro sugar alcohols with the assistance of a gas purge, 6689892, 2001.
8. Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R., *Handbook of Conducting Polymers*. 2da. ed.; New York, 1995.
9. Salaneck, W. R.; Brédas, J. L., Conjugated polymers. *Solid State Communications* **1994**, *92* (1), 31-36.
10. Ivin, K. J.; Mol, J. C., Introduction olefin metathesis and metathesis polymerization (Second Edition). Ivin, K. J.; Mol, J. C., Eds. Academic Press: London, 1997; pp 1-11.
11. Wagener, K. B.; Boncella, J. M.; Nel, J. G., Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization. *Macromolecules* **1991**, *24* (10), 2649-2657.
12. Nuñez Zarur, F. *Estudios mecanísticos de metátesis de olefinas con catalizadores tipo Grubbs-Hoveyda: activación y recuperación del precursor y selectividad del ciclo catalítico*. Universidad Autónoma de Barcelona., 2012.
13. Grell, K., *Olefin Metathesis*. John Wiley & Sons: New Jersey, 2014; p 592.

14. Zaragoza, D. F., *Metal Carbenes in Organic Synthesis*. Germany, 1999.
15. Heinz, D. K., *Metal carbenes in Organic Synthesis*. Germany, 2004.
16. Pruchnik, F. P., *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*. 1990; p 758.
17. Michael, R. B., Recent Advances in ADMET Polymerization. *Advances in Polymer Science* 2005, pp 1-42.
18. García, G.; herrera, K.; Grillasca, I.; Acosta, A. Desarrollo del método de metátesis en síntesis orgánica *Educación Química* [Online], 2006, p. 44.
19. Natta, G.; Dallasta, G.; Porri, L., *Makromolekulare Chemie* 1965, p 253.
20. Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W., *Journal of the American Chemical Society* 1992, p 3974.
21. Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W., *Journal of the American Chemical Society* 1996, p 100.
22. Huang, J. K.; Schanz, H. J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P., *Organometallics* 1999, p 5375.
23. Ackermann, L.; Furstner, A.; Weskamp, T.; Kohl, F. J.; Herrmann, W. A., *Tetrahedron Letters* 1999, p 4787.
24. Weskamp, T.; Kohl, F. J.; Hieringer, W.; Gleich, D.; Herrmann, W. A., *Angewandte Chemie-International Edition* 1999, p 2416.
25. Weskamp, T.; Hohl, F. J.; Hermann, W. A., *Journal of Organometallic Chemistry* 1999, p 362.
26. Huang, J. K.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P.; Petersen, J. L., *Journal of the American Chemical Society* 1999, p 2674.
27. Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H., *Organic Letters* 1999, p 953.
28. Scholl, M.; Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Grubbs, R. H., *Tetrahedron Letters* 1999, p 2247.
29. Chatterjee, A. K.; Morgan, J. P.; Scholl, M.; Grubbs, R. H., *Journal of the American Chemical Society* 2000, p 3783.
30. Chatterjee, A. K.; Grubbs, R. H., *Organic Letters* 1999, p 1751.
31. Schrock, R. R.; Luo, S.; Lee, J. J., *J Am Chem Soc* 1996, p 3883.
32. Schattenmann, F. J.; Schrock, R. R., *Macromolecules* 1996, p 8990.
33. Abe, Y.; T, M.; T, H., *J polym Sci Pol Chem* 1989, p 4267.

34. Yabushita, M., *A Study on Catalytic Conversion of Non-Food Biomass into Chemicals: Fusion of Chemical Sciences and Engineering*. Springer: USA, 2016; p 158.
35. Yabushita, M.; Kobayashi, H.; Hara, K.; Fukuoka, A., Quantitative evaluation of ball-milling effect on hydrolysis of cellulose catalysed by activated carbons. *Catalysis Science Technology* 2014, pp 2312-2317.
36. Shi, Y.; Nabaie, Y.; Hayawa, T.; Koya, Synthesis and characterization of hyperbranched aromatic poly(etherketone)s functionalized with carboxylic acid terminal groups. *Journal of polymers* 2014, pp 722-727.
37. Chung, P. W.; Yabushita, M.; Bae, Y. J., Long chain Glucan adsorption and depolymerization in Zeolite templated carbon catalysts. *ACS Catalysis* 2015, pp 6422-6425.
38. Chum, H., *Polymers from biobased materials*. United states, 1991; p 838.
39. Meraldo, A., *Multilayer flexible packaging*. 2016.
40. Schulz, G. E.; Schirmer, R. H., *Principles of Protein Structure*. 1979; p 320.
41. Liu, K., *Soybeans. Chemistry, Technology, and utilization*. Springer ed.; Springer science business media B.V.: Singapore, 1997.
42. Li, Y.; Luo, X.; Hu, S., *Biobased Polyols and Polyurethanes*. New York, 2015; p 79.
43. Stirna, U.; Fridrihsone, A.; Lazdiņa, B.; Misāne, M.; Vilsons, D., Biobased Polyurethanes from Rapeseed Oil Polyols: Structure, Mechanical and Thermal Properties. *Journal of Polymers and the Environment* 2013, 21 (4), 952-962.
44. Ionescu, M., *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. Shrewsbury, UK, 2005.
45. Andrews, M. A. Process for the manufacture of Anhydro sugar alcohols with the assistance of a gas purge.
 . US 6,689,892, 2004.
46. Alberto, N.; Pilar, N. E. M. d.; A, O. T.; Alejandro, R.-A.; Diego, S. J., *Plastics Testing and Characterization*. Munich, 2008.
47. Douglas, A. S.; James, H. F.; Stanley, R. C., *Principios de análisis instrumental*. 6ta. ed.; Mexico, 2008.
48. John, M. m., *Química Orgánica*. 7th ed.; México, 2008; p 1224.
49. Menczel, J. D.; Prime, R. B., *Thermal Analysis of Polymers*. New Jersey, 2009.

50. Douglas, S. A.; James, H. F.; R., C. S., *Principios de análisis instrumental*. 6ta. ed.; Mexico, 2008.
51. Osswald, T.; Menges, G.; Flórez, J.; Flórez, L., *Ciencia de Polímeros para Ingenieros*. 2010.
52. Gary D, C., *Química analítica*. 6ta. ed.; México, 2009; p 828.
53. Fifield, F. W.; Kealey, D., *Principles and Practice of Analytical Chemistry*. 5ta. ed.; Oxford, 2000; p 563.
54. Madrid., U. A. d. Prácticas de laboratorio. Recuperado de: <https://www.uam.es/docencia/jppid/documentos/practicas/actuales/guion-p6.pdf>.
55. Reich, E.; Do, T. T. K., THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY | Method Development☆. In *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier: 2017.
56. Islam, M.; Beg, H.; Jamari, S., *Development of Vegetable Oil-Based Polymers*. 2014.
57. Aguilar, C. C.; Dehonor, G. M.; Gutierrez, N. M.; Rojas, G. J. M.; Lugo, U. L. E., Biobased polyester obtained from bifunctional monomers through metathesis of fatty acids as precursor to synthesis of polyurethanes. *Journal of Applied Polymer* 2019, p 47095.

ANEXOS

Anexo 1. Seguimiento de reacción de Cloración

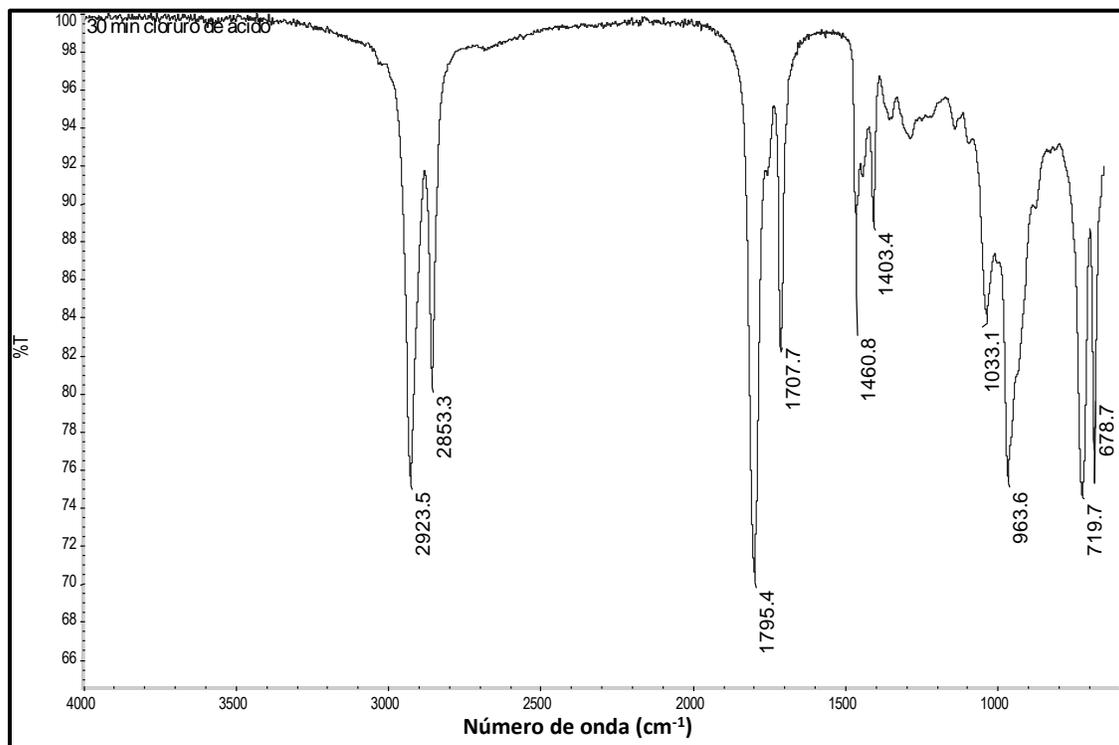


Figura 57. 30 min de reacción de Cloruro de ácido

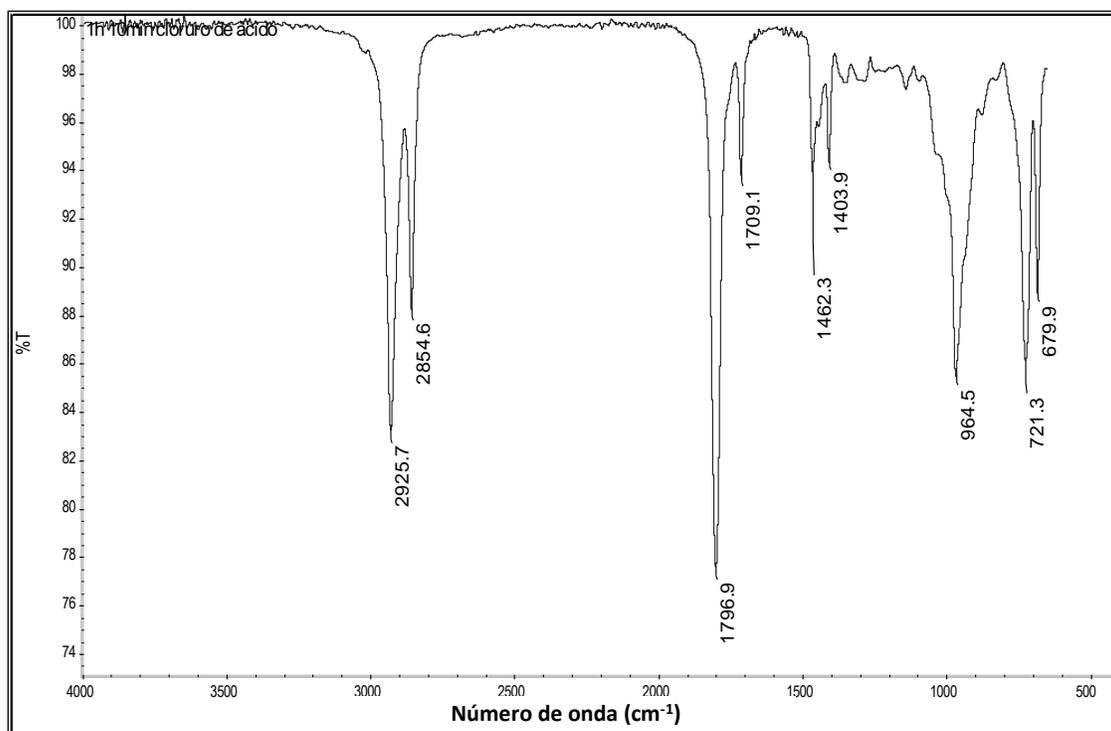


Figura 58. 1h 10 min de reacción de Cloruro de ácido

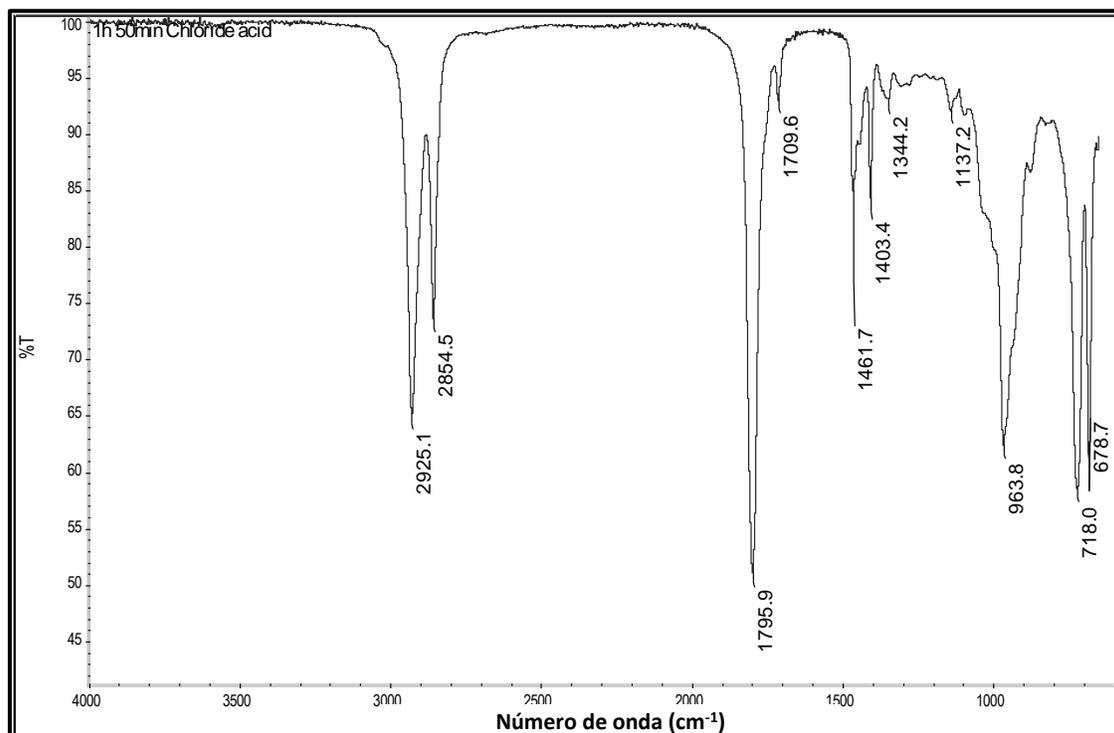


Figura 59. 1h 50 min de reacción de Cloruro de ácido

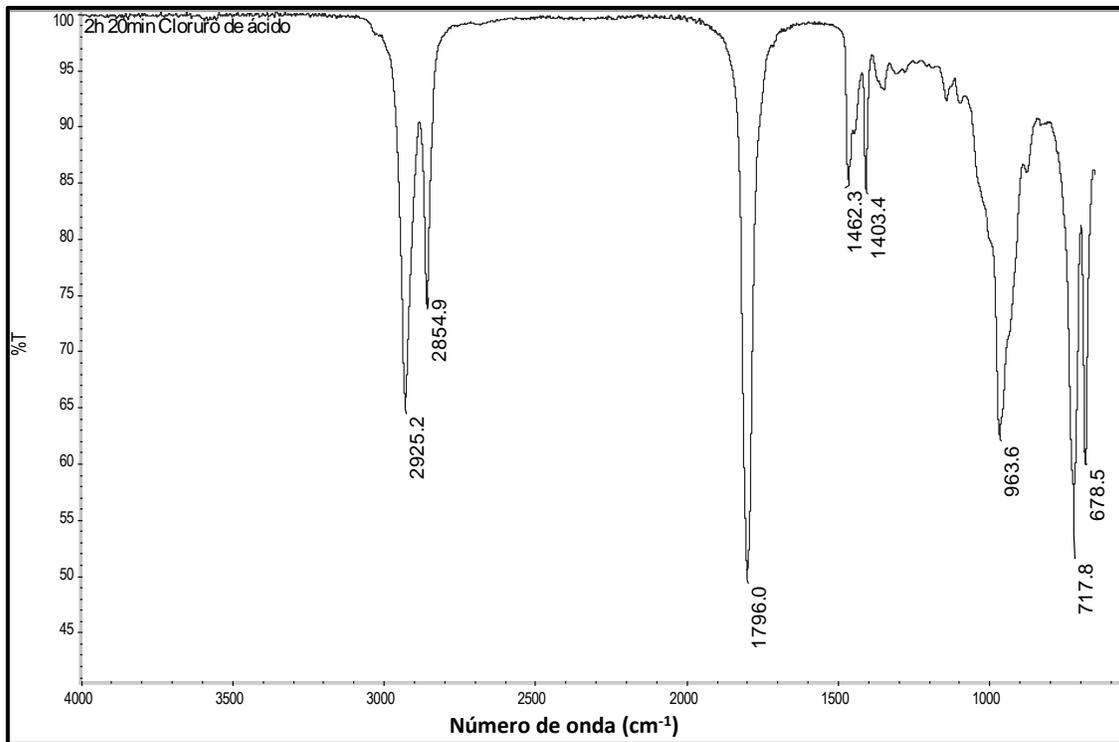


Figura 60. 2h 20 min de reacción de Cloruro de ácido

Anexo 2. Seguimiento de Reacción de Esterificación

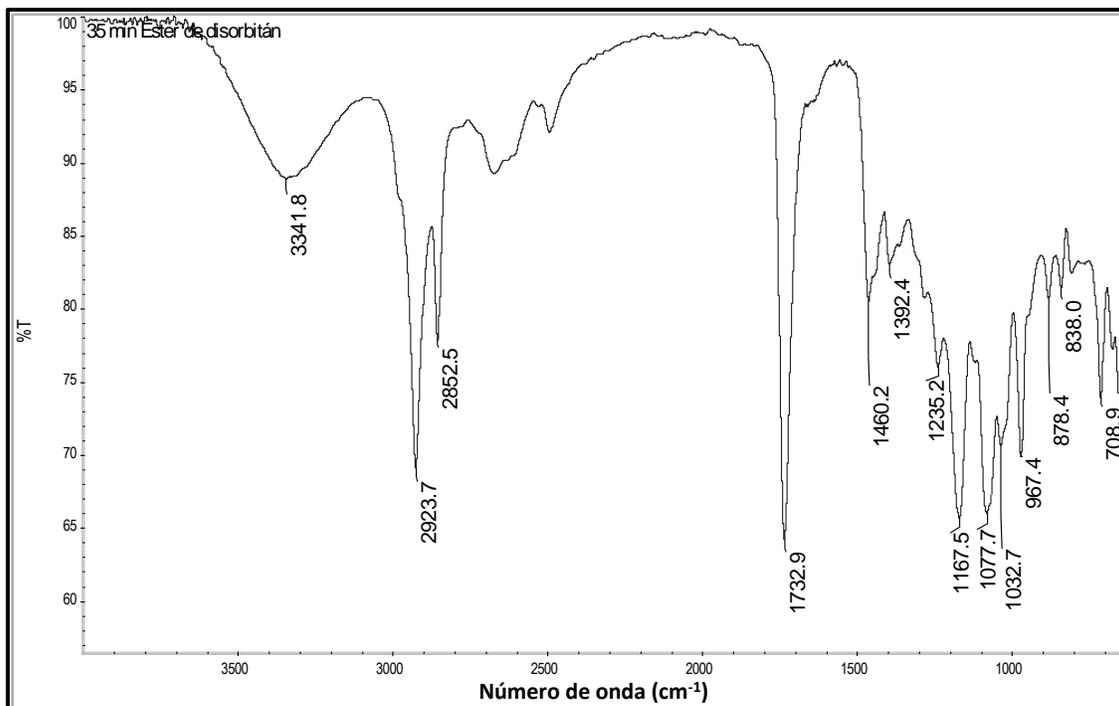


Figura 61. 35 min de reacción de Éster de disorbitán

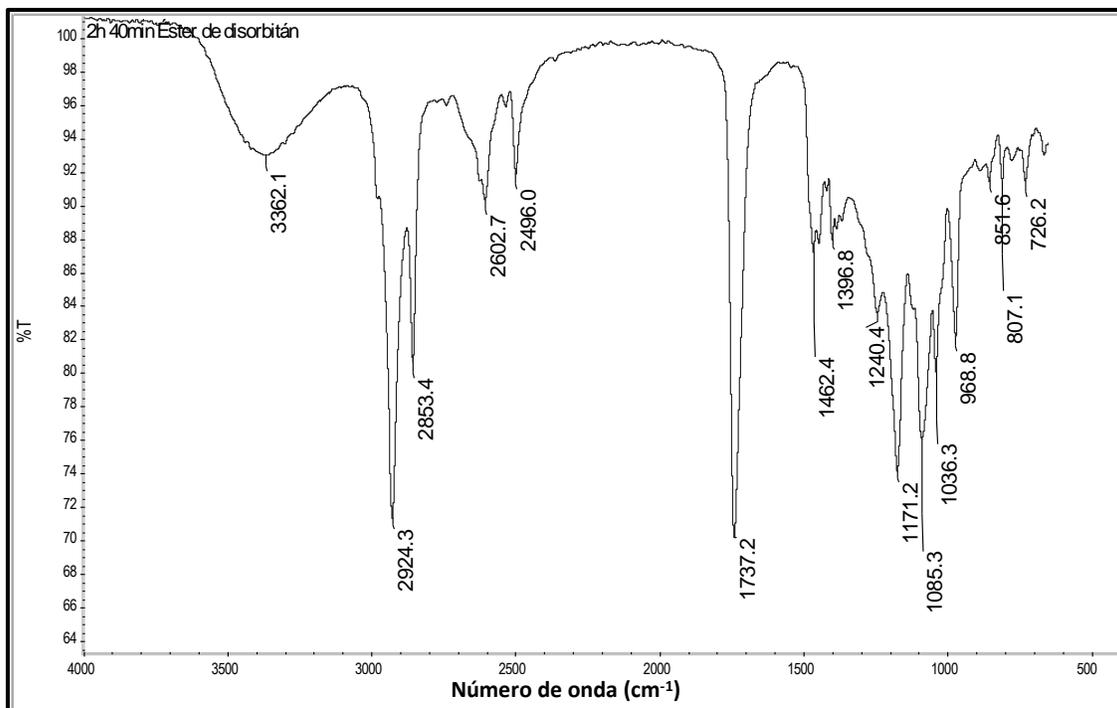


Figura 62. 2h 40 min de reacción de Éster de disorbitán.

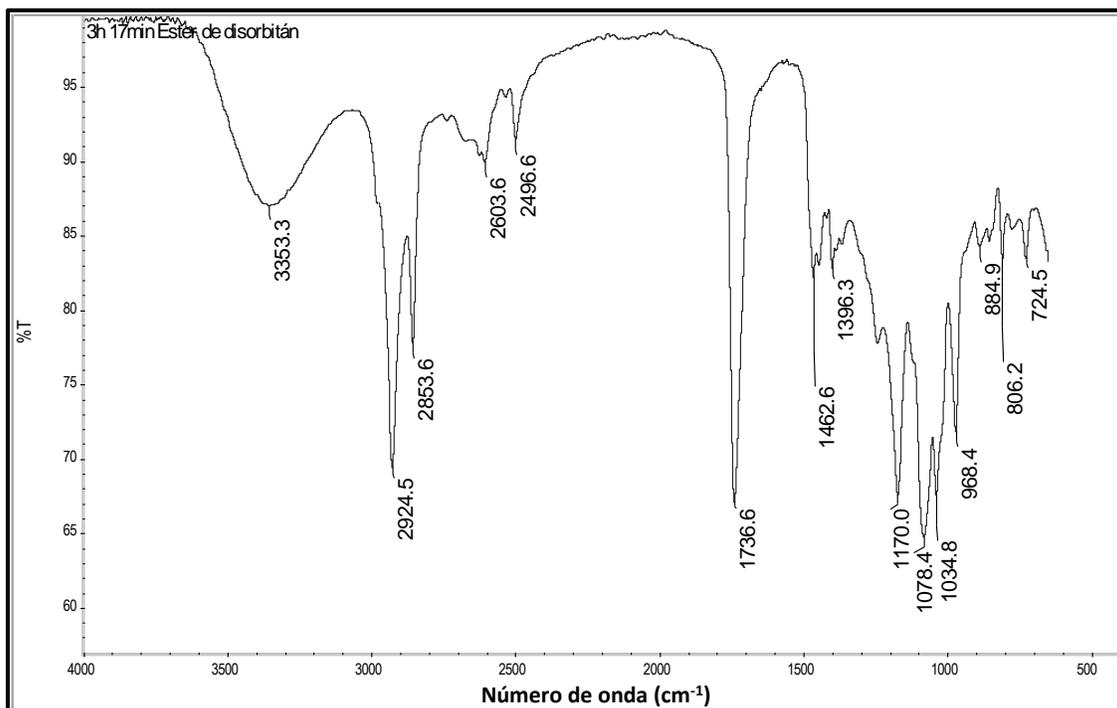


Figura 63. 3h 17min de reacción de Éster de disorbitán.

Anexo 3. Fracciones de separación, Etapa 1 con resina SEC X1

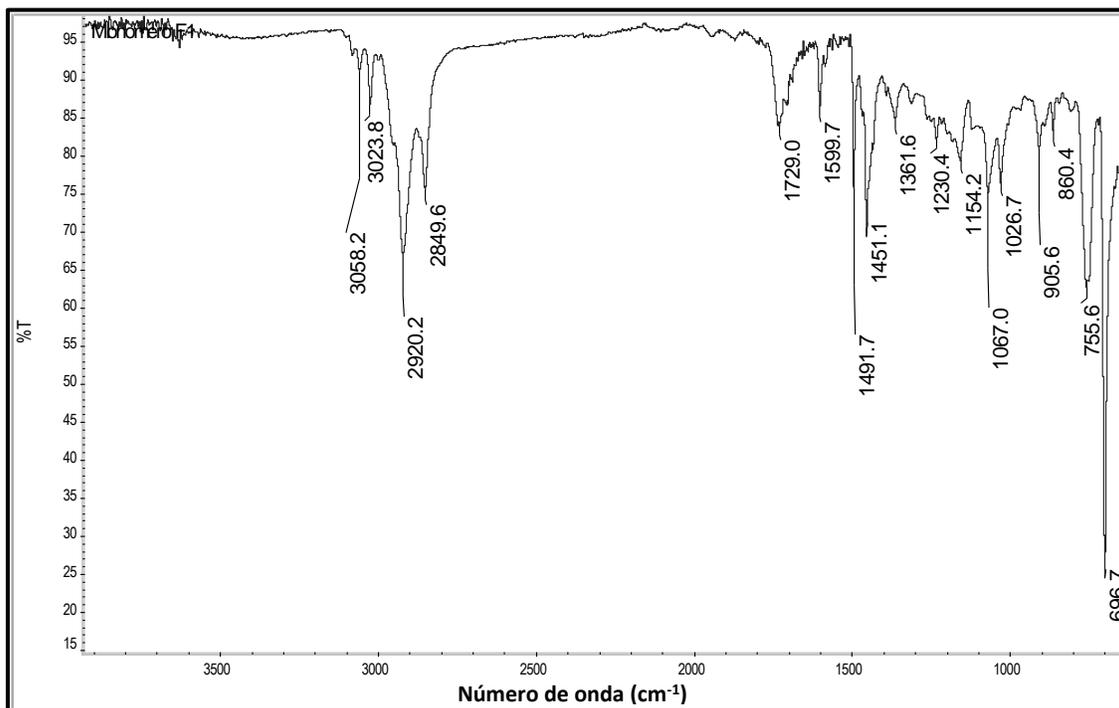


Figura 64. Espectro IR separación No. 1 de monómero fracción F1

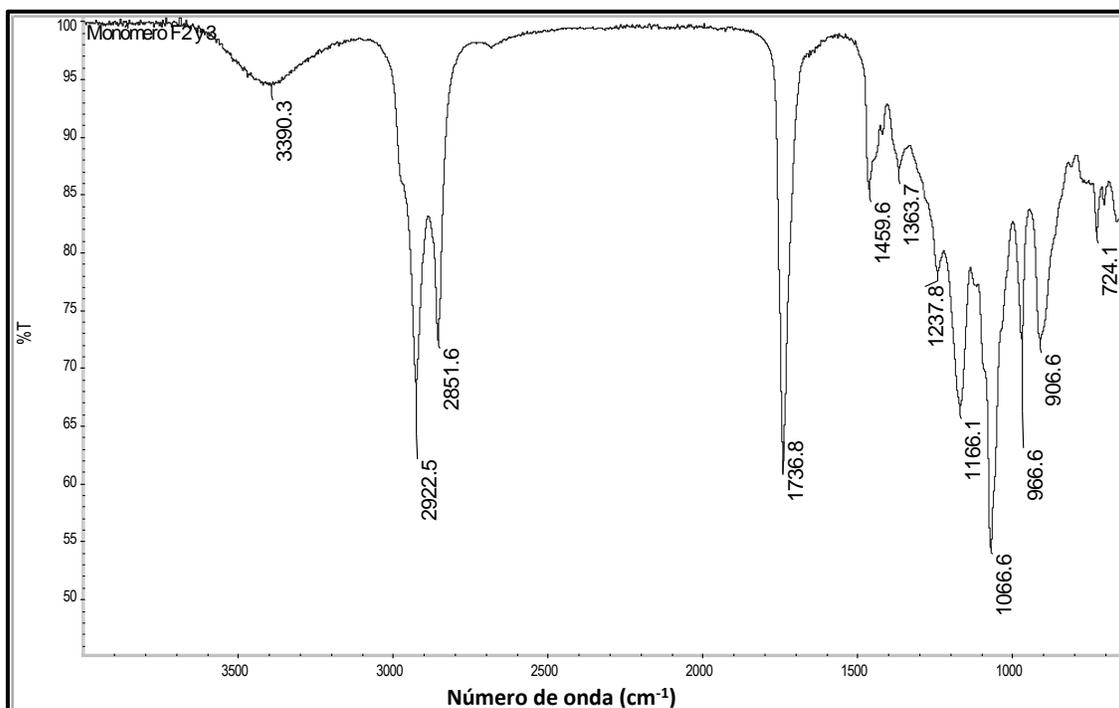


Figura 65. Espectro IR separación No. 1 de monómero fracción F 2 y 3.

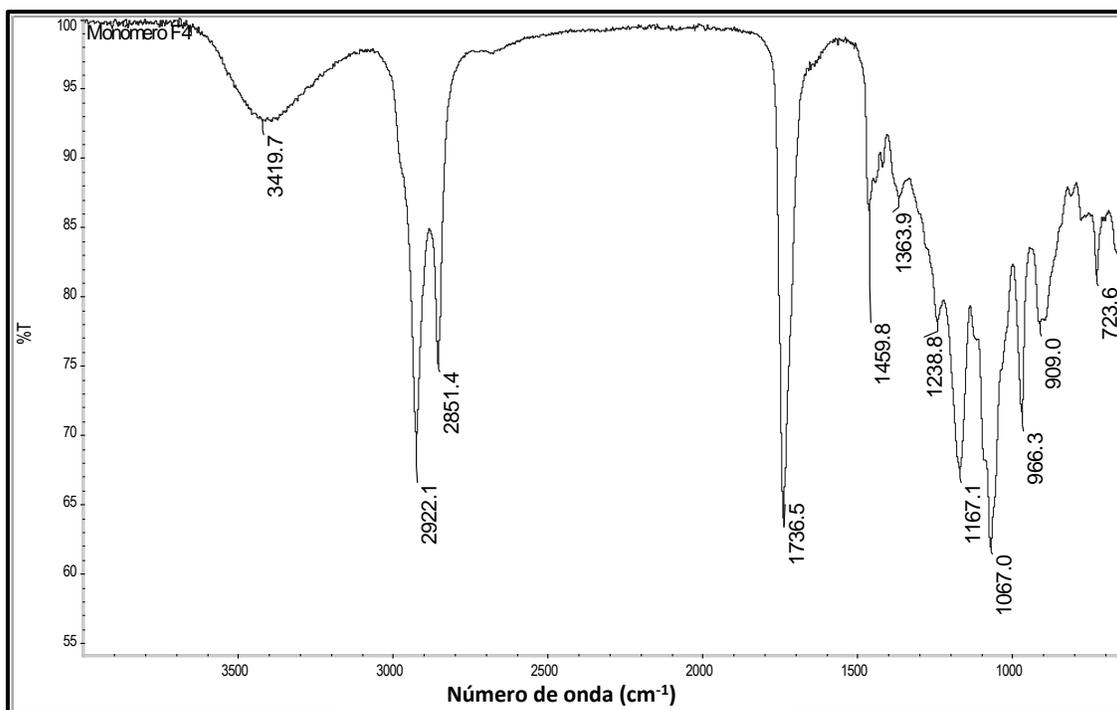


Figura 66. Espectro IR separación No. 1 de monómero fracción F4

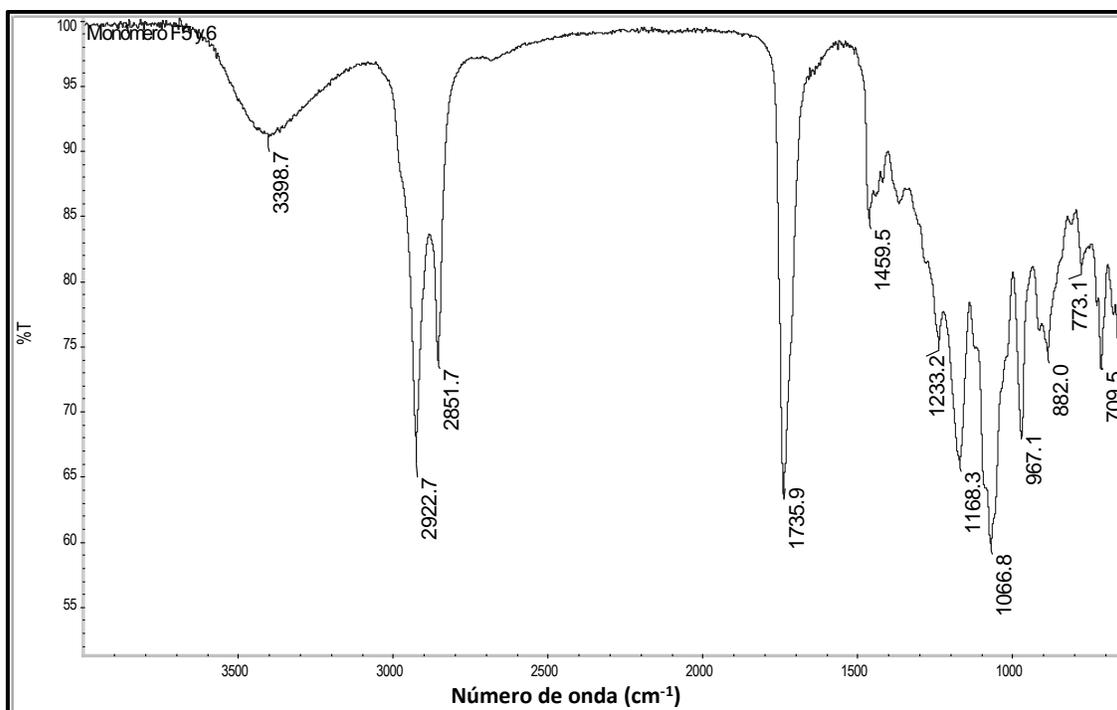


Figura 67. Espectro IR separación No. 1 de monómero fracción F 5 y 6

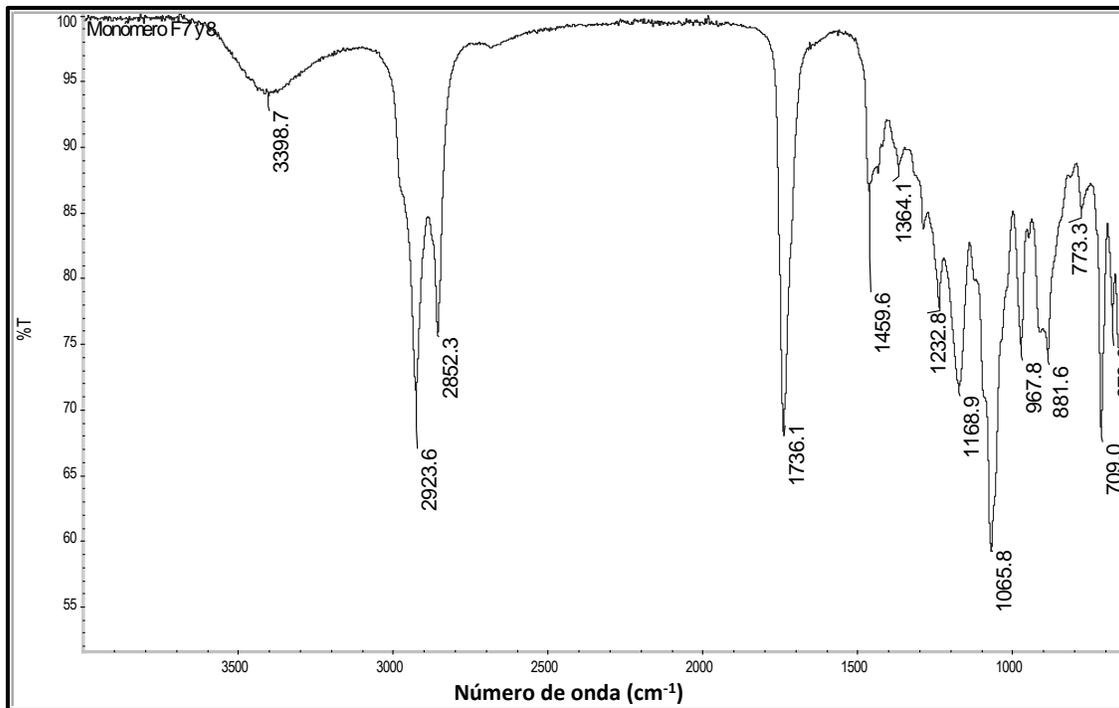


Figura 68. Espectro IR separación No. 1 de monómero fracción F 7 y 8