



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**POLÍMEROS BIOBASADOS FORMULADOS EN BASE A
ETILENGLICOL Y ÁCIDOS DICARBOXÍLCOS PARA
FABRICACIÓN DE RESINAS DE POLIESTERES INSATURADOS**

POR

Hernán Felipe Ignacio Cifuentes Peña

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para
optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesor Guía
Óscar Valerio

Profesor Comisión
Teresita Marzialetti

Marzo, 2024
Concepción (Chile)

© 2024 Hernán Felipe Ignacio Cifuentes Peña

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

Dedicatoria

Esta tesis quiero dedicársela a mi familia por ser el pilar fundamental en todo lo que hago.

A mi mamá por su infinito cariño, consejos y palabras de aliento.

A mi papá por su cariño y apoyo incondicional.

A mi hermano por ser una de las mayores alegrías de mi vida.

Agradecimientos

Primero agradecer a mi familia por siempre confiar en mí y apoyarme en cada cosa que hago. Los amo con todo mi ser.

También al profesor Oscar Valerio por su apoyo y paciencia para guiarme en esta investigación e introducirme al mundo de la química e industria de los polímeros.

A la profesora Teresita Marzialetti por aceptarme inicialmente como su alumno tesista y por su gran paciencia aguantando cada visita a su oficina.

A todo el personal del Departamento de Ingeniería Química, personal de laboratorio y administrativos, pero sobre todo a Catalina Monardes, encargada del laboratorio ELMA (ex ASIF) por sus buenas ideas y ayudas en los diferentes experimentos realizados.

Al profesor Bruno Urbano del Departamento de Polímeros de la Facultad de Ciencias Químicas de la U. de Concepción por su colaboración y buena disposición en el préstamo de equipos y reactivos.

Y último, pero no menos importante, a mi polola Javiera y a mis amigos, sobre todo a Fran, Bárbara, Mauro, Iván y Nachof, que, gracias a su apoyo, ánimo y risas a lo largo de estos años de carrera han hecho de este camino muchísimo más ameno. Los quiero mucho.

Resumen

Las resinas de polímeros insaturados (UPR, por sus siglas en inglés) son ampliamente utilizadas en la actualidad, pero su síntesis conlleva el empleo de productos químicos derivados de fuentes no renovables. En el contexto de un desarrollo sostenible, resulta imperativo migrar hacia el uso de materiales biobasados. La presente investigación se enfoca en el estudio de la formación de polímeros basados en monómeros obtenidos a partir de fuentes orgánicas. El objetivo central consistió en investigar las variaciones en las propiedades físicas de un polímero insaturado compuesto por ácido itacónico, ácido sebácico y etilenglicol, en respuesta a modificaciones en su composición química. Se llevaron a cabo diversos análisis para verificar la formación de la molécula polimérica, su curado, y las alteraciones en sus propiedades físicas en función de las variaciones en los radios molares de los ácidos.

Se realizó el curado de los prepolímeros sintetizados a través del método de iniciación radicalaria, utilizando dos iniciadores distintos, un fotoiniciador, que se activa usando luz UV, y un termoiniciador, que se activa sometiéndolo a alta temperatura.

Se observaron diferencias significativas en la apariencia de los polímeros termocurados entre sí, así como al compararlos con los fotocurados. La formación del polímero mediante el proceso de esterificación y su reticulación mediante ambos métodos de iniciación radicalaria fueron corroboradas mediante análisis específicos como el análisis FTIR. Asimismo, se destacaron diferencias en la fracción sólida de los polímeros, la cual mostró una relación directamente proporcional con la cantidad de ácido itacónico. No obstante, se identificó que la presencia de este ácido generó una disminución en la termoestabilidad de los polímeros. Por otro lado, se observó que el proceso de termocurado entrega polímeros con mayor fracción sólida y que además soportan temperaturas superiores a los fotocurados.

Adicionalmente, se infirió sobre la posible formación de estructuras cristalinas, derivadas del empaquetamiento de las cadenas, cuando el polímero estaba compuesto por una significativa cantidad de ácido sebácico. Se observó que las propiedades fisicoquímicas del polímero se vieron afectadas por el grado de cristalinidad, destacándose la termoestabilidad y resistencia mecánica, las cuales se vieron favorecidas por un mejor empaquetamiento de las cadenas poliméricas.

Palabras clave: Polímeros, resinas de polímeros insaturados, curado, termocurado, fotocurado, esterificación, termoestabilidad, grado de cristalinidad.

Abstract

Unsaturated Polyester Resins (UPR), currently widely employed, are synthesized using chemicals derived from non-renewable sources. However, the use of organic materials is imperative to ensure sustainable development today. This research focuses on studying the formation of polymers based on monomers obtainable from organic sources. The main objective was to investigate the variations in the physical properties of an unsaturated polymer composed of itaconic acid, sebacic acid, and ethylene glycol concerning changes in its chemical composition. Various analyses were conducted to verify the formation of the polymer molecule, its curing process, and changes in its physical properties depending on variations in the molar ratios of acids.

The curing of the prepolymers synthesized was carried out through the radical initiation method, using two different initiators: a photoinitiator activated by UV light and a thermoinitiator activated by exposure to high temperatures.

Significant differences were observed in the appearance of thermocured polymers among themselves and when compared to photocured ones. The formation of the polymer through esterification and its crosslinking through both radical initiation methods were confirmed through different analyses. Differences in the solid fraction of the polymers were also noted, which was directly proportional to the amount of itaconic acid. However, the presence of this acid led to a decrease in the thermostability of the polymers. On the other hand, it was observed that the thermocuring process yields polymers with a higher solid fraction and additionally withstand higher temperatures compared to photocured ones.

Additionally, inferences were made regarding the possible formation of crystalline structures due to chain packing when the polymer was composed of a significant amount of sebacic acid. It was observed that the physicochemical properties of the polymer were altered due to its degree of crystallinity, with thermal stability and mechanical resistance being the most notable, favorably impacted by the improved chain packing.

Keywords: Polymer, unsaturated polymer resin, curing process, thermocured, photocured, esterification, thermostability, degree of crystallinity.

Índice

1	Introducción.....	10
2	Objetivos.....	15
2.1	Objetivo General	15
2.2	Objetivos específicos.....	15
3	Materiales y Métodos	16
3.1	Materiales.....	16
3.2	Metodología experimental.....	16
3.2.1	Exploración al proceso de polimerización	16
3.2.2	Síntesis del prepolímero	17
3.2.3	Curado del prepolímero.....	18
3.2.4	Caracterización de la resina.....	19
3.2.4.1	Titulación.....	19
3.2.4.2	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	19
3.2.4.3	Reología	20
3.2.4.4	Determinación de contenido sólido o contenido gel	21
3.2.4.5	Pruebas mecánicas.....	23
3.2.4.6	Análisis Termogravimétrico:.....	24
4	Resultados.....	26
4.1	Exploración de las condiciones de polimerización.	26
4.2	Síntesis del prepolímero	26
4.3	Caracterización del prepolímero	27
4.3.1	Determinación del número ácido	27
4.3.2	Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier.....	27
4.3.3	Reología	28
4.4	Pruebas de curado térmico del prepolímero	29
4.5	Pruebas de fotocurado del prepolímero:.....	31
4.6	Caracterización de los polímeros curados	33

4.6.1	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	33
4.6.2	Determinación de contenido sólido (fracción Gel):	34
4.6.2.1	Polímeros PSI 75 fotocurados para determinar tiempo y porcentaje de fotoiniciador:	34
4.6.2.2	Polímeros termocurados:.....	36
4.6.2.3	Polímeros fotocurados:.....	37
4.6.3	Análisis termogravimétrico	38
4.6.4	Pruebas de tracción.....	39
5	Conclusiones.....	41
6	Referencias	43
7	Anexos	46
7.1	Anexo A: Comparaciones de monómeros y prepolímero a través de FTIR.....	46
7.2	Anexo B: Comparaciones de los prepolímeros con los polímeros curados foto y térmicamente	47
7.3	Ejemplos de cálculo	48
7.3.1	Anexo C: Ejemplo de cálculo de número ácido	48
7.3.2	Anexo D: Ejemplo de cálculo de la fracción sólida	48
7.3.3	Anexo E: Ejemplo de cálculo del módulo de Young.....	49
7.3.4	Anexo F: Detalle de parámetros utilizados en el cálculo del número ácido.	49
8	Resumen FI.....	51

Lista de tablas

Tabla 3.1 Masas de reactivos utilizadas.....	17
Tabla 3.2 Masas de reactivos utilizadas para la síntesis de los prepolímeros.....	18
Tabla 3.3 Masas iniciales de polímeros termoiniciados para determinación de contenido gel.	22
Tabla 3.4 Masas iniciales de PSI 75 FI para determinación de contenido gel variando el tiempo de exposición UV.....	22
Tabla 3.5 Masas iniciales de PSI 75 FI para determinación de contenido gel variando el porcentaje de fotoiniciador.....	22
Tabla 3.6 Masas iniciales de cada formulación para determinación de contenido gel de polímeros fotocurados. (Elaboración propia).....	22
Tabla 4.1 Números ácidos obtenidos para los prepolímeros.	27
Tabla 4.2 Fracciones sólidas de cada prueba variando sólo el tiempo de exposición del polímero a la luz UV, manteniendo 1% p/p de fotoiniciador	34
Tabla 4.3 Fracción gel de PSI 75 respecto a la variación del porcentaje de fotoiniciador, manteniendo 40 min de exposición UV.	35
Tabla 4.4 Fracciones gel de los polímeros termocurados.	36
Tabla 4.5 Fracción gel de cada polímero fotocurado.	37
Tabla 7.1 Parámetros y número ácido obtenido para el prepolímero 25/75 para ejemplo de cálculo.	48
Tabla 7.2 Masa inicial, final y fracción sólida obtenida para el PSI 75 FI 0,10% para ejemplo de cálculo.	48
Tabla 7.3 Parámetros y número ácido obtenido para el PSI 25	49
Tabla 7.4 Parámetros y número ácido obtenido para el PSI 50	49
Tabla 7.5 Parámetros y número ácido obtenido para el PSI 50	50

Lista de figuras

Figura 1.1 Esquema ilustrativo de la polimerización por condensación.	12
Figura 1.2 (a) Estructura molecular del ácido itacónico.	12
Figura 1.2 (b) Estructura molecular del ácido sebácico.	12
Figura 1.3 Representación de la homólisis del peróxido de benzoílo (Extraído de [18]).	14
Figura 1.4 Degradación del FI al aplicar radiación UV. (Extraído de [19])	14
Figura 3.1 Aparato de polimerización. A: Placa calefactoria con baño de aceite, B: Baño de aceite, C: Balón de tres bocas con línea de nitrógeno, agitación mecánica y salida de vapor a trampa de agua, D: Trampa de agua y recolector del agua condensada. (Extraído de [22])	17
Figura 3.2 Instrumento para medición FTIR-ATR (a) Nicolet iS5 de Thermo Scientific, (b) Cabezal ATR de Specac complemento del FTIR (Imágenes propia)	20
Figura 3.3 Reómetro DHR3 de TA Instruments (Imagen propia)	20
Figura 3.4 Máquina de ensayo universal Cromtek EZ-SX. (Extraída de [26])	24
Figura 3.5 Esquema de la construcción de las probetas.	24
Figura 3.6 Balanza termogravimétrica NETZSCH STA 409 PC/PG.(Extraído de [27]).	25
Figura 4.1 Espectros de transmitancia de monómeros (Etilenglicol (EG), ácido itacónico y ácido sebácico) y prepolímero 75/25. En el gráfico A: 3310 corresponde a los grupos OH. B: 1688 y C: 1683 corresponden al grupo carboxi y D corresponde al vínculo éster (-COOR)	28
Figura 4.2 Espectros de transmitancia de los prepolímeros A, B, C y D corresponden a las bandas de vibración de las insaturaciones (aprox. 1645 cm^{-1})	28
Figura 4.3 Viscosidad ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) respecto a tasas de corte ($1/\text{s}$)	29
Figura 4.4 Esfuerzo de corte (Pa) respecto a tasa de corte ($1/\text{s}$)	29
Figura 4.5 Comparación entre polímeros termocurados. A: PSI 25, B: PSI 50, C: PSI 75 y D: PSI 90	30
Figura 4.6 Esquema del empaquetamiento del ácido itacónico. C: Insaturación del ácido	31
Figura 4.7 PSI 75 fotocurado con 1% de iniciador a diferentes tiempos de exposición a radiación UV.	32
Figura 4.8 PSI 75 fotocurado a 40 min de exposición UV con diferentes porcentajes de fotoiniciador	32
Figura 4.9 Polímeros fotocurados a 120 minutos de exposición UV y 1% p/p de iniciador	33
Figura 4.10 Estructura del ácido sebácico en PSI 25. A: Secciones cristalinas. B: Secciones amorfas	33
Figura 4.11 Espectros de transmitancia del prepolímero 75/25 comparado con los polímeros PSI 75 foto y termocurados. A, B y C son los picos correspondientes a la insaturación (aprox. 1645 cm^{-1})	34
Figura 4.12 Variación de la fracción gel respecto del tiempo de exposición a luz UV.	35
Figura 4.13 Variación de la fracción gel respecto del porcentaje de fotoiniciador agregado.	35
Figura 4.14 Fracción sólida respecto al porcentaje de AI presente en el polímero termocurado.	36
Figura 4.15 Variación de la fracción gel respecto al porcentaje de AI presente en el polímero fotocurado.	38

Figura 4.16 Porcentaje de pérdida de masa de polímeros termocurados respecto a un aumento de temperatura.	39
Figura 4.17 Porcentaje de pérdida de masa de polímeros fotocurados respecto a un aumento de temperatura.	39
Figura 4.18 Módulos de Young de cada polímero fotocurado.	40
Figura 4.19 Esfuerzo aplicado al polímero respecto a su fracción de deformación.	40
Figura 7.1 Espectros de transmitancia de monómeros (Etilenglicol (EG), ácido itacónico y ácido sebácico) y prepolímero 25/75. En el gráfico A: 3310 corresponde a los grupos OH. B: 1688 y C: 1683 corresponden al grupo carboxi y D corresponde al vínculo éster (-COOR).....	46
Figura 7.2 Espectros de transmitancia de monómeros (Etilenglicol (EG), ácido itacónico y ácido sebácico) y prepolímero 50/50. En el gráfico A: 3310 corresponde a los grupos OH. B: 1688 y C: 1683 corresponden al grupo carboxi y D corresponde al vínculo éster (-COOR).....	46
Figura 7.3 Espectros de transmitancia del prepolímero 25/75 comparado con los polímeros PSI 25 foto y termocurados. A, B y C son los picos correspondientes a la insaturación (aprox. 1645 cm ⁻¹)	47
Figura 7.4 Espectros de transmitancia del prepolímero 50/50 comparado con los polímeros PSI 50 foto y termocurados. A, B y C son los picos correspondientes a la insaturación (aprox. 1645 cm ⁻¹)	47

1 Introducción

Históricamente, los poliésteres se han obtenido a partir de materias primas basadas en el petróleo. Sin embargo, actualmente, se busca independizar la industria de los polímeros de la petroquímica [1]. Esta

transición es solo posible usando materias primas biobasadas debido a que, si bien, el reciclaje es una opción, no es aplicable a todos los polímeros y se produce sobre residuos ya generados [2].

Los polímeros biobasados se postulan como solución al problema de los polímeros basados en materias primas no renovables. Estos polímeros, según la clasificación de Valero-Valdivieso, y col. [2], se dividen en tres tipos: biopolímeros extraídos directamente de la biomasa (como polímeros basados en almidón o celulosa), polímeros producidos directamente por organismos (como el poli hidroxialcaonato o PHA, sintetizado por bacterias para acumularlo como reserva de carbono y energía), y biopolímeros obtenidos a partir de monómeros bio-derivados, que es el enfoque de esta investigación [2].

Los polímeros biobasados, en el contexto actual de creciente conciencia ambiental y la búsqueda incesante de alternativas sostenibles, desempeñan un papel fundamental en la transformación de la industria química, no solo debido a lo antes mencionado, sino también debido a su biodegradabilidad y alta biocompatibilidad [3].

Los polímeros, según la definición de López en “Fundamentos de polímeros”, son macromoléculas en las cuales una unidad se repite a lo largo de la molécula. La unidad repetitiva se denomina unidad monomérica o monómero [4].

Un tipo muy importante de polímero son los poliésteres insaturados (UPR), los cuales son cadenas poliméricas producidas a partir de la reacción de polimerización por condensación entre polioles, los cuales son compuestos orgánicos con múltiples grupos hidroxilo, y poli ácidos carboxílicos, donde alguno de los ácidos corresponde a una molécula insaturada [5].

La polimerización por condensación corresponde a una de las vías de síntesis de polímeros, donde los monómeros reaccionan entre sí formando la macromolécula, además de un subproducto o “condensado” que corresponde a una molécula ligera o de bajo peso molecular, como se representa en la figura 1.1 [4],[6].

En el caso específico de los poliésteres, esta molécula ligera corresponde al agua. Ésta se forma debido a la esterificación ocurrida entre los polioles y los poliácidos carboxílicos, donde el grupo hidroxilo del alcohol reacciona con el grupo OH del ácido carboxílico, este último cediendo su hidrógeno y formando una molécula de agua.

Aunque en la literatura los poliésteres se incluyen dentro de la clasificación general de polímeros, estrictamente hablando son “copolímeros”. Los copolímeros son un tipo específico de polímeros, donde la estructura de la macromolécula está constituida por más de un monómero [7].

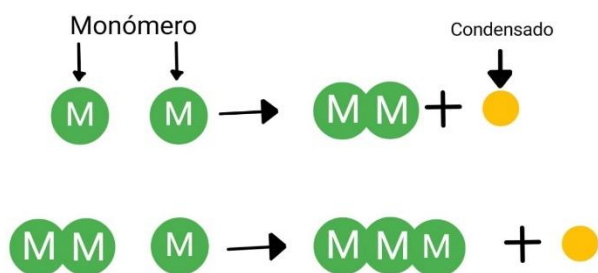


Figura 1.1 Esquema ilustrativo de la polimerización por condensación.

Dentro de los polioles típicos se encuentran los glicoles, como el etilenglicol, mientras que, en el caso de los ácidos carboxílicos, las últimas investigaciones se basan en los ácidos que son parte de los 12 monómeros biobasados más importantes para el departamento de energía de los Estados Unidos [8]. El ácido itacónico es parte de este grupo de monómeros, es un ácido insaturado compuesto por cinco carbonos. La insaturación de este ácido corresponde a un doble enlace saliente de la cadena alifática, como se ve en la figura 1.2 (a) [8], [9], [10]. El potencial de polimerización directa de este monómero se informa como “por ser investigado”, pero autores como Carrillo, y col. [11] han utilizado el ácido itacónico como comonómero para la síntesis de hidrogeles y, por otro lado, Muñoz, et al. realizó estudios del entrecruzamiento de poliésteres derivados del ácido itacónico [9], [12].

En un estudio realizado por Bamane, y col. [13], se lleva a cabo un análisis del efecto del reemplazo

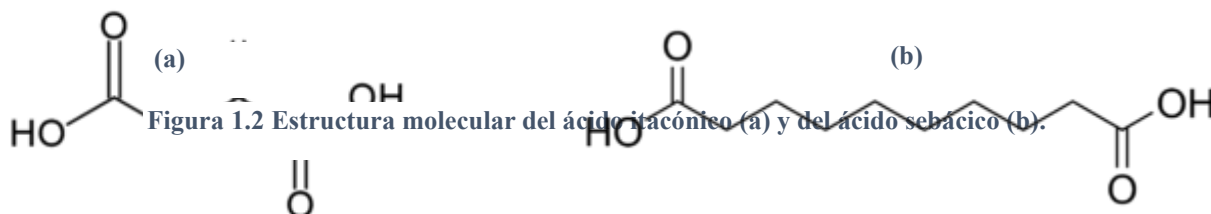


Figura 1.2 Estructura molecular del ácido itacónico (a) y del ácido sebácico (b).

parcial del anhídrido maleico por ácido itacónico en poliésteres insaturados basados en ácido sebácico. Este artículo contribuyó a comprender la relación entre la estructura y las propiedades de las resinas de poliéster insaturadas (UPR) compuestas por ácido sebácico y neopentilglicol, con proporciones variables de anhídrido maleico y ácido itacónico. Estos estudios determinaron que el polímero con mayor presencia del ácido itacónico le confiere, entre otras propiedades, rigidez y resistencia a la tracción.

En el artículo de Bamane, 2022. [13] también se utiliza el ácido sebácico, diácido compuesto por diez carbonos, de estructura totalmente alifática como se puede notar en la figura 1.2 (b). La utilización del ácido sebácico en poliésteres provoca un aumento del peso molecular, característica muy buscada en polímeros para los que se necesitan mejores propiedades mecánicas [14]. La presencia del ácido sebácico también mejora la flexibilidad del polímero. Pero también es importante mencionar que el aumento de la flexibilidad se relaciona con una menor densidad de entrecruzamientos [13].

Este ácido se ha utilizado en la síntesis de diversos materiales, como en los polianhídridos, un tipo de polímero empleado en la industria médica y la farmacología in-vivo, así como en la formación de poliésteres cristalinos líquidos. Esto se debe a su alta biodegradabilidad y biocompatibilidad, lo que permite su degradación tanto en la naturaleza como en el cuerpo humano [3],[15].

Así, esta investigación se basó en el artículo publicado por Bamane, 2022 [13], pero sintetizando el poliéster sin utilizar el anhídrido maleico, y cambiando el neopentilglicol por etilenglicol. Se sintetizaron diferentes formulaciones del polímero compuesto por ácido sebácico, ácido itacónico y etilenglicol, con el fin de analizar, a través de diferentes caracterizaciones, la polimerización, las propiedades físicas y su interacción con la composición. Estos polímeros son llamados polietilen(sebacato-co-itaconato) (PSI).

Además, se buscó realizar el entrecruzamiento de los polímeros a través del método de iniciación de radicales libres. Este método se basa en la introducción de radicales libres al polímero a través de un compuesto llamado “iniciador”. Este compuesto se descompone o “se activa”, rompiendo uno de sus enlaces y quedando con un electrón desapareado usando diferentes métodos. Los más comunes son la iniciación por reacción “Redox”, fotoiniciación y termoiniciación [6]. En este caso, las activaciones se logran usando una cierta energía. Tal como indica su nombre, la fotoiniciación requiere de luz ultravioleta, mientras que la termoiniciación requiere de calor. Cada compuesto iniciador requiere de una cierta longitud de onda para activarse en el caso de los fotoiniciadores, similar al termoiniciador, que requiere un cierto calor para provocar la ruptura del enlace [16, 17, 18]. Dentro de los termoiniciadores más conocidos se encuentra el peróxido de benzoílo (TI) el cual, a alta temperatura, sufre una homólisis, rompiendo su enlace covalente O_2 , generando un par de radicales libres, como se muestra en la figura 1.3 [19].

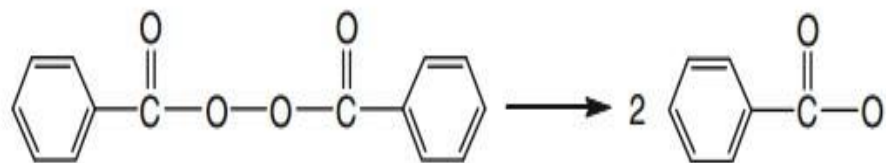


Figura 1.3 Representación de la homólisis del peróxido de benzoilo sometido a altas temperaturas. (Extraído de [18].)

De manera similar, el 2-hidroxi-4'-(2-hidroxietil)-2-metil propiofenona (FI), sufre la separación del 2-hidroxietil, formando un radical libre, como se muestra en la figura 1.4 [20].

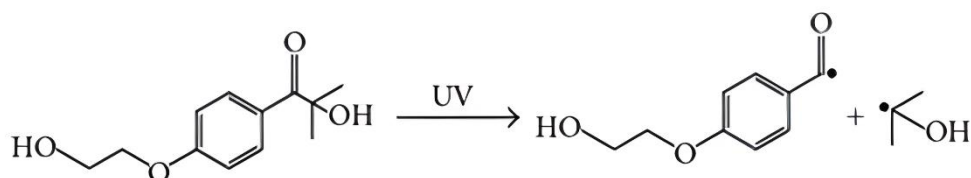


Figura 1.4 Representación de la degradación del FI bajo radiación UV. (Extraído de [19].)

Estos dos métodos de entrecruzado (también llamado curado o reticulado del polímero) se llevaron a cabo y se compararon entre sí, para probar que, por un lado, el polímero sintetizado es curable, y, por otro lado, confirmar que el método de curado es a través del rompimiento del doble enlace del ácido itacónico, además de si los diferentes métodos de curado provocan diferencias en los polímeros obtenidos.

Es importante mencionar que desde esta sección en adelante se utilizará la nomenclatura aceptada por la química de polímeros, así, cuando se hable de polímero, se referirá al polímero una vez ha sido entrecruzado. Por otro lado, cuando se mencione el término “prepolímero” se referirá al producto de la síntesis de las diferentes formulaciones antes de ser curados [21].

En esta investigación, tal como se mencionó anteriormente, se estudiaron las diferencias entre las formulaciones del copolímero a sintetizar. Esto se fundamenta en la realización de pruebas preliminares para la búsqueda de nuevos materiales biobasados, como resinas adhesivas o materiales termoestables, los cuales podrían ser aplicados en diferentes áreas; dependiendo de las características obtenidas en los polímeros.

2 Objetivos

2.1 Objetivo General

- Estudiar la síntesis y propiedades fisicoquímicas de un polímero entrecruzable a base de etilenglicol y ácidos dicarboxílicos.

2.2 Objetivos específicos

- Estudiar el efecto de la razón molar de reactivos en las propiedades físicas de los polímeros.
- Estudiar el alcance del proceso de entrecruzamiento mediado por radicales libres y la formación de probetas para ensayos mecánicos.

3 Materiales y Métodos

3.1 Materiales

Los materiales utilizados para la síntesis del poliéster fueron ácido itacónico (AI) (99+%) y ácido sebácico (AS) (98+%) de Thermo Scientific, Etilenglicol (EG) (99+%) de Acros Organics y acetato de zinc dihidrato (AZ) de grado analítico, adquirido en Emsure como catalizador. Para el curado del polímero se utilizaron dos iniciadores: el peróxido de benzoílo (TI), bajo su marca comercial Luperox[®] A75, como termoiniciador, y el 2-hidroxi-4'-(2-hidroxi-etil)-2-metil propiofenona (FI) (98+%) desde Tokyo Chemical Industry. Además, para disolver los prepolímeros se utilizó cloroformo (CHCl₃) de grado analítico obtenido en Supelco y Emparta y tetrahidrofurano (THF) de grado analítico de Supelco. Para las pruebas de determinación de número ácido se utilizó hidróxido de potasio (KOH) de grado analítico obtenido de Emsure, etanol (Et) (95°) desde Droguería Diprolab, alcohol isopropílico (99.5%) adquirido en Sigma-Aldrich y fenolftaleína (2%) obtenida en Furet. Finalmente, para la determinación del contenido gel, se utilizó acetona de grado analítico obtenida de Emsure.

3.2 Metodología experimental

3.2.1 Exploración al proceso de polimerización

Inicialmente, se llevaron a cabo una serie de experimentos de prueba siguiendo los procedimientos realizados por Bamane, y col. y Fidanovski, y col. [13, 22].

Utilizando las investigaciones mencionadas anteriormente, se seleccionaron las condiciones de reacción del proceso. La reacción de esterificación entre el etilenglicol, el ácido itacónico y el ácido sebácico fue el objetivo. La reacción se llevó a cabo entre los ácidos y el etilenglicol en una relación molar de 1:1, tomando un 50% de cada ácido. Se cargó un balón de tres bocas con los reactivos y el catalizador en un 0,1% p/p respecto a la masa total [2].

Se calentó el baño de aceite a 150°C, para posteriormente sumergir en él la parte inferior del balón cargado al cual se le conectó un agitador mecánico a 150 RPM en la boca central, y en las otras dos bocas se conectó la línea de nitrógeno y el condensador para capturar el agua generada por la esterificación. A cada hora se aumentó la temperatura del baño térmico hasta llegar a los 210°C. El aparato de polimerización se muestra en la figura 3.1.

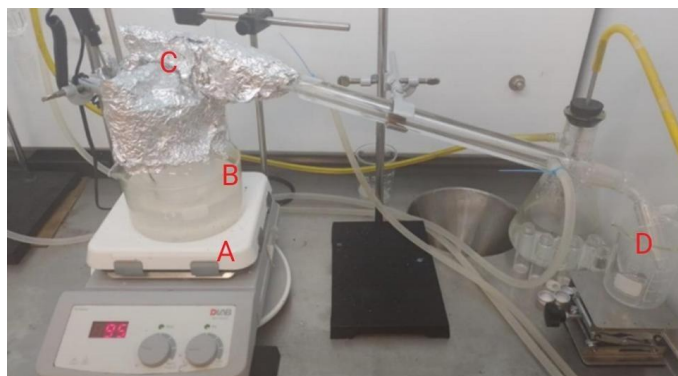


Figura 3.1 Aparato de polimerización. A: placa calefactora. B: baño de aceite. C: balón de tres bocas, con línea de nitrógeno, agitación mecánica y salida de vapor a trampa de agua. D: trampa de agua y recolector del agua condensada. (Extraído de [22].)

En el primer experimento, se permitió que la reacción continuara durante 20 horas para lograr la formación de un polímero de alta masa molar. Las masas utilizadas para este acercamiento se detallan en el siguiente cuadro:

Tabla 3.1 Masas de reactivos utilizadas.

Reactivo	Masa (g)
Etilenglicol	9,000
Ácido Sebácico	15,30
Ácido Itacónico	9,750
Acetato de Zinc	0,037

3.2.2 Síntesis del prepolímero

Se cargó el reactor con los valores correspondientes de ácidos para prepolímero 50/50, 75/25 y 90/10, junto con el etilenglicol, manteniendo una relación molar diácido/dialcohol de 1/1 y añadiendo un 0,3% p/p de acetato de zinc como catalizador, según el equipo descrito en la sección 3.2.1. Se fijó un tiempo de reacción de 16 horas \pm 20 minutos.

Se formaron inicialmente tres formulaciones de polímero, las cuales están descritas en la tabla a continuación. La nomenclatura de los prepolímeros es Prepolímero XX/YY, con XX siendo el porcentaje molar de ácido itacónico presente respecto al total de monómeros ácidos, mientras que YY es el porcentaje molar de ácido sebácico respecto al total de monómeros ácidos. Posteriormente y debido a resultados a exponer en las siguientes secciones, se sintetizó una cuarta formulación. Las masas se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Masas de reactivos utilizadas para la síntesis de los prepolímeros.

	Prepolímero 25/75	Prepolímero 50/50	Prepolímero 75/25	Prepolímero 90/10
Reactivo	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)	Masa (g)
Etilenglicol	13,50	13,50	13,50	13,50
Ácido Sebácico	32,91	22,05	10,97	4,392
Ácido Itacónico	7,060	14,18	21,17	25,41
Acetato de Zinc	0,161	0,149	0,137	0,130

3.2.3 Curado del prepolímero

Para llevar a cabo el proceso de entrecruzamiento, se disolvió el prepolímero en CHCl_3 , considerando una concentración inicial de 100 mg del polímero por mL de CHCl_3 en los prepolímeros 25/75, 50/50 y 75/25. Para el prepolímero 90/10, se utilizó tetrahidrofurano (THF) con la misma concentración. Se agregó un 1% p/p de TI y la solución se vertió en un recipiente antiadherente. Las masas disueltas fueron variables, dependiendo del tamaño del recipiente utilizado.

Estas muestras se dejaron bajo campana para evaporar el solvente. Una vez estuvieron visualmente secas, se llevaron a una estufa a 105 °C durante 14 horas para lograr el curado del polímero. Después del secado, las muestras se dispusieron en desecadores y se dejaron reposar hasta que se enfriaran [9].

Posteriormente se realizó el curado mediante fotoiniciadores, específicamente el 2-hidroxi-4'-(2-hidroxietil)-2-metil propiofenona [11]. Para el fotocurado, se utilizó el fotopolimerizador UPV Crosslinker de *AnalytikJena*, con una energía de 100 μJ proporcionada por la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción.

Se realizaron seis ensayos: tres de ellos variando los tiempos de exposición a la luz UV y los otros tres variando los porcentajes de fotoiniciador. En los ensayos que implicaron cambios en el tiempo de curado, los prepolímeros disueltos se dejaron reaccionar durante intervalos de 20 minutos, 40 minutos, 1 hora, 1.5 horas y 2 horas. Esto se hizo con el fin de determinar cuándo se alcanza una meseta en el porcentaje de curado del polímero. Posteriormente, en los ensayos que exploraron la variación del porcentaje de iniciador radical, se prepararon tres muestras con 0.1%, 0.5% y 1% p/p de iniciador en relación con la masa del polímero disuelto, y se dejaron curar durante 40 minutos.

3.2.4 Caracterización de la resina

Para caracterizar la resina se utilizaron diversas técnicas, listadas a continuación:

3.2.4.1 Titulación

Se llevó a cabo la titulación de las muestras y se determinó la cantidad de ácido remanente en el polímero, ya sea como ácido libre o como grupo funcional. Para esto se siguió el procedimiento estandarizado en la norma ASTM D974 para la determinación del número ácido. Se preparó una solución de KOH en etanol con una concentración de 0.2 M. Se disolvieron 0.25 g de cada prepolímero (25/75, 50/50 y 75/25) en alcohol isopropílico, mientras que el prepolímero 90/10 se disolvió en tetrahidrofurano (THF). A cada solución se le añadió 1 mL de fenolftaleína como indicador de viraje. Luego, para la determinación del número ácido se utilizó la siguiente ecuación obtenida de [23]:

$$\text{Número Ácido}(mgKOH/g) = \left(\frac{V_{KOH} \times N_{KOH} \times 56.1}{m_{\text{muestra}}} \right) \quad (1)$$

Donde:

- V= volumen de solución básica utilizada (mL)
- M= molaridad de la solución básica (M)
- m_{muestra} = muestra de polímero usada (g)

Este procedimiento permite conocer cuanto ácido ha reaccionado en cada prepolímero.

3.2.4.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Se empleó la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la cual se utiliza para identificar los diferentes grupos funcionales y estructuras de la cadena polimérica, dependiendo de la parte del espectro recibida por el detector. Este análisis se llevó a cabo tanto en los monómeros como en los prepolímeros y polímeros curados por ambos métodos [24].

En particular, se utiliza la técnica FTIR-ATR (Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada). Esta técnica permite analizar la muestra independientemente de su grosor, proporcionando una versatilidad considerable al obtener el espectro infrarrojo para diferentes tipos de muestras, sin depender de la cantidad de masa colocada en el detector. El FTIR utilizado es el modelo Nicolet iS5 de *Thermo Fisher Scientific*, mientras que el ATR utilizado corresponde al modelo Quest de la marca *Specac*. Estos instrumentos se observan en las figuras 3.2 (a) y (b) respectivamente.



(a)



(b)

Figura 3.2 Instrumentos para medición FTIR-ATR: (a) Instrumento FTIR Nicolet iS5 de Thermo Scientific. (b) Cabezal ATR de Specac complemento del FTIR.

En esta caracterización, se analizaron las diferencias entre los monómeros y cada prepolímero, las diferencias entre el prepolímero y su correspondiente polímero curado, y, además, la diferencia entre los polímeros curados mediante termoiniciadores y fotoiniciadores, utilizando los espectros de porcentaje de transmitancia [25].

3.2.4.3 Reología

Se empleó el reómetro DHR3 de *TA Instruments* que se muestra en la figura 3.3, para determinar la viscosidad de los prepolímeros. Este reómetro fue proporcionado por del Departamento de Polímeros de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción. Se llevó a cabo un análisis de flujo haciendo una rampa de viscosidad y esfuerzo de corte respecto a la tasa de corte con el objetivo de evaluar la resistencia del material a la deformación por corte.



Figura 3.3 Reómetro DHR3 de TA Instruments

Además, se buscó comprender la naturaleza de este prepolímero en su fase fluida, es decir, determinar si se clasifica como un fluido newtoniano, no newtoniano, que sufre adelgazamiento por esfuerzo o si es un fluido de Bingham. Este último se refiere a un fluido que requiere superar una cierta tensión de fluencia para "romper la inercia" y ceder ante el esfuerzo cortante [6].

Los parámetros usados fueron: una temperatura de 100°C, 60 segundos de tiempo de espera antes de comenzar con la medición y 120 segundos de medición. Una brecha entre el plato y el husillo de 500 µm, con este siendo de 20 mm, usando una geometría plana y la tasa de corte variando desde 2 s⁻¹ hasta 5000 s⁻¹.

3.2.4.4 Determinación de contenido sólido o contenido gel

Esta caracterización se llevó a cabo con el propósito de determinar el porcentaje de curado del polímero, siguiendo un procedimiento basado en la norma ASTM D2765-16 [15].

El ensayo consistió en agregar un trozo de cada polímero, con una masa predefinida, a un tubo Falcon que contenía 20 mL de un solvente capaz de disolver los monómeros utilizados, en este caso, acetona. Tras un periodo específico, se retiró la muestra, se permitió que el solvente se evaporara y se dejó secar durante 24 horas a 105°C en una estufa antes de medir la masa nuevamente. El cálculo de la fracción de contenido sólido se realizó utilizando la ecuación (2):

$$\text{Fracción Sólida} = \frac{\text{Masa}_f}{\text{Masa}_i} \quad (2)$$

Siendo M_i y M_f , la masa inicial del polímero y la masa después de secado, respectivamente.

En esta caracterización, se realizaron comparaciones de la fracción sólida entre los polímeros curados por termoiniciadores y los curados por fotoiniciadores.

Asimismo, se llevaron a cabo pruebas de determinación de fracción sólida para determinar el tiempo de fotocurado necesario para lograr la formación adecuada de probetas. Estas pruebas se realizaron utilizando las películas obtenidas y variando tanto el tiempo de curado como el porcentaje de iniciador fotosensible. El polímero seleccionado para estas pruebas fue el 75/25, por su mayor cantidad de dobles enlaces disponibles para el curado, lo cual provocó que presentara cambios más notorios en su fracción sólida.

A continuación, se detallan las masas utilizadas de cada polímero para la determinación de la fracción sólida.

a) **Polímeros termocurados:**

Tabla 3.3 Masas iniciales de polímeros termoiniciados para determinación de contenido gel.

N° prueba	Masas iniciales (g)			
	25/75	50/50	75/25	90/10
1	0,91	0,64	0,35	0,63
2	0,34	0,66	1,24	0,74

b) **Polímeros PSI 75 fotocurados para determinar parámetros de fotocurado estándar:**

- **Variación de tiempo de exposición:** este análisis se hizo con soluciones usando un 1% de fotoiniciador.

Tabla 3.4 Masas iniciales de PSI 75 FI para determinación de contenido gel variando el tiempo de exposición UV.

N° prueba	Masas iniciales (g)				
	20 min	40 min	60 min	90 min	120 min
1	0,25	0,34	0,15	0,10	0,08
2	0,13	0,08	0,18	0,08	0,12

- **Variación de porcentaje de fotoiniciador:** para este análisis se expusieron a luz ultravioleta a todas las muestras por 40 minutos.

Tabla 3.5 Masas iniciales de PSI 75 FI para determinación de contenido gel variando el porcentaje de fotoiniciador.

N° prueba	Masas iniciales (g)		
	0,10%	0,50%	1%
1	0,15	0,22	0,34
2	0,10	0,09	0,08

c) **Polímeros fotocurados:** esta caracterización se realizó usando 120 min de exposición y 1% p/p de fotoiniciador. Las masas utilizadas se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 3.6 Masas iniciales de cada formulación para determinación de contenido gel de polímeros fotocurados.

N° prueba	Masas iniciales (g)		
	PSI 25	PSI 50	PSI 75
1	0,55	0,81	0,53
2	0,43	0,57	0,52

Esta caracterización se fundamenta en el hecho que el solvente interacciona con los monómeros no reaccionados presentes en el polímero curado los cuales difunden hacia el solvente. Por lo tanto, la razón entre la masa final y la inicial entrega información del porcentaje de curado del polímero y la efectividad de este.

3.2.4.5 Pruebas mecánicas

Se realizaron pruebas de tracción para la determinación del módulo de Young. Se utilizó como referencia la norma ASTM D638-14 para la medición de las propiedades de tracción de plásticos. Sin embargo, debido a las propiedades de los polímeros, la medición debió realizarse de manera modificada a dicha norma, construyendo las probetas como se muestra en la figura 3.5, distinto a la construcción propuesta por la norma [26].

Para llevar a cabo las mediciones, se debió realizar un acondicionamiento de las muestras por 25 horas en la sala climatizada a 25°C y 50% de humedad relativa [27].

Posterior al acondicionamiento, se calibró la máquina de ensayo universal Cromtek EZ-SX, presentada en la figura 3.4, utilizando las celdas Shimadzu de 500 N de fuerza máxima. Estas mediciones fueron recolectadas por el “software” Trapezium X [28]. Las dimensiones de las probetas fueron ingresadas al software, estas dimensiones corresponden al ancho y al grosor promedio de la muestra. El ancho se definió como 10 mm y el grosor fue medido utilizando un micrómetro digital Veto E5010109. Además, se definió el largo como 50 mm, dejando disponibles 20 mm entre las pinzas, como se muestra en la figura 3.5. Para llevar a cabo las pruebas se dispusieron las muestras entre las pinzas, dejando libre la zona achurada de la figura 3.5 y a continuación se seleccionó la opción “empezar medición” en el “software” computacional para que el equipo comenzara a tensionar el polímero. La prueba se detuvo una vez rota la muestra, para finalmente extraer los resultados de esta.



Figura 3.4 Máquina de ensayo universal Cromtek EZ-SX. (Extraída de [26].)

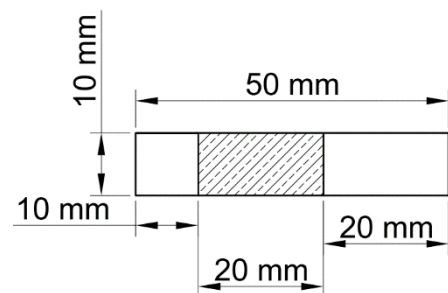


Figura 3.5 Esquema de construcción de probetas.

Los resultados se utilizaron para calcular el módulo de Young, método principal de comparación entre los polímeros, que viene dado por la tensión en el área transversal y la deformación de la muestra. El módulo de Young corresponde a la pendiente de la recta de esfuerzo respecto a la deformación, en la zona de tensión lineal. Así, el módulo se obtuvo según el siguiente procedimiento:

1. Se calculó el área transversal del polímero curado, multiplicando el grosor promedio de la muestra por el ancho, que en este caso fue estandarizado como 10 mm.
2. Se multiplicó la fuerza realizada a cada tiempo por el área correspondiente, obteniendo así el esfuerzo.
3. Luego, se dividió el desplazamiento de las pinzas en el largo inicial, obteniendo así la fracción de deformación.
4. A continuación, se dividió el esfuerzo en la fracción de deformación y se obtiene el módulo de Young.
5. Finalmente se calculó el promedio del módulo de Young utilizando la ecuación (2) [29], donde e corresponde al esfuerzo y D al factor de deformación, y su desviación estándar.

$$\text{Modulo de Young} = \frac{e}{D} \quad (2)$$

3.2.4.6 Análisis Termogravimétrico:

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) con el objetivo de estudiar el proceso de degradación térmica de las dos formas de curado de las diferentes formulaciones de polímero. Para esto se utilizó la balanza termogravimétrica NETZSCH STA 409 PC/PG, como la que se muestra en la figura 3.6, disponible en el laboratorio de carbono-catálisis (CARBOCAT) del Departamento de Ingeniería Química [30]. Los parámetros utilizados fueron una atmósfera de nitrógeno a 50 mL/min y la realización de una rampa desde la temperatura ambiente hasta 500°C, con un incremento de 10°C por minuto. Este análisis permitió reconocer el polímero más termoestable y, además, comparar y corroborar los resultados con los obtenidos en la determinación de fracción gel, considerando que a mayor fracción gel se esperaba que el polímero fuera más termoestable.



**Figura 3.6 Balanza Termogravimétrica
NETZSCH STA 409 PC/PG (Extraída
de [27].)**

4 Resultados

4.1 Exploración de las condiciones de polimerización.

La primera aproximación al proceso de polimerización resultó en un sólido de color amarillo, lo cual no estaba dentro de las expectativas previas, debido a que se esperaba un líquido viscoso. Sin embargo, se concluyó que lo más probable es que este sólido sea el polímero que, debido a la falta de una atmósfera inerte perfecta en el interior del balón, experimentó un proceso de entrecruzamiento. Este fenómeno se atribuye a la reacción con el oxígeno que se filtró en el balón, generando radicales libres y provocando la reticulación del polímero. Dado que no se pudo realizar un control adecuado, el resultado obtenido no es utilizable en esta etapa, sin embargo, se le realiza un análisis de determinación de porcentaje de sólido para determinar si la hipótesis de curado es correcta. Con esto se determinó que sí existió un entrecruzamiento en el balón.

4.2 Síntesis del prepolímero

- **Prepolímero 25/75:** Se permitió la polimerización durante 16 horas y 20 minutos y se recolectó el contenido. El prepolímero se presentó como un líquido amarillento cristalino, pero al enfriarse adquirió opacidad y un color café lechoso. Su textura era suave, pero a bajas temperaturas este se volvió duro y sólido.
- **Prepolímero 50/50:** Se obtuvo un líquido visualmente viscoso, de textura suave y pegajosa, con un color amarillo café similar a la miel. Al enfriarse a 5°C, su superficie se tornó opaca y se endureció, mas no tanto como el prepolímero 25/75.
- **Prepolímero 75/25:** La polimerización en este caso se extendió por 15 horas y 53 minutos, resultando un producto líquido de apariencia cristalina y color amarillo claro, el cual mantenía una alta fluidez al enfriarse.
- **Prepolímero 90/10:** El prepolímero se recolectó a las 15 horas y 45 minutos, obteniendo un fluido muy claro y ligeramente amarillo. Al enfriarse, conservó una consistencia más líquida en comparación con todos los casos anteriores, pero muy difícil de extraer debido a su alta adhesividad.

4.3 Caracterización del prepolímero

Dentro de la caracterización del prepolímero se realizaron dos caracterizaciones: Determinación de número ácido y análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

4.3.1 Determinación del número ácido

La determinación de números ácidos permite realizar una aproximación a los moles de ácido que no reaccionaron. Se listan a continuación los números ácidos obtenidos para los prepolímeros 25/75, 50/50 y 75/25 en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Números ácidos obtenidos para los prepolímeros.

Prepolímero	Número ácido
25/75	44,17 ± 1,6
50/50	30,27 ± 1,6
75/25	45,06 ± 6,4

Es notable cómo el tiempo de reacción no estandariza el avance de la reacción, ya que los números ácidos no guardan relación con los tiempos de reacción, siendo que la cantidad de ácidos disponibles deberían de ir en aumento con el ácido itacónico presente en cada formulación, siguiendo la disminución de tiempo de reacción de los prepolímeros en sus respectivas síntesis. Es decir, el prepolímero 25/75 debería tener un número ácido menor al 50/50, y este a su vez, menor al 75/25 debido a que los tiempos de reacción de estos prepolímeros fue disminuyendo.

Finalmente, al cuantificar los grupos ácidos disponibles para reaccionar a partir de los miligramos de KOH necesarios para la neutralización, se obtienen valores bajos, entre 5 y $8 \cdot 10^{-4}$ moles de ácido, los cuales, en comparación con los moles iniciales de ácido, corresponden al entre el 0,25 y 0,4%, obteniendo que la reacción logró un gran avance, esterificando más del 99% de los ácidos disponibles.

4.3.2 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier

Se compararon en la figura 4.1 los espectros de los monómeros con el prepolímero 75/25, para tomar un ejemplo. Aquí se puede observar cómo los grupos OH (A) en las bandas 3310 cm^{-1} aproximadamente, se ven eliminados en el espectro del prepolímero. Además, se aprecia en los espectros del ácido itacónico y ácido sebácico, una señal entre el 1683 y 1688 cm^{-1} , correspondientes al grupo carboxi (B) y (C), respectivamente, pero estos desaparecen y aparece una nueva señal en el 1722 cm^{-1} en el espectro del prepolímero, lo cual corresponde al enlace éster (-COOR). Estas dos observaciones anteriores confirman la ocurrencia de la esterificación de los grupos OH y COOH. Esto

evidencia la reacción entre los monómeros y que, efectivamente, se formó la cadena polimérica [13]. Se adjuntan las demás comparaciones entre los monómeros y cada prepolímero en el anexo A.

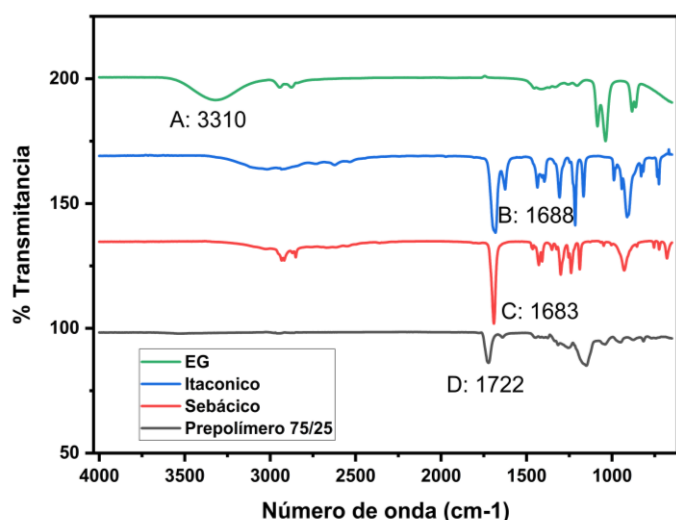


Figura 4.1 Espectros de transmitancia de monómeros (Etilenglicol (EG), ácido itacónico y ácido sebácico) y prepolímero 75/25. En el gráfico A: 3310 corresponde a los grupos OH. B: 1688 y C: 1683 corresponden a los grupos carboxi y D corresponde al vínculo éster (-COOR).

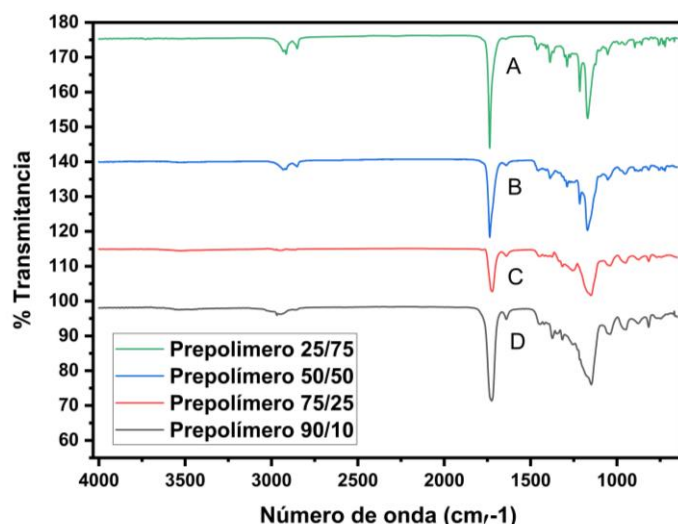


Figura 4.2 Espectros de transmitancia de los prepolímeros. A, B, C y D corresponden a las bandas de vibración de las insaturaciones (aprox. 1645 cm⁻¹)

En la figura 4.2 se presentan en A, B, C y D los picos típicos de las insaturaciones, correspondientes a los números de onda entre 1643 y 1645 cm⁻¹, esta insaturación siendo la del ácido itacónico. Es visible como al aumentar el porcentaje de ácido itacónico presente en la formulación, la señal crece. Esto es importante porque la presencia de la insaturación permite la reticulación del polímero [13], [31].

4.3.3 Reología

Se observa en la figura 4.3 que la viscosidad de los prepolímeros es prácticamente igual entre ellos y, además, es constante respecto a cambios en la tasa de corte. El prepolímero que presenta la viscosidad más elevada es el 75/25, la cual es 0,13 Pa*s mayor que en el caso de los 25/75 y 50/50, los cuales tienen una viscosidad muy similar entre ellos. La mayor viscosidad del prepolímero 75/25 puede deberse, como reporta Bamane, y col. [13], a un mayor peso molecular. Esta afirmación no se puede comprobar usando las caracterizaciones realizadas en esta investigación. Se recomienda realizar un análisis GPC para corroborar. La alta viscosidad se debe a que, a mayor peso molecular, más larga la cadena polimérica, haciendo que estas formen una estructura enroscada, la cual muestra

mayor viscosidad y resistencia a la cizalla. También se observa en la figura 4.4 que, en los tres casos, los prepolímeros tienen comportamientos prácticamente newtonianos, esto debido a que las variaciones de viscosidad son muy pequeñas.

El análisis de viscosidad no pudo realizarse para el prepolímero 90/10 debido a que cuando el reómetro comenzaba a aplicar tasas de corte, este tuvo un comportamiento similar a un sólido y se rompió. Este comportamiento se puede deber un alto peso molecular del prepolímero 90/10 o a que, al poner muestra sobre la placa del reómetro, la cual estaba a 100°C, la parte del prepolímero en contacto con la placa comenzó a entrecruzarse debido a la alta presencia de ácido itacónico, facilitando la reticulación de este mismo, formando un sólido.

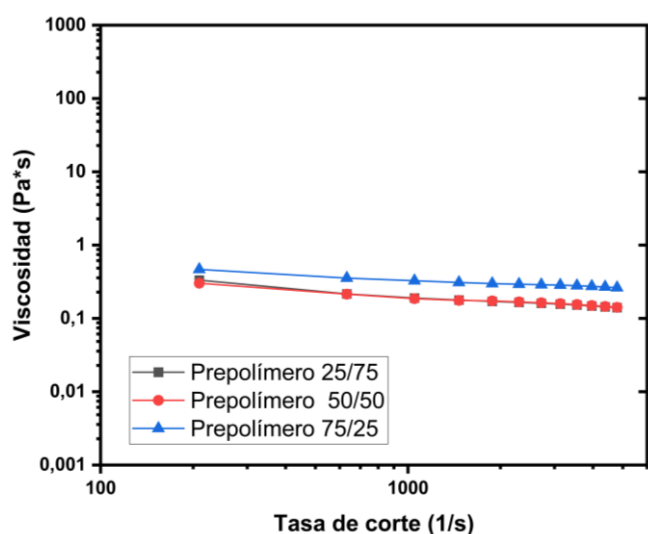


Figura 4.3 Viscosidad (Pa*s) respecto a tasas de corte (1/s).

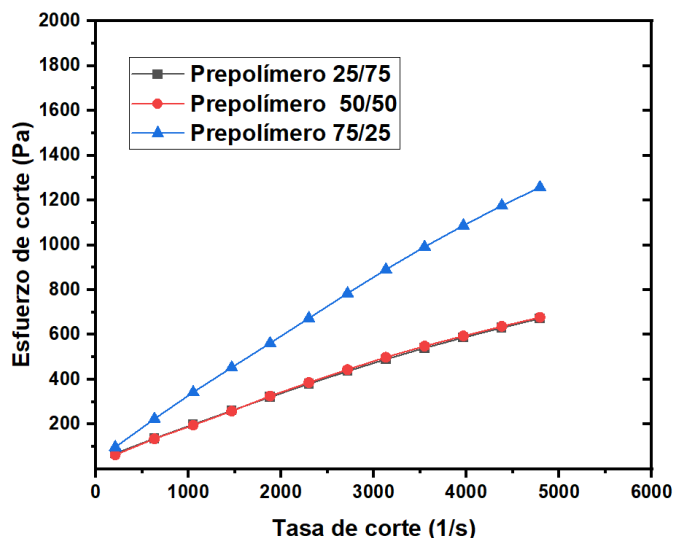


Figura 4.4 Esfuerzo de corte (Pa) respecto a tasas de corte (1/s).

4.4 Pruebas de curado térmico del prepolímero

Se llevó a cabo el procedimiento descrito en la sección 3.2.4, obteniendo trozos sólidos de cada polímero con notables diferencias entre ellos. Se nombraron a los polímeros curados térmicamente como PSI XX TI, siendo XX el porcentaje de ácido itacónico respecto del total de monómeros ácidos presentes en la formulación y TI siendo el acrónimo de termoiniciado. En el caso del PSI 90, el prepolímero 90/10 se logra disolver solo una vez con el solvente indicado en la sección 3.2.4, obteniendo suficiente muestra como para realizar sólo una prueba de curado. Se eligió termocurar al polímero. Este no fue comparable debido a que no fue posible realizar pruebas de fotocurado ni caracterizaciones, sólo determinación de la fracción sólida.

- **PSI 25:** Se obtuvo un polímero duro, flexible, visualmente opaco y de tonalidad amarillenta.
- **PSI 50:** Se obtuvo un polímero duro, menos flexible que el PSI 25, relativamente opaco y con un tono más amarillo que el anterior.
- **PSI 75:** Se obtuvo un polímero duro, rígido, visualmente translúcido y con tonalidades amarillas.
- **PSI 90:** Se obtuvo un polímero duro, muy frágil y sin flexibilidad, mostrando una gran translucidez con tonalidades amarillas en su superficie.

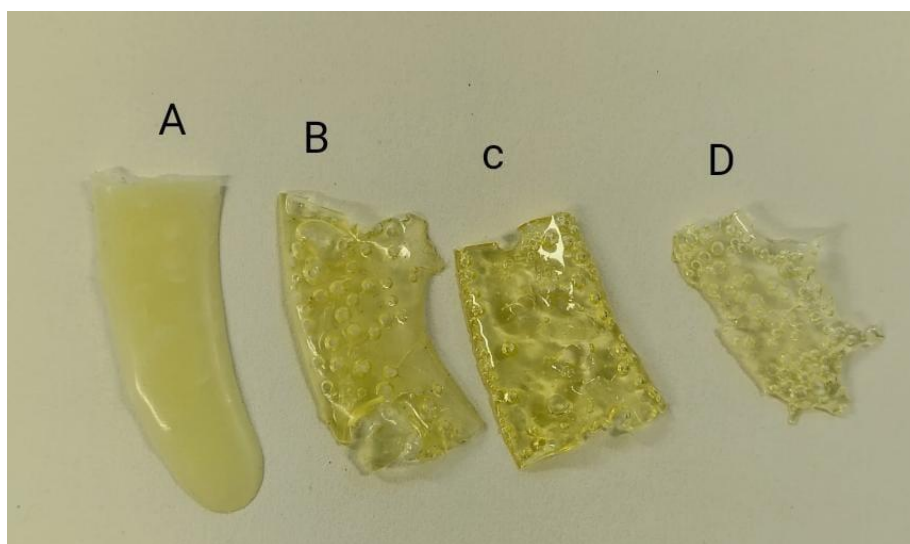


Figura 4.5 Comparación entre polímeros curados. A: PSI 25, B: PSI 50, C: PSI 75 y D: PSI 90.

Las diferencias en el aspecto se atribuyen al ordenamiento de las cadenas y a la presencia del ácido sebácico. En el caso del polímero PSI 90, la repetición constante del "bloque" de ácido itacónico esterificado resulta en una estructura menos ordenada, debido a que el doble enlace dificulta mucho la formación de una estructura cristalina. Este puede adoptar diferentes posiciones, las cuales no permiten un empaquetamiento ordenado de las cadenas poliméricas, así el polímero se conforma con un grado de desorden estructural lo que se define como amorficidad del polímero, según López, 2014 [4]. Este desorden en las cadenas proporciona una estructura más transparente.

Para ejemplificar la dificultad del ordenamiento se presenta la figura 4.6, donde el doble enlace se resalta en verde. Como se observa, el doble enlace no permite un buen ordenamiento en la cadena,

provocando que a medida aumenta la cantidad de ácido itacónico en el polímero, mayor sea el grado de amorficidad.

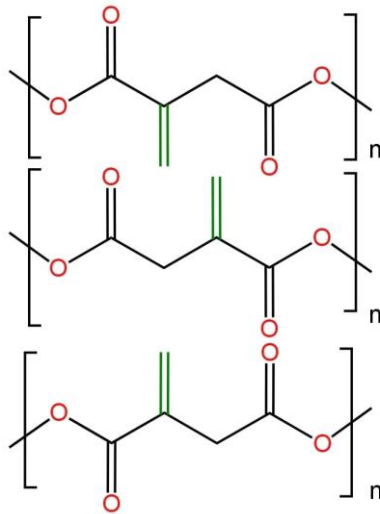


Figura 4.6 Esquema del empaquetamiento del ácido itacónico. C: Insaturación del ácido.

Es importante destacar que el termocurado produjo un polímero con muchas burbujas en toda su extensión, lo que lo hace inutilizable para pruebas mecánicas. Estos problemas han sido reportados anteriormente, siendo la principal causa, la volatilización del solvente y aire disuelto en el polímero. La causa del problema es que, al aumentar la concentración de solvente, la solubilidad del aire en la solución de prepolímero disuelto aumenta, por tanto, la solución puede sobresaturarse de aire, el cual forma burbujas que intentan escapar del polímero mientras se realiza el termocurado, pero estas, en el caso del PSI 25, quedan atrapadas debido a la formación de una película sólida en la superficie externa del polímero [32, 33].

4.5 Pruebas de fotocurado del prepolímero:

Para las pruebas de curado respecto del tiempo de exposición a la luz UV, visualmente no hubo diferencias notables, como se observa en la figura 4.7. Todos los polímeros fueron regulares, muy claros y con leves tonos amarillentos. La mayor diferencia entre ellos era la textura superficial. El polímero expuesto por 20 minutos era muy pegajoso en su superficie, y esta adhesividad iba disminuyendo a medida que el tiempo de exposición aumentaba, signo inequívoco del aumento en el curado del polímero.

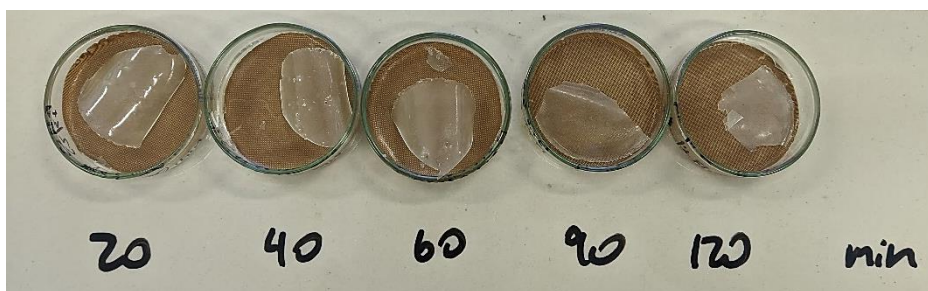


Figura 4.7 PSI 75 fotocurado con 1% de iniciador a diferentes tiempos de exposición a radiación UV.

De manera similar, los polímeros curados a un mismo tiempo, pero con diferencias en la cantidad de fotoiniciador, presentados en la figura 4.8, no tenían diferencias visuales importantes, sólo diferencias en la adhesividad de su superficie, disminuyendo esa característica a medida que aumentaba la cantidad de iniciador agregado. Se infiere que la disminución de la textura adhesiva se debe a un mayor grado de reticulación y por tanto menor cantidad de monómeros residuales o de cadenas cortas no pertenecientes a la cadena principal, los cuales migran a la superficie del polímero, formando una película pegajosa. A mayor tiempo de exposición y mayor porcentaje de iniciador, menor cantidad de monómeros residuales, disminuyendo la textura adhesiva [34].

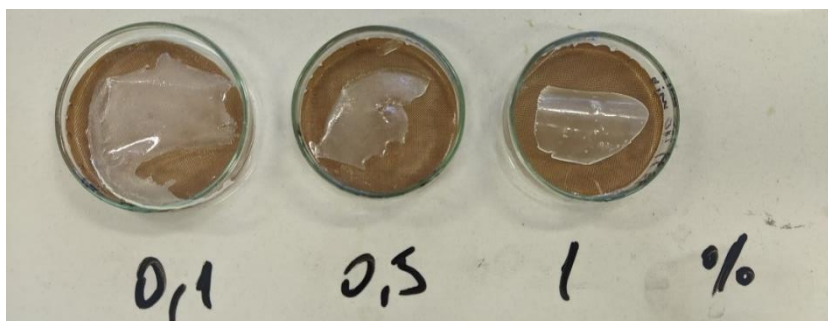


Figura 4.8 PSI 75 fotocurado a 40 minutos de exposición UV con diferentes porcentajes de fotoiniciador.

Distinto a lo ocurrido antes, los polímeros curados por dos horas con diferentes composiciones tuvieron diferencias visuales importantes, comenzando por la opacidad y aspecto graso como se observa en la figura 4.9. Estas características son proporcionales al contenido de ácido sebácico en la formulación. Esto se debe principalmente a la estructura cristalina que adopta el polímero con mayor cantidad de ácido sebácico [35]. De manera similar a lo explicado anteriormente en la sección 4.4, la estructura del ácido sebácico provoca la opacidad. Este ácido es totalmente alifático, por tanto, en el caso del PSI 25 permite que las cadenas empaqueten de mejor manera, teniendo secciones cristalinas

mucho más largas, que corresponden al enlace C-C del ácido sebácico, y secciones amorfas muy pequeñas que corresponden a los ésteres de los extremos. Por otro lado, en el caso del ácido itacónico, el doble enlace dificulta mucho la formación de una estructura cristalina, debido a que este puede adoptar diferentes posiciones, las cuales no permiten una estructura cristalina, así el polímero se conforma con una alta amorficidad [36]. En la figura 4.10 se muestra un esquema de la estructura del PSI 25 y las secciones cristalinas y amorfas en la cadena.



Figura 4.9 Polímeros fotocurados a 120 minutos de exposición UV y 1% p/p de iniciador. De izquierda a derecha: PSI 25, PSI 50 y PSI 75.

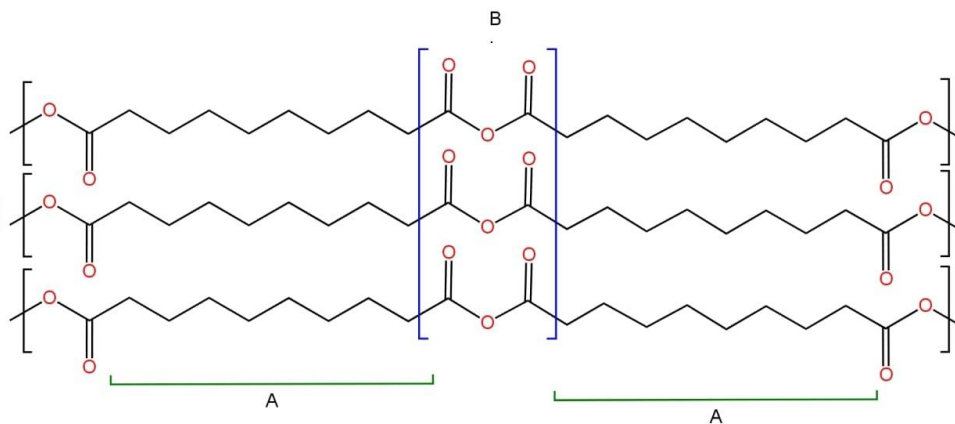


Figura 4.10 Estructura del ácido sebácico en PSI 25. A: Secciones cristalinas. B: Secciones amorfas.

4.6 Caracterización de los polímeros curados

4.6.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Se realizó la comparación entre los prepolímeros y los polímeros curados en la figura 4.11. En este caso se realizó la comparación entre el prepolímero 75/25 y los PSI 75 TI y FI, donde se observa que el prepolímero tiene una señal muy nítida en el 1640 cm^{-1} aproximadamente, señalada con la letra A, la cual corresponde a los dobles enlaces entre carbonos (C=C). Se muestra la disminución de esta señal en los polímeros curados, confirmando que el método de curado de este polímero es por

radicales libres, iniciándolo tanto térmicamente como a través de luz ultravioleta, y, por tanto, que el polímero está siendo reticulado a través de la adición del doble enlace.

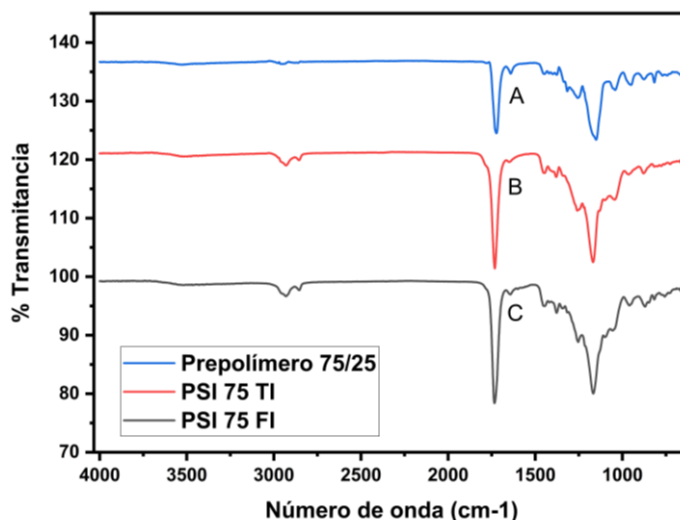


Figura 4.11 Espectros de transmitancia del prepolímero 75/25 comparado con los polímeros PSI 75 foto y termocurados. A, B y C son los picos correspondientes a la insaturación (aprox. 1645 cm^{-1})

4.6.2 Determinación del contenido sólido (fracción Gel):

Se determinó la fracción gel de los polímeros, caracterización que permite obtener la cantidad de sólido en las muestras, lo cual es relacionable con una medida del grado de reticulación de las cadenas poliméricas y también la cantidad de monómero no reaccionado.

4.6.2.1 Polímeros PSI 75 fotocurados para determinar tiempo y porcentaje de fotoiniciador:

- **Variación de tiempo de exposición:**

En la tabla 4.2 se presentan los valores obtenidos de fracción gel respecto al tiempo de exposición a radiación UV. Es importante destacar que la diferencia entre las fracciones extremas es baja, como se puede observar en la figura 4.12. En específico se tiene un 5% de variación de curado, lo cual representa un cambio leve numéricamente, pero esto evidencia un cambio en la adhesividad superficial de las muestras, la que disminuye a medida que aumenta el tiempo de exposición UV. Esto facilita su posterior utilización en las pruebas de tracción mecánica.

Tabla 4.2 Fracciones sólidas de cada prueba variando sólo el tiempo de exposición del polímero a la luz UV, manteniendo 1% p/p de fotoiniciador. .

	20 min	40 min	60 min	90 min	120 min
Fracción Gel Promedio	$0,85 \pm 0,04$	$0,88 \pm 0,03$	$0,88 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,03$	$0,91 \pm 0,01$

- **Variación de porcentaje de fotoiniciador:**

En la figura 4.13 se observa que no existe cambio entre el 0,5% y 1% de iniciador, así, se podría llegar a elegir un valor intermedio o cercano a 0,5% si es que se busca el valor óptimo de cantidad de iniciador. Los valores obtenidos se resumen en la tabla 4.3. En el caso de esta investigación se prefirió elegir el 1% debido a que disminuye considerablemente la textura pegajosa del polímero, característica que podría afectar en las pruebas de tracción.

Tabla 4.3 Fracción gel de PSI 75 fotocurados respecto a la variación del porcentaje de fotoiniciador, manteniendo 40 min de exposición UV.

	0,10%	0,50%	1,00%
Fracción Gel Promedio	0,68±0,02	0,87±0,02	0,88±0,03

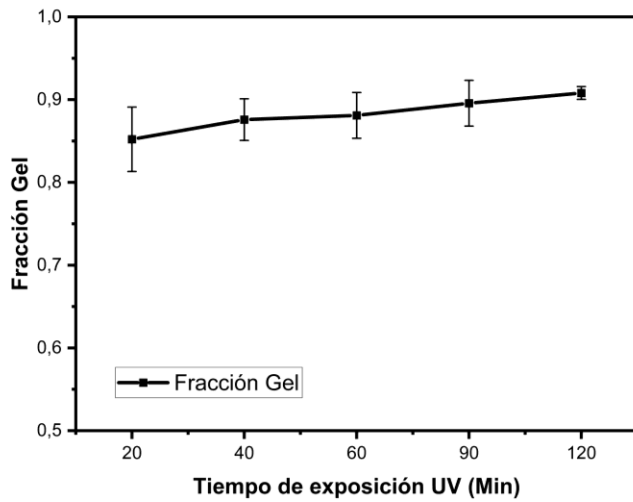


Figura 4.12 Variación de la fracción gel respecto del tiempo de exposición a luz UV.

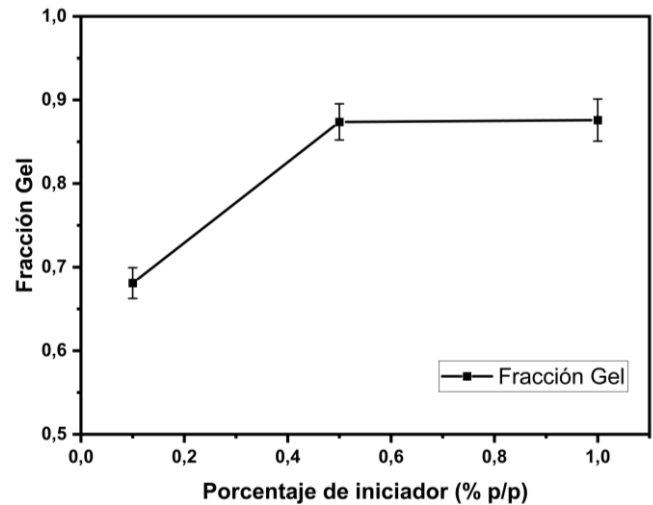


Figura 4.13 Variación de la fracción gel respecto del porcentaje de fotoiniciador agregado.

4.6.2.2 Polímeros termocurados:

En la figura 4.14 se observa claramente un aumento de la fracción gel a mayor cantidad de ácido itacónico presente. Esto es un resultado esperable debido a que, en el caso del PSI 25 hay una muy baja cantidad de ácido itacónico, monómero responsable del reticulado por poseer el doble enlace, ocurriendo que el proceso de adición se detenga debido a la baja disponibilidad de dobles enlaces en la mezcla [9, 37]. En el caso contrario, el PSI 90 logra una reticulación de 100%, debido a que es un poliéster compuesto mayoritariamente de ácido itacónico, provocando que el entrecruzamiento de las cadenas se vea favorecido. La tabla 4.4 resume los valores promedio de fracción sólida de los PSI TI.

Tabla 4.4 Fracciones gel de los polímeros termocurados.

	PSI 25	PSI 50	PSI 75	PSI 90
Fracción Gel Promedio	0,63±0,04	0,90±0,02	0,97±0,02	1,00

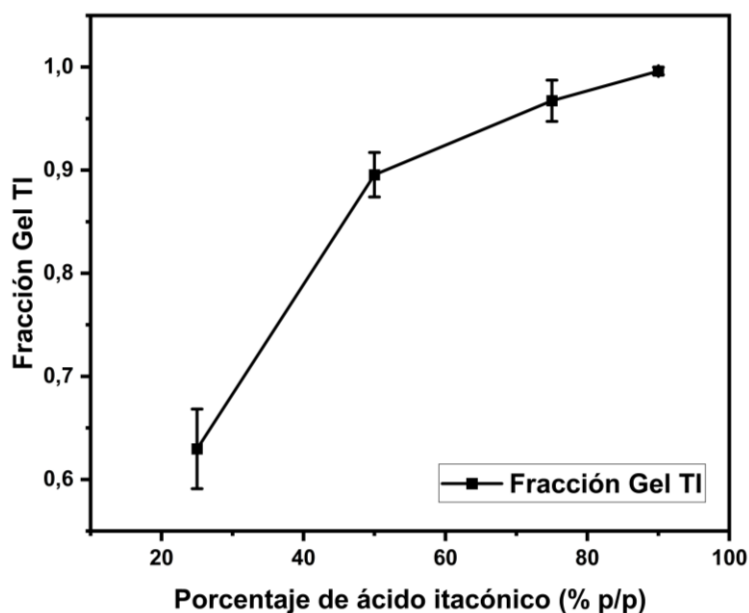


Figura 4.14 Fracción sólida respecto al porcentaje de AI presente en el polímero termocurado.

4.6.2.3 Polímeros fotocurados:

Los valores obtenidos de fracción gel se resumen en la tabla 4.5. El mismo fenómeno se observa en el caso de los polímeros fotocurados, mostrando un aumento en la fracción sólida a mayor cantidad de ácido itacónico presente. Esto se muestra en la figura 4.15. Es importante destacar que, comparando el curado UV respecto al curado térmico, este último logra valores mayores en los casos del PSI 50 y PSI 75, específicamente, un 9% y un 7% mayor respectivamente. Esto se debe a que, como se reportó anteriormente, los polímeros termocurados muestran formación y posterior liberación de burbujas de aire y solvente en su superficie, lo que puede provocar un curado no sólo en su superficie, sino también en la superficie de cada una de las burbujas formadas. Así, se logra una mayor fracción gel que en el polímero fotocurado, el cual tiene aire disuelto que no fue liberado porque en el proceso de fotocurado no se aumenta la temperatura. Es sabido que la radiación UV es absorbida por el aire, por tanto, las microburbujas no liberadas en el polímero fotocurado pueden provocar que esas zonas tengan un curado menor [33, 38].

En el caso del PSI 25 ocurre el caso contrario, es decir, el polímero fotocurado logra mayores valores de fracción sólida que el termocurado. Pero al realizar un análisis estadístico, específicamente una prueba t en el “software” Excel, se obtiene un valor de probabilidad de 18%, y tomando en cuenta que esta prueba tiene un valor de confianza del 95%, sugiere que no existe una diferencia significativa entre las medias de las fracciones sólidas de los polímeros termo y fotocurados.

Tabla 4.5 Fracción gel de cada polímero fotocurado.

	PSI 25	PSI 50	PSI 75
Fracción Gel Promedio	0,71±0,01	0,81±0,01	0,90±0,03

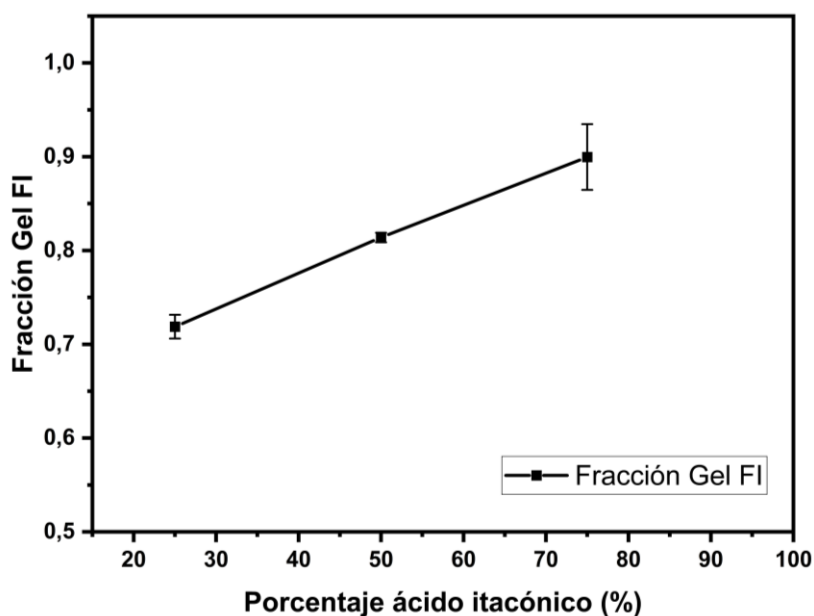


Figura 4.15 Variación de la fracción gel respecto a la cantidad de AI presente en el polímero fotocurado.

4.6.3 Análisis termogravimétrico

En el TGA se realizaron comparaciones entre los polímeros termocurados y fotocurados. Para el caso de los PSI TI, cuyas pérdidas de masa se presentan en la figura 4.16, se observa que todos mantienen curvas de pérdida de masa muy cercanas a lo largo de toda la rampa de temperaturas. Estos se mantienen estables, con pérdidas de masa menores al 5% hasta aproximadamente los 250°C, pero desde esa temperatura comienza la degradación del polímero, mostrando una pérdida de masa más rápida a mayor cantidad de ácido itacónico presente. Esto fue reportado también por Bamane, y col. 2022 [13].

Por otro lado, se puede observar que los polímeros fotocurados, exceptuando el PSI 25 FI, perdieron masa a menor temperatura, en promedio a 200°C, casi 100°C menos que los polímeros termocurados. Esta diferencia entre las temperaturas de pérdida de masa se debe al porcentaje de sólido presente en el polímero. A mayor cantidad de sólido presente, más energía térmica puede absorber sin degradarse y perder masa debido a que existe una mayor cantidad de enlaces entre los átomos. Así, tal como lo muestra la determinación de fracción sólida de los polímeros, los polímeros termocurados tienen, en promedio, una mayor fracción sólida, provocando que comiencen a degradarse a mayor temperatura.

En el caso de los PSI FI, se observa en la figura 4.17 un comportamiento muy similar entre los PSI 50 y 75, pero el PSI 25 muestra un comportamiento singular. Su estabilidad térmica es mucho mayor,

alcanzando una pérdida del 5% de masa a los 315°C, casi 200°C más que las otras formulaciones, que pierden el 5% de su masa a los 116°C en el caso del PSI 75 y a los 124°C para PSI 50. Nuevamente se mantiene la tendencia antes vista, mostrando que, a mayor cantidad de ácido itacónico, menor termo estabilidad. Además, la estabilidad del PSI 25 FI se puede entender siguiendo las explicaciones anteriores: un mayor grado de cristalinidad, dado que, como se reporta en los artículos, los polímeros con estructuras cristalinas tienen un calor específico mayor respecto a aquellos que presentan arreglos estructurales amorfos, logrando absorber más calor sin degradarse [39, 40].

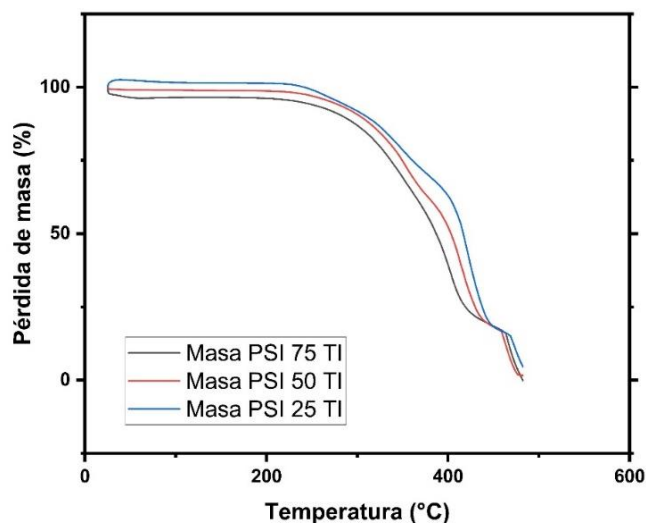


Figura 4.16 Porcentaje de pérdida de masa de polímeros termocurados respecto a un aumento de temperatura.

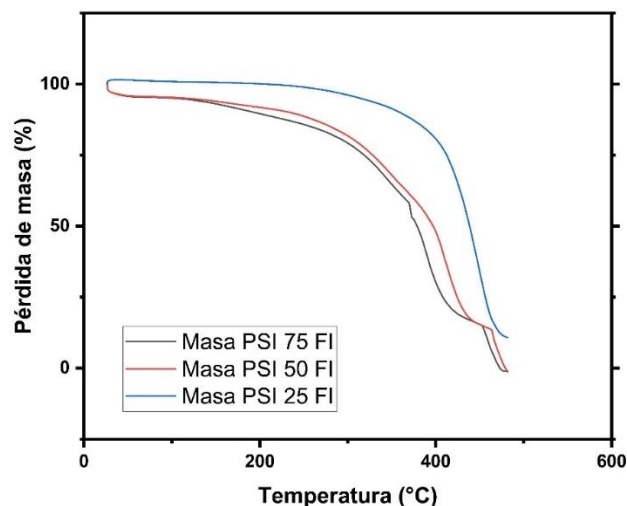


Figura 4.17 Porcentaje de pérdida de masa de polímeros fotocurados respecto a aumento en la temperatura.

4.6.4 Pruebas de tracción

Se realizaron pruebas de resistencia a la tracción de los polímeros fotocurados. Se calculó el módulo de Young obteniendo los valores presentados en la figura 4.12. Se observa que los polímeros PSI 25 y PSI 75 tienen los valores más altos, siendo este último un 26% mayor al PSI 25 y un 700% más alto que el PSI 50, el cual mostró la menor resistencia de todas las formulaciones.

Esto se puede deber a que la formulación 25/75 corresponde a un sólido con un grado de cristalinidad mayor, generando una red más resistente que el PSI 50. Este último, debido a su conformación estructural, tendió a ser un sólido con mayor grado de amorficidad y como se puede inferir de la determinación de fracción gel, con menor grado de reticulación respecto del PSI 75, lo cual provoca

una menor resistencia al esfuerzo, pero si resiste una deformación cercana a un 15%. Este fenómeno se observa en la figura 4.19, notando la caída en el esfuerzo cuando el polímero superaba su umbral de deformación.

Los resultados obtenidos para el PSI 75 son esperables en un sólido con alto grado de reticulación, característica que puede ser inferida a partir de la determinación de fracción gel, donde obtuvo la mayor fracción.

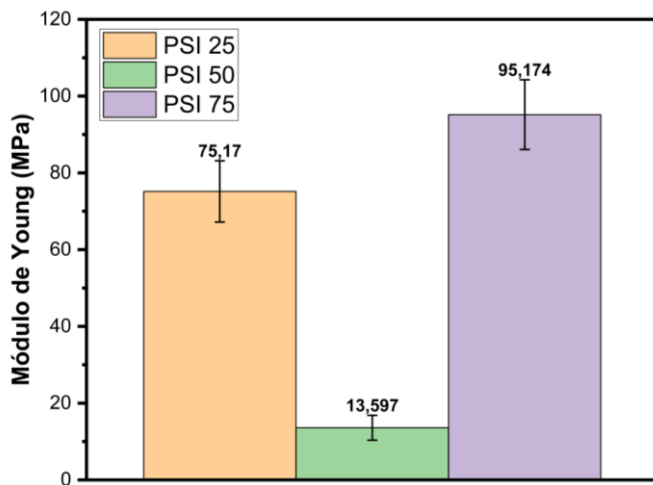


Figura 4.18 Módulos de Young de cada polímero fotocurado.

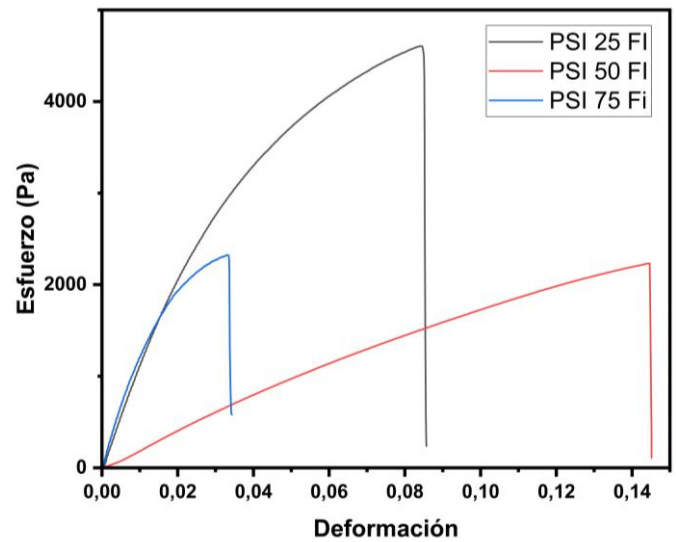


Figura 4.19 Esfuerzo aplicado al polímero respecto a su fracción de deformación.

5 Conclusiones

A través de la metodología empleada, se evaluaron las diferencias originadas por variaciones en las proporciones de ácidos en las propiedades físicas de un polímero biobasado, producido mediante la esterificación de diácidos con etilenglicol y curado mediante radicales libres.

La determinación del número ácido evidenció que el tiempo no es un parámetro adecuado para la estandarización de diferentes formulaciones de polímero, ya que el avance de la reacción no es uniforme en el tiempo. A pesar de esto, se determinó que la cantidad de monómeros ácidos remanentes sin reaccionar es de aproximadamente un 0,3% de los moles de ácido inicialmente cargados al reactor. El análisis FTIR confirmó la esterificación y, por lo tanto, la formación de la cadena polimérica. Se concluye además que el entrecruzado del polímero se realizó debido a la adición del doble enlace del ácido itacónico, tal como lo sustenta el análisis FTIR.

Se concluye que el análisis reológico demostró que la viscosidad del prepolímero es directamente proporcional a la cantidad de ácido itacónico presente, debido a la rigidez y poca movilidad de las cadenas que provoca la insaturación lateral de la estructura molecular. Además, se observó que el prepolímero 25/75, prepolímero con alta cantidad de ácido sebácico, tiene mayor resistencia al movimiento a bajas tasas de corte.

Las conclusiones respecto de los métodos de curado son que se observó que ambos métodos de iniciación son funcionales, pero solo el curado UV permite formar probetas para las caracterizaciones de tensión mecánica debido a que el curado térmico provoca la formación de burbujas. Estas burbujas, según se reporta en artículos se deben a una sobresaturación de aire en la solución de prepolímero con solvente. Por lo tanto, para la caracterización mecánica, se formaron las probetas usando el método de fotocurado, método que, además, es más rápido que el termocurado.

Además, se observó que el tiempo de exposición de las muestras a la radiación UV disminuyó significativamente la adhesividad superficial de los films, logrando un film sin textura pegajosa a las 2 horas de exposición.

También se puede concluir, basado en la determinación de fracción gel, que esta es proporcional al contenido de ácido itacónico, por tanto, esto apoya la hipótesis y las otras conclusiones respecto de las caracterizaciones donde se obtiene que la adición del doble enlace es la responsable del curado. Los dos métodos de iniciación de radicales libres entregaron valores de fracción sólida similares, levemente superiores en el caso de los polímeros termocurados. Es importante destacar que las formas de curado no alteran de manera significativa la fracción sólida presente en el polímero.

Además, se observó con TGA, que la estabilidad térmica es inversamente proporcional al porcentaje de ácido itacónico presente en la formulación polimérica. Los polímeros termocurados sufren un 5% de degradación recién al llegar alrededor de los 250°C, mientras que los polímeros fotoiniciados sufren esa misma pérdida de masa a temperaturas cercanas a los 120°C, con excepción del PSI 25 FI, que sufre una pérdida del 5% de masa recién a los 315°C.

Finalmente, luego de realizar las pruebas de tensión mecánica a las probetas fotocuradas, se observó que la inclusión de ácido sebácico confiere mayor flexibilidad al sistema debido a la longitud de la cadena alifática. Por otro lado, se observó que la tensión máxima soportada por el polímero es proporcional a la fracción sólida del polímero la cual estaba relacionada a la cantidad de ácido itacónico, monómero responsable del reticulado del polímero. Así, se concluyó que la tensión máxima soportada por un polímero es proporcional al reticulado del polímero. Se observó que el PSI 50 FI tenía la menor resistencia a la tensión mecánica, pero llegó a soportar una deformación de 15% de su longitud inicial.

Por tanto, se concluyó que las diferencias en los porcentajes de monómeros ácidos respecto del total de ácidos generan diferencias en las propiedades fisicoquímicas de los polímeros obtenidos y además que los dos métodos de iniciación radical estudiados provocan cambios en la estructura física y en la apariencia de los polímeros, lo que repercute en la posibilidad de utilizar las muestras para realizar pruebas mecánicas.

Finalmente, se insta a realizar otros análisis al polímero para tener una información más detallada de la estructura, peso molecular, tiempos de curado y cristalinidad de los polímeros. Esta última característica se infirió como explicación a resultados no esperados en las caracterizaciones, como aumentos en la opacidad y mayor resistencia térmica y mecánica. El objetivo de realizar otros análisis como los listados antes, es lograr una síntesis del polímero más precisa y tener un mayor control de las características buscadas para futuras investigaciones.

6 Referencias

- [1] U. Académica and P. Tianguistenco, “UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO.”
- [2] M. Fernando Valero-Valdivieso, Y. Ortegón, and Y. Uscategui, “BIOPOLÍMEROS: AVANCES Y PERSPECTIVAS BIOPOLYMERS: PROGRESS AND PROSPECTS,” vol. 80, pp. 171–180, 2013.
- [3] P. Wei *et al.*, “Synthesis and properties of high performance biobased liquid crystal polyester based on furandicarboxylic acid and sebacic acid,” *Eur Polym J*, vol. 183, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111738.
- [4] F. López-Carrasquero, “FUNDAMENTOS DE POLÍMEROS,” 2014, doi: 10.13140/RG.2.1.2573.0000.
- [5] “Polyester”.
- [6] W.-F. Su, “Principles of Polymer Design and Synthesis,” 2013. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/632>
- [7] IUPAC, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019. doi: 10.1351/goldbook.
- [8] B. Program, T. Werpy, and G. Petersen, “Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Produced by the Staff at Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) National Renewable Energy Laboratory (NREL) Office of Biomass Program (EERE) For the Office of the Energy Efficiency and Renewable Energy.” [Online]. Available: <http://www.osti.gov/bridge>
- [9] F. M. Pinto, L. Lobo, F. Fuentes, M. Ramírez, H. Martínez, and A. Mora, “ESTUDIO DE ENTRECruzAMIENTO DE POLIÉSTERES DERIVADOS DEL ÁCIDO ITACÓNICO, EN PRESENCIA DE INICIADORES RADICALES,” 2016.
- [10] J. C. Sánchez Rendón, “Estimación de parámetros en modelo biomatemáticos: producción de ácido itacónico,” May 2021, Accessed: Dec. 20, 2023. [Online]. Available: <https://repositorio.ucaldas.edu.co/handle/ucaldas/16620>
- [11] M. Carrillo, M. Vivas, L. Jiménez, L. Hernández, M. Ramirez, and I. Katime, “SÍNTESIS DE HIDROGELES DE POLI(ÁCIDO ITACÓNICO-co-METACRILATO DE METILO),” 2009.
- [12] M. Carrillo, M. Vivas, L. Jiménez, L. Hernández, M. Ramirez, and I. Katime, “SÍNTESIS DE HIDROGELES DE POLI(ÁCIDO ITACÓNICO-co-METACRILATO DE METILO),” 2009.
- [13] P. B. Bamane, K. K. Wadgaonkar, K. K. Srivastava, and R. N. Jagtap, “The effect of partial replacement of maleic anhydride by itaconic acid in sebacic acid-based unsaturated polyester on its various properties,” *Journal of Polymer Research*, vol. 29, no. 9, Sep. 2022, doi: 10.1007/s10965-022-03166-4.

- [14] R. W. Nunes, J. R. Martin, and J. F. Johnson, "Influence of molecular weight and molecular weight distribution on mechanical properties of polymers," *Polym Eng Sci*, vol. 22, no. 4, pp. 205–228, Mar. 1982, doi: 10.1002/PEN.760220402.
- [15] M. Haim-Zada *et al.*, "Stable polyanhydride synthesized from sebacic acid and ricinoleic acid," *Journal of Controlled Release*, vol. 257, pp. 156–162, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.JCONREL.2016.04.036.
- [16] A. M. Herrera-González, M. Caldera-Villalobos, A. A. Pérez-Mondragón, C. E. Cuevas-Suárez, and J. A. González-López, "Analysis of Double Bond Conversion of Photopolymerizable Monomers by FTIR-ATR Spectroscopy," *J Chem Educ*, vol. 96, no. 8, pp. 1786–1789, Aug. 2019, doi: 10.1021/acs.jchemed.8b00659.
- [17] "Ciba Specialty Chemicals Coating Effects Segment Ciba ® IRGACURE ® 2959."
- [18] X. Qin, Q. Hu, G. Gao, and S. Guan, "Characterization of UV-curable poly(ethylene glycol) diacrylate based hydrogels," *Chem Res Chin Univ*, vol. 31, no. 6, pp. 1046–1050, Dec. 2015, doi: 10.1007/S40242-015-5341-6/METRICS.
- [19] E. Rábano Pérez, "Trabajo Fin de Máster Estudio estructural del Peróxido de Benzoilo," 2022.
- [20] J. E. Martínez Porcel, M. B. Rivas Aiello, V. B. Arce, D. Di Silvio, S. E. Moya, and D. O. Mártire, "Effect of hybrid SiO₂@Ag nanoparticles with raspberry-like morphology on the excited states of the photosensitizers Rose Bengal and riboflavin," *New Journal of Chemistry*, vol. 43, no. 23, pp. 9123–9133, 2019, doi: 10.1039/c9nj01013k.
- [21] M. R. Vengatesan, A. M. Varghese, and V. Mittal, "Chapter 3 - Thermal properties of thermoset polymers," in *Thermosets (Second Edition)*, Second Edition., Q. Guo, Ed., Elsevier, 2018, pp. 69–114. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101021-1.00003-4>.
- [22] B. Z. Fidanovski, P. M. Spasojevic, V. V. Panic, S. I. Seslija, J. P. Spasojevic, and I. G. Popovic, "Synthesis and characterization of fully bio-based unsaturated polyester resins," *J Mater Sci*, vol. 53, no. 6, pp. 4635–4644, Mar. 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1822-y.
- [23] ASTM, "Designation: D974 – 22 Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration 1,2," 2017, doi: 10.1520/D0974-22.
- [24] M. Milosevic, *Internal reflection and ATR spectroscopy*. Wiley, 2012. Accessed: Dec. 17, 2023. [Online]. Available: https://books.google.cl/books?hl=en&lr=&id=9rZTz2WC7OoC&oi=fnd&pg=PA55&ots=UsCISVELdP&sig=u7Z-PGKjipqbtG6A7oHd4MNnUc0&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- [25] W.-F. Su, "Characterization of Polymer," Springer, Berlin, Heidelberg, 2013, pp. 89–110. doi: 10.1007/978-3-642-38730-2_5.
- [26] "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics 1", doi: 10.1520/D0638-14.
- [27] J. César, V. Muñoz, and O. Valerio González, "DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS POLÍMERO-NANOCELULOSA."

- [28] “Máquina de ensayo universal de sobremesa EZ Test Shimadzu – Cromtek.” Accessed: Jan. 25, 2024. [Online]. Available: <https://www.cromtek.cl/producto/ez-test-shimadzu/>
- [29] “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics 1”, doi: 10.1520/D0638-14.
- [30] F. S. Alnasur, A. C. Almansoori, M. A. Al-Furaiji, and M. I. Kareem, “A Study of the Chemical and Physical Properties of Cane as a Biofuel after Thermal Treatment Processes (Tarification),” in *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing Ltd, Nov. 2020. doi: 10.1088/1742-6596/1664/1/012133.
- [31] C. Mejía, A. L. F. de Barros, H. Rothard, P. Boduch, and E. F. da Silveira, “Radiolysis of Ices by Cosmic-Rays: CH₄ and H₂O Ices Mixtures Irradiated by 40 MeV Ni¹¹⁺ Ions,” *Astrophys J*, vol. 894, no. 2, p. 132, May 2020, doi: 10.3847/1538-4357/ab8935.
- [32] S. Araia and M. Doi, “Skin formation and bubble growth during drying process of polymer solution,” *European Physical Journal E*, vol. 35, no. 7, Jul. 2012, doi: 10.1140/epje/i2012-12057-2.
- [33] R. Pourdarvish, R. P. Danner, and J. L. Duda, “Mechanism of bubble formation in the drying of polymer films,” *J Appl Polym Sci*, vol. 111, no. 1, pp. 417–428, Jan. 2009, doi: 10.1002/app.28998.
- [34] P. H. H. Araujo, C. Sayfcr, J. G. R. Poco², and R. Giudici, “Techniques for Reducing Residual Monomer Content in Polymers: A Review.”
- [35] M. M. Brioude, D. H. Guimarães, R. P. Fiuza, J. S. Boaventura, and N. M. José, “PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO POLI (GLICEROL CITRATO/SEBACATO) SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(GLYCEROL CITRATE/SEBACATE).”
- [36] R. Rai, M. Tallawi, A. Grigore, and A. R. Boccaccini, “Synthesis, properties and biomedical applications of poly(glycerol sebacate) (PGS): A review,” *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no. 8, pp. 1051–1078, Aug. 2012. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.02.001.
- [37] D. G. Barrett, T. J. Merkel, J. C. Luft, and M. N. Yousaf, “One-step syntheses of photocurable polyesters based on a renewable resource,” *Macromolecules*, vol. 43, no. 23, pp. 9660–9667, Dec. 2010, doi: 10.1021/MA1015424.
- [38] “Radiación ultravioleta.” Accessed: Jan. 25, 2024. [Online]. Available: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/ultraviolet-radiation>
- [39] M. Pyda, R. C. Bopp, and B. Wunderlich, “Heat capacity of poly(lactic acid),” *J Chem Thermodyn*, vol. 36, no. 9, pp. 731–742, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.05.003>.
- [40] H. Zhang, L. Quan, A. Gao, Y. Tong, F. Shi, and L. Xu, “Thermal Analysis and Crystal Structure of Poly(Acrylonitrile-Co-Itaconic Acid) Copolymers Synthesized in Water,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 1, 2020, doi: 10.3390/polym12010221.

7 Anexos

7.1 Anexo A: Comparaciones de monómeros y prepolímero a través de FTIR

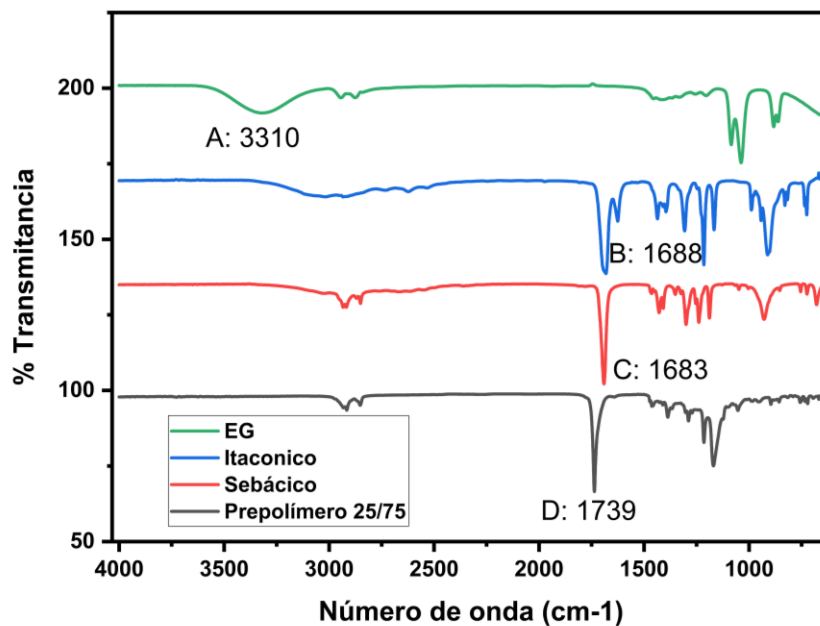


Figura 7.1 Espectros de transmitancia de monómeros (Etilenglicol (EG), ácido itacónico y ácido sebácico) y prepolímero 25/75. En el gráfico A: 3310 corresponde a los grupos OH. B: 1688 y C: 1683 corresponden al grupo carboxi y D: 1739 corresponde al vínculo éster (-COOR).

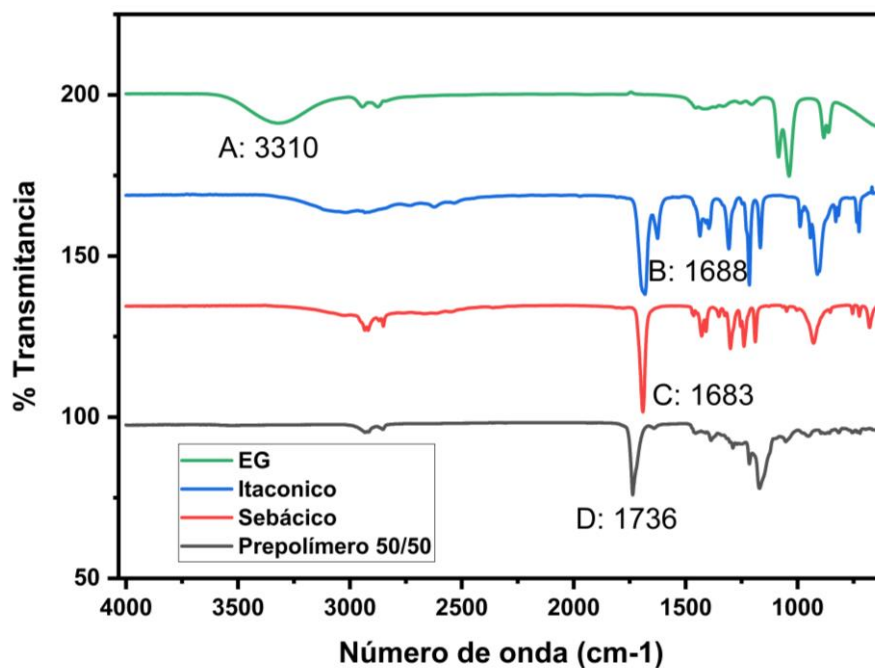


Figura 7.2 Espectros de transmitancia de monómeros (Etilenglicol (EG), ácido itacónico y ácido sebácico) y prepolímero 50/50. En el gráfico A: 3310 corresponde a los grupos OH. B: 1688 y C: 1683 corresponden al grupo carboxi y D: 1736 corresponde al vínculo éster (-COOR).

7.2 Anexo B: Comparaciones de los prepolímeros con los polímeros curados foto y térmicamente

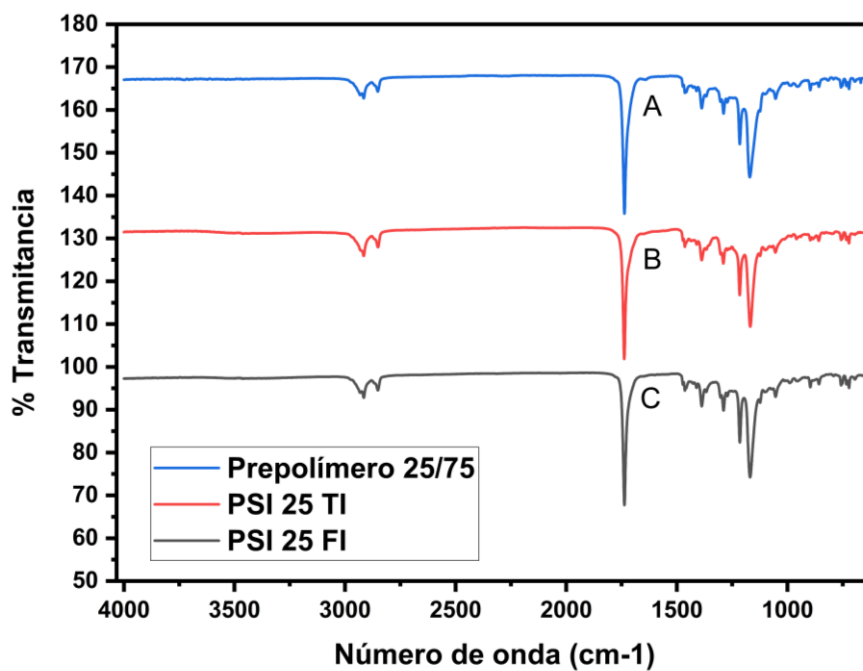


Figura 7.3 Espectros de transmitancia del prepolímero 25/75 comparado con los polímeros PSI 25 foto y termocurados. A, B y C son los picos correspondientes a la insaturación (aprox. 1640 cm⁻¹)

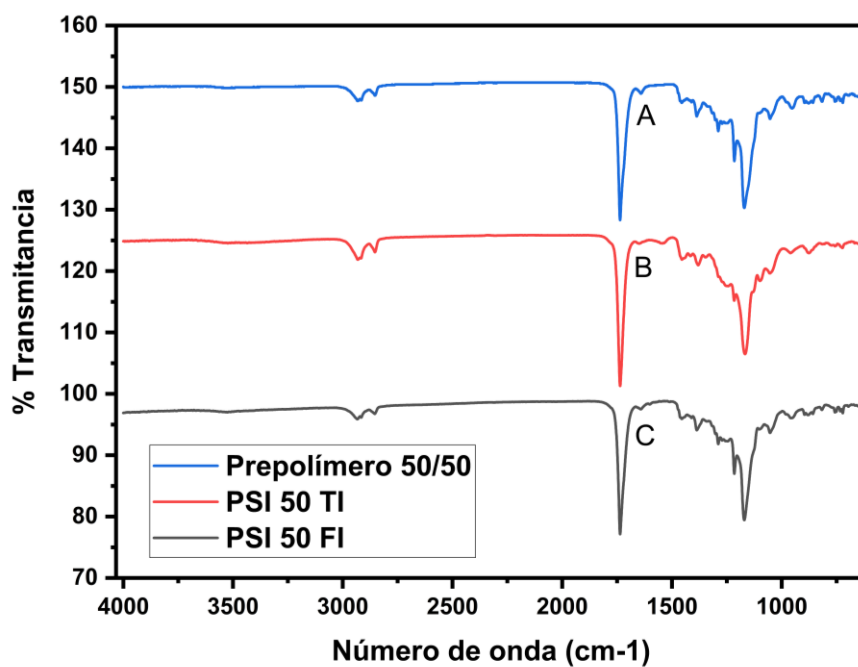


Figura 7.4 Espectros de transmitancia del prepolímero 50/50 comparado con los polímeros PSI 50 foto y termocurados. A, B y C son los picos correspondientes a la insaturación (aprox. 1640 cm⁻¹)

7.3 Ejemplos de cálculo

7.3.1 Anexo C: Ejemplo de cálculo de número ácido

A continuación, se ejemplifica el cálculo del número ácido de una de las muestras. El resto se realizan de manera análoga.

$$\text{Número Ácido}(mgKOH/g) = \left(\frac{V_{KOH} \times N_{KOH} \times 56.1}{m_{\text{muestra}}} \right)$$

Para el caso del prepolímero 25/75 se ocupan las siguientes cantidades para una de las pruebas:

Tabla 7.1 Parámetros y número ácido obtenido para el prepolímero 25/75 para ejemplo de cálculo.

Experimento	Masa de Polímero (g)	mL de KOH	Número Ácido
1	0,2599	1,05	45,33

Se reemplazan los valores en la ecuación y se obtiene:

$$\text{Número Ácido}(mgKOH/g) = \left(\frac{1,05 \times 0,2 \times 56,1}{0,2599} \right) = 45,33$$

7.3.2 Anexo D: Ejemplo de cálculo de la fracción sólida

A continuación, se ejemplifica el cálculo de la fracción gel de una de las muestras. El resto se realizan de manera análoga.

Tabla 7.2 Masa inicial, final y fracción sólida obtenida para el PSI 75 FI 0,10% para ejemplo de cálculo.

N° prueba		0,10%
1	Masa inicial	0,1452
	Masa final	0,1008
	Fracción Gel	0,694

Se reemplazan los datos en la ecuación (2) y se calcula.

$$\text{Fracción Sólida} = \frac{\text{Masa}_f}{\text{Masa}_i} = \frac{0,1008}{0,1452} = 0,694$$

7.3.3 Anexo E: Ejemplo de cálculo del módulo de Young

A continuación, se ejemplifica el cálculo del módulo de Young de una de las muestras. El resto se realizan de manera análoga.

El cálculo del módulo de Young se realiza en una hoja Excel, donde primero se calcula el área transversal de la muestra de polímero. El área calculada para la primera prueba del PSI 50 fue de 0,9375 mm de grosor por 10 mm de ancho, esto resultando en 9,375 mm², que luego fue transformado a m² obteniendo un área transversal de 0,009375 m².

Luego se calcula el esfuerzo a cada desplazamiento, esto se realiza dividiendo la fuerza en el área transversal antes calculada. Así, da un set de datos que se utilizaron posteriormente.

Ahora, usando la columna de desplazamiento entregada por el software, se calcula la fracción de deformación, dividiendo el desplazamiento por el largo del polímero que se dejó entre las pinzas, que en este caso se estandarizó como 20 mm. Así, se obtiene una fracción de deformación.

Finalmente, se divide el set de datos de esfuerzo en el de la fracción de deformación. Esto entregó un set de valores del módulo de Young. Se toman los datos centrales del set de datos, sin considerar los que no se ajusten bien a una recta en el gráfico de esfuerzo vs deformación. Se calcula el promedio de estos datos centrales y luego se calculó el promedio de los promedios.

7.3.4 Anexo F: Detalle de parámetros utilizados en el cálculo del número ácido.

- **Prepolímero 25/75:**

Tabla 7.3 Parámetros y número ácido obtenido para el PSI 25.

Experimento	Masa de Polímero (g)	mL de KOH	Número Ácido
1	0,2599	1,05	45,33
2	0,2609	1,0	43,01

Obteniendo un número ácido promedio de 44,17±1,6405

- **Prepolímero 50/50:**

Tabla 7.4 Parámetros y número ácido obtenido para el PSI 50.

Experimento	Masa de Polímero (g)	mL de KOH	Número Ácido
1	0,2501	0,65	29,16

2	0,2403	0,70	31,38
----------	--------	------	-------

Dando un número ácido promedio de $30.27 \pm 1,5698$

- **Prepolímero 75/25:**

Tabla 7.5 Parámetros y número ácido obtenido para el PSI 75.

Experimento	Masa de Polímero (g)	mL de KOH	Número Ácido
1	0,2632	0.95	40,51
2	0,2488	1,1	49,61

Donde se obtiene un número ácido promedio de $45,06 \pm 6,4346$

8 Resumen FI

UNIVERSIDAD DE CONCEPCION – FACULTAD DE INGENIERIA RESUMEN DE MEMORIA DE TITULO

Departamento : Departamento de Ingeniería Química
Carrera : Ingeniería Civil Química
Nombre del memorista : Hernán Cifuentes Peña
Título de la memoria : **Polímeros biobasados formulados en base a etilenglicol y ácidos dicarboxílicos para fabricación de poliésteres insaturados.**

Fecha de la presentación oral :

Profesor(es) Guía : Oscar Valerio
Profesor(es) Revisor(es) : Teresita Marzialetti
Concepto :
Calificación :

Resumen (máximo 200 palabras)

La necesidad del reemplazo de los productos derivados de los combustibles fósiles hace imperante la búsqueda de opciones basadas en materias primas biobasadas. Así, surgen los biopolímeros como una solución. Este trabajo se basa en la producción de poliésteres de ácido itacónico, ácido sebácico y etilenglicol, tres biomonomeros.

Se realizó la síntesis de tres formulaciones de prepolímero, variando los radios molares de los ácidos, el curado del polímero a través de dos métodos de iniciación radicalaria y finalmente, distintos análisis para caracterizar y distinguir diferencias entre las formulaciones y entre los métodos de curado.

Se realizaron las esterificaciones para formar polímeros, también se demuestra a través de análisis, el entrecruzado a través de la insaturación del ácido itacónico.

Se obtuvieron diferencias visuales entre los polímeros curados térmicamente y también con los polímeros fotocurados. Esta diferencia se debía a las estructuras moleculares de los polímeros, logrando sólidos más reticulados al aumentar la cantidad de ácido itacónico presente, pero menos resistentes a la degradación térmica. Por el contrario, en el caso de los polímeros con mayor cantidad de ácido sebácico se notó la posible formación de estructuras y empaquetamientos moleculares más cristalinos, lo cual le confiere una mejor resistencia térmica y mecánica.

