UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Poliuretano Urea Modificado con un Derivado de Aceite de Ricino con Aplicaciones Elastoméricas

Carlos David Valencia Eraso

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2023

Poliuretano Urea Modificado con un Derivado de Aceite de Ricino con Aplicaciones Elastoméricas

Carlos David Valencia Eraso

Tesis de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magíster en Ingeniería-Ingeniería Química

Directora:

Alneira Cuellar Burgos, Ingeniera Química, M.Sc., Ph.D.

Codirector:

Fabio Augusto Mesa Rueda, Ingeniero Químico, M.Sc., Ph.D.

Línea de Investigación:

Polímeros y Materiales Compuestos

Grupo de Investigación:

Polímeros y Materiales Compuestos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2023

A Dios, mis padres, mis abuelos, mi hermano y mis tíos.

Omnia illis

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Carlos David Valencia Eraso

27/01/2023

Agradecimientos

Agradezco a mis padres, Ruby Stella Eraso Hanrryr y Carlos Leonardo Valencia Muñoz, por su ejemplo y apoyo absoluto, no tendré ni la fuerza ni la vida para agradecerles y recompensarlos por todo, al igual que a mi hermano Christian Leonardo Valencia Eraso, que ha sido mi compañero y admiración desde que nació. A mis tíos, Silvia Eraso Hanrryr, Sonia Eraso Hanrryr y Harold Eraso Hanrryr, que me animan, apoyan y ayudan siempre.

De igual forma, agradezco especialmente a la Dra. Alneira Cuellar Burgos y el Dr. Fabio Augusto Mesa Rueda, por su guía, apoyo y paciencia en la investigación académica. Gracias por ser unos excelentes maestros y seres humanos íntegros, a quienes admiro y que aspiro al menos tener la mitad de excelencia que ellos presentan.

A las personas que perdí, mis abuelos Ruby Hanrryr Garcera, Juan Bautista Eraso y Félix María Valencia López, que gracias a ellos soy quien soy.

Resumen

Poliuretano Urea Modificado con un Derivado de Aceite de Ricino con Aplicaciones Elastoméricas.

La incorporación de compuestos poliméricos biobasados han adquirido mucha importancia y relevancia en la actualidad, debido a que permiten la reducción de los compuestos que tiene como origen el petróleo mediante la inclusión de nuevas fuentes renovables en su producción.

En este trabajo se obtuvo un derivado del aceite de ricino mediante la transesterificación del aceite con el fin de reducir la funcionalidad hidroxilo y poder obtener un producto lineal para la elaboración de un elastómero de poliuretano urea (PUU). En la síntesis se utilizó aceite de ricino con dietilenglicol en exceso y KOH como catalizador. El producto obtenido fue separado y caracterizado por resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y número hidroxilo, obteniéndose como bandas características para el ricinoleato (REG) el -OH en 1050 cm^{-1} del grupo hidroxilo primario y los picos 3.6 y 4.1 ppm correspondientes al $–CH_2$ adyacente a un carbono secundario y al CH_2-C-C=O-, respectivamente. El producto obtenido presentó una temperatura de degradación de 165ºC y un valor hidroxilo de 328 mg KOH/g.

Posteriormente, se formuló y obtuvo un poliuretano urea biobasado (PUUR) con un segmento duro (%HS) de 40% a partir del derivado de aceite de ricino con una adición de ricinoleato de etilenglicol (REG) de 1.6% molar, una temperatura de 90ºC, catalizador DABCO y utilizando la técnica por solvente en dos pasos con un 32% de sólidos disueltos de igual forma se sintetizó un PUU estándar a las mismas condiciones con el fin de establecer las variaciones del producto biobasado. Estos productos fueron caracterizados

por RMN, FTIR, TGA, DSC y finalmente, por un ensayo de tracción para evaluar las características mecánicas de los productos. A través de la RMN se estableció que el producto REG se incorporó a la estructura a través del protón en la ubicación de 5.40 ppm (–CH) que corresponde a la insaturación del REG. Adicionalmente, se observó un cambio en el módulo de tracción del PUUR aumentando un 29% y reduciendo la elongación en un 82% con respecto al PUU estándar sintetizado, además se presenta también una reducción en 17 ºC en su estabilidad térmica, una reducción de la cristalización fría y un aumento en la temperatura de fusión del producto final con respecto al PUU estándar.

Estos resultados son importantes, ya que se pudo sintetizar un producto biobasado mediante la modificación del aceite de ricino, y se pudo establecer los efectos ocasionados por el uso de este tipo de productos renovables en las propiedades finales de los poliuretanos urea lineales, adicionalmente se establecieron los procesos de síntesis y purificación de cada una de las etapas del proceso para la producción de un polímero de ingeniería como es el PUU con un derivado de fuente renovable.

Palabras clave: Poliuretano urea, aceite de ricino, ricinoleato de etilenglicol, elastómeros.

Abstract

Polyurethane Urea Modified with a Derivative of Castor oil with Elastomeric Applications.

The incorporation of biobased polymeric compounds has acquired great importance and relevance today, because they allow the reduction of compounds that have petroleum origin by including new renewable sources in their production.

In this work, a derivative of castor oil was obtained by means of transesterification of the oil in order to reduce the hydroxyl functionality and to obtain a linear product for the elaboration of a polyurethane urea elastomer. In the synthesis, castor oil was obtained with excess diethylene glycol and KOH as catalyst. The obtained product was separated and characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and hydroxyl number, obtaining as characteristic bands for ricinoleate (REG) the -OH in 1050 cm-1 of the primary hydroxyl group and the 3.6 and 4.1 ppm peaks corresponding to –CH2 adjacent to a secondary carbon and to CH_2-C-C=O-, respectively. The product obtained had a degradation temperature of 165°C and a hydroxyl value of 328 mg KOH/g.

Subsequently, a biobased polyurethane urea (PUUR) with a hard segment (%HS) of 40% was formulated and obtained from the castor oil derivative with an addition of ethylene glycol ricinoleate (REG) of 1.6% molar, a temperature of 90ºC, DABCO catalyst and using the solvent technique in two steps with 32% dissolved solids, in the same way, a standard PUU was synthesized under the same conditions in order to establish the variations of the biobased product. These products were characterized by NMR, FTIR, TGA, DSC and finally, by a tensile test to evaluate the mechanical characteristics of the products. Through NMR it was established that the REG product was incorporated into the structure through

the proton at the location of 5.40 ppm (–CH) which corresponds to the unsaturation of the REG. In addition, a change in the traction modulus of the PUUR was lost, increasing by 29% and elongation was reduced by 82% with respect to the synthesized standard PUU, in addition there is also a reduction of 17 ºC in its thermal stability, a reduction in the cold crystallization and an increase in the melting temperature of the final product with respect to standard PUU.

These results are important, since it was possible to synthesize a biobased product by modifying castor oil, and it was possible to establish the effects caused by the use of this type of renewable products on the final properties of linear urea polyurethanes, additionally it suffers the synthesis and purification processes of each of the stages of the process for the production of an engineering polymer such as PUU with derivatives from renewable sources.

Keywords: Polyurethane Urea, castor oil, ethylene glycol ricinoleate, elastomers.

Contenido

Pág.

Resumen ..... **IX**

Lista de figuras ..... **XV**

Lista de tablas ..... **XVII**

Lista de Símbolos y abreviaturas ..... **XVIII**

Introducción **1**

Objetivos **4**

1. Generalidades de los poliuretanos y aceite de ricino **5**
1.1 Síntesis de poliuretanos y poliuretanos urea 5
1.2 Aceite de ricino modificado como reactivo en la producción de poliuretanos biobasados 10

2. Reactivos y metodología experimental **21**
2.1 Reactivos utilizados en la transesterificación del AR y producción de PUU 21
2.2 Síntesis del ricinoleato de etilenglicol (REG) 23
2.3 Caracterización del ricinoleato de etilenglicol (REG) 26
2.3.1 Técnicas de caracterización físicas 27
2.3.2 Técnicas de caracterización químicas. 27
2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA) para el REG 28
2.4 Síntesis del PUU y el PUU ricinoleato 28
2.5 Caracterización del PUU y PUUR 33
2.5.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) 33
2.5.2 Calorimetría de barrido diferencial (DSC) 33
2.5.3 Ensayos mecánicos de tracción 34
2.5.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) 34
2.5.5 Difracción de rayos X (XRD) 35
2.5.6 Resonancia magnética nuclear (RMN) 35

3. Producción de ricinoleato de etilenglicol (REG): resultados y discusión **37**
3.1 Síntesis y purificación del poliol REG. 37
3.2 Caracterización del REG obtenido por transesterificación del AR. 41
3.2.1 Caracterización térmica y fisicoquímica del REG. 41
3.2.2 Caracterización química y estructural del REG por FTIR y RMN. 43

4. Producción de poliuretano urea modificado con REG: resultados y discusión.47
4.1 Síntesis de poliuretano urea, sin y con modificación de REG 47
4.2 Caracterización del poliuretano urea sin y con modificado de REG 53
4.2.1 Caracterización por FTIR y RMN de los poliuretanos urea 53
4.2.2 Caracterización térmica por DSC y TGA para los PUU 60
4.2.3 Propiedades mecánicas de tracción de los PUU sin y modificados con REG 68

5. Conclusiones y recomendaciones 71
5.1 Conclusiones 71
5.2 Recomendaciones 72

A. Anexo: Catálisis y purificación en la transesterificación del REG 75

B. Anexo: Purificación del REG..... 87

C. Anexo: Formulación del PUU..... 91

D. Anexo: Diseño experimental para la incorporación del REG al PUU 96

E. Anexo: Ecuación de Bragg y tratamiento de los XRD..... 97

F. Anexo: Deconvoluciones del PUU_9 PUU_11 y PUU_13 102

G. Anexo: Mecanismo de degradación 104

H. Anexo: Análisis estadístico de tracción..... 105

Bibliografía 109

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1 Reacción general entre un isocianato y un grupo hidroxilo orgánico..... 6
Figura 1-2 Síntesis de 2 etapas de PUU, donde R^1 y R^2 representan estructuras alifáticas y/o aromáticas. 8
Figura 1-3 (a) ácido ricinoleico **(b)** ácido oleico **(c)** ácido linoleico 10
Figura 1-4 Estructura del triglicérido ricinoleico..... 12
Figura 1-5 Transesterificación del TGR con un compuesto terminado en hidroxilo..... 14
Figura 2-1 Transesterificación del triglicérido ricinoleico con etilenglicol..... 24
Figura 2-2 Equipo de síntesis para la producción de REG..... 24
Figura 2-3 Saponificación del catalizador. 25
Figura 2-4 Reacción del ácido ricinoleico con el KOH..... 25
Figura 2-5 Reacción de formación del 2-hidroxietano-1-olato de potasio..... 26
Figura 2-6 Representación de la síntesis de PUU 29
Figura 2-7 Síntesis de pre-polímero basado en pre-MDI y PTMG 29
Figura 2-8 Extensión de la cadena de pre-polímero con EDA..... 30
Figura 2-9 Síntesis de pre-polímero basado en pre-MDI, PTMG y REG..... 30
Figura 2-10 Extensión de la cadena de pre-polímero con EDA..... 31
Figura 3-1 Reacción de formación del 1,2-etandiolato de dipotasio..... 37
Figura 3-2 Reacción de formación del diéster..... 38
Figura 3-3 Proceso de purificación de ricinoleato de etilenglicol. 40
Figura 3-4 Termograma TGA (a) y DTG (b) para el AR y REG..... 42
Figura 3-5 Espectro FTIR del AR y REG. 44
Figura 3-6 Espectro H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) del aceite de ricino 45
Figura 3-7 Espectro H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) del etilenglicol monoricinolato (REG). .. 46
Figura 4-1 FTIR del PUU_1 y PUU_2 con MDI isómeros..... 48
Figura 4-2 Síntesis de PUU: (a) PUU_4 sin catalizador B) PUU_5 con catalizador 49
Figura 4-3 XRD de los PUU **(a)** PTMG, PUU_5, PUU_6 y **(b)** PUU9, PUU8, PUU7 50
Figura 4-4 Películas obtenidas para las síntesis **(a)** PUU_7 **(b)** PUU_8 y **(c)** PUU_9 51
Figura 4-5 Formación de puentes de hidrógeno en la primera etapa de reacción del PUUR. 52
Figura 4-6 Interacciones PUU por puentes de hidrógeno 54
Figura 4-7 FTIR de los PUU_9, PUU_11, PUU_13..... 56
Figura 4-8 Espectro ^{1}H RMN del PUU_9 57
Figura 4-9 Espectro ^{1}H RMN del PUU_13 58
Figura 4-10 DSC PUU_9, PUU_11 y PUU_13 **(a)** Calentamiento **(b)** Enfriamiento..... 62

Figura 4-11 Termograma PUU_9, PUU_11 y PUU_13 **(a)** TGA **(b)** DTG 65
Figura 4-12 Deconvolución del DTG del PUU_13 67
Figura 4-13 Curvas de esfuerzo frente a deformación del ensayo de tracción de los PUU_9, PUU_11, PUU_13..... 68

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1 Polioles utilizados en la síntesis de poliuretanos 6
Tabla 1-2 Isocianatos utilizados en la síntesis de poliuretanos 7
Tabla 1-3 Diaminas utilizadas en la síntesis de poliuretanos urea..... 9
Tabla 1-4 Composición porcentual de ácidos grasos en el aceite de ricino..... 11
Tabla 1-5 Reacciones de modificación posibles para el AR 13
Tabla 2-1 Reactivos utilizados en la síntesis del REG..... 22
Tabla 2-2 Reactivos utilizados en la síntesis de poliuretano urea 23
Tabla 2-3 Condiciones de reacción de los poliuretanos PUU y PUUR 32
Tabla 2-4 Sustancias según la técnica de caracterización 36
Tabla 3-1 Parámetros de solubilidad Hansen y volumen molar para productos y solventes 39
Tabla 3-2 Propiedades fisicoquímicas del REG y AR..... 41
Tabla 3-3 Datos térmicos para los productos AR y REG. 43
Tabla 4-1 Asignación de las bandas de absorción del espectro FTIR del copolímero PUU 55
Tabla 4-2 Caracterización por RMN del PUUR y PUU 59
Tabla 4-3 Resultados obtenidos de los termogramas DSC 61
Tabla 4-4 Resultados obtenidos de los termogramas TGA 66
Tabla 4-5 Propiedades de tracción de PUU_9, PUU_11, PUU_13..... 69

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
E	Módulo de elasticidad	MPa
g	Gravedad terrestre	m/s^2
h	Horas	h
mol/mol	mol a mol	%
N	Normalidad	eq-mol/l
n	Índice de refracción	
p/p	Peso a peso	%
rpm	revoluciones por minuto	min^{-1}
T	Temperatura	K
V	Volumen	m^3
v/v	Volumen a Volumen	%

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
δ	Parámetro de solubilidad	$MPa^{1/2}$
λ	Longitud de onda	m
ρ	Densidad	kg/m^3
σ	Esfuerzo	MPa
ε	Deformación	

Subíndices

Subíndice	Término
c	Cristalización
cc	Cristalización fría
f	Grupo libre
g	Transición vítrea
i	Inicio de la degradación
m	Fusión
max	Temperatura máxima de degradación
rot	Rotura

Superíndices

Superíndice	Término
1º	Temperatura inicial pérdida de peso
®	Marca registrada
e	Ebullición
f	Fusión
p	pendiente máxima
X%	Velocidad de degradación

Abreviaturas

Abreviatura	Término
AR	Aceite de Ricino
DABCO	1,4-diazabiciclo [2.2.2] octano
DCM	Diclorometano
DEA	Etilendiamina
DMCHA	Dimetilciclohexilamina
DMEA	Dimetiletanolamina
DMF	Dimetilformamida
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
DTG	Derivada Termogravimétrica
EG	Etilenglicol
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
HS	Segmento duro
MDI	Diisocianato de metileno y difenilo
PTMG	Politetrametilenglicol
PU	Poliuretano
PUU	Poliuretano urea
PUUR	Poliuretano urea modificado con REG
REG	Etilenglicol Ricinoleato
RMN	Resonancia magnética nuclear
SS	Segmento blando
TDI	Diisocianato de tolueno
TEDA	Trietilendiamina
TGA	Análisis Termogravimétrico
TGR	Triglicérido ricinoleico

Introducción

Los poliuretanos (PU) tienen una gran importancia en el ámbito mundial debido a sus múltiples aplicaciones, que los han posicionado y ubicado en un sector importante de la economía mundial [1].

Para el año 2020, la Universidad de Harvard, a través del Atlas of Economic Complexity [2], reporto que los PU se comercializaron por un valor de 63,600 millones de dólares, para el 2021 generó ingresos de 71,700 millones de dólares y se espera que alcance un valor de USD 91,200 millones para 2028; donde los mayores productores se encuentran en Europa Central y Norte América. Los PU son polímeros versátiles y tienen diversas aplicaciones, dentro de las cuales están los recubrimientos industriales, productos elastoméricos, materiales de ingeniería, biomateriales en implantes, aglutinantes, aplicaciones electrónicas, automóviles y transporte, construcción, calzado, muebles y ropa de cama, entre otros [3].

Los PU elastómeros, son copolímeros en bloque conformado por segmentos duros y blandos, los cuales presentan una incompatibilidad termodinámica que separa los segmentos en microfases o dominios blandos y duros. Los dominios duros juegan un rol importante en la estructura, ya que actúan como entrecruzante físico dándole rigidez, mientras el segmento blando provee la flexibilidad [1], [4]–[7]. Los poliuretanos se subdividen en dos tipos de copolímeros, los PU convencionales y los poliuretanos urea

(PUU), y difieren en las propiedades térmicas y mecánicas. Los PUU, en comparación a los PU, presentan mayor resistencia a la abrasión y módulos más altos debido a que tienen puentes de hidrógenos bidentados a diferencia de los PU.

Los PU y los PUU también pueden ser termoplásticos y termofijos, y en su mayoría provienen del petróleo que es una fuente no renovable [8], sin embargo, se presentan exigencias internacionales para remplazar estas materias primas debido a las fluctuaciones del precio del petróleo y a las estrictas normas ambientales, lo cual hace que se promuevan políticas de aprovechamiento de las fuentes renovables para superar dichas restricciones [9]. La popularidad de los polímeros biobasados aumentó a medida que la industria química busca de estas fuentes renovables naturales con el fin de remplazar gradualmente los compuestos derivados del petróleo [10]. Uno de los compuestos que ha tenido mucho interés, es el aceite de ricino que provine de una planta de fácil cultivo y cuidado, la cual crece en regiones tropicales y subtropicales, como Colombia. Según el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, para el año 2020 se sembraron 750 hectáreas de ricino en todo el país, principalmente en los departamentos de Tolima, Huila y Meta. Además, se está trabajando en programas de investigación y desarrollo para mejorar la producción y la calidad del aceite de ricino, y algunas empresas y agricultores ~~en~~ han comenzado a experimentar con el cultivo del aceite de ricino como una alternativa rentable para la producción de biocombustibles y otros usos, como por es el caso los cosméticos y productos farmacéuticos [11].

Este aceite no es comestible, por lo que no compite con el sector alimentario [12] y se obtiene a partir de la planta de *Ricinus comunis* que contiene alrededor del 90% de los triglicéridos derivados del ácido ricinoleico [13] con diversas aplicaciones como la producción del biodiesel, lubricantes, tensoactivos, materiales y otros derivados [14].

El aceite de ricino y algunos de sus derivados son usados en la producción de poliuretanos (PU) destinados a la fabricación de espumas, recubrimientos, elastómeros y adhesivos, en el caso del PUU, se han investigado los materiales biocompatibles, donde se utiliza para la producción de prótesis y dispositivos médicos, adicionalmente, se emplean como matrices en la liberación controlada de fármacos y en la producción de productos básicos desde la manufactura de calzado hasta la industria minera [15]–[21], sin embargo, no hay

investigaciones referentes a los sistemas lineales que incorporen estos productos de fuentes renovables, ya que la mayoría de las investigaciones reportadas son para los sistemas termofijos.

Esta investigación se realizó con el propósito de estudiar los sistemas lineales de los PUU mediante la producción e incorporación de un derivado del aceite de ricino, como fuente renovable en la síntesis de estos polímeros, para evaluar los cambios estructurales y características físicas, mediante análisis físicos, químicos y espectroscópicos, tanto del derivado del aceite de ricino como del elastómero de PUU modificado.

Para la presentación de la investigación se realizaron cinco capítulos, donde el primero hace referencia al marco teórico y estado de arte de los PU y PUU, donde se expone brevemente una revisión de conceptos generales relacionados con los dos sistemas como son los procedimientos de síntesis de los polímeros, los reactivos, los efectos de microseparación y los puentes de hidrógeno que contribuyen a aclarar el comportamiento estructural de este material. Además, se presentan los fundamentos principales en la preparación de diferentes modificaciones del aceite de ricino en la producción de PU.

En el segundo capítulo presenta los materiales, procedimientos y técnicas experimentales para obtener el derivado del ricino y el PUU, e igualmente se presentan las características más relevantes de cada técnica utilizada dentro de la investigación y sus respectivas condiciones. El capítulo tres y cuatro hace referencia a la discusión de resultados correspondiente a la producción y purificación del REG**,** y obtención del PUU y PUUR respectivamente. Finalmente, el capítulo cinco corresponde a las conclusiones de la investigación y las recomendaciones para futuras investigaciones.

Objetivos

Objetivo general

Obtener un poliuretano urea modificado con un derivado del aceite de ricino para aplicaciones elastoméricas.

Objetivos específicos

- Obtener un derivado del aceite de ricino por transesterificación con un catalizador básico para reducir la funcionalidad hidroxilo.

- Producir un poliuretano urea con un derivado del aceite de ricino y caracterizarlo mediante pruebas térmicas y mecánicas de tracción.

1. Generalidades de los poliuretanos y aceite de ricino

1.1 Síntesis de poliuretanos y poliuretanos urea

El 7 % de petróleo y el gas mundial se utiliza como materias primas en la producción de materiales poliméricos y plásticos. Los poliuretanos presentaron unas exportaciones totales para el año 2020 de 6,36 billones de dólares, en el cual Colombia representa el 0,04% del total [2]. Los poliuretanos son materiales versátiles con gran potencial para diferentes aplicaciones, ya que son compuestos en los cuales existe una relación recíproca entre la estructura y las propiedades [1], [22]. Los poliuretanos (PU) y los Poliuretanos ureas (PUU) se pueden añadir a diferentes productos como pinturas, revestimientos líquidos, elastómeros, aislantes, fibras elásticas, espumas, pieles integrales, entre otros; siendo utilizados ampliamente en aplicaciones biomédicas, construcción y edificación, automoción, textiles y en muchas otras industrias, debido a sus propiedades de dureza, elongación, resistencia química, entre otras, debido a su versatilidad respecto a otros materiales. [23], [24].

El PU es un polímero que se obtiene a partir de la reacción de polioles con diisocianatos, donde el grupo uretano es el principal grupo funcional repetitivo. La **Figura 1-1** presenta la reacción de formación del PU entre un alcohol y un isocianato (NCO), y estos reactivos pueden contener otros grupos como éteres, ésteres, urea y algunos compuestos aromáticos [1].

Dependiendo de su comportamiento térmico, mecánico y reológico, existe una gran variedad de PU clasificados como: termoplásticos, termorígidos, flexibles, a base de agua, aglutinantes, revestimientos, adhesivos, selladores y elastómeros [25].

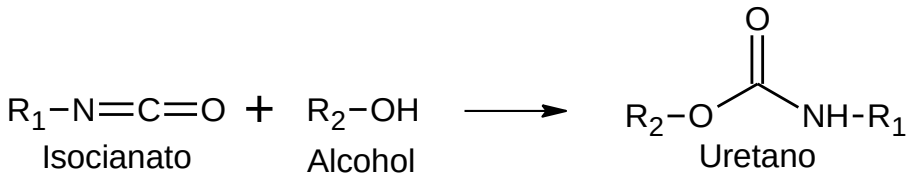
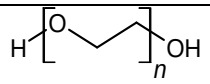
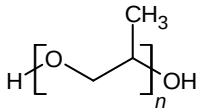
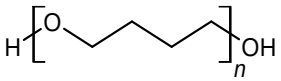
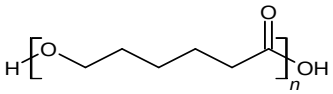
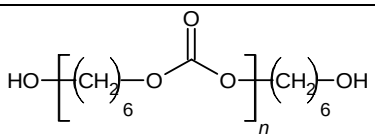
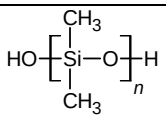


Figura 1-1 Reacción general entre un isocianato y un grupo hidroxilo orgánico.

Para la producción de poliuretanos se utiliza polioles, los cuales son compuestos orgánicos que contienen uno o más grupos hidroxilos, se pueden agrupar en polioles de poliéter y polioles de poliéster, los de poliéter se obtienen a partir de la reacción entre un epóxido y un compuesto que contiene un hidrógeno activo, también se pueden obtener a partir de la polimerización con apertura de anillo epoxi [25], [26]. En la **Tabla 1-1** se presentan algunas de las estructuras más utilizadas en la síntesis de poliuretanos y sus características.

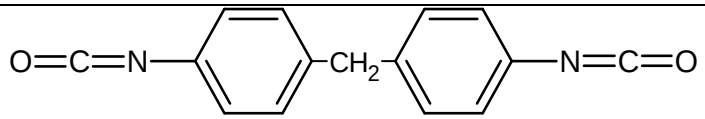
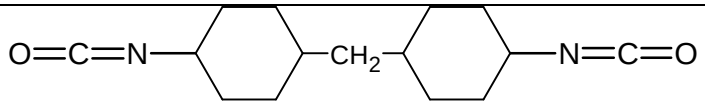
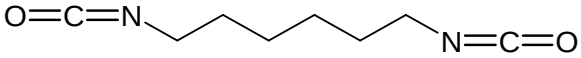
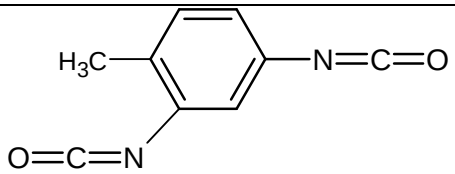
Tabla 1-1 Polioles utilizados en la síntesis de poliuretanos [25].

Tipo	Ejemplo	Estructura	Característica
Poliéteres	Polietilenglicol (PEG)		Bajo costo de producción, buena estabilidad mecánica
	Polipropilenglicol (PPG)		
	Poli (óxido de tetrametileno) (PTMG)		
Poliésteres	Policaprolactona (PCL-OH)		Buena resistencia al agua, aceites, a los disolventes y al cloro
Policarbonatos	1,6-hexanodiol policarbonato diol		Altas propiedades mecánicas
Polisiloxanos	Poli(dimetilsiloxano) diol		Protección anticorrosiva

Mientras que los de poliéster se pueden producir a partir de la policondensación de compuestos que contienen hidroxilos y ácidos carboxílicos, y se pueden clasificar de acuerdo a su función de su uso final, como polioles de alto peso molecular (2,000-10,000) se usan principalmente para la síntesis de materiales flexibles, mientras que los de bajo peso molecular se usan para producir materiales rígidos [27].

Por otro lado, se tiene los isocianatos los cuales son estructuras orgánicas que contienen en sus terminaciones nitrógeno, carbono y oxígeno unidos por dobles enlaces, se pueden clasificar por su naturaleza; bifuncional o multifuncional y aromática o alifática. Entre las diversas opciones disponibles, las más comúnmente usadas son: diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de tolueno (TDI) y varios diisocianatos alifáticos, generalmente el MDI y TDI son más baratos y más reactivos en comparación de otros isocianatos, los compuestos de MDI y TDI de grado industrial son mezclas isoméricas que se usan en la mayoría de los procesos de producción de materiales poliméricos [1], [22], [25]. La **Tabla 1-2** muestra algunos ejemplos y características de los isocianatos utilizados para la síntesis de poliuretanos.

Tabla 1-2 Isocianatos utilizados en la síntesis de poliuretanos [28].

Compuesto	**Estructura**
4,4-MDI	
HMDI	
HDI	
TDI	

Los catalizadores son usados para aumentar la velocidad de reacción y para trabajar la reacción a bajas temperaturas [28], pueden agruparse en dos categorías principales: los complejos de metal y compuestos de amina. Los catalizadores de aminas, usualmente consisten en aminas terciarias tales como dimetilciclohexilamina (DMCHA), dimetiletanolamina (DMEA), 1,4-diazabiciclo [2.2.2] octano (DABCO) y trietilendiamina (TEDA). Los complejos metálicos a partir de compuestos de bismuto, plomo, zinc, estaño y mercurio. El efecto catalítico de los compuestos organometálicos se debe a su capacidad de formación de complejos con los grupos isocianato e hidroxilo [29], [30].

Un caso de especial interés es la producción de copolímeros de PUU, los cuales se obtienen mediante una reacción en dos etapas, donde primero se hace reaccionar los polioles lineales de alto peso molecular con disocianatos en la primera etapa y en la segunda etapa con diaminas, obteniendo un polímero en bloques constituido por un poliol alternado denominado segmento blando (SS) y otro bloque conformado por la urea y el uretano denominado segmento duro (HS) [31]. El segmento duro (HS) que contiene los grupo urea permite mejorar las propiedades mecánicas y térmicas en comparación con los PU, debido a la mayor cohesión de la estructura ~~de~~ originada por los puentes de hidrógenos de los grupos urea en forma tridimensionales[32]. La **Figura 1-2** muestra las etapas de formación de los PUU copolímero.

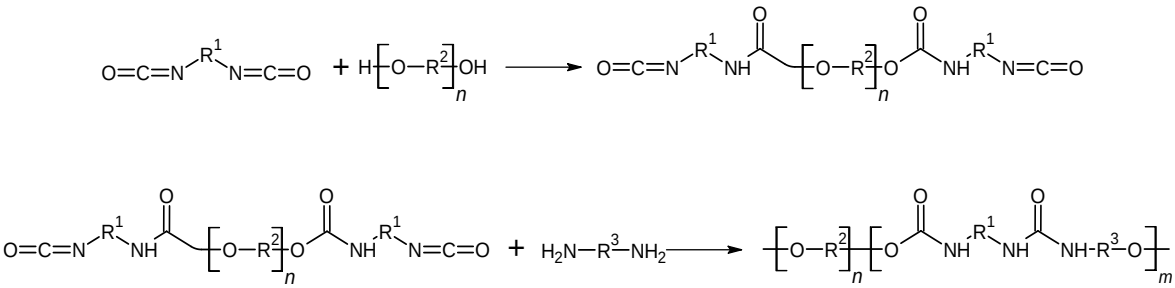
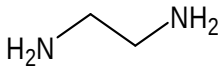
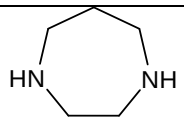
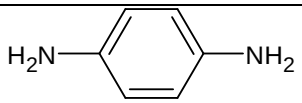
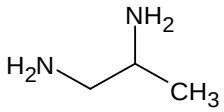


Figura 1-2 Síntesis de 2 etapas de PUU, donde R^1 y R^2 representan estructuras alifáticas y/o aromáticas.

En general, los elastómeros PUU muestran una morfología de dos fases debido a la incompatibilidad termodinámica entre los HS y SS, donde la separación en microfases les otorga destacadas propiedades; como alta resistencia a la tracción, alta flexibilidad y dureza. Los elastómeros de PUU tienen grupos urea que forman enlaces relativamente más fuertes en el segmento duro y el grado de separación de la microfase es superior al de los elastómeros de PU correspondientes. Por lo tanto, las propiedades térmicas y mecánicas de los elastómeros de PUU son mejores que las de los elastómeros de PU convencionales[33], [34].

De igual forma las propiedades de los PUU pueden variar dependiendo del tipo de extensor de cadena o entrecruzante físico, en este caso la amina [35], ya que las aminas de cadena corta como la etilendiamina permiten mejorar las interacciones por puente de hidrógeno incidiendo en la disposición molecular al aumentar la microseparación de sistema y afectando en gran medida la morfología del elastómero y las propiedades mecánicas [36]. La **Tabla 1-3** muestra algunas estructuras de aminas utilizadas en la síntesis de poliuretanos urea.

Tabla 1-3 Diaminas utilizadas en la síntesis de poliuretanos urea [37].

Compuesto	Estructura	Tipo
Etilendiamina		Lineal
1,4-Diaza cicloheptano		Cíclica
p-fenilendiamina		Aromática
1,2-diaminopropane		Ramificado

1.2 Aceite de ricino modificado como reactivo en la producción de poliuretanos biobasados

Dentro de las materias primas renovables más utilizadas están los aceites vegetales debido a su baja toxicidad, biodegradabilidad inherente, disponibilidad inmediata y precio relativamente bajo [38]–[41].

Los aceites vegetales se pueden extraer de diferentes especies y fuentes biológicas, como son el aceite de soja, el aceite de oliva y ricino, entre otros, siendo este último uno de los más utilizados en los poliuretanos. Los aceites vegetales consisten principalmente en triglicéridos (aproximadamente 93-98% en peso), junto con di- y monoglicéridos.

La **Figura 1-3** presenta algunos de estos aceites, los cuales contienen enlaces dobles (grupo alílico) carbono-carbono; debido a las insaturaciones presentes en la molécula de triglicérido, el cual está formado por ácidos grasos que contienen grupos hidroxilo entre otros, que permiten su incorporación como producto renovable con o sin modificación [42].

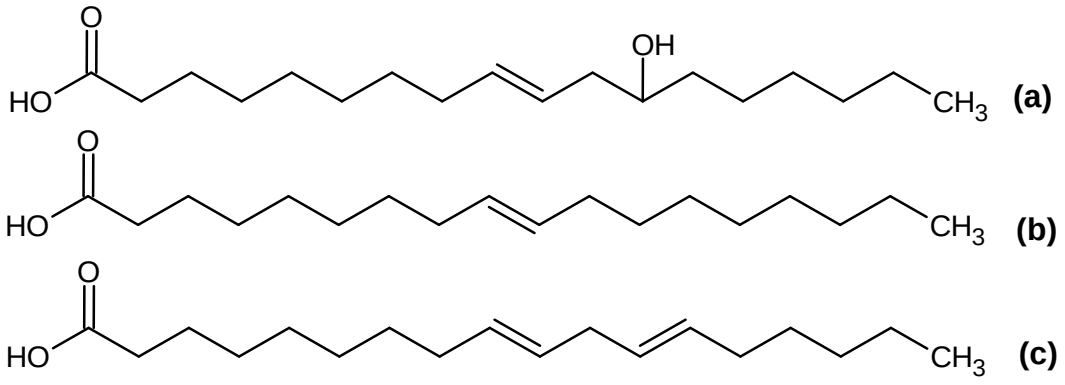


Figura 1-3 (a) ácido ricinoleico **(b)** ácido oleico **(c)** ácido linoleico

El aceite de ricino (AR) se obtiene de la planta con nombre botánico *Ricinus Communis* de la familia *Eurphorbiacae*, es un aceite viscoso, amarillo pálido, no volátil y no secante, con un sabor suave. Siendo India el mayor exportador mundial de aceite de ricino y le sigue China y Brasil [43]. Existen diferentes variedades de semillas de ricino, en promedio contienen aproximadamente 46-55% de aceite en peso, disponible a bajo costo debido a que la planta tolera condiciones climáticas variables de los países tropicales y subtropicales [44]. La extracción del aceite de la semilla de ricino se produce por una combinación de prensado mecánico y extracción por solvente; con el fin de eliminar las impurezas y otros constituyentes indeseables, haciendo que el aceite sea más resistente al deterioro durante el almacenamiento. El aceite de ricino prensado en frío tiene un bajo índice de acidez y yodo, mientras que el valor de saponificación es ligeramente mayor que el del aceite extraído con solvente, presentando un color más claro[45]–[48]. La **Tabla 1-4** presenta la proporción basada en la composición de ácido grasos del aceite de ricino.

Tabla 1-4 Composición porcentual de ácidos grasos en el aceite de ricino [49]

Ácido graso	**Porcentaje en peso [%]**
Ácido ricinoleico	86-92
Ácido linoleico	2.8-6
Ácido oleico	2.5-4
Ácido palmítico	1-1.5
Ácido esteárico	0.5-1.5
Ácido linolénico	0.2-0.8

La **Figura 1-4** muestra la estructura del aceite de ricino, donde su química se centra en su alto contenido de triglicéridos del ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico o ricinoleico (TGR) y sus tres puntos de funcionalidad hidroxilo existentes en la molécula, además de los enlaces éster y dobles enlaces.

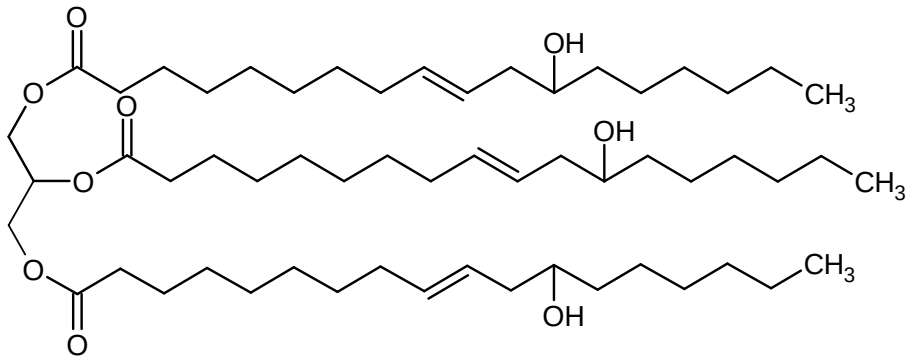


Figura 1-4 Estructura del triglicérido ricinoleico.

Estos grupos presentes en la molécula del aceite de ricino hace que sea muy utilizado a nivel industrial debido a las reacciones químicas y modificaciones que pueden derivar en otros productos adicionales a los de su utilización como aceite [17], [50]. La **Tabla 1-5** muestra algunas de las reacciones de modificación y los productos que se dan a partir del TGR presente en el AR.

El aceite de ricino y sus derivados son una importante plataforma en el estudio de materiales y combustibles [15] al poseer una estructura química que permite su transformación en la generación de nuevos productos, los cuales pueden ser utilizados para la síntesis de materiales poliméricos, adicional a su fácil disponibilidad, ya que no es utilizado para consumo humano [51].

Una de las aplicaciones del AR en el campo de los polímeros es la síntesis de poliésteres, donde a partir del aceite se realiza la hidrólisis para obtener el ácido ricinoleico y a partir de éste dímero (hidroxiácido) se puede para producir el poliéster [52] mediante una reacción de policondensación. Otra de las transformaciones es la producción de poliamidas, mediante la amidación del ácido con el uso de alcanolaminas para generar nuevamente el dímero y poder polimerizar. Dentro de los sistemas termofijos se han generado nuevos productos a partir de la modificación de los doble enlaces del aceite de ricino para obtener alta funcionalidad de grupos epoxy [53].

Tabla 1-5 Reacciones de modificación posibles para el AR [51], [52], [54]–[57]

Grupo Funcional	Reacción	Reactivo adicionado	Producto
Enlace éster	Hidrólisis	Catalizador reactivo ácido, enzimático o de Twitchell	Ácidos Grasos, glicerina
	Esterificación	Alcoholes	Esteres
	Alcohólisis	Glicerol, glicoles, pentaeritritol, entre otros	Mono y diglicéridos, monoglicoles, etc.
	Saponificación	Hidróxidos alcalinos, álcalis con sales metálicas	Jabones solubles e insolubles
	Amidación	Alquilaminas, alcanolaminas, entre otros	Sal de aminas, Amidas
Doble enlace	Oxidación, Polimerización	Calor, oxígeno, agente de reticulación	Aceites polimerizados
	Epoxidación	Peróxido de hidrógeno	Aceites epoxidados
	Reacción de adición	ácido maleico	Aceites polimerizados
Grupo hidroxilo	Alcoxilación	Óxido de etileno y/o propileno	Aceites de ricino alcoxilados
	Esterificación	Anhídridos acético, fosfórico, maleico, ftálico	Ésteres de alquilo y alquilarilo, ésteres de fosfato
	Reacciones uretano	Isocianatos	Poliuretanos

La síntesis de poliuretanos a partir del AR se hace especialmente llamativa debido a la presencia natural del grupo hidroxilo en la molécula, pudiendo éste reaccionar con los grupos disocianato para formar enlaces uretano o mediante las reacciones de alcohólisis para obtener glicoles, polioles poliéter, poliéster, los cuales pueden ser utilizados como agente entrecruzante o como extensor de cadena u oligómero de bajo peso molecular

siendo utilizados en la producción de elastómeros, espumas rígidas, espumas flexibles entre muchas otras aplicaciones [12], [55], [58], [59].

La **Figura 1-5** muestra una de las reacciones con mayor importancia en la producción industrial, la transesterificación, la cual se utiliza en la producción de biocombustibles, debido a que los ésteres alquílicos de los ácidos grasos son ambientalmente seguros, no tóxicos y biodegradables. El aceite de ricino y sus derivados se utilizan también en la producción de poliuretanos, tanto termoplásticos como termofijos, entrecruzados o en red, gracias a los grupos hidroxilos presentes en el triglicérido [60], [61].

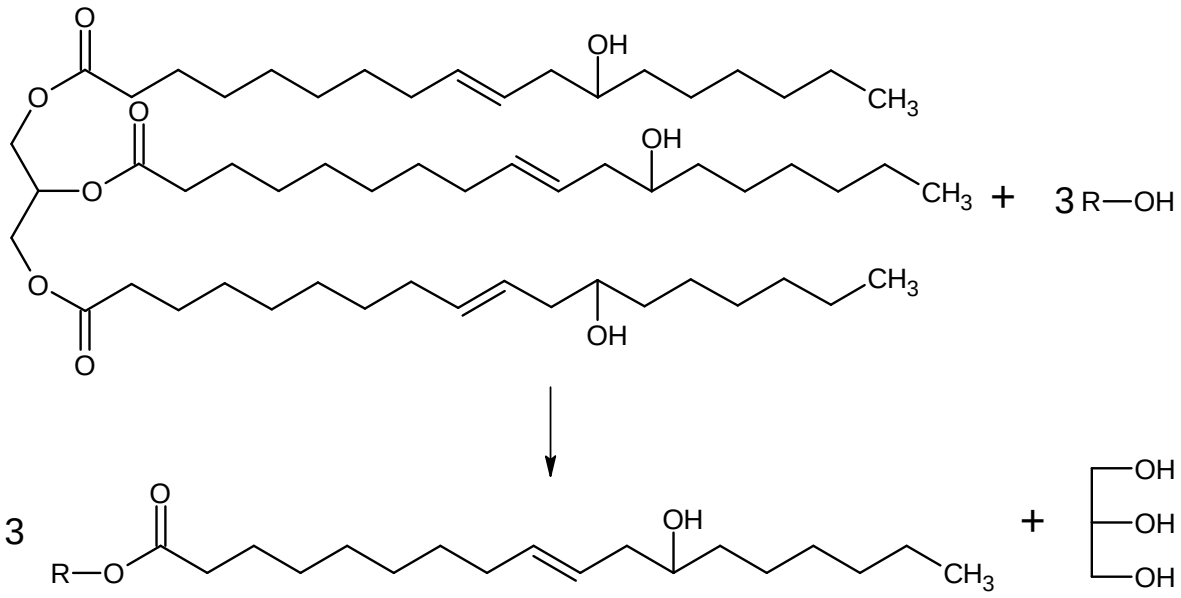


Figura 1-5 Transesterificación del TGR con un compuesto terminado en hidroxilo

La transesterificación se lleva a cabo en presencia de catalizadores homogéneos, heterogéneos, o enzimáticos con carácter básicos o ácidos. Los catalizadores homogéneos son soluciones alcalinas, estas proporcionan velocidades de reacción mayores que los catalizadores heterogéneos; las más utilizadas son los hidróxidos de NaOH y KOH, que forman los alcóxidos tales como metóxido de Na o K, estos son

frecuentemente empleados a escala industrial debido a su bajo precio y que son altamente solubles en alcoholes [62].

En el caso del KOH, este presenta una ventaja frente a otros catalizadores por el tiempo y la temperatura de activación frente a la catálisis ácida [63]. Se caracteriza por ser higroscópico y una base fuerte que permite altas conversiones y velocidades de reacción con respecto a los catalizadores heterogéneos, ya que no tiene limitaciones en la difusión de fase [64], especialmente en sistemas con alto impedimento estérico.

Sin embargo, los procesos de separación son considerablemente más costosos debido a que tienden a formar emulsiones y requieren del uso de 1 a 6 % en peso de catalizador para alcanzar buenos rendimientos [65]. Cuando se utilizan estos catalizadores **es** necesario controlar las condiciones de reacción, especialmente la temperatura y la cantidad de catalizador básico, para reducir al máximo la saponificación por la eventual presencia de agua.

Los catalizadores ácidos homogéneos son soluciones ácidas tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido sulfónico, mientras que los catalizadores heterogéneos son sólidos ácidos o básicos donde se incluye las enzimas inmovilizadas, silicatos de titanio, compuestos de metales alcalinotérreos, resinas de intercambio aniónico o guanidinas heterogenizadas en polímeros orgánicos [66]. Los catalizadores heterogéneos, son insolubles con la mezcla reaccionante y esto teóricamente sería una ventaja frente a los catalizadores homogéneos, al ser más fácil la separación del catalizador y los productos de reacción. En su mayoría los catalizadores heterogéneos son óxidos de metales alcalinotérreos como el CaO, que es el más común y con variadas fuentes de extracción, tanto minerales como biorgánicas, entre otros más [62], [65]–[68].

Varios trabajos investigativos, han presentado diferentes métodos y formas de síntesis de PU a partir del aceite de ricino o de su derivado de transesterificación. Tal es el caso, en

el cual se sintetizó un isocianato con grupos de trimetoxisilano con cadenas laterales mediante la adición de los grupos mercaptopropiltrimetoxisilano. Posteriomente, se mezcla el isocianato modificado con silano (segmento duro funcional) y el aceite de ricino como segmento blando para obtener un prepolímero. Finalmente se adiciona el extensor de cadena, el poli(adipato de etileno)diol y se obtiene una serie de biohíbridos de organosilicio. Los resultados de esta investiación mostraron que se formó una red reticulada, que disoció los enlaces de hidrógeno e inhibió la agregación del segmento duro [69].

En otra investigación, referente a los PU biodegradable, se sintetizó a partir de aceite de ricino, poli(3-hidroxibutirato)diol y hexametilendiisocianato como agente de reticulación, diferentes productos variando las relaciones de isocianato/poliol y aceite de ricino/poliol, obteniéndose como como resultado un incremento del 300% en la resistencia a la tracción, con una relación de 6/4 de aceite de ricino/ poliol y una relación molar de 4 de isocianato/poliol en comparación con el poliuretano de aceite de ricino puro [70].

En cuanto a los sistemas elastoméricos, se encuentran algunas publicaciones donde se modifica el aceite de ricino por transesterificación con el pentaeritritol, además de la incorporación de almidón de yuca, para formar a una suspensión del poliol, la cual permite reaccionar con el metiledifenil diisocianato mediante la variación de la relación NCO/OH molar, y donde ser observó un aumento de las propiedades físicomecánicas respecto a sus homólogos PU, debido a la presencia del almidón como relleno o como agente de entrecruzamiento en la red [71].

Otro método de síntesis para obtener un PU elastómero es utilizar el aceite de ricino como agente de entrecruzamiento donde se reacciona el poli(1,4-butanodiol) conocido como *Terathane® 1400* con diisocianato de 1,6-hexametileno alifático. Los prepolímeros se extienden con cadenas precursoras bifuncionales y/o con aceite de ricino como reticulante trifuncional en proporciones estequiométricas, encontrándose que las láminas de poliuretano con aceite de ricino son claras y transparentes, frente a las de poliuretano con contenido de extensor lineal (opacas), resultando del aumento en la proporción molar de

segmentos duros y las cadenas colgantes presentes en las estructuras de triglicéridos que actúan como plastificantes y aumentan las propiedades térmicas, afectando las propiedades de las láminas de PU las cuales se afectan principalmente por el equilibrio estequiométrico de los componentes en la reacción y el grado de reticulación [72].

Las investigaciones asociadas a los sistemas reticulares de PUU derivadas del AR exhiben propiedades mecánicas deficientes, adicional a las dificultades en la recuperación y reciclabilidad de estas estructuras, por ende se ha venido estudiando los sistemas en redes mediante la síntesis de PUU haciendo reaccionar un prepolímero proveniente de aceite de ricino con disulfuro de 4-minofenilo, y verificándose que este PUU, se puede reciclar y recuperar por completo sin alterar su propiedades térmicas y mecánicas [73].

Las espumas a base de PU y PUU se utilizan como materiales de almohadillas para cascos de las fuerzas militares de Estados Unidos, actualmente se tiene la necesidad de nuevos materiales y diseños de almohadillas de espuma más eficientes que brinden a los combatientes una mayor capacidad de supervivencia contra las lesiones cerebrales traumáticas inducidas por explosiones. Una investigación reciente ha demostrado que se puede adaptar la morfología de la separación de fases para controlar la deformación mecánica de los elastómeros de PU y PUU a. En la investigación se pudo establecer como influía la estructura molecular cuando se incorpora un tripticeno en los elastómeros de PU y PUU. Los resultados más relevantes se obtuvieron con la modificación de 1,4-diaminotripticeno para el PUU mediante un incremento en el módulo de tracción y el flujo tensión asociados con el aumento de los dominios obtenidos por la microseparación[36].

Las investigaciones también se han enfocado en la fabricación de elastómeros de PUU similares a la piel con alta resistencia mecánica, capacidad de estiramiento, elasticidad y excelente resistencia y tolerancia al daño, y de fácil curado mediante el entrecruzamiento de las cadenas con policaprolactona (PCL). Este producto muestra una mayor resistencia a la tracción, tensión de recuperación y energía de fractura, además, que exhibe una rigidez adaptativa a la tensión, que dota al elastómero de la capacidad de resistir daños y

pueden ser fabricados para introducir líquidos iónicos. La resistencia y la tolerancia de los elastómeros al daño se originan principalmente en las matrices de enlaces de hidrógeno desintegrables, que son capaces de disipar la energía de cristalización inducida por la tensión de los segmentos PCL. Debido a la reversibilidad de las matrices de enlaces de hidrógeno fracturados que se pueden curar con calor, restaurando su rendimiento mecánico y conductividad originales[74].

Dentro de los estudios que utilizan el aceite de ricino (AR) para producir redes entrecruzadas de PUU, se ha establecido que presentan propiedades mecánicas bajas, y que no pueden ser reprocesados debido a que la red es estable y la estructura es altamente reticuladas. Sin embargo, para superar estos problemas se han presentado otros trabajos que permiten presentar diferentes diseños estructurales y de fabricación para mejorar el desempeño de las redes de PUU, mediante la reacción de un precursor para el PUU a base de AR con diferentes cantidades de disulfuro de 4-aminofenilo, permitiendo reducir la densidad de entrecruzamiento, la relajación de tensiones y la reprocesabilidad de la red[73].

Otro tipo de modificaciones que se han investigado para los sistemas termofijos mediante el uso del AR es modificar el aceite de ricino con alcoxisilano acrilado con $–Si–O–CH_3$ hidrolizable a partir de aceite de ricino, anhídrido maleico y diferentes porcentajes en peso de metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo, mediante copolimerización por radicales libres para obtener los prepolímeros de poliuretano híbridos de sílice, terminados en isocianato para producir finalmente los recubrimientos de PUU. La investigación proporciona una forma eficaz y prometedora de modificar la cadena principal del aceite de ricino para la aplicación en recubrimientos de alto rendimiento, mediante las modificaciones de un recurso renovable como el AR para desarrollar polímeros híbridos orgánicos-inorgánicos funcionales y sus correspondientes recubrimientos de poliuretano-urea/sílice[75].

Sin embargo, la información disponible para los sistemas termoplásticos de PUU con el uso de productos de transterificación del AR no han sido reportados hasta el momento, y

la mayoría de la información está asociada a los PU y a los beneficios con este polímero. Es claro que los PUU tienen mejores propiedades mecánicas y térmicas que el PU, y, por lo tanto, esta investigación se centró en el desarrollo de estos materiales con el uso de un derivado por transesterificación del AR y su caracterización con el fin de determinar los efectos de dicha incorporación en un polímero de ingeniería como el PUU.

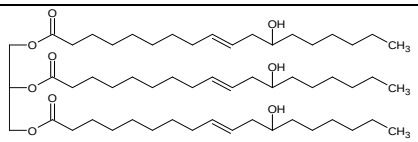
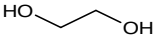
2. Reactivos y metodología experimental

En este capítulo se indican los aspectos relacionados para obtener el poliuretano urea mediante la utilización de un derivado obtenido a partir del aceite de ricino por transesterificación, mediante una descripción de los reactivos requeridos para la obtención del derivado y el PUU, posteriormente se explica los procedimientos de síntesis y las técnicas de caracterizaciones utilizadas para cada uno de los materiales obtenidos y sus respectivas condiciones experimentales.

2.1 Reactivos utilizados en la transesterificación del AR y producción de PUU

La modificación del AR se realizó por transesterificación, con catalizador homogéneo básico, en ambiente inerte [76]. La **Tabla 2-1** muestra los reactivos seleccionados para la transesterificación; el aceite de ricino contiene de manera natural un grupo hidroxilo presente en el triglicérido ricinoleico que lo hace adecuado para reaccionar con isocianatos [18]. El glicol utilizado en la síntesis es el etilenglicol (EG) el cual es un producto utilizado ampliamente en la producción de materiales bio-basados, además que su estructura lo hace adecuado para las reacciones de transesterificación por la presencia de 2 grupos hidroxilos [7], [77]. Se utilizó también KOH, HCl, y DCM, donde el KOH se utiliza como catalizador homogéneo (ver **Anexo A** ensayos catalizadores homogéneos y heterogéneo) y el ácido para realizar la posterior neutralización del catalizador y por último el solvente, DCM, para retirar subproductos.

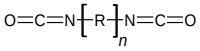
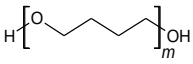
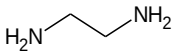
Tabla 2-1 Reactivos utilizados en la síntesis del REG

Compuesto	**Marca**	**Estructura**	**Densidad (g/mL)**	**Temperatura condiciones estándar Fusión /Ebullición**
Aceite de Ricino Farmacéutico (AR)	Laboratorio Athos		0.95	18°C/>350°C
Etilenglicol (EG)	Merck		1.11	-13°C/197°C
Hidróxido de Sodio (KOH)	Merck/	K—OH	2.04	360°C/1320°C
Ácido clorhídrico 37% (HCl)	Merck/	H—Cl	1.19	-26°C/48°C
Diclorometano (DCM)	Merck	Cl—CH_2—Cl	1.33	-95°C/40°C

La **Tabla 2-2** presenta los reactivos que fueron seleccionados para la producción del PUU y PUUR teniendo en cuenta la disponibilidad y la seguridad del producto. se seleccionó el método de dos pasos donde la primera y segunda etapa se realiza en solución con el fin de controlar la viscosidad del sistema. Para la síntesis del prepolímero se utilizó politetrametilenglicol (PTMG) con marca registrada PolyTHF2000 de la casa Basf, pre polímero difenilmetano diisocianato con marcas registradas RUBINATE® 9433 de Huntsman (mezcla de Isómeros 4,4 y 2,4 diisocianato de difenil metano) y RUBINATE® 1790 (Pre-polímero MDI) y como extensor de cadena la etilendiamina (DEA). El solvente utilizado fue la dimetilformamida anhidro (DMF) de la casa Merck.

El etilenglicol ricinoleato (REG) obtenido de la transesterificación del aceite de ricino (AR), se utilizó como modificante para la producción del PUU, después de su caracterización.

Tabla 2-2 Reactivos utilizados en la síntesis de poliuretano urea

Compuesto	Proveedor/ Número Cas	Estructura	Densidad (g/mL)	Temperatura Condiciones estándar Fusión/Ebullición
Pre- polímero de 4,4 Metilendifenil Disocianato (pre-MDI)	Huntsman/ 25190-06-1		1.19	300°C/NR*
Politetramentilen glicol (PTMG)	Basf/ 191940-86-0		1.13	36°C/>250°C
Etilendiamina (EDA)	Merck/ 107-15-3		0.9	8.5°C/116°C
Trietildiamina (*Dabco®*)	Huntsman/ 280-57-9		1.02	158°C/174°C
Dimetilformamida (DMF)	Merck/ 68-12-2		0.95	-61°C/ 163°C

** no reportado*

2.2 Síntesis del ricinoleato de etilenglicol (REG)

La **Figura 2-1** muestra la reacción de transesterificación para obtener el REG a partir del AR con etilenglicol (EG) utilizando una relación molar de 9:1 de EG/AR y catalizador hidróxido de potasio 0,5% p/p con respecto a la carga de AR [76]. La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 200 mL con reflujo y gas inerte, en la síntesis se forma alcóxido a una temperatura de 120ºC, entre el EG y el KOH, posteriormente se adicionó el AR y se elevó la temperatura a 175ºC por 3 horas con agitación. La **Figura 2-2** presenta el montaje del sistema reactivo.

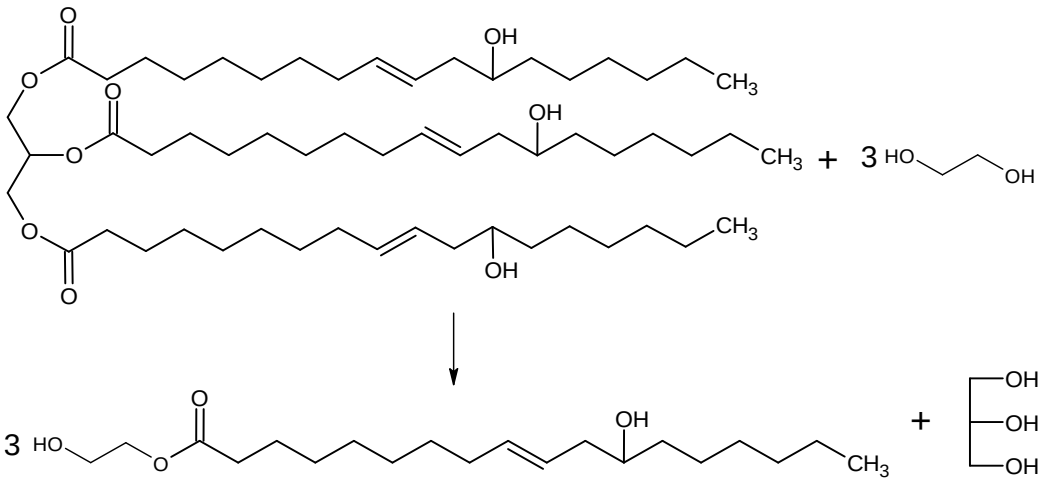


Figura 2-1 Transesterificación del triglicérido ricinoleico con etilenglicol

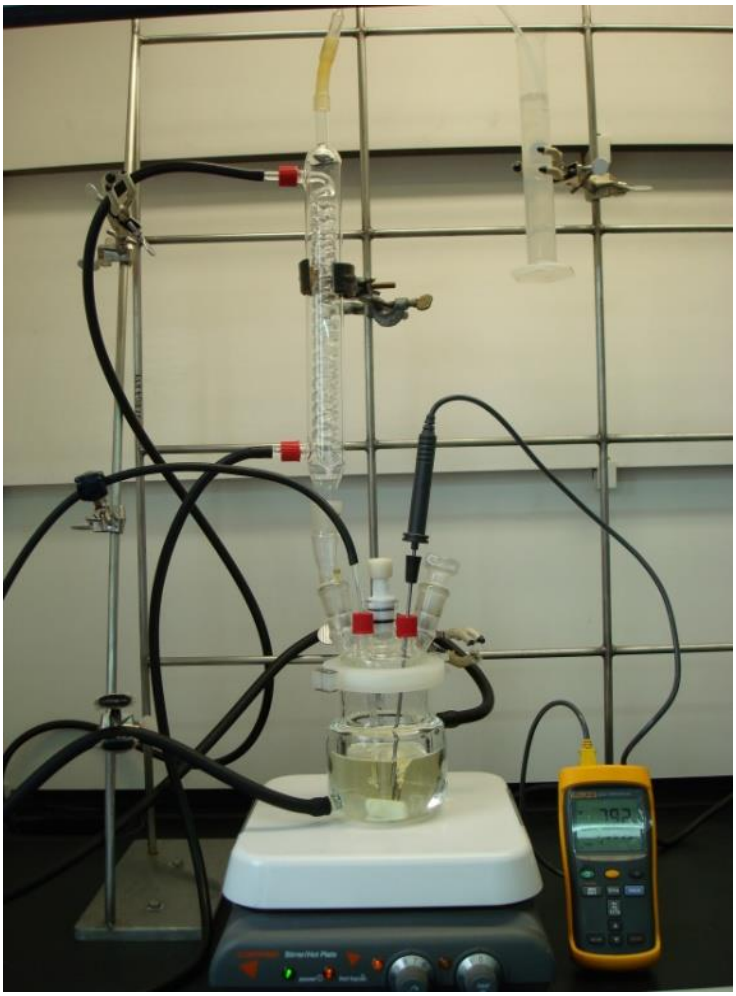


Figura 2-2 Equipo de síntesis para la producción de REG

La **Figura 2-3** muestra la reacción de saponificación del AR con el KOH, debido a las condiciones higroscópicas de los reactivos fue necesario que la reacción se de en un ambiente inerte (N_2), para evitar la desactivación del catalizador, por la reacción indeseada de saponificación [78].

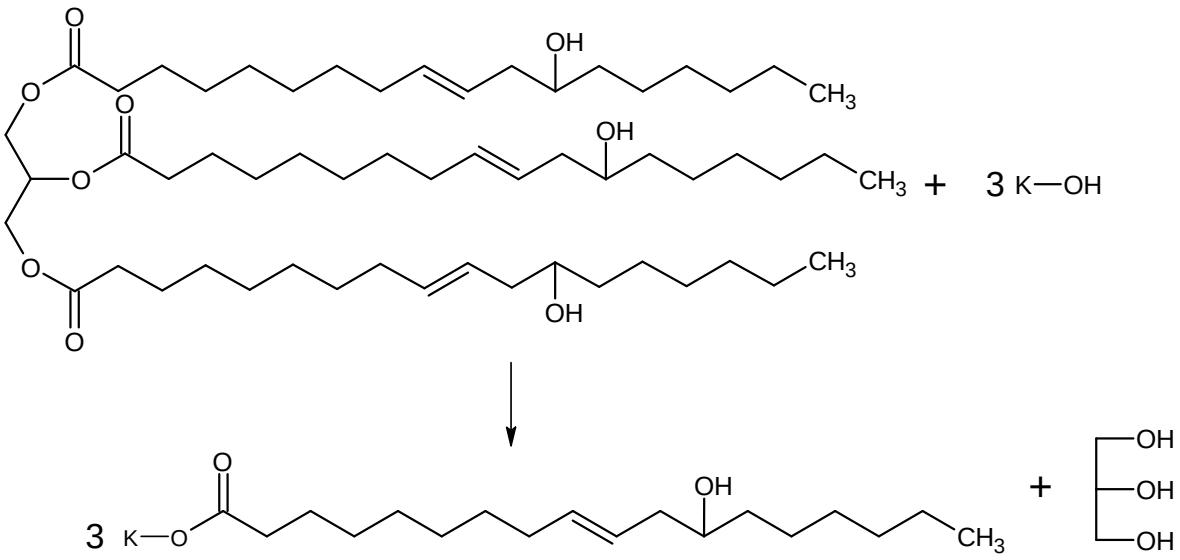


Figura 2-3 Saponificación del catalizador.

La **Figura 2-4** presenta la reacción del ácido ricinoleico con KOH, debido a que los aceites naturales presentan acidez en forma de ácidos grasos libres es necesario calcular su valor ácido y neutralizarlo para que estos ácidos grasos libres no disminuyan la cantidad de catalizador utilizado en la reacción [79].

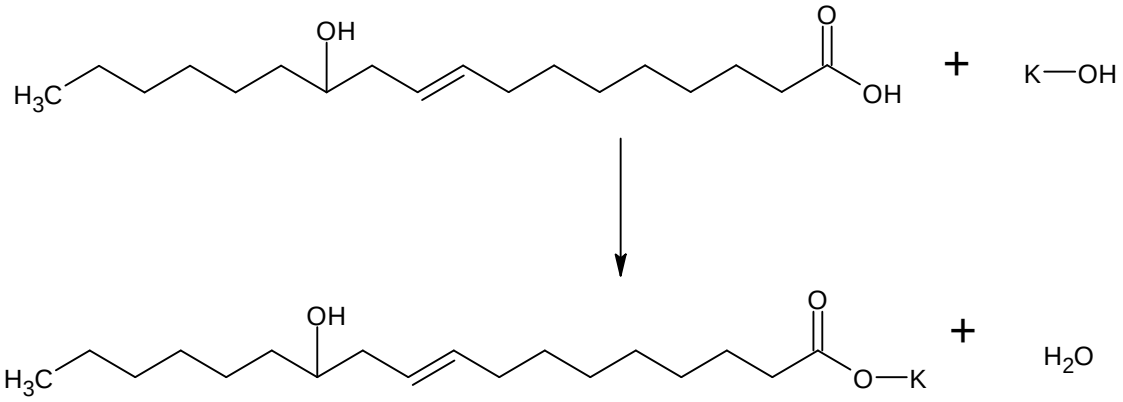


Figura 2-4 Reacción del ácido ricinoleico con el KOH

La **Figura 2-5** muestra la formación del alcóxido, es una reacción reversible entre el grupo alcohol del etilenglicol y el hidróxido de potasio, es importante eliminar el agua en el sistema reactivo, mediante la evaporación del agua producida en la formación del alcóxido, con la temperatura de reacción establecida en 120ºC donde se carga el EG primero y después el KOH, manteniendo la agitación por tres horas permitiendo la eliminación del agua en este tiempo.

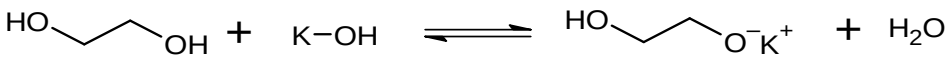


Figura 2-5 Reacción de formación del 2-hidroxietano-1-olato de potasio.

Para la purificación del REG, inicialmente se neutraliza la mezcla final a una temperatura de 50ºC con HCl al 0.5 N, formándose la sal soluble de cloruro de potasio y la separación en fases debido a las adición de una solución acuosa; donde la fase pesada contiene la sal soluble, la glicerina y el etilenglicol en exceso [80]. Posteriormente se realizan los lavados consecutivos con agua de la fase superior (REG) a 60°C con una relación en peso de 30 %p/p de H_2O/REG, hasta que se forma una emulsión con el agua derivada de la estructura del ricinoleato [76], la cual se centrifuga por 4 horas a 4000 rpm para separar la fase liviana rica en REG [81]. Para finalizar, se realiza un lavado con diclorometano en proporción 50% v/v, utilizado como condición la presión de vapor del solvente para la separación, esto con el fin de eliminar el agua y el AR aún presente, el producto se mantiene en un desecador para su caracterización y utilización, en el **Anexo B** se encuentran la metodología que se utilizó para tener el proceso más adecuado de purificación del REG.

2.3 Caracterización del ricinoleato de etilenglicol (REG)

Se realizaron ensayos y caracterizaciones a través de propiedades físicas, químicas y espectroscópicas, tanto de los reactivos como del producto obtenido de la reacción de

transesterificación con el fin de identificarlos y poder realizar posteriormente las formulaciones del PUU.

2.3.1 Técnicas de caracterización físicas.

El índice de refracción de un material es la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en el material. Como resultado, la luz cambiará de dirección mientras atraviesa una sustancia de características refractivas, por lo tanto, es único y característico. Esta propiedad se utilizó para caracterizar el AR y el producto purificado de la transesterificación REG mediante la norma ASTM D1747 – 09. De igual forma se midió la densidad de los productos a través de la norma ASTM D1217 – 15.

2.3.2 Técnicas de caracterización químicas.

Valor Ácido

El índice de acidez o valor ácido se define como la cantidad de mg de KOH necesarias para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en un gramo de aceite o grasa, y constituye una medida de hidrólisis de una grasa.

Este parámetro se determinó para el AR y el REG, debido a que los ácidos libres del AR pueden afectar la efectividad y rendimiento del catalizador, por lo tanto, es necesario realizar su neutralización, y en el caso del REG, este incide directamente en la formulación del PUUR, por lo tanto, se debe tener definido este parámetro antes de las síntesis. La norma utilizada fue la NTC 218 mediante titulación con una base, indicador y medio alcohólico.

Valor Hidroxilo

El índice o valor de hidroxilo corresponde a la masa (mg) de KOH necesaria para neutralizar el ácido acético que se combina por acetilación con 1 g de grasa o producto, y es una medida de la cantidad de grupos hidroxilo reactivos disponibles para una la reacción. Este parámetro es importante para establecer la formulación del PUUR a partir del REG y como parámetro de caracterización del mismo. Según la norma ASTM E222 –

17 se determinan los grupos hidroxilos primarios y secundarios de compuestos alifáticos, y alicíclicos, donde la muestra se acetila con una solución de anhídrido acético en piridina a temperatura de reflujo. El exceso de reactivo se hidroliza con agua y el ácido acético se titula con solución estándar de hidróxido de sodio. El contenido de hidroxilo se calcula a partir de la diferencia en la titulación de las soluciones de muestra y blanco.

2.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA) para el REG

Los ensayos TGA se realizaron en un analizador termogravimétrico TA instruments Q-50 en atmósfera de nitrógeno con un flujo predeterminado de purga de 60 ml/min, rampa de calentamiento de 10°C/min con muestras entre 5-10 mg usando cápsulas de platino, bajo la norma estándar ASTM E1131 – 08 y un intervalo de temperaturas desde 25ºC hasta 700ºC. Se obtuvieron curvas termogravimétricas que representan el cambio de masa, expresado en porcentaje, frente a la temperatura (ensayo dinámico). Las variables características son la temperatura de inicio de degradación Td5% (% pérdida de peso), y la temperatura de velocidad de degradación máxima Tm, al igual que los diferentes eventos de degradación. En la reacción de transesterificación, esta técnica se realiza al aceite de ricino y el REG, para observar un cambio estructural de manera indirecta a través de huella de descomposición térmica.

2.4 Síntesis del PUU y el PUU ricinoleato

En la **Figura 2-3** se muestra el equipo de síntesis que se utilizó para la obtención del PUU y el poliuretano urea ricinoleato (PUUR). Se utilizó un reactor enchaquetado de tres bocas, con capacidad de 200 ml, flujo regulado de N_2, sensor de temperatura y agitación magnética. Los reactivos para la síntesis del PUU se utilizaron tal como se recibieron: el Pre- polímero de 4,4 Metilendifenil Diisocinato (Pre-MDI) o la mezcla de isómeros de difenilmetano diisocianato (MDI), el politetrametileno óxido (PTMG) de peso molecular 2000 y etilendiamina (EDA) con pureza 99% y trietildiamina (DABCO) como catalizador,

mientras que el solvente aprótico, la N,N'-dimetilformamida (DMF), se destila al vacío antes de su uso. En la **Figura 2-6** se representa la síntesis de PUU.

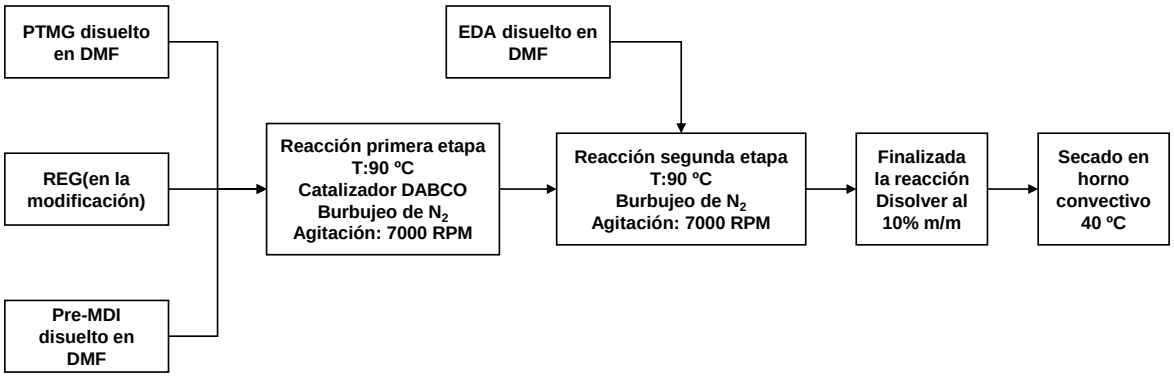


Figura 2-6 Representación de la síntesis de PUU

El PUU fue sintetizado por una reacción de condensación en dos pasos con la adición de catalizador [4][82][83] y con un porcentaje de segmento duro 40% (%HS). La **Figura 2-7** muestra la primera etapa, en la cual se carga simultáneamente el PTMG disuelto en DMF, y posteriormente, se adiciona el MDI o pre-MDI con el mismo solvente, manteniendo la atmósfera inerte y la agitación. Para esta primera etapa, la temperatura de reacción se mantuvo en 90°C para favorecer la reacción entre el PTMG con el diisocianato. La **Figura 2-8** muestra la segunda etapa de reacción donde se adiciona la amina en DMF-lentamente a la misma temperatura, obteniéndose al final, un polímero con un contenido de sólidos de aproximadamente 10%. Para estos experimentos se varió el tiempo de reacción, el uso de catalizador, el porcentaje de solvente utilizado en la primera etapa, y él %HS.

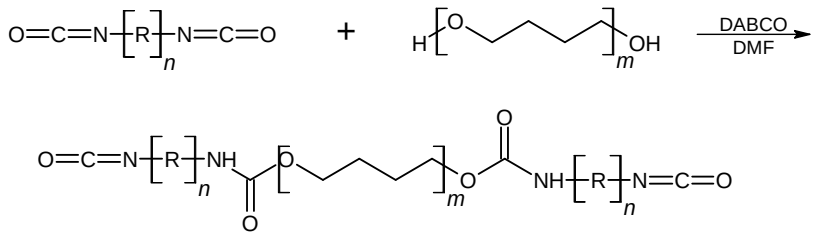


Figura 2-7 Síntesis de pre-polímero basado en pre-MDI y PTMG

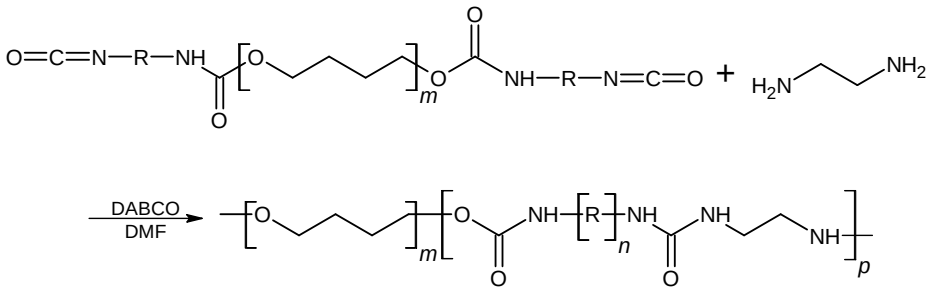


Figura 2-8 Extensión de la cadena de pre-polímero con EDA

El PUUR fue obtenido utilizando la misma técnica de dos pasos, la temperatura de reacción y el solvente. La **Figura 2-9** presenta la adición del REG en la primera etapa de reacción, donde se obtuvo el pre-polímero mediante la adición simultanea del REG, el poliol (PTMG) y el catalizador. La **Figura 2-10** presenta la segunda etapa de reacción donde se adiciona el EDA como agente extensor de cadena del producto de modificación con el REG para obtener el PUUR. Para estos experimentos se varió el porcentaje de REG adicionado en la primera etapa.

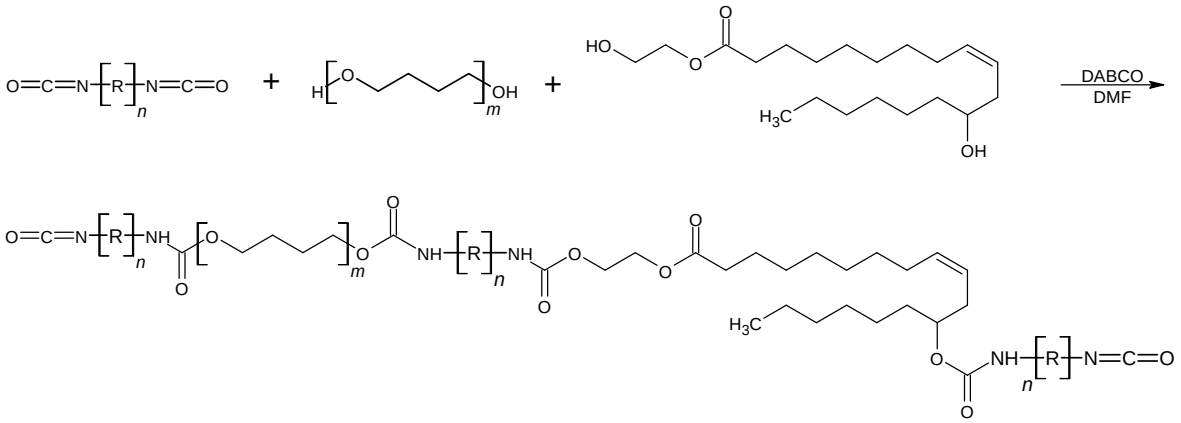


Figura 2-9 Síntesis de pre-polímero basado en pre-MDI, PTMG y REG

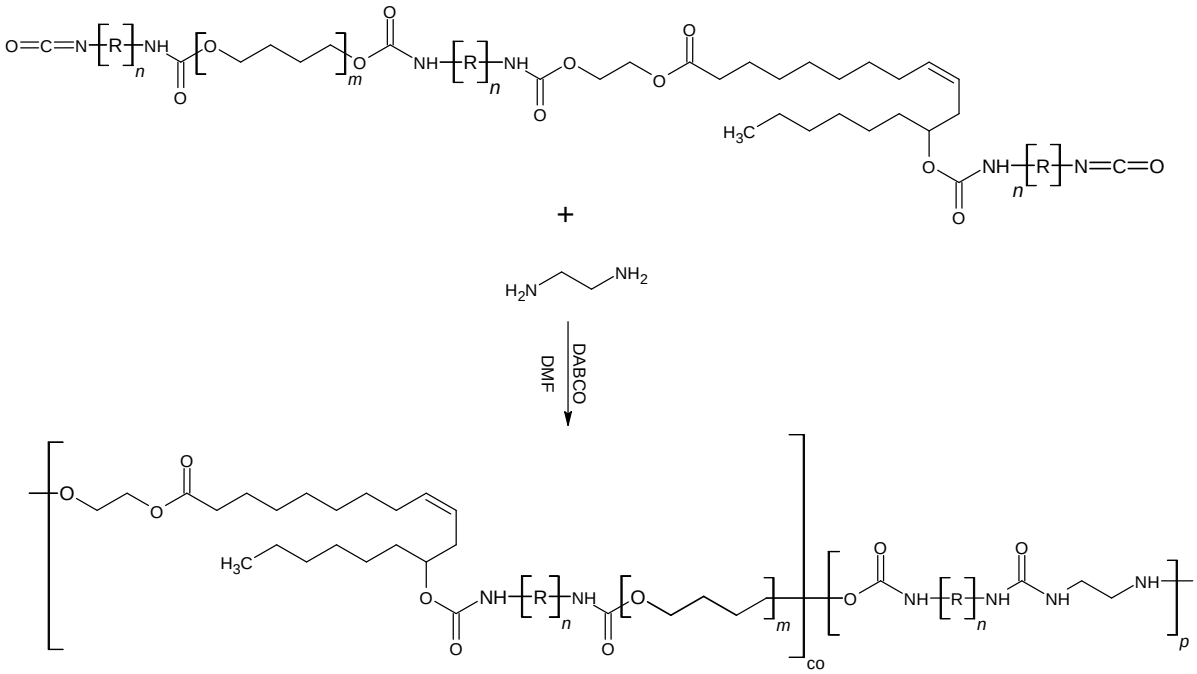


Figura 2-10 Extensión de la cadena de pre-polímero con EDA

La **Tabla 2-3** muestra las condiciones de reacción y las variaciones de los ensayos realizados en la formación de PUU y PUUR. Los ensayos correspondientes PUU_1 hasta el PUU_10 corresponden a los ensayos de producción del PUU y los demás al PUUR.

En el **Anexo C** se presentan la formulación del PUU y PUUR para un %HS. En el **Anexo D** se presenta el diseño experimental unifactorial para la incorporación del REG y obtener el PUUR.

Tabla 2-3 Condiciones de reacción de los poliuretanos PUU y PUUR

Ensayo	Tiempo de reacción		Temperatura		% catalizador	Diisocianato	% Sólidos disueltos	% Segmento duro	% REG (mol/mol)
	1ª Etapa de reacción (h)	2ª Etapa de reacción (h)	1ª Etapa de reacción (ºC)	2ª Etapa de reacción (ºC)					
PUU_1	3	3	90	90	0	RUBINATE® 9433	10	40	0
PUU_2	6	3	90	90	0	RUBINATE® 9433	10	40	0
PUU_3	6	3	90	90	0	RUBINATE® 1790	10	40	0
PUU_4	3	3	90	90	0	RUBINATE® 1790	10	40	0
PUU_5	6	3	90	90	0.65	RUBINATE® 1790	10	40	0
PUU_6	0.5	1	15*	60	0.65	RUBINATE® 1790	100**	40	0
PUU_7	6	3	90	90	0.65	RUBINATE® 1790	20	40	0
PUU_8	6	3	90	90	0.65	RUBINATE® 1790	26	40	0
PUU_9	6	3	90	90	0.65	RUBINATE® 1790	32	40	0
PUU_10	6	3	90	90	0.65	RUBINATE® 1790	32	45	0
PUU_11	6	3	90	90	0.65	RUBINATE® 1790	32	40	3
PUU_12	6	3	90	90	0.65	RUBINATE® 1790	32	40	1.4
PUU_13	6	3	90	90	0.65	RUBINATE® 1790	32	40	1.6

**Temperatura ambiente al momento de la reacción, ** Porcentaje teórico sin solvente*

2.5 Caracterización del PUU y PUUR

Se realizaron caracterizaciones térmicas, espectrometrías y ensayo físico de tracción de los materiales poliméricos, con el fin de establecer, cuantitativamente los cambios que se presenta en la producción del PUU y la incorporación del REG en el PUUR (ver Tabla 2-4).

2.5.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El equipo y los procedimientos para llevar a cabo la técnica a los productos poliméricos son los mismos descritos en el numeral 2.3.3. De igual forma se establece la temperatura de inicio, los eventos y velocidad máxima de degradación.

Esta técnica permite establecer la temperatura máxima que puede soportar un material polimérico antes de iniciar su degradación y los diferentes eventos asociados a las reacciones de degradación por efecto del aumento de temperatura.

2.5.2 Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Las pruebas se realizaron en un calorímetro TA Q-2000 de TA Instruments ubicado en el Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) mide la energía absorbida o liberada por una muestra, a partir del flujo calorífico diferencial necesario para mantener la muestra referencia en un ambiente inerte a la misma temperatura.

Esta técnica se utilizó para caracterizar térmicamente el material polimérico: temperatura de transición vítrea (T_g), calores de fusión y cristalización. El método utilizado fue el estándar mediante el uso de cápsulas herméticas de aluminio con una cantidad de muestra entre 5-10 mg y Nitrógeno como gas de arrastre (flujo de 50 ml/min). El ensayo fue llevado a cabo por un ciclo de calentamiento/enfriamiento/calentamiento a una rampa de 10ºC/min. El primer calentamiento se llevó a cabo de -90ºC hasta 200 ºC y se mantuvo por 5 min isotérmicamente, posteriormente, se realiza el enfriamiento hasta -90ºC y nuevamente

isotérmicamente por 5 min. Finalmente se hace el segundo calentamiento a las mismas condiciones del primero.

2.5.3 Ensayos mecánicos de tracción

Los ensayos de tracción se realizaron en una maquina universal de ensayos marca Shimadzu AGX-50 kN ubicada en el Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Los ensayos fueron realizados mediante norma ASTM D ASTM D882 – 12; a temperatura ambiente, usando una celda de 5 kN, a una velocidad de tracción de 5 mm/min y mordazas tipo cónicas. Las probetas son de tipo planas con dimensiones de 50x5x0.5 mm, se realizaron al menos 5 ensayos por cada muestra para asegurar confiabilidad de la información obtenida, como resultado se obtiene una curva de esfuerzo vs deformación para cada probeta. A partir de la curva se determina el módulo de Young, el esfuerzo máximo y la elongación máxima.

2.5.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros fueron obtenidos en un equipo Bruker Alpha platinum ubicado en el laboratorio de plasma de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Con un promedio de 100 escaneos, registrados a una longitud de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} con un procedimiento similar (no estandarizado) tomado de la ASTM E1252 – 98.

Se utilizó esta técnica para caracterizar reactivos y productos, y establecer los grupos característicos más relevantes del REG como reactivo y del PUU como producto final.

2.5.5 Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro *Rigaku Miniflex II,* radiación de CuKα (λ=1.54Å) a 30kV y 15mA, ubicado en el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Se realizaron barridos desde 2º hasta 60° en 2θ a una velocidad 5°/min. Esta técnica permite establecer cambios en la cristalinidad de un material. En el caso de los materiales poliméricos estos pueden ser semicristalinos o amorfos. Para el análisis de cristalinidad se puede utilizar la ecuación de Bragg para establecer la distancia entre planos de un material polimérico.

2.5.6 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La técnica espectroscópica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) representa una de las técnicas analíticas más importantes en la determinación estructural de compuestos químicos. Se fundamenta en las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos, en base a la interacción del momento magnético nuclear con un campo magnético externo, que conduce a la generación de diferentes niveles energéticos. De esta forma se generan los espectros de RMN para compuestos con núcleos de momento magnético distinto de cero, entre los que se encuentran el protón (1H), y otros como 13C, 14N, 15N, 19F, 31P, etc. Para un mismo tipo de núcleo, las frecuencias de resonancia son distintas ya que los entornos químicos son diferentes, de aquí se define el desplazamiento químico (δ).

La resonancia magnética nuclear (NMR) se realizó para el protón (1H) en un espectrómetro Bruker Advance 400 MHz con cloroformo deuterado $CDCl_3$. Esta técnica se empleó estimar las estructuras moleculares del REG como reactivo en la síntesis del PUUR mediante comparación del espectro del AR; y entre las estructuras PUU y PUUR

Tabla 2-4 Sustancias según la técnica de caracterización

#	Ensayo	Densidad	Índice de refracción	pH	Valor Ácido	Valor Hidroxilo	TGA	DSC	XRD	FTIR	RMN	Tracción
1	**Aceite de ricino (AR)**	X	X	X	X		X			X	X	
2	**Etilenglicol**	X	X	X			X					
3	**Ricinoleato de etilenglicol (REG)**	X	X	X	X	X	X			X	X	
4	***Politetrametilenglicol (PTMG)***	X							X			
5	**PUU_6**						X	X	X	X		X
6	**PUU_7**						X	X	X	X		
7	**PUU_8**						X	X	X	X		
8	**PUU_9**						X	X	X	X	X	X
9	**PUU_10**											
10	**PUU_11**											X
11	**PUU_12**											
12	**PUU_13**						X	X	X	X	X	X

X *Realizado, sometido a esta técnica*

3. Producción de ricinoleato de etilenglicol (REG): resultados y discusión

El proceso de modificación del aceite de ricino (AR) mediante la transesterificación es una parte importante para la utilización de estos compuestos en la industria de poliuretanos con el fin de reducir el empleo de los polioles de procesos petroquímicos en su producción[54]; se busca que los productos cuenten con ciertas característica como son un número hidroxilo relativamente alto, estabilidad térmica y baja viscosidad para ser utilizados en dichas formulaciones. En esta sección se sintetizó y purificó el REG a partir del AR mediante el procedimiento presentado en el capítulo 2, sección 2.2, y se caracterizó mediante técnicas físicas, espectroscópicas y se comparó con información reportada en literatura.

3.1 Síntesis y purificación del poliol REG.

La **Figura 3-1** muestra la reacción de formación del alcóxido, y aquí es importante aclarar, que durante esta reacción existe la posibilidad de que se genere un dialcóxido que influirá en el producto final de la transesterificación, ya que se podrían formar sistemas monosustituidos y/o disustituidos con el DEG (ver **Figura 3-2**) con la presencia de alcoholes primarios y secundarios [76].

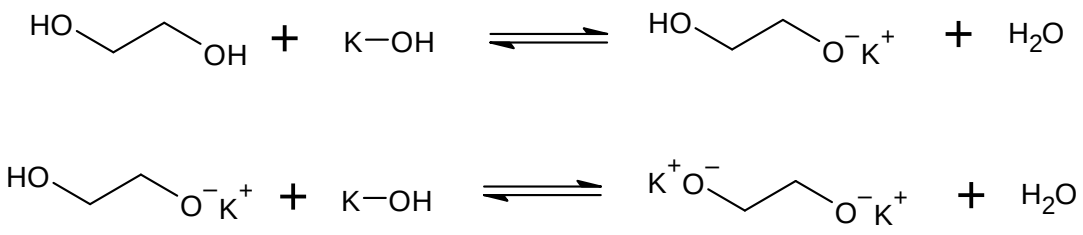


Figura 3-1 Reacción de formación del 1,2-etandiolato de dipotasio.

En la **Figura 3-2** se aprecia la formación de un éster con funcionalidad hidroxilo dos, pero a diferencia del REG. (ver **Figura 2-1**), éste es simétrico y presenta dos hidroxilos en carbonos secundarios, con un aumento apreciable del peso molecular con respecto al otro producto principal, si bien esta reacción es menos probable al ser la segunda reacción de equilibrio en serie del dialcóxido [84], [85], se toma en cuenta, ya que las dos reacciones presentan una funcionalidad hidroxilo de dos pero difieren en el peso molecular y esto afecta las propiedades finales del polímero. Para esto se verificó el número hidroxilo obtenido del producto final purificado (ver **Tabla 3-2**).

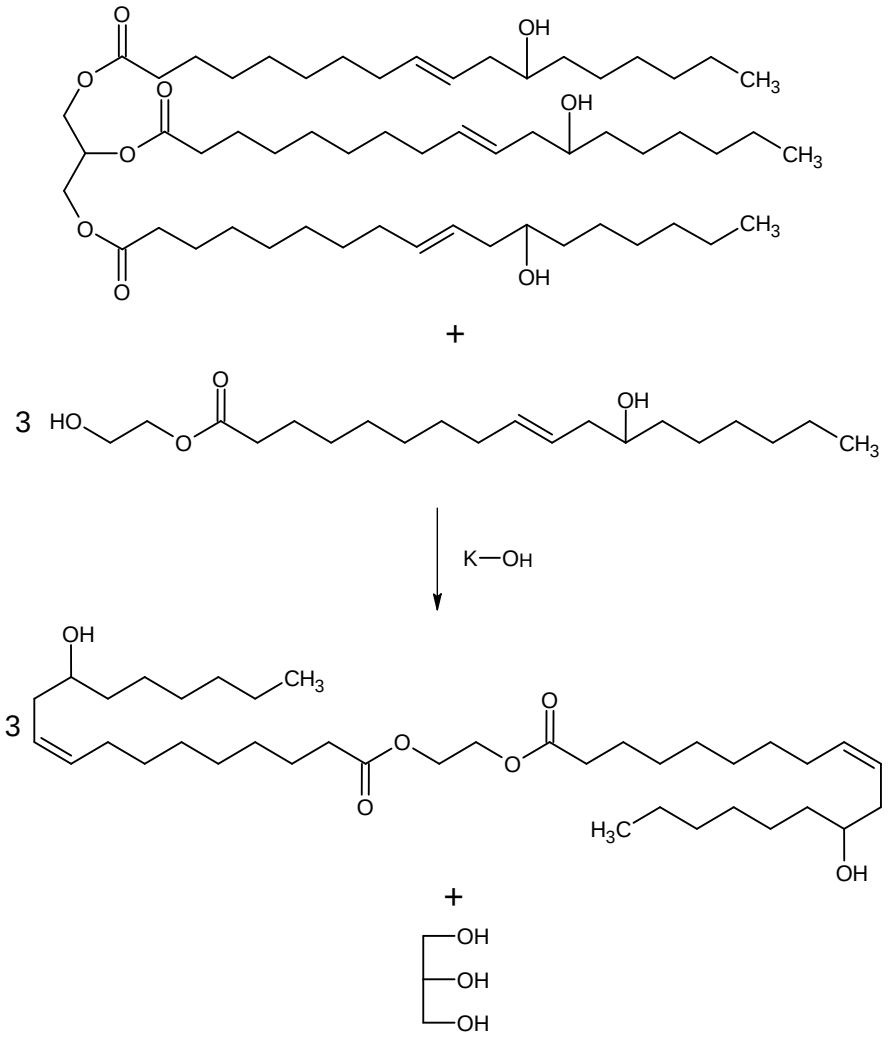


Figura 3-2 Reacción de formación del diéster

Este tipo de reacciones son favorecidas con altas conversiones hacia la obtención del ricinoleato monosustituido (conversión final del 99.2% y monosustituido en un 87%) [76], mediante la utilización de elevadas relaciones de EG/AR, alta temperatura, junto con el catalizador y tiempo corto de reacción, por lo tanto, la síntesis para obtener un producto conformado en su mayoría por monosustituido se llevó a cabo bajo las condiciones establecidas en el numeral 2.2. La segunda fase experimental fue la eliminación del catalizador mediante la neutralización y la purificación.

Una característica que presentan los productos derivados del AR, es la separación de fases durante la neutralización y la formación de emulsión en la eliminación de la glicerina y etilenglicol. Por lo tanto, a través de los parámetros de solubilidad de Hansen (**Tabla 3-1)** se estableció que el agua, al tener parámetros de solubilidad similares, separa los principales productos y reactivos (glicerina y etilenglicol), mientras que el diclorometano es seleccionado para purificar el REG de la fase liviana.

Tabla 3-1 Parámetros de solubilidad Hansen y volumen molar para productos y solventes [86]–[88]

Compuesto	**δ [MPa$^{1/2}$]**	**δ_D**	**δ_P**	**δ_H**	**V [cm^3/mol]**
Agua	47.8	15,5	16	42,3	18
Etilenglicol	32.9	17	11	26	55,8
Ricinoleato glicol	21.9	17.9	4.5	11.76	324,5
Aceite de Ricino	19.68	16,10	6,72	9,11	895,2
Diclorometano	20.2	18.2	6.3	6.1	63.9
Glicerina	36.1	17.4	12.1	29.3	73.3
DMF	24.86	17.4	13.7	11.3	82.6

δ: *Parámetro de solubilidad de Hansen,* **δ_D** : *Parámetro de fuerzas de dispersión,* **δ_P** : *Parámetro de enlaces polares,* **δ_H** : *Parámetro de puentes de hidrógeno*

La **Figura 3-3** presenta el proceso de purificación obtenido para el REG a partir del AR, donde se realizó la neutralización en medio acuoso con el fin de retirar el catalizador utilizado en la reacción, presentando la formación de fases, ya que, como se observa en la **Tabla 3-1** el agua presenta una mayor afinidad con la glicerina y el etilenglicol que con el AR y el REG, presentando una miscibilidad parcial del sistema. La neutralización se

realizó de igual forma como se referencio en el numeral 2.2, en una reacción y cantidad estequiométrica con el KOH utilizado como catalizador de la transesterificación, es importante resaltar que cuando se realiza la neutralización, se genera la separación de fases (liviana y pesada); donde la fase liviana, contiene el producto de interés (fase oleosa), mientras la fase acuosa contendría una sal soluble en agua de cloruro de potasio y los componentes acuosos como la glicerina y el etilenglicol en exceso [80].

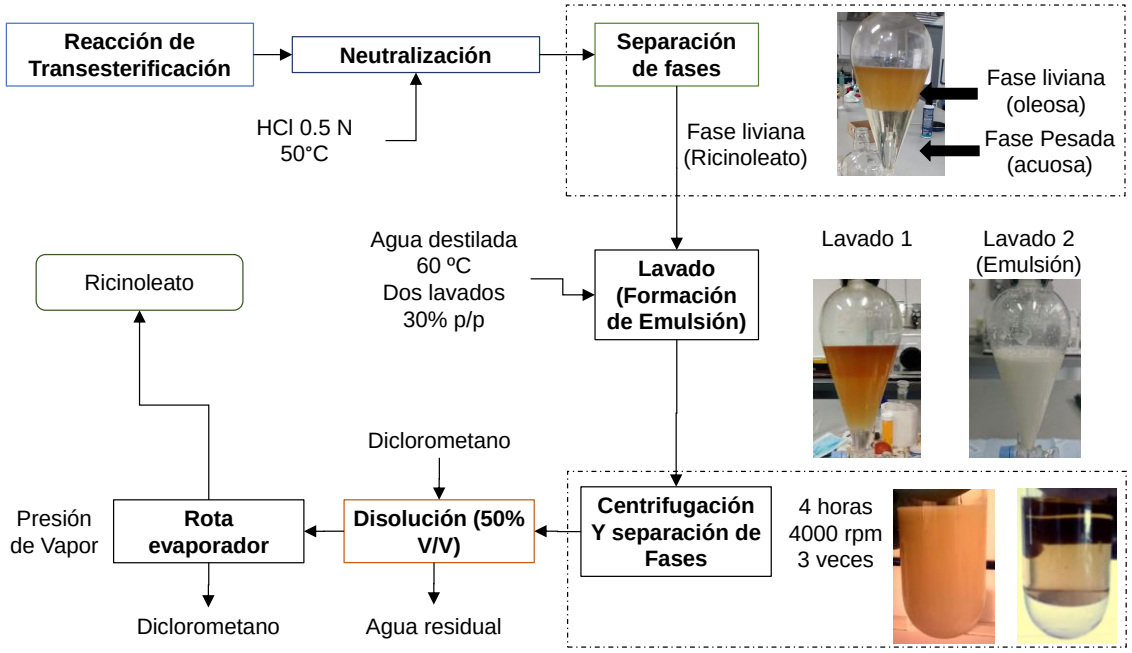


Figura 3-3 Proceso de purificación de ricinoleato de etilenglicol.

La fase liviana oleosa que proveniente de la neutralización, se separó y lavó (lavado 1) con agua destilada a 60°C con una relación 30 % p/p con respecto a la fase oleosa, generando nuevamente la correspondiente separación de fases. En el segundo lavado, se formó una emulsión con el agua del lavado, debido a la estructura proyectada del ricinoleato proveniente del aceite de ricino con etilenglicol, ya que forman puentes de hidrógeno con el agua, los extremos hidroxilos de la molécula y la estructura grasa (hidrófoba) [89], [90]. Para romper la emulsión se centrifugó durante un tiempo de 4 horas a 4000 rpm [91]. El agua residual que puede estar presente en el producto final se eliminó con el uso de diclorometano en una relación 50% V/V de REG, esto se ve expresado a través del

parámetro de solubilidad presentado en la **Tabla 3-1,** y finalmente, el diclorometano se eliminó por rotaevaporación. El REG al contener extremos polares en sus grupos hidroxilo, puede ser sensible al agua del ambiente, por lo tanto, se conserva en un desecador hasta su uso. Con este procedimiento se obtuvo 70.7 g de REG recuperado, como producto de la transesterificación y separación, con respecto a los 94.6 g de AR de carga.

3.2 Caracterización del REG obtenido por transesterificación del AR.

Se realizó la caracterización del REG a través de pruebas cualitativas y cuantitativas que incluyen la huella de degradación térmica, la cual se comparó con la del AR, caracterización física de sus propiedades, así como también espectroscópicos con el fin de evaluarlo frente al aceite de ricino.

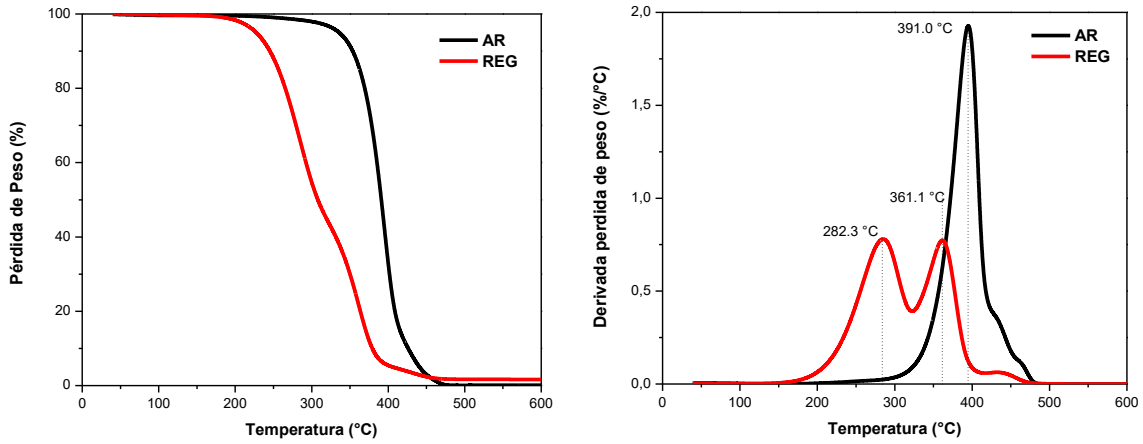
3.2.1 Caracterización térmica y fisicoquímica del REG.

La **Tabla 3-2** presenta la caracterización fisicoquímica del REG y se observa que el número hidroxilo obtenido después de la purificación es de 267.7mg KOH/g. Este valor nos permite establecer un mayor número hidroxilo del REG frente al AR, con un valor de 180 mg KOH/g [76], [92], que indica un cambio en el peso molecular debido a la reacción, presentado valores similares a los que reportados y realizados en una esterificación del ácido ricinoleico con etilenglicol [92].

Tabla 3-2 Propiedades fisicoquímicas del REG y AR

Propiedad	Índice de refracción	Densidad (g/ml)	Valor ácido (mg KOH/g)	Valor Hidroxilo	Peso Equivalente (g/eq)
Reportado REG [92]	1.46	0.95	1.20	269.2	208.4
Obtenido REG	1.47	0.96	1.21	267.5	209.7
Reportado AR [93], [94]	1.479	0.958	1.5	> 160	>350.6
Obtenido AR	1.478	0.96	2.04	180	311.7

La **Figura 3-4** presenta el termograma TGA y DTG para los productos AR y REG, donde el AR presentan tres eventos de degradación relacionados con el contenido de poliinsaturados (391.0ºC), monosaturados (436.5ºC) y ácidos grasos saturados (470 a 500ºC) e igualmente se observa una mayor de temperatura de degradación (290.6ºC) frente a al inicio de la degradación del REG (165.0ºC) que es una estructura menos estable[95]–[99]. En el REG el primer evento (282.3ºC) podría corresponder a la degradación del etilenglicol monoricinoleato y el segundo evento (361.1ºC) corresponder a la degradación del diéster presentado en la **Figura 3-2,** teniendo la tendencia de una mezcla de diol-ésteres [100].



(a) (b)

Figura 3-4 Termograma TGA (a) y DTG (b) para el AR y REG.

La **Tabla 3-3** muestra los valores obtenidos en los ensayos de TGA y DTG, donde se observa que el AR se degrada en el primer evento hasta un 97.6% con una temperatura máxima de 391ºC, el cual podría relacionarse con la composición del 80 a 85% de los triglicéridos del ácido ricinoleico, y estarían asociados a la descarboxilación, descarbonización y craqueo térmico [96], mientras que el REG tiene una pérdida de peso en el primer evento de 59.5% y una de 33.2% para el segundo evento respectivamente. De igual forma la transesterificación del aceite de castor produce dos estructuras monosustituidas y disustituidas que podrían estar asociadas a los dos eventos [76].

Tabla 3-3 Datos térmicos para los productos AR y REG.

Eventos	AR	REG
$T_i^{1\ X\%}$[°C]	305,94	165,00
Primer estado de degradación [m_1: %] $T_{máx1}$ [°C]^p	97,58 391$^{(1.87\%/°C)}$	59,52 282.30$^{(0,78\%/°C)}$
Segundo estado de degradación [m_2: %] $T_{máx2}$[°C]^p	1,96 436,48$^{(0,31\%/°C)}$	33,18 361,18$^{(0,78\%/°C)}$
Tercer estado de degradación [m_3: %] $T_{máx3}$[°C]^p	0,31 460$^{(0,13\%/°C)}$	6,23 430,93$^{(0,06\%/°C)}$
Residuo [m_4: %]	0,14	1,07

[1]Temperatura inicial pérdida de peso
X%; [P]: pendiente máxima

3.2.2 Caracterización química y estructural del REG por FTIR y RMN.

La **Figura 3-5** presenta el espectro FTIR obtenido para el producto sintetizado y purificado a partir del AR, donde se observa la banda en 1742 cm^{-1} del grupo carbonilo (–CO), tanto para el AR como para el REG, así como el modo vibracional en 3006 cm^{-1} del doble enlace (-C=C-) característico para ambas estructuras.[76]. También se observa en el FTIR una mayor intensidad para la banda en 3449 cm^{-1} del grupo hidroxilo (-OH) para el REG en comparación al AR, ya que la molécula de ricinoleato presenta un grupo OH, mientras que para el aceite hay tres grupos OH por molécula. De igual forma, aparece la banda característica para el REG en 1050 cm^{-1} que corresponde al -OH primario con igual intensidad que el -OH secundario en 1100 cm^{-1}. Esto indica que bajo las condiciones establecidas de reacción y de proceso de purificación, se obtuvo la mezcla mono y disustituido, ya que el AR no contine en su estructura grupos alcoholes primarios [101]–[103]. Además, se identifica otras bandas alrededor de 1160 cm^{-1} asociado a las vibraciones de estiramiento del grupo -C-OH, vibraciones simétricas y asimétricas de deformación del $-CH_3$ alrededor de 1455 cm^{-1}, las bandas en 2925 cm^{-1} y 2854 cm^{-1} se asignan respectivamente a la vibración de estiramiento simétrica y asimétrica de $-CH_2-$,

Una banda en 858 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión de =C-H y la banda en 722 cm^{-1} es el pico característico de –CH para la vibración de deformación [96], [104], [105].

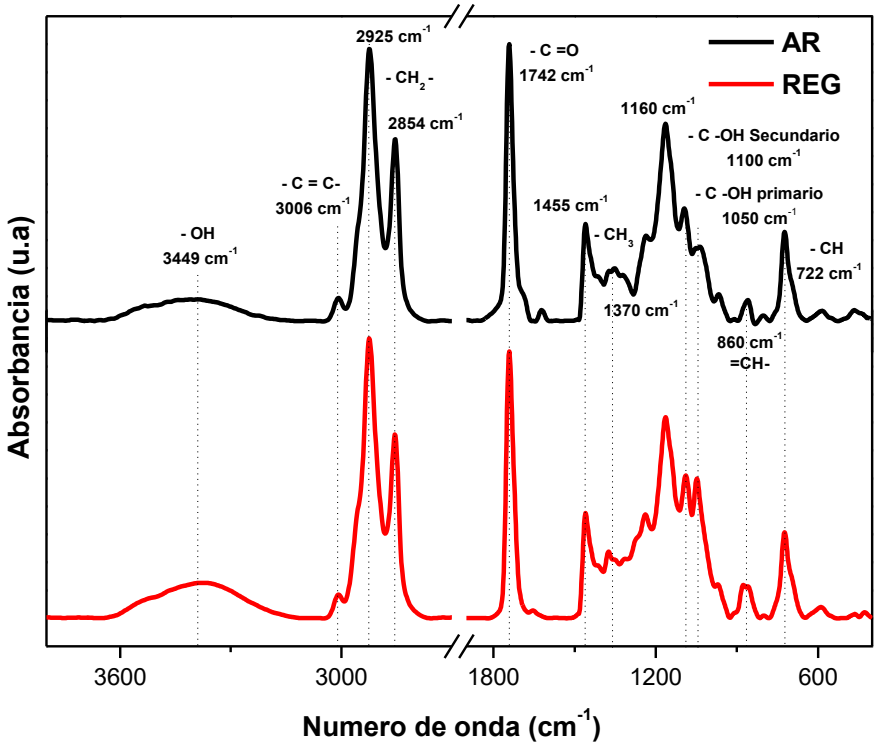


Figura 3-5 Espectro FTIR del AR y REG.

La **Figura 3-6** y **Figura 3-7** muestran los espectros RMN para el AR (estándar) y el sintetizado REG, se observa un triplete diferente para el REG cerca de 4.25 ppm que corresponde al grupo -CH_2 unido al oxígeno correspondiente al grupo éster de la muestra REG que indica el cambio estructural debido a la transesterificación con el EG.

Los otros grupos -CH_2- que generan la estructura de EG en el intervalo de 3.5-3.75 ppm, restringen su uso en el análisis cuantitativo del espectro del REG debido a su baja intensidad. El producto obtenido REG, no presenta las señales de los acilgliceroles en las regiones 3.9, 4.05, 4.09 y en 5.23 ppm, indicando que no hay presencia de glicerol sustituido en el producto purificado [76].

Los valores que se observan en 5.32, 4.15 y 3.7 ppm, es debido al -CH, CH_2 alil y -CH_2-vinil, respectivamente presentes en ambas estructuras (AR y REG). Los picos 3.6 y 4.1 ppm., corresponde a –CH_2 adyacente a un carbono secundario y al CH_2-C-C=O-, respectivamente. Las modificaciones que se observan en los valores 3.7 y 3.8 ppm corresponden a –CH_2OH y –CHOH, respectivamente del REG. El valor de 0.8 ppm., puede ser atribuido al protón metilo en el AR y REG ligeramente corrido a 0.9 ppm [76], [106]–[108].

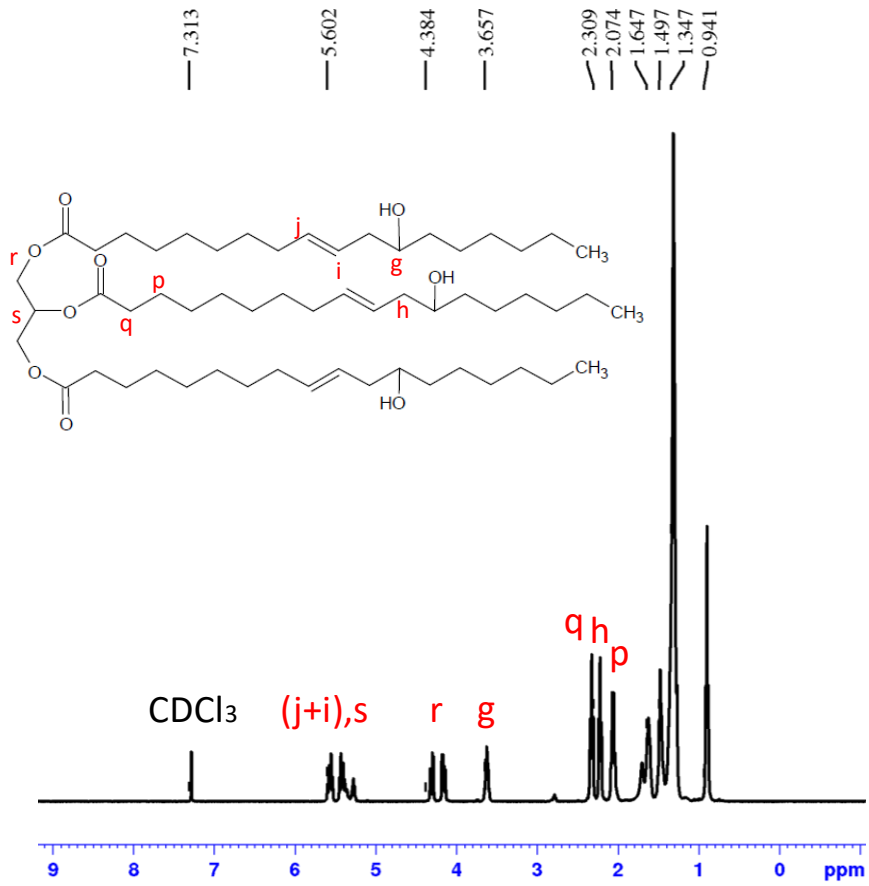


Figura 3-6 Espectro H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) del aceite de ricino

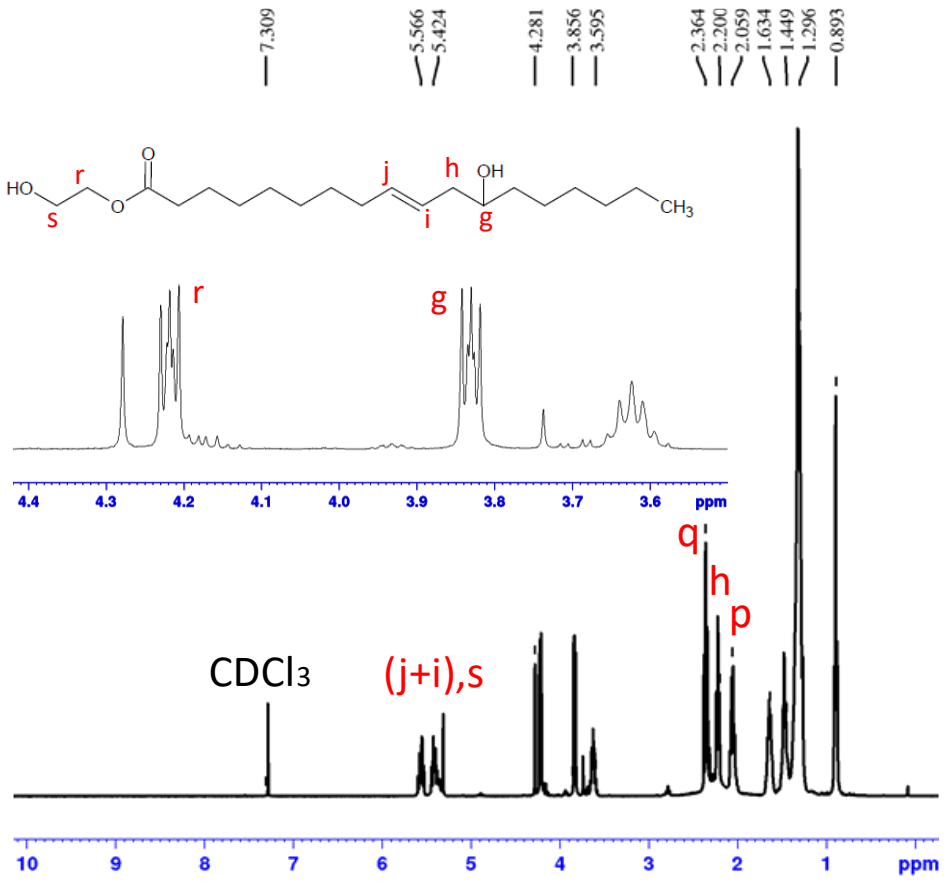


Figura 3-7 Espectro H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) del etilenglicol monoricinolato (REG).

A través de las diferentes técnicas de caracterización se pudo establecer que el producto sintetizado y purificado es REG, y que contiene una mezcla de productos mono y disustituidos al presentar dos eventos de degradación, con una mayor proporción del monosustituido.

4. Producción de poliuretano urea modificado con REG: resultados y discusión.

En la síntesis de poliuretano urea se siguió el procedimiento presentado en el capítulo 2 donde se obtuvo resultados físicos, que ameritaron ajustes en la producción del PUU y PUUR. Para establecer las condiciones y características del producto de PUU sin modificación fue necesario realizar varios experimentos a través de los cuales se logró un producto de características elásticas. Una vez se obtuvo el proceso para producir el elastómero se adiciono el REG para obtener el PUUR, el cual se caracterizó y comparo con el PUU.

4.1 Síntesis de poliuretano urea, sin y con modificación de REG

En la **Figura 4-1** se muestras los FTIR de las muestras obtenidas de los experimentos bajo las condiciones de síntesis reportadas en la **Tabla 2-3** y los procedimientos de la sección 2.4 para PUU_1 y PUU_2, donde se observa que los dos productos no presentan el modo vibracional característico del grupo -NCO entre 2260 y 2250 cm^{-1} [109], [110], sin embargo, estos productos no formaron película y mostraron características cerosas, lo que indica que hay una variación en el porcentaje de NCO disponible para la reacción, ocasionado por la mezcla de isómeros en el MDI, que lo hizo muy reactivo con la humedad del medio ambiente y generó rápidamente poliureas reduciendo los grupos reactivos diisocianatos disponibles. Adicionalmente, este producto tuvo restricciones de disponibilidad, por lo que

se decidió cambiar por el Pre-MDI [111] que permite una reactividad baja con la humedad y un mejor manejo medioambiental.

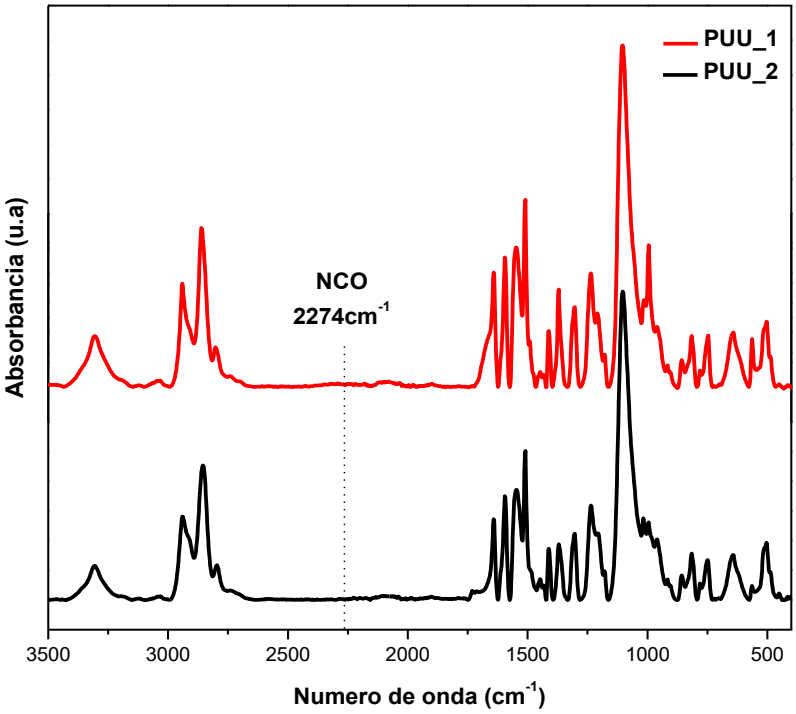
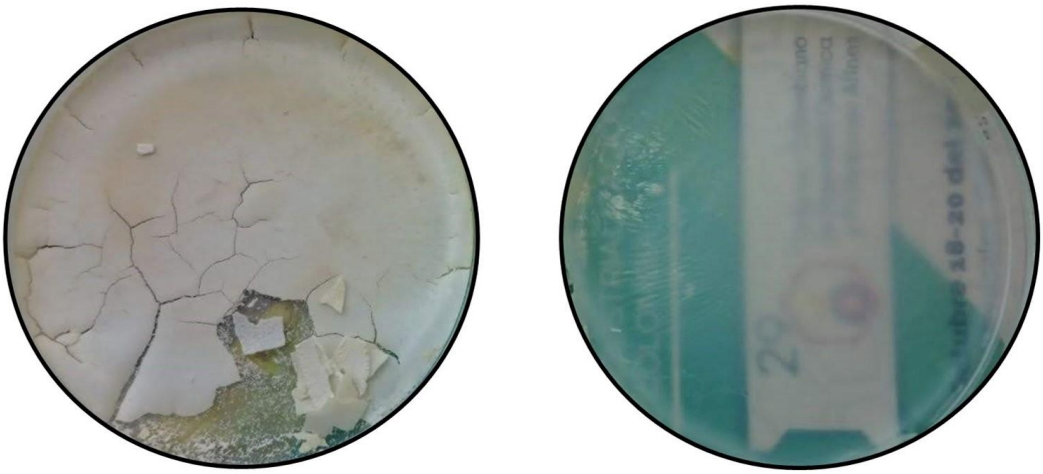


Figura 4-1 FTIR del PUU_1 y PUU_2 con MDI isómeros

Para los experimentos PUU_3, PUU_4 y PUU_5 se utilizó el pre-MDI, y se varió el tiempo de reacción de la primera etapa y la adición del catalizador DABCO. Los dos primeros sistemas se realizaron sin catalizador variando el tiempo de reacción de 6 a 3 h, y para el último experimento se adicionó el catalizador que facilita las reacciones de formación del uretano por un tiempo de 6 h [112], [113]; sin embargo, aunque mejoró el aspecto y la consistencia del producto como se observa en la **Figura 4-2,** continúo sin la formación de película resistente en un tiempo total de reacción de 9 horas.



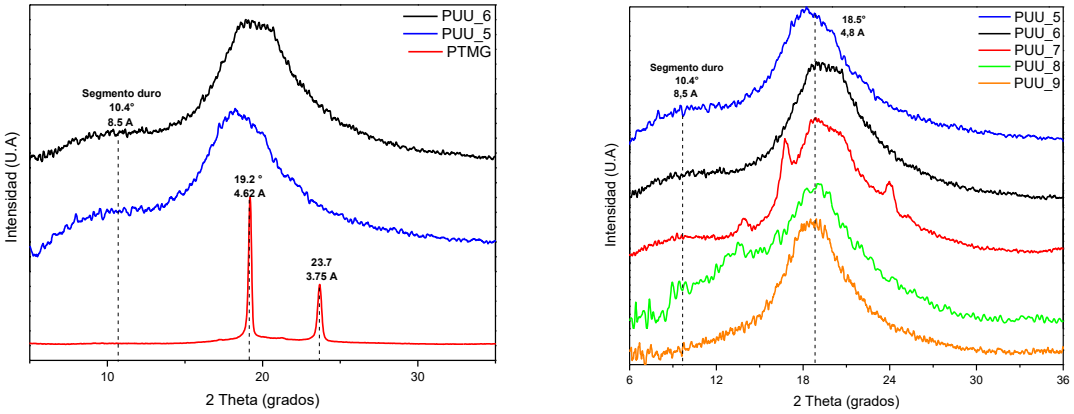
(a) **(b)**

Figura 4-2 Síntesis de PUU: (a) PUU_4 sin catalizador B) PUU_5 con catalizador

En la síntesis del PUU_6 se realizó un cambio en la primera etapa y se retiró el solvente, trabajando en masa, con el fin de establecer si el solvente aprótico (DMF) estaba presentando interferencia con el catalizador y el sistema reactivo, manteniendo las condiciones de reacción establecidas hasta el momento para la segunda etapa (Ver Sección 2.3). Este experimento permitió establecer que el solvente interfería en la reacción, pero debido a que no se contaba con el DMF para reducir la velocidad de reacción esta se volvió incontrolable, ya que la viscosidad aumentó rápidamente, y fue necesario como último paso adicionar la EDA con solvente, pero la viscosidad se mantenía muy alta y fue imposible obtener películas homogéneas, debido a que se formaron geles en el producto final; no obstante, el material resultante tenía características elásticas. Posteriormente, se repitió el experimento, pero variando la cantidad de sólidos disueltos en el solvente para lograr un control más apropiado de la reacción y se evaluó mediante difracción de rayo X (XRD).

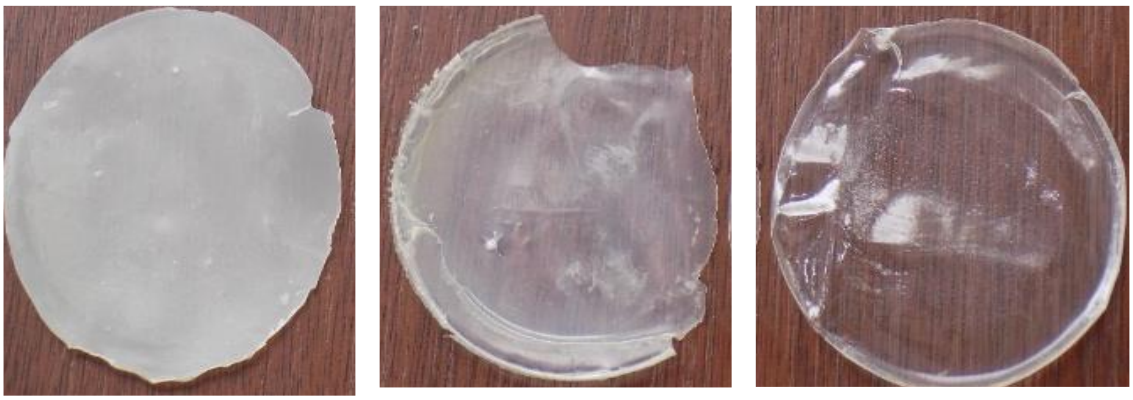
En la **Figura 4-3 (a)** se presenta el difractograma del PTMG y los correspondientes a las muestras PUU_5 y PUU_6. El PTMG muestra una señal centrada alrededor del ángulo de difracción de 19.2° en 2θ, el cual corresponde a un espaciado de 4-5 Å (ver **Anexo E**) empleando ley de Bragg y en 23.7° en 2θ con un valor de 3.75 Å, estos dos picos

correspondientes a la cristalización del PTMG [114]. Para las muestras PUU_5 y PUU_6 estos picos no observan; pero se muestra un hombro alrededor de 10,4° en 2θ, el cual se asoció al segmento duro [115], mientras que para el PUU_6 (100% de sólidos) con respecto a 10% (PUU_5) presenta una disminución en la intensidad del hombro observado. La **Figura 4-3 (b)** presenta los difractogramas de PUU_5, PUU_6, PUU_7, PUU_8 y PUU_9 con los respectivos porcentajes de 10%, 100%*, 20%, 26% y 32%, donde se observa que a medida que aumentan los sólidos disueltos este hombro desaparece hasta que el material presenta el halo amorfo característico de estos sistemas, este comportamiento es observado en estructuras de bajo peso molecular que presentan una rápida cristalización, mientras que a medida que aumenta el peso molecular el material cada vez presenta las características de un copolímero amorfo y aumenta su microseparación (elasticidad) [116]–[119] como se puede observar para los ensayos de los sistemas PUU_8 y PUU_9. Esto indica que se reduce la capacidad de cristalizar del segmento duro y que el segmento flexible pierde regularidad dentro de la estructura, y aparece el halo amorfo alrededor de 20° en 2θ [120], [121]. A través de los XRD se puedo establecerse que a mayor disolución (DMF) se reduce la reactividad del sistema y no se logra el peso molecular adecuado (Ver **Anexo E**).



(a) **(b)**

Figura 4-3 XRD de los PUU **(a)** PTMG, PUU_5, PUU_6 y **(b)** PUU9, PUU8, PUU7



(a) **(b)** **(c)**

Figura 4-4 Películas obtenidas para las síntesis **(a)** PUU_7 **(b)** PUU_8 y **(c)** PUU_9

En la **Figura 4-4 (a)** se muestra una imagen de la película PUU_7 obtenida, pero sigue con baja resistencia. Para el ensayo PUU_8 con un 26% de sólidos mejora apreciablemente la resistencia como se observa en la **Figura 4-4 (b)** y finalmente, con el PUU_9 y 32% de sólidos, se obtuvo el comportamiento elástico deseado como se muestra en la **Figura 4-4 (c)** para un copolímero amorfo. Con estos resultados se establecieron las condiciones de reacción para el PUU con un 40% HS (temperatura de reacción 90ºC, catalizador DABCO 0.65% p/p, 32% en sólidos y un tiempo total de 9 horas). Se realizó un ensayo adicional con 37% en sólidos, pero este sistema nuevamente presenta un incremento rápido de la viscosidad por aumento la velocidad de reacción que dificultad nuevamente el control de la reacción.

Se efectuó además el ensayo del PUU_10, incrementando el segmento duro de 40% HS a 45% HS, con las condiciones establecidas, sin embargo, este cambio ocasionó que nuevamente el sistema se descontrole aumentando demasiado la viscosidad e impidiendo la agitación mecánica, por lo tanto, se escogió el sistema PUU_9. Los experimentos para la modificación del PUU con REG fueron PUU_11, PUU_12 y PUU_13. Para estos experimentos se mantienen las condiciones obtenidas en PUU_9 y se calcula la cantidad de REG para mantener el mismo porcentaje de segmento duro (40 HS%) del sistema (ver **Anexo C**). Los porcentajes adicionados al sistema reactivo fueron de 3% en PUU_11, 1.4% en PUU_12 y 1.6% molar REG para PUU_13. El REG se adicionó en la primera etapa, ya que en esta etapa el catalizador facilita la reacción entre los grupos hidroxilo e isocianato [30].

Con el experimento PUU_12 no se logró obtener película, y esto posiblemente se deba a impedimentos energéticos para el avance de la reacción, como son el impedimento estérico debido a las cadenas colgantes del REG y el volumen molecular del mismo, así como también las formación de puentes de hidrógeno del REG durante la reacción con los compuestos que presentan grupos polares como los uretanos, de esta forma se presenta una fuerte barrera energética para el avance de la reacción [122], como se presenta en la **Figura 4-5**, obteniendo como resultado una sustancia cerosa similar a la de la **Figura 4-2 (a),** los dos sistemas que formaron película con modificación fueron PUU_11 y PUU_13, las cuales se analizaron y compararon con el sistema PUU_9.

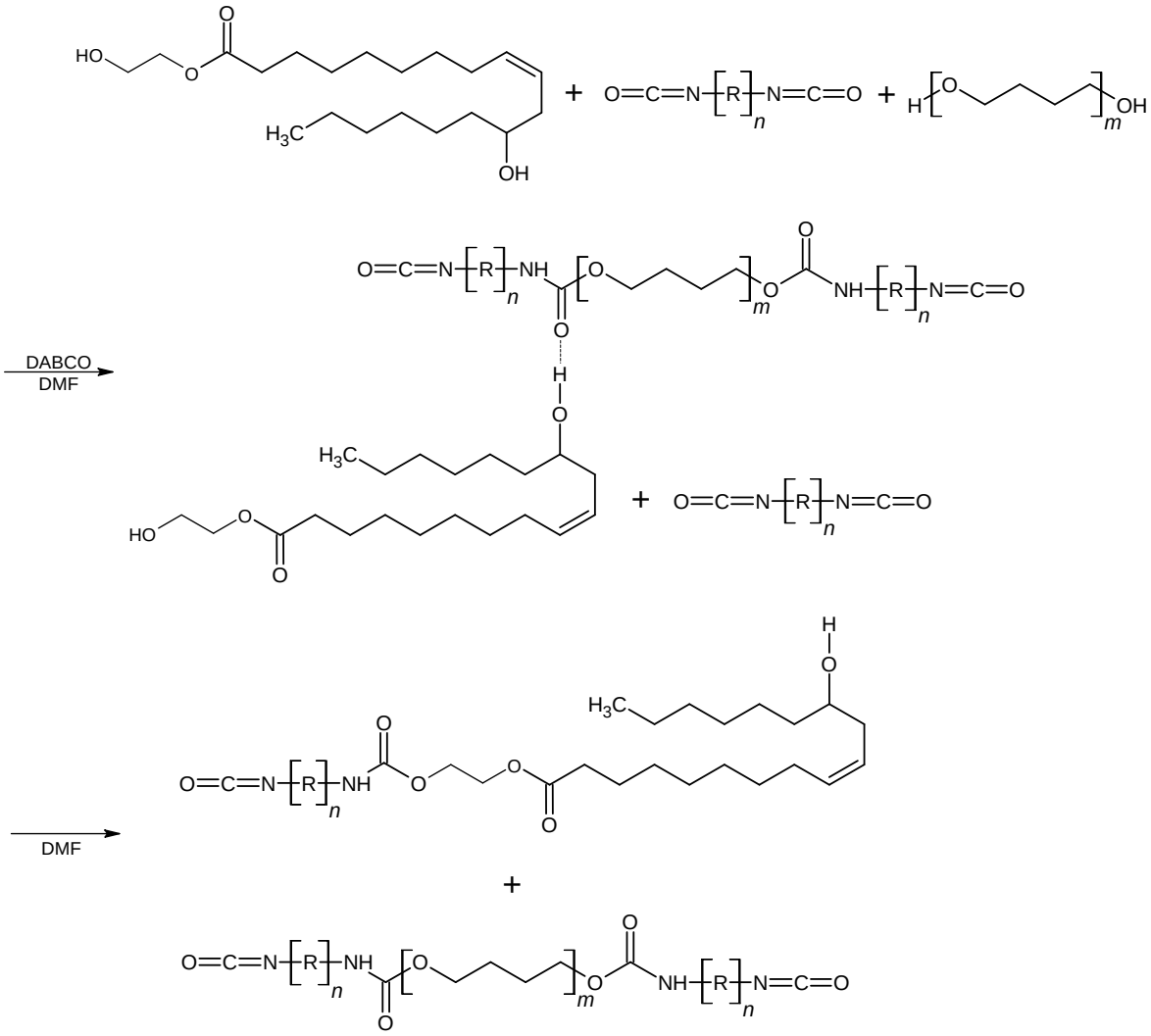


Figura 4-5 Formación de puentes de hidrógeno en la primera etapa de reacción del PUUR.

4.2 Caracterización del poliuretano urea sin y con modificado de REG

La caracterización del PUU y PUUR se realizó mediante técnicas espectroscópicas, térmicas y ensayo de tracción para establecer los cambios estructurales que ocasiona la adición de REG y su efecto en las mismas.

4.2.1 Caracterización por FTIR y RMN de los poliuretanos urea

La incompatibilidad termodinámica entre los dominios HS y SS es la fuerza impulsora que conduce a la microseparación de regiones ricas de HS denominados dominios duros o fases duras, de las regiones ricas en SS, llamados dominios o fases blandas. Cuando la fase blanda es la mayoritaria como es el caso de los productos obtenidos (40%HS), el dominio duro juega el rol de entrecruzaste físico creando el efecto de un material elastomérico. Un factor importante como fuerza direccional de la microseparación son los puentes de hidrógeno. Los PUU presentan diferentes puentes de hidrógeno correspondientes a dos posibles donadores de protones (NH): uno es el hidrógeno del enlace uretano y el otro es el hidrógeno del enlace urea; además, tiene tres posibles aceptores de protones correspondientes a: oxígeno del éter (-O-), el oxígeno del grupo uretano y el oxígeno del grupo urea (=O). Los dos hidrógenos presentes en la urea pueden formar puentes con un solo oxígeno carbonil, y cuando este se presenta entre dos ureas es conocido como bidentado, siendo así más fuerte que un monodentado como se observa en la **Figura 4-6** [4], [123], [124].

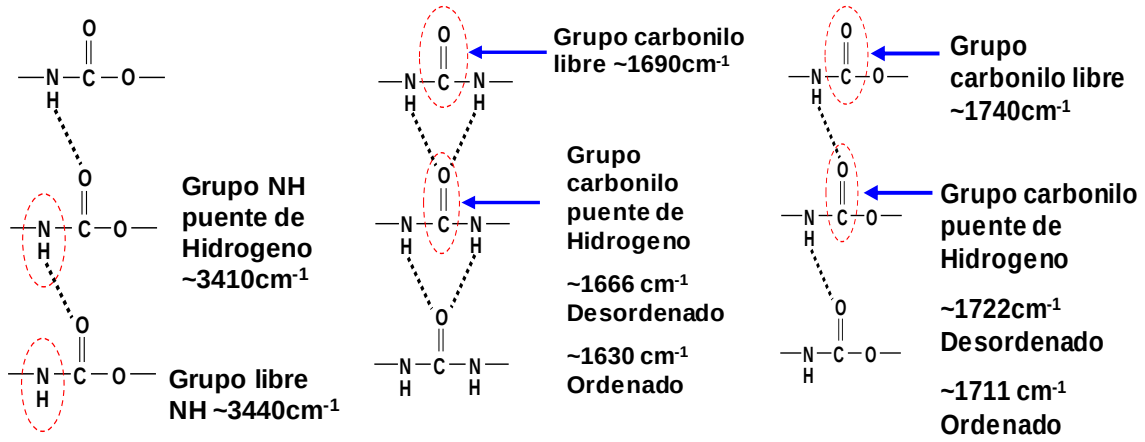


Figura 4-6 Interacciones PUU por puentes de hidrógeno [106]

La **Tabla 4-1** y **Figura 4-6** se presenta las bandas más representativas [125]–[127], a tener en cuenta en los análisis de puentes de hidrógeno en un PUU, correspondientes a los grupos con enlaces de puentes de hidrógeno (NH_B), grupos libres de enlaces (NH_F), el grupo carbonil uretano con enlace de puentes de hidrógeno ($CO_{B,\ UT}$), grupo carbonil uretano libre de puentes ($CO_{F,\ UT}$), el grupo carbonil urea libre ($CO_{F,\ UA}$) y con enlace ($CO_{B,\ UA}$). Donde *UT* es uretano, *UA* es urea y los subíndices *F* y *B* son libres y con puentes de hidrógeno respectivamente. El carbonilo urea libre de enlace de puente de hidrógeno (NH_F) se ubica en la banda de 1695 cm^{-1}, la absorción del grupo NH_B (correspondiente al puente de hidrógeno) se encuentra ubicada en la región de 3305 a 3320 cm^{-1}, y en 3445 cm^{-1} el característico de los grupos NH_F sin enlace de hidrógeno. Igualmente aparecen bandas denominadas ordenadas y desordenas, que están relacionadas con regiones de cristalinidad y que reflejan un intervalo de ordenamiento del puente de hidrógeno, mientras que las bandas desordenadas han sido asociadas con polímeros amorfos y que presentan mezclas de fases.

Tabla 4-1 Asignación de las bandas de absorción del espectro FTIR del copolímero PUU[7], [106], [125]–[127].

Frecuencias (cm^{-1})	Dominio Original	Asignación
1729-1739	Segmento duro	υ (*C=O*) Grupo carbonilo uretano libre
1722 (1707)	Segmento duro	υ (*C=O*) Enlace de hidrógeno con grupo carbonil uretano (desordenado)
1704(1684-1707)	Segmento duro	υ (*C=O*) Enlace de hidrógeno grupo carbonil uretano (ordenado)
1691 (1690)	Segmento duro	υ (*C=O*) Carbonil urea libre
1650-1666	Segmento duro	υ (*C=O*) Enlace de hidrógeno grupo carbonil urea (desordenado)
1643-1628 (1630)	Segmento duro	υ (*C=O*) Enlace de hidrógeno grupo carbonil urea (ordenado)
1600	Segmento duro	υ (*C=C*) Anillo bencénico
1110	Segmento blando	υ (*C-O-C*) grupo éter
3320	Segmento duro	υ (*NH*) Hidrógeno con urea (ordenado)
3340	Segmento duro	υ (*NH*) Hidrógeno con urea (desordenado)
3450 (3445)	Segmento duro	υ (*NH*) hidrógeno libre de urea
3250-3410	-----	υ (*NH*) Hidrógeno con uretano
3440(3445)	Segmento duro	υ (*NH*) Hidrógeno libre uretano
2940	Segmento Blando	υ (CH_2)
3260-3280	-----	υ (*NH*) Hidrógeno enlazado al éter

La **Figura 4-7** muestra la absorción del grupo NH_B (correspondiente al puente de hidrógeno), la cual se encuentra ubicada en la región de 3305 a 3320 cm^{-1} y en 3445 cm^{-1} el característico de los grupos NH_F sin enlace de hidrógeno. Para el enlace 3445 cm^{-1} en el PUU_11 (3% mol/mol) aparece un hombro e indicaría que presenta enlaces libres para este PUUR, mientras que para los otros dos productos PUU_9 y PUU_13 (1.6%mol/mol) presenta enlaces libres, pero en menor intensidad, lo que demostraría que hay una mayor cantidad de sustitución en PUU_11 que hace que se interfiera con la formación de puentes de hidrógeno, y, por lo tanto, en su comportamiento mecánico, ya que se reducen la separación de fases.

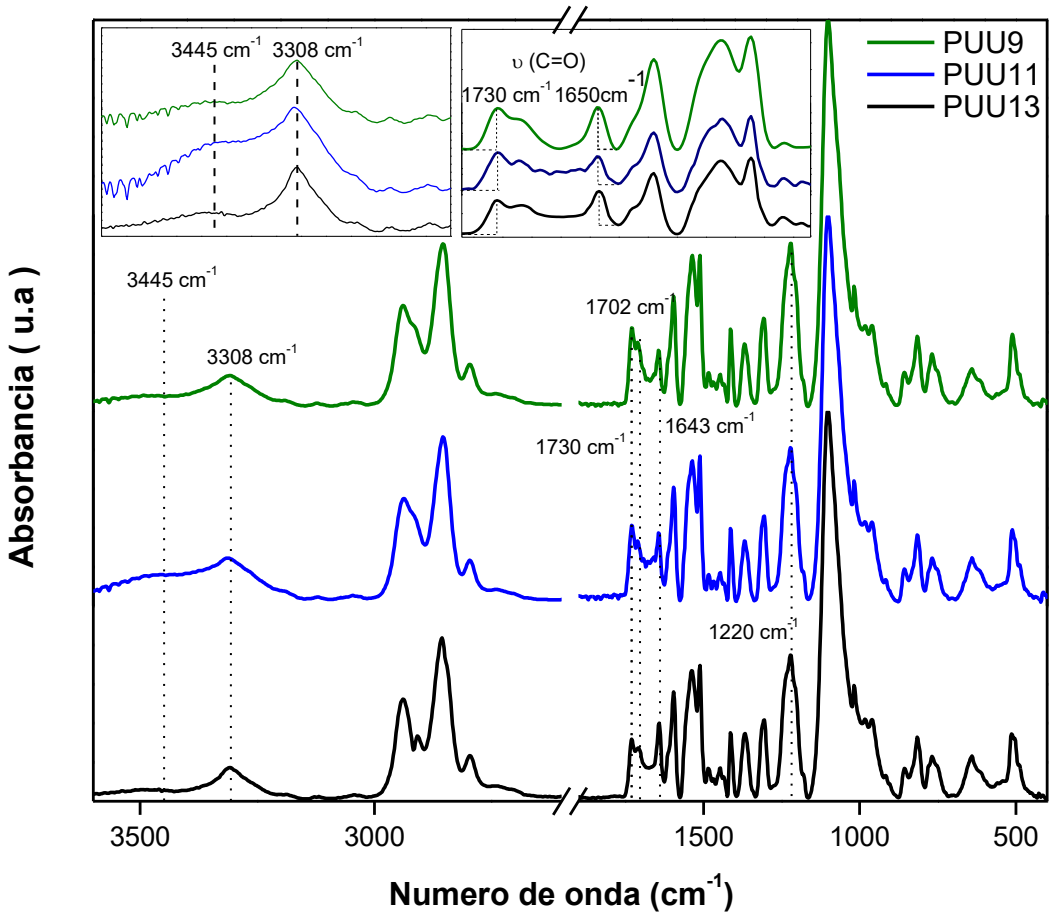


Figura 4-7 FTIR de los PUU_9, PUU_11, PUU_13

Adicionalmente, se observa un cambio en modos del grupo carbonilo υ (*C=O*) de la urea alrededor de 1650-1666 cm^{-1} donde se aprecia un aumento en la intensidad del PUU_13 respecto al PUU_11 que podría indicar un mayor número de puentes hidrógenos con esta sustitución. De igual forma se observa una reducción en la intensidad del grupo carbonil uretano υ (*C=O*) en 1729-1739 cm^{-1}, indicando que probablemente hay una mayor formación de grupos urea frente a los uretanos en la síntesis, ya que este efecto se observa para PUU_13 y PUU_11, pero es importante tener encueta que estas moléculas presentan cadenas colgantes apolares del alcohol secundario que hace que disminuyan los puentes de hidrógeno de los uretanos y aumenten los de la urea, debido al impedimento molecular

en el grupo CO [7]. Cabe resaltar que estos enlaces durante la primera etapa de reacción provocan el impedimento esteárico atribuido al REG por puentes de hidrógeno (**Figura 4-5);** de esta manera, se tiene al REG ocasionando modificaciones, y un material que no logra un correcto avance de la reacción [128].

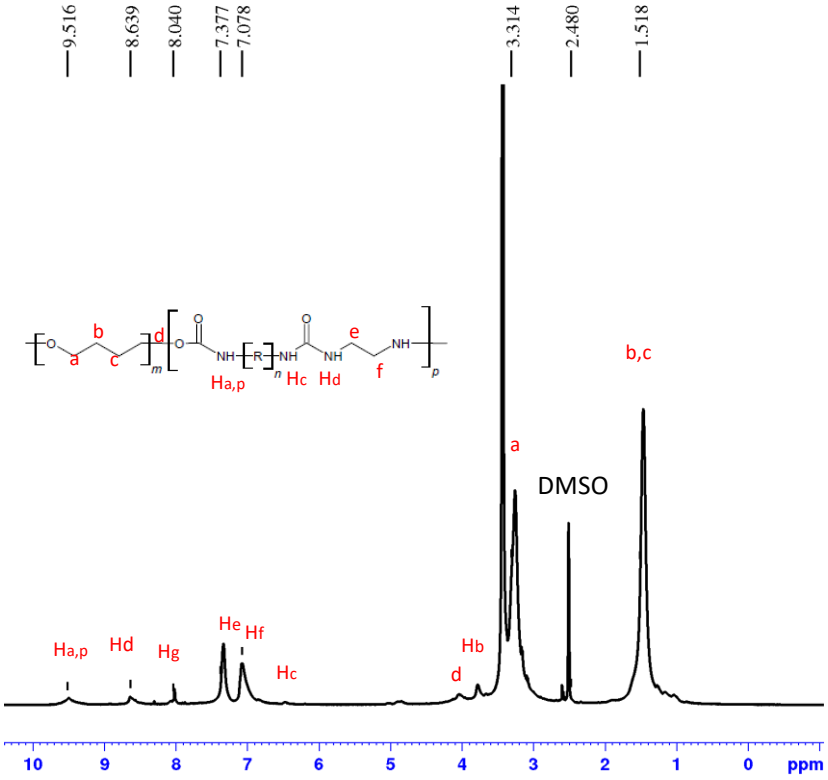


Figura 4-8 Espectro ^{1}H RMN del PUU_9

El modelo estructural propuesto para el PUU_9 y el PUU_13 y los espectros ^{1}H RMN obtenido para cada uno de los productos se ilustran en la **Figura 4-8** para el PUU_9 y la **Figura 4-9** para el PUU_13 indicando las señales más relevantes en la **Tabla 4-2.** Para el análisis de los espectros se dividió en tres zonas: la correspondiente a los protones N-H, la debida a los protones aromáticos y la del protón del éter

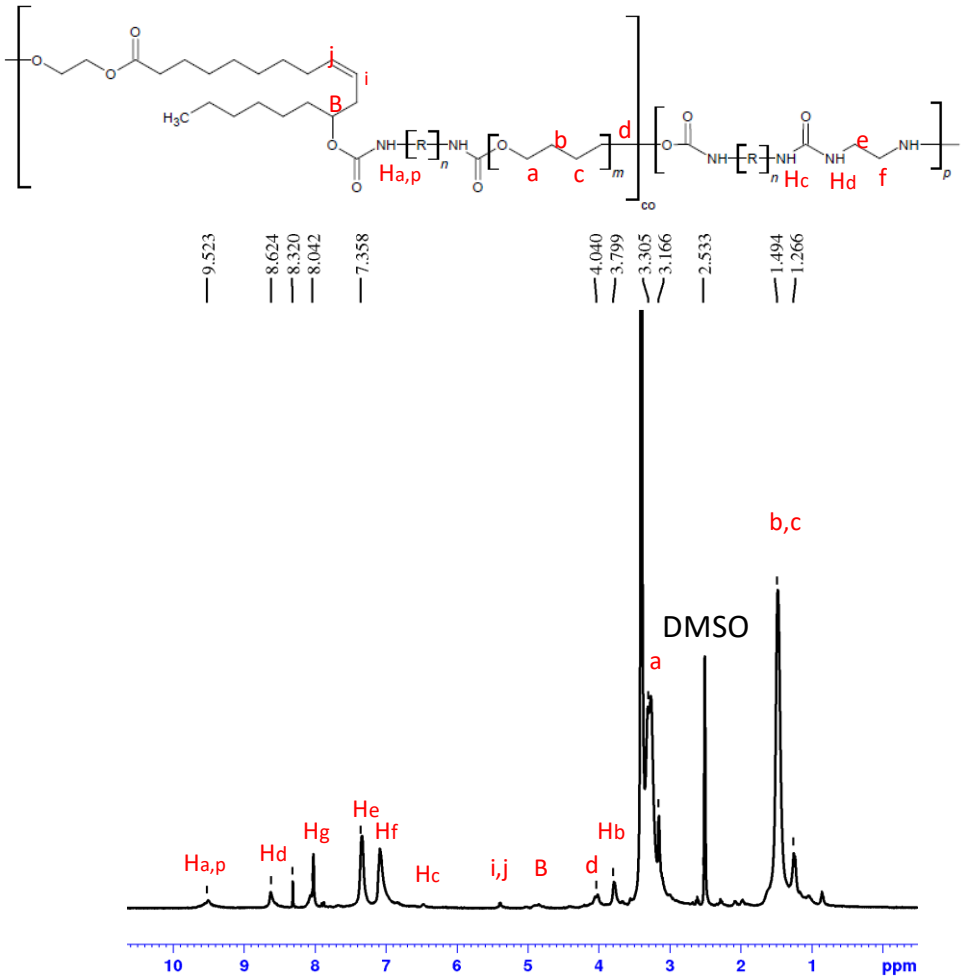


Figura 4-9 Espectro ^{1}H RMN del PUU_13

Del espectro comparativo de la **Figura 4-8** y **la Figura 4-9** se obtienen las siguientes señales: alrededor de 3.7 ppm.(-*CH_2*-: pre-*MDI*: *H_b*), corresponde al Pre-MDI, el protón obtenido como resultado de la reacción entre grupos -*OH* y -*NCO*, correspondiente al grupo -*CH_2-OCO-,* observado alrededor de 4.05 ppm (éter: d)[129], levemente varía[130] entre PUU y el modificado con REG.

Tabla 4-2 Caracterización por RMN del PUUR y PUU [129], [130]

Grupo funcional	***PUU_13*** **δ(ppm)**	***PUU_9*** **δ(ppm)**	**Literatura**
DMSO-d6	2.50	2.50	-------
-CH_2-CH_2- (éter: b, c internos)	1.49	1.51	1.6[131]
-CH_2-O-CH_2- (éter: a)	3.31	3.31	33.2-3.4[131]
-CH_2-OCO- (éter: d)	4.05	4.04	4.05[132]
-CH *(insaturación)*	5,4	---	5,4 [108], [130]
-*NH* (urea alifática: H_c) –CH_2–NH–CO–NH- Baja intensidad	6.49	6.47	6.5 - 5.8(*NH* ureas)[131]
-CH_2- (*MDI*: H_b) , –C_6H_4–CH_2–C_6H_4–	3.79	3.7	3.9[132]
Ar-H (pre-M*DI*: H_f)	7.06	7.07	7.3-6.8
Ar-H (*MDI*: H_e)	7.33	7.34	7.2-6.5[131]
-*NH* (ureas para: H_d) –C_6H_4–NH–CO–NH-	8.62	8.63	8.6-8.4[131]
-*NH* (ureas orto: H_g)	8.04	8.04	8.0[131]
-*NH* (uretano orto: $Ha_{,o}$) baja intensidad	--	--	8.85 ppm[131]
-*NH* (uretano para: $H_{a,p}$) –C_6H_4–NH–CO_2–	9.52	9.51	9.5[132]

Por otro lado, no se puede confirmar si hay grupos de amina residual en la estructura, ya que estos son reportados alrededor 2.4 ppm, muy cerca al pico característico del DMSO-d6 en 2.5 ppm, de igual forma para los protones de grupo final hidroxilo -CH_2OH, no se puede precisar su ubicación alrededor de 3.5 ppm, ya que esta zona presenta varias señales [129], [133].

Las **Figura 4-8** y **Figura 4-9** muestran los protones de los grupos para del grupo uretano, los cuales se ubican alrededor de 9.5 ppm, mientras que los grupos orto no están presentes en 8.9 ppm [129], [133]. Para el caso de las señales de la urea en posición orto y para, la intensidad de la posición orto es más alta (8.04 ppm) en los PUU, por lo tanto, se puede suponer que la estructura está conformada por posiciones orto y para (urea).

Comparado con la mezcla, en el caso PUU_13 respecto al PUU_9 se incrementa la intensidad en la posición para y se puede suponer que cuando se utilizan mezclas de PTMG y REG la estructura estaría conformada en mayor relación con la posición orto en comparación al PUU_9 y esto podría incidir en la separación de fases al impedir la interacción por puentes de hidrógeno con las ureas.

El protón del –CH que corresponde a la insaturación del REG y que reaccionó con el NCO del pre-MDI, se ubica en 5.40 ppm y sólo aparece en la **Figura 4-9**. Además, se identifica en 4.7 ppm el protón –CH que corresponde a la reacción del –OH secundario del REG y PTMG con el NCO del pre-MDI [108], [130].

Adicionalmente, en el espectro RMN los protones en el anillo fenilo se ubican alrededor de 7.06 ppm (Ar-H). El gran número de picos en la región aromática (6.0 a 7.7 ppm.) corresponden a los protones aromáticos ligados al éter, RG y a la EDA, por la presencia de muchos entornos diferentes para estos protones [108].

El protón NH del alofanato tiene una señal característica en 10.85 ppm, y esta no aparece en ninguno de los espectros, por lo tanto, es probable que el producto no presente ramificaciones, entrecruzamientos o forma irregular de segmentos duros.

4.2.2 Caracterización térmica por DSC y TGA para los PUU

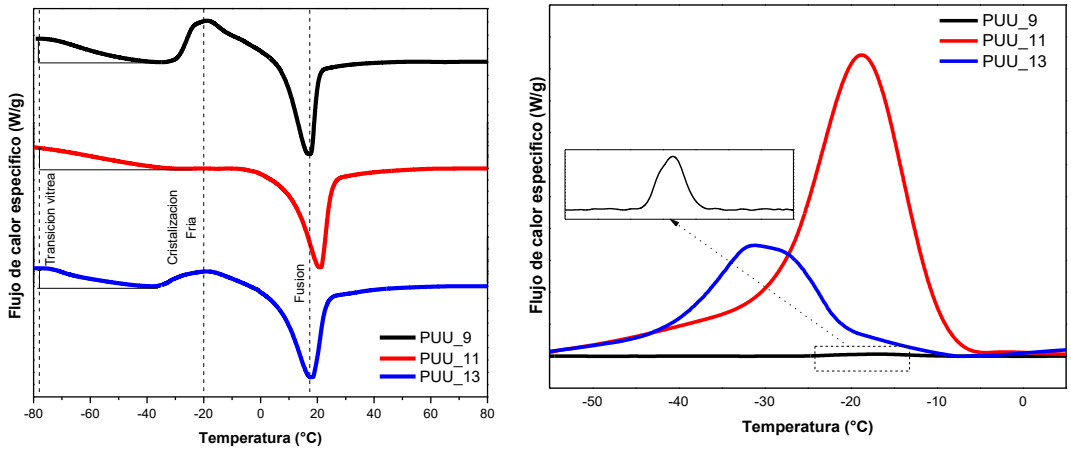
En esta sección se muestran los resultados referentes a los materiales de PUU y los PUUR (modificados con REG). En primer lugar, se presentan los resultados obtenidos para la síntesis PUU_9 y posteriormente se presentan los resultados de la caracterización del PUU_11 y PUU_13 evaluando los porcentajes de REG adicionada en la síntesis, así como las posibles variaciones de temperaturas de transición por efecto de la adición de REG.

Los cambios morfológicos en PUU segmentados han sido ampliamente estudiados por medio de DSC, debido a que la morfología de sus segmentos es sensible al cambio en la temperatura que incide en el grado de microseparación entre el segmento blando (SS) y segmento duro (HS), la cual tiene un profundo efecto en las propiedades de los copolímeros; a pesar de su importancia, todavía no está bien comprendida la microseparación y su influencia en los procesos térmicos de estos materiales. Por lo tanto, es posible que se presenten eventos térmicos complejos cuando se incorpora el REG y especialmente en el caso de las interacciones REG/PUUR que incidan en su comportamiento y separación de micro fases [134]–[138].

La **Figura 4-10** muestra los termogramas obtenidos para los copolímeros PUU_9, PUU_11 y PUU_13, donde la **Figura 4-10 (a)** indica la transición vítrea, la cristalización fría y la fusión y la cristalización por enfriamiento en la **Figura 4-10 (b)**; adicionalmente, en la **Tabla 4-3** se muestra la información más relevante obtenida a partir de los termogramas de DSC.

Tabla 4-3 Resultados obtenidos de los termogramas DSC

Muestra	Temperatura de transición T_g(°C)	Cristalización Fría T_{cc}(°C)	Cristalización T_c(°C)	Temperatura de Fusión T_m(°C)	Cristalización Fría $-\Delta H_{cc}$(J/g)	Cristalización $-\Delta H_c$(J/g)	Fusión ΔH(J/g)
PTMG	---	---	4.3	26.6	---	83.4	88.2
PUU_9	-64.6	-19.1	-17.2	16.7	18.6	0.1	18.2
PUU_11	-59.5	---	-19.3	20.8	---	22,3	32.8
PUU_13	-69.6	-19.8	-30.6	17.8	7.1	21.0	28.9



(a) **(b)**

Figura 4-10 DSC PUU_9, PUU_11 y PUU_13 **(a)** Calentamiento **(b)** Enfriamiento

La **Tabla 4-3** muestra que la temperatura de transición vítrea (Tg) decrece para PUU_13 (REG 1.6% mol/mol) respecto al PUU_9 pero con el PUU_11 con un porcentaje de REG más alto (3% mol/mol) se observa que es 5ºC más alto respecto al PUU_9, y no presenta cristalización fría.

En la **Figura 4-10 (b)** se presenta la cristalización por enfriamiento más relevante para el PUU_11 y el PUU_13, en comparación al PUU_9. Sin embargo, en la **Figura 4-10 (a)** cuando se realiza el calentamiento, se observa entre Tg y Tm, que se presenta la cristalización fría adicional para PUU_13 de forma similar que PUU_9, con un cambio exotérmico de 7.1 J/g, siendo más alta para PUU_13 que para el PUU_11, debido a que esta última estructura puede cristalizar por enfriamiento más fácilmente, al presentar posiblemente una molécula más regular [83]. Este fenómeno de cristalización fría es ocasionado cuando las estructuras cristalinas formadas tienen suficiente energía de activación para iniciar el crecimiento del cristal a partir de la reorganización de zonas amorfas [139], como se observa para el PUU_9 y PUU_13. En el caso de PUU_9 este material presenta un calor más alto para la cristalización fría que para la cristalización por enfriamiento.

Este fenómeno se presenta en copolímeros formados por unidades SS que cristalizan y HS que no cristalizan[140], las cuales ocasionan la depresión del punto de fusión, y cuyo comportamiento es similar al de las mezclas de polímeros.

Figura 4-10 (a) muestra las temperaturas de fusión que son relacionadas con la cristalización de los segmentos blandos (SS), se observa que a medida que se aumenta el REG, la temperatura de fusión aumenta, como PUU_11 que presenta una temperatura de 20.8°C; indicando que la estructura es más organizada y que presenta una reducción de los dominios HS (ver **Tabla 4-3**). En la **Figura 4-10 (b)** se observa**,** de igual forma, el aumento de la cristalinidad por enfriamiento con el aumento del REG, probablemente asociado a que la molécula redujo la formación de puentes de hidrógeno y que presenta una estructura regular.

Si se parte del hecho que el Tg del HS puro es más alto que para el Tg del SS, y tomando en cuenta que los HS pueden están atrapados o mezclados en la fase blanda, y al incrementar el porcentaje de HS, igualmente se incrementa en la fase blanda, se esperaría que la transición vítrea incrementara de acuerdo a las reglas de mezclado, y ésta debería encontrarse entre ambas temperaturas de los materiales puros, e ir incrementando a medida que se incrementa el segmento duro[32], sin embargo, este argumento no es consistente con el aumento (PUU_11) y decrecimiento (PUU_13) observado en Tg de la **Tabla 4-3**, más aún cuando no se ha incluido los efectos por puentes de hidrógeno que hace que se incremente aún más la transición por fuerzas cohesivas de los HS [141]. Por lo tanto, el efecto de mezclado de HS no es el primer factor determinante sobre el Tg de fase blanda, alterando su estructura molecular por la cadena colgante provocando una alteración sobre las propiedades térmicas [7].

Por otro lado, estos copolímeros pueden presentar microseparación y cristalización simultanea [140], como podría ser este el caso. Un aspecto que no se ha considerado es la cristalización de la fase blanda y su efecto sobre la transición vítrea, donde las cadenas de SS una vez cristalizan, suprime la movilidad de las cadenas amorfas SS. Por lo tanto,

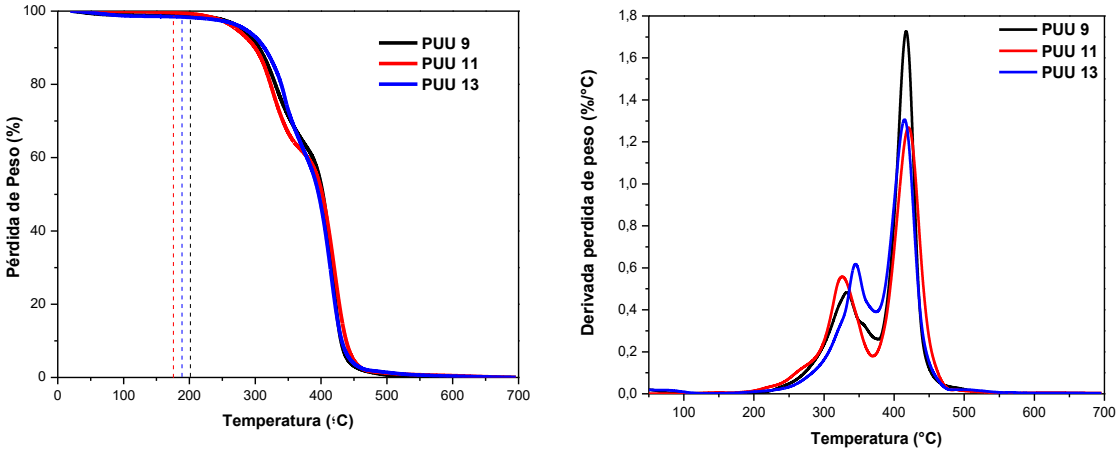
si la cristalinidad es alta para muestras con valores bajos de HS, el Tg es alto debido a la baja disponibilidad de fase amorfa, que reduce la movilidad de las cadenas amorfas, por el anclaje de segmentos vecinos [142]. Esto explicaría el decrecimiento de Tg, ya que la fase amorfa aumenta debido a la reducción de concentración de cristales causado por el cambio del HS que proporciona mayor movilidad y rompe los cristales, y adicionalmente reduce el ΔH de fusión con un incremento en las fuerzas cohesivas entre las cadenas de HS. Luego con bajos contenidos de HS, este cristaliza con una mayor extensión como se observa en la **Figura 4-10 (a)** para el PUU_11, y si este es el factor predominante, el Tg a medida que se incrementa los HS, disminuye al disminuir la cristalización, presentando mayor proporción de fase amorfa como ocurre con PUU_9, en donde ya no cristaliza por enfriamiento o muy poco [142]**.** Esto es precisamente lo que es observa experimentalmente, y de acuerdo con este argumento, la cristalinidad de la fase blanda es más sensitiva a la composición de fase e incide en el comportamiento del Tg de la fase blanda, sin desconocer igualmente las reglas de intermezclado y las interacciones presentes.

La **Tabla 4-3** muestra un aumento de la temperatura de transición vítrea para el PUU_13 de 7.2% con respecto al PUU_9 y una disminución en la energía de cristalización fría del 61.8% y un aumento del calor de fusión en 37.0 %. Estos cambios podrían ser causados por el grupo colgante y la interacción de éster del REG que facilita la cristalización del segmento blando y reduce el movimiento molecular o por un cambio en el peso molecular de la estructura debido a dificultad para acceder a los grupos funcionales por impedimento estérico [7], [143], [144].

La **Figura 4-11** presenta los termogramas TGA y DTG con la información más relevante del PUU y los PUUR**,** y en la **Tabla 4-4** aparecen los diferentes valores para los poliuretanos urea. La degradación inicial se encuentra alrededor de los 200°C para los tres sistemas, mediante la descomposición de los enlaces uretanos y ureas de los segmentos duros (primera y segunda etapa) respectivamente, con la liberación de amina que tienen un efecto de estabilización sobre el SS; en este primer evento es donde se observa un primer cambio en la velocidad de degradación del PUU_13 y PUU_11, siendo menos

estables que el PUU_9, y reduciendo la estabilidad en 9.8ºC para PUU_13 y 17.3ºC para PUU_11 y con pérdida de peso de respectivas de 29.9% y 39.5%. La tercera etapa presenta la descomposición simultánea de ureas sustituidas estables con el (SS) de la estructura proveniente del poliéter a una temperatura alrededor de 420ºC, siendo esta etapa similar para las todas las estructuras de PUU y PUUR; y finalmente se obtiene el ultimo evento con anillos térmicamente más estables de las estructuras aromáticas del Pre-MDI (alofanato, isocianurato, biuret); y los residuos de coque alrededor de los 500ºC [106], [145]–[148], (ver **Anexo G** mecanismo de degradación).

La **Figura 4-11** muestra los termogramas del PUU_9, PUU_11 y PUU_13 con una degradación inicial respectivamente de 200ºC, 182.7ºC y 190.2ºC, es evidentes aquí que hay una reducción de la estabilidad térmica, debido a la incorporación del REG, que no solo afecta los puentes hidrógeno y la microseparación de fases, sino que afecta la estabilidad del HS, debido a que la estructura de REG presenta menor estabilidad[18], [106], [138], [141], [149].



(a) **(b)**

Figura 4-11 Termograma PUU_9, PUU_11 y PUU_13 **(a)** TGA **(b)** DTG

A partir de las curvas DTG de la **Figura 4-11 (b)**, se observan que las degradaciones de los poliuretanos ureas (PUU y PUUR), presentan con tres eventos de forma similar a los presentados por otros autores [106], [150], [151]**.**

En la **Tabla 4-4** se muestran los diferentes eventos para el PUU_9, donde los dos primeros picos, con solapamiento, se observan a las temperaturas máximas entre 333.6°C y 344.91°C, correspondientes a las dos primeras etapas de degradación que se presentan en la **Figura 4-11**, y que corresponden aproximadamente al %HS y que tienen una pérdida de peso de 39.5%**.** Para la tercera etapa, la temperatura máxima de degradación está de alrededor de 417.07°C y con una pérdida de peso de 60.44%, y asociado al %SS. Sin embargo, para los otros productos (PUU_11 y PUU_13), no se observa en forma clara las degradaciones asociadas a los HS y SS (solapamientos), por lo tanto, fue necesario la realizar deconvolución utilizando el método de Gauss del programa OriginPro 8, para establecer las pérdidas de peso asociadas a estos eventos en las primeras etapas, como se muestra en la **Figura 4-12** y en la **Tabla 4-4**, donde se resume la información más relevante obtenida de los TGA, e información adicional ver **Anexo F** (deconvolución).

Tabla 4-4 Resultados obtenidos de los termogramas TGA

Eventos	***PUU_9***	***PUU_11***	***PUU_13***
$T_i^{1\ X\%}$[°C]	200.0	182.7	190.2
Primer estado de degradación [m_1: %] $T_{máx1}$ [°C]^p	39.54 $332.56^{(0.48\%/°C)\ *}$	40.26 $325.63^{(0.57\%/°C)\ *}$	29.94 $333^{(0.43\%/°C)\ *}$
Segundo estado de degradación [m_2: %] $T_{máx2}$[°C]^p	--- ---	--- ---	8.89 $344.91^{(0.62\%/°C)\ *}$
Tercer estado de degradación [m_3: %] $T_{máx3}$[°C]^p	59.68 $417.07^{(1.73/°C)\ *}$	58.93 $420.74^{(1.27\%/°C)\ *}$	59.59 $413^{(1.29\%/°C)\ *}$
Cuarto estado de degradación [m_4: %] $T_{máx4}$[°C]^p	0.76 $493^{(0.02\%/°C)\ *}$	0.81 $488^{(0.02\%/°C)\ *}$	1.15 $509^{(0.02\%/°C)\ *}$
Residuo [m_3: %]	0.02	0.00	0.43

* Velocidad de pérdida de peso en porcentaje respecto a la temperatura

La **Tabla de 4-4;** muestra que, para el primer estado de degradación, la velocidad de degradación aumenta en PUU_9 y PUU_11 y disminuye en el PUU_13, lo que implica un cambio en la estabilidad térmica debido a la incorporación del REG. Existe una disminución en 7ºC en su máximo para PUU_11, y un aumento en 1ºC para el PUU_13 con respecto al PUU_9, y pérdidas de peso que se diferencian en 1.82% y 1.79 % respectivamente, indicando una leve disminución en la tendencia de la degradación térmica.

En la etapa posterior, la velocidad de degradación disminuye y se mantiene similar para el PUU_11 y PUU_13, lo que implica un cambio en esta etapa de la velocidad en 26 %, perdiendo estabilidad en relación a este segmento, se puede inferir entonces una estructura menos estable en el segmento blando.

Después hay un último evento, el cual se encuentra alrededor de entre los 480ºC y 510ºC [152], e implica la degradación de los orgánicos más estables, como por ejemplo las estructuras aromáticas provenientes del pre-MDI (**Anexo G**).

En conclusión, se observa una menor estabilidad térmica al inicio y en el segundo evento de la degradación con el aumento REG, y que están asociados al segmento duro[7], [153] [154].

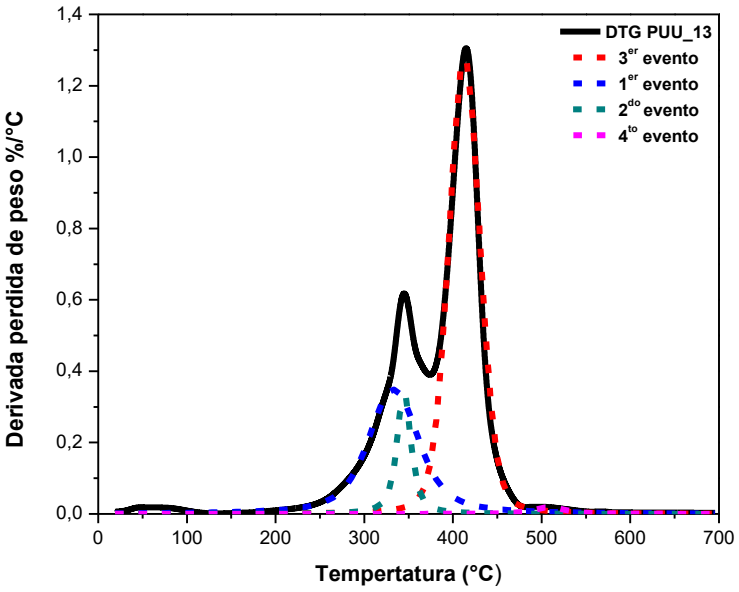


Figura 4-12 Deconvolución del DTG del PUU_13

4.2.3 Propiedades mecánicas de tracción de los PUU sin y modificados con REG

La **Figura 4-13** y **Tabla 4-5** se presentan los resultados obtenidos en el ensayo de tracción como un promedio de 5 ensayos para las muestras PUU_9 y PUU_11, y para el PUU_13 con 3 probetas. Estos materiales presentan dos zonas, la primera corresponde a la respuesta del segmento duro (HS) y se caracteriza por el alto módulo y bajo alargamiento, y la segunda zona es debido a la fase blanda (SS) que se caracteriza por un mayor alargamiento. En el **Anexo H** se encuentra el análisis estadístico de la prueba mecánica de tracción.

La **Figura 4-13** muestra una disminución en la elongación a la ruptura de 82% para el PUU_11 y de 57% para el PUU_13 con respecto al PUU_9, esto debido a la reducción de la microfase del material por la incorporación del REG que altera la interacción por puentes de hidrógeno del HS, y afecta las propiedades mecánicas [151], [153].

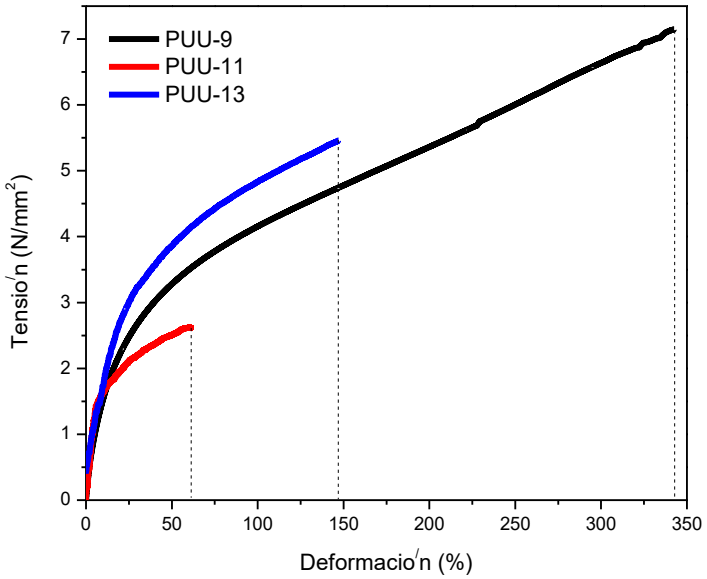


Figura 4-13 Curvas de esfuerzo frente a deformación del ensayo de tracción de los PUU_9, PUU_11, PUU_13.

La heterogeneidad intramolecular puede promover puntos de concentración de esfuerzos debido a las cadenas colgantes e influir en las propiedades finales, tales como la elongación a ruptura y esfuerzo máximo al promover y generar enredos moleculares [7], [106] como se observa en los datos obtenidos en la **Tabla 4-5**.

Para el PUU_11 se observa un aumento en el módulo del 29 % y para el PUU_13 de 25 % respecto al PUU_9, esto indica que debido al cambio de interacciones por puentes de hidrógeno entre los segmentos duros por adición del REG, estos actúen como reforzamiento del polímero, al rompen el ordenamiento necesario de los HS reduciendo la elongación y aumentando el módulo; donde la reducción de mezcla de fases incrementa la rigidez del segmento duro gracias a los grupos colgantes generados en la estructura, o bien por el tamaño molecular de la estructura del HS debido a su carácter voluminoso [154], que puede actuar como un reforzante al generar enredos moleculares y un aumento de la cristalización del SS.

Tabla 4-5 Propiedades de tracción de PUU_9, PUU_11, PUU_13

Muestra	***Módulo de elasticidad E (MPa)***	***σ 25% (MPa)***	***σ 100% (MPa)***	***Resistencia de tracción a rotura***	***Deformación a ruptura***
				σ_{rot} ***(MPa)***	ε_{rot} ***(%)***
PUU_9	16.6± 5.3	2.5	4.1	7.1±1.58	342.4±11.4
PUU_11	21.5±1.9	2.1	N/A	2.6± 4.6	61,0± 5.13
PUU_13	20.7± 2.4	2.9	4.8	5.5±6.8	147.1±8.1

Es claro que si se presenta una reducción en la mezcla de fases se esperaría que el módulo se reduzca debido a que no hay suficientes estructuras de HS que actúen como entrecruzante físico para incrementar la rigidez del segmento duro. Sin embargo, aumenta el módulo, debido a los grupos colgantes generados en la estructura que ocasionan enredos moleculares y reducción la movilidad del SS, afectando tanto el módulo como la elasticidad en el PUUR [7], [154], [106], [107]**.** Esto se evidencia al comparan el PUU_11 y PUU_13; donde, el PUU_13 tiene una menor cantidad de REG agregado que el PUU_11, teniendo un módulo de elasticidad un poco menor que para el PUU_11 pero ambos con mayor rigidez que el PUU_9.

Esto a su vez muestra que a medida que se aumenta el REG disminuye la deformación a la ruptura, a causa de que a pesar, de que siguen existiendo enlaces de puentes de hidrógeno, estos no se ubican en una posición eficiente para aumentar la rigidez, sino que por efecto de las cadenas colgantes se aumentan los enredos moleculares, y entre más enredos se reduce adicionalmente la elongación [155], [156]; ya que, se ve afectado el SS por la aparición de la cadena colgante[7]; de esta manera en cuanto mas REG se agregue al PUU es posible que disminuya más la elongación y aumente más la cristalización del SS al reducir la movilidad segmental, afectando la interacción de los HS y SS, así como su microseparación y repercutiendo en las propiedades mecánicas del elastómero, provocando un comportamiento de copolímero rígido al perder la elasticidad [54], [99], [106], [141], [151], [154].

Teniendo en cuenta que para el PUU_12, no fue posible medir sus propiedades mecánicas, por no formar película; hizo suponer que la adición del REG implicó un cambio también en la reacción y es posible que a pesar de tener un porcentaje de 1.4% mol, este no reaccionara debido al impedimento esteárico, como se explica en la sección 4.1 y se ilustra en la **Figura 4-5**.

Los PUU son materiales de ingeniería que presentan propiedades elásticas debido a las características de microseparación y a los puentes de hidrógeno presentes dentro de su morfología, sin embargo, al introducir en el REG dentro del segmento duro, se afecta sus separaciones de fases y su interacción de puentes de hidrógeno, lo que hace que se reduzca su resistencia térmica levemente, aumente la cristalización del SS de los materiales al actuar estas cadenas como agente de cristalización de la molécula, y aumentar su módulo y reducir la elongación al generar enredos actuando como reforzantes en la molécula.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se sintetizó y purificó ricinoleato de ricino como una mezcla de productos mono y disustituidos como reactivo para la síntesis de un PUU modificado, presentando una mayor proporción de monosustituido. Adicionalmente, se estableció el proceso de síntesis por transesterificación y purificación del producto, indicando las condiciones para cada etapa del proceso global.

Se obtuvo mediante la técnica por solvente y en dos pasos un PUU base y dos PUUR modificados variando el porcentaje molar de REG con el mismo segmento de duro (40%HS). Adicionalmente, se establecieron las condiciones de síntesis para obtener el PUU y el PUUR bajo las mismas condiciones. La incorporación del REG en la estructura PUUR fue verificada por RMN y por FTIR. A través del FTIR se identificó la reducción en la separación de fases a medida que se incrementa la cantidad de REG, mediante la reducción del modo vibraciones del uretano que forma puentes de hidrógeno y el aumento en la intensidad del modo vibración de enlaces uretanos libres.

Mediante los análisis térmicos de DSC y TGA se pudo evidenciar que el REG, afecta su comportamiento térmico, reduciendo la temperatura inicial de degradación del HS a medida que aumenta el REG debido a que esta estructura tiene una menor estabilidad en el HS. Las transiciones del producto polimérico también se ven afectada aumentando la transición vítrea, la fusión y cristalización a medida que se incrementa el REG, debido a que la cadena

colgante, proveniente del aceite de ricino, puede influir como agente nucleante al permite la organización del SS.

Finalmente, a través de los ensayos de tracción se pudo establecer que a medida que se aumenta el REG hay un incremento en el módulo y una reducción en la elongación, ocasionado por los grupos colgantes y como una respuesta al aumento de la cristalización y a los enredos moleculares de los grupos que hacen que el PUU pase a ser un PUUR más rígido y pierda propiedades elásticas.

5.2 Recomendaciones

Este estudio permitió establecer algunos inconvenientes en la síntesis del PUUR, uno de ellos es comprender la interrelación entre el solvente y su efecto en la velocidad de polimerización, ya que para poder obtener el PUU, se requiere de uso de solventes apróticos para controlar la reacción, por lo tanto, es importante establecer la cinética de polimerización mediante la variación del REG para la primera etapa y establecer si los cambios morfológicos son debido al solvente, a las interacciones por puentes de hidrógeno o a la cantidad de REG adicionada. Además de realizar un diseño experimental multifactorial que involucre las causas que pueden afectar el avance de reacción

Se podría plantear otro tipo de síntesis tres etapas de reacción para lograr un terpolímero donde en la primera etapa se reaccione el poliol de alta peso molecular, posteriormente el poliol de bajo peso molecular (REG) y finalmente el EDA. De esta forma se tendría una estructura separada de tres segmentos donde se pueda controlar la estructuración del polímero para mantener el comportamiento elástico del mismo.

De igual forma, se requiere de un estudio más detallado mediante el aumento del HS con la incorporación del REG para estudiar diferentes morfologías, mediante el uso de otras

técnicas como el AFM para verificar los comportamientos obtenidos por FTIR en la microseparación de las fases.

Se sugiere a su vez el estudio catalítico del sistema, se debe comprobar que el REG no afecte la eficiencia del catalizador, y si lo hiciese, buscar un catalizador adecuado para el sistema reaccionante.

Este proyecto es la primera aproximación a la adición de estos productos en un material de ingeniería como es PUU, lo cual requiere de más investigación para el entendimiento de la síntesis mediante la sustitución de estos productos bio-basados con un mayor control morfológico.

A. Anexo: Catálisis y purificación en la transesterificación del REG

A.1. Caracterización de los Catalizadores Heterogéneos Básicos

Se realizó tratamiento previo y se caracterizó dos materias primas para la obtención del catalizador heterogéneo: el óxido de calcio a partir de la cascara de huevo y la cal. Para la purificación del carbonato de calcio, se inició desde el hidróxido de calcio (cal hidratada) obtenida mediante compra en una ferretería local. Este producto contenía impurezas de color oscuro, observadas a simple vista, por ende, se realizó un tamizaje en una malla 100 para separar sólidos mayores a 0.149 mm. El polvo resultante se disuelve en agua teniendo en cuenta que la solubilidad del hidróxido de calcio en agua es de 0.185 g/100 ml. A esta solución se burbujeó dióxido de carbono para obtener el carbonato de calcio según la reacción de la **Figura A-1**. Teniendo en cuenta que el carbonato de calcio precipita en agua, se realizó el burbujeo por una hora y 30 minutos, y se toma como indicador cualitativo el color del agua para verificar la finalización de la reacción.

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

Figura A-1 Reacción de carbonatación del hidróxido de calcio.

La disolución de hidróxido de calcio en agua es inicialmente de color blanco y turbio, y a medida que avanza la reacción hacia la formación del carbonato de calcio, se precipita y a

medida que la reacción de carbonatación avanza, el agua se torna menos turbia hasta que hay una separación de fases donde en la fase superior solo se encuentra agua de color traslucido y claro. Posteriormente se evapora el agua y quedan solamente los sólidos precipitados que en su mayoría debe ser carbonato de calcio. Este carbonato de calcio se secó y se le realizaron pruebas para comprobar la naturaleza química como fue el TGA.

A.1.1 Análisis termogravimétrico de los minerales.

La **Figura A-2** presenta el análisis termogravimétrico de carbonato de calcio purificado y el cual se encuentra resumido en la **Tabla A-1**

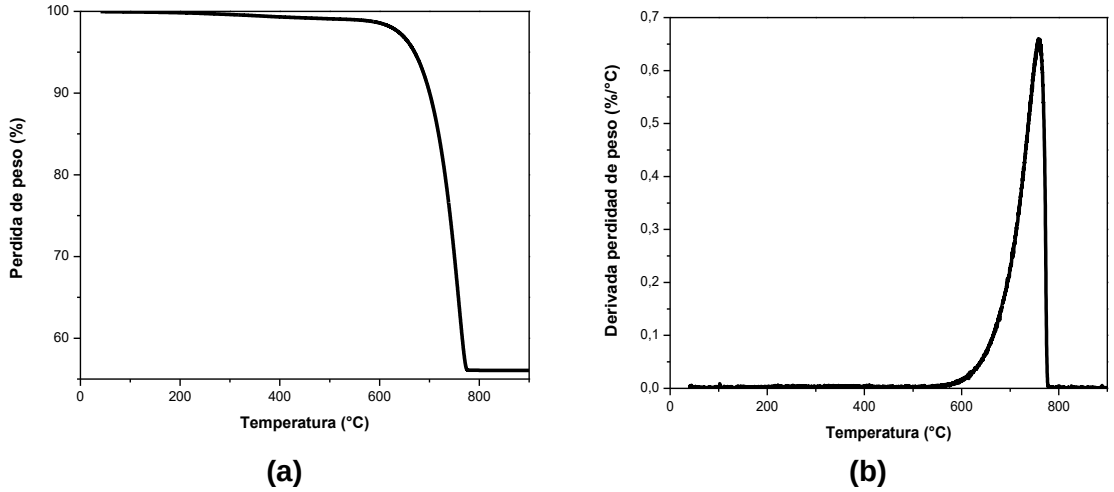


Figura A-2 Termograma del carbonato de calcio purificado.

La **Figura A-3** presenta la reacción de descomposición del carbonato de calcio por aumento de la temperatura hacia la genera del óxido de calcio en proporciones molares.

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

Figura A-3 Descomposición del carbonato de calcio.

Tabla A-1 Degradación térmica del Carbonato de Calcio

Eventos	***$CaCO_3$***
$T_i^{1\ X\%}$[°C]	599.99
Primer estado de degradación [m_1: %]	43.95
$T_{máx1}$ [°C]^p	758.94$^{(0.66\%/°C)}$
Residuo [m_3: %]	56.05

Por lo tanto, si se tiene un X masa de carbonato de calcio en gramos (X g de $CaCO_3$); se puede establecer los moles al dividir peso molecular como se presenta en la ecuación **A.1**.

$$X\ g\ CaCO_3 * \frac{1\ mol\ de\ \ CaCO_3}{M_w\ CaCO_3} = X_1\ mol\ de\ CaCO_3 \qquad \textbf{(A.1)}$$

A partir de la **Figura A-3** y la relación molar **(A.1)** se encuentra que 1 mol de $CaCO_3$ produce un mol de CaO, lo que en masa de óxido de calcio se expresa en la ecuación **(A.2)**

$$X_1\ mol\ de\ CaCO_3 * \frac{1\ mol\ de\ \ CaO}{1\ mol\ de\ \ CaCO_3} * \frac{M_w\ CaO}{1\ mol\ de\ \ CaO} = Y\ g\ de\ CaO \qquad \textbf{(A.2)}$$

Se puede expresar en términos gravimétricos que la masa final (CaO) de la reacción sobre la masa inicial ($CaCO_3$), la cual sería el porcentaje de sólidos remanentes al final de la reacción, por lo tanto, es posible expresar el porcentaje remanente como se muestra en ecuación **(A.3)**

$$\%\ Remanente = \frac{Y\ g\ de\ CaO}{X\ g\ CaCO_3} * 100 = \frac{M_w\ CaO}{M_w\ CaCO_3} \qquad \textbf{(A.3)}$$

Al remplazar valores de los pesos moleculares da como resultado la ecuación **(A.4)**

$$\% \, Remanente = \frac{56.07}{100.08} * 100 = 56.03 \quad \textbf{(A.4)}$$

Se compararon el remanente de sólidos estequiométricos y los remanentes del TGA, esté fueron similares, al ser la diferencia mínima; el porcentaje de diferencia es de 0.035% por lo que se asumió a partir del termograma presentado en la **Figura A-2**, que muestra un solo pico de degradación y el remanente de masa es de 56.05 %, asumiendo una gran pureza del carbonato de calcio el cual fue obtenido a partir de la carbonatación del hidróxido de calcio.

A.1.2 Carbonato de calcio a partir de cáscara de huevo

La **Figura A-4** muestra el proceso de limpieza de la cáscara de huevo; la cual se lavó con agua y manualmente se retiró la membrana de orgánicos, se secó en un horno convectivo a 120ºC durante 24h y posteriormente fue procesada en molino de finos, fue pesada y tamizada en un equipo Ro-tap.

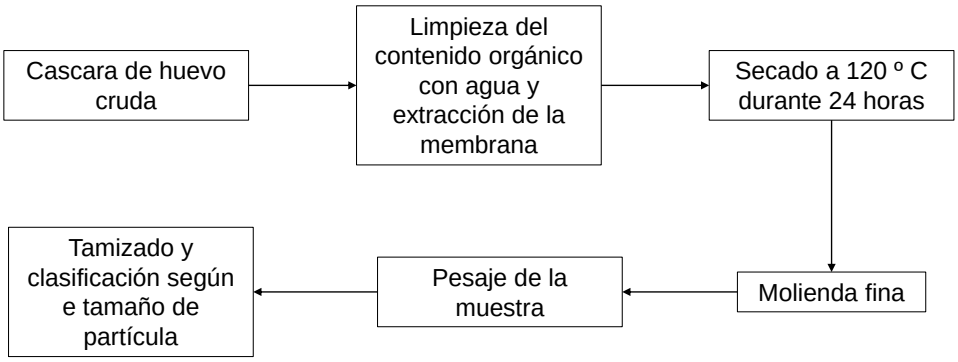
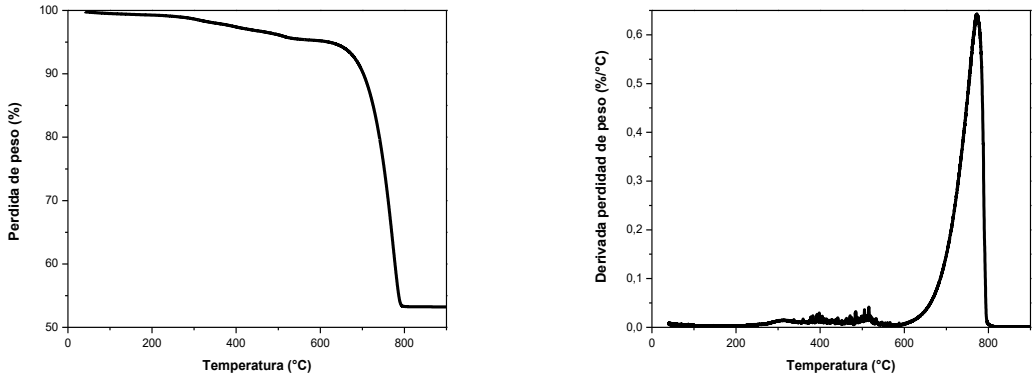


Figura A-4 Representación gráfica de la limpieza de la cáscara de huevo.

La cáscara de huevo que tenía un tamaño inferior a los 0.75 mm, fue obtenida del tamizaje y fue calcinada para obtener óxido de calcio, durante un periodo de 8h a una temperatura de 750ºC. La temperatura de reacción fue obtenida del termograma de la **Figura A-5** a través del TGA de la cascara de huevo.



(a) **(b)**

Figura A-5 Termograma de la cascara de huevo.

La **Figura A-5** muestra una similitud con la **Figura A-2** del carbonato de calcio, pero hay una proporción grande de orgánicos, los cuales se degradan entre 200 y 600ºC, indica que a pesar de la limpieza que se realizó de la cascara de huevo, aún quedaban orgánicos y otras sustancias presentes en el molido de la cascara de huevo, donde el último evento de degradación se muestra en la **Tabla A-2**.

Tabla A-2 Degradación térmica de cáscara de huevo

Eventos	*Cáscara de Huevo*
$T_i^{1\ X\%}$[°C]	200
Degradación de orgánicos [m_1: %]	4.8015
$T_i^{2\ X\%}$[°C]	602.35
Ultimo estado de degradación [m_2: %]	41.9706
$T_{máx2}$[°C]^p	772.27$^{(0.64\%/°C)}$
Residuo [m_3: %]	53.2279

En la **Tabla A-2** se observa que la cantidad de orgánicos es de 4.8%, valores muy cercanos al material orgánico presentado[157], por lo tanto es más adecuado el uso del carbonato de calcio purificado como catalizador heterogéneo que el obtenido a través de cáscara de huevo como se observa en **Figura A-6,** donde se visualiza impureza en el crisol después de la calcinación en horno.

Figura A-6. Calcinación de cascara de huevo molida

A.1.3. FTIR del carbonato de calcio

Figura A-7 muestra la caracterización cualitativa mediante FTIR de los minerales que contienen carbonato de calcio, los modos característicos del carbonato de calcio y los modos vibracionales comunes del carbonato de calcio purificado. En 1400 cm^{-1} se observa el estiramiento del enlace carbono oxígeno, la banda de 872 cm^{-1} que corresponde a la flexión de los enlaces C-O, mientras que el 710 cm^{-1} se observa claramente el enlace calcio – oxígeno [157].

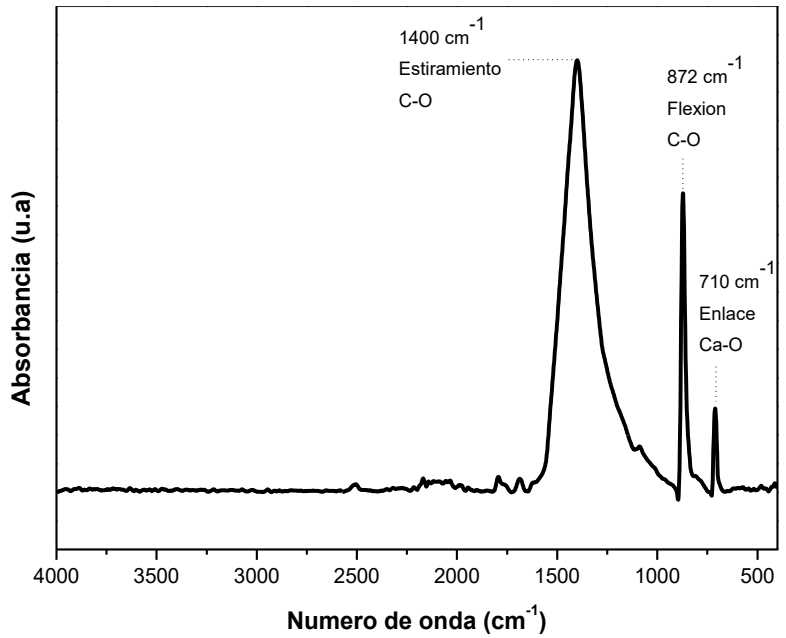


Figura A-7 FTIR del carbonato de calcio.

A.1.4 XRD del óxido de calcio.

La **Figura A-8** muestra el XRD del óxido de calcio, el cual se obtuvo a partir de carbonato de calcio purificado donde se realizó una calcinación a una temperatura de 750ºC durante 8h.

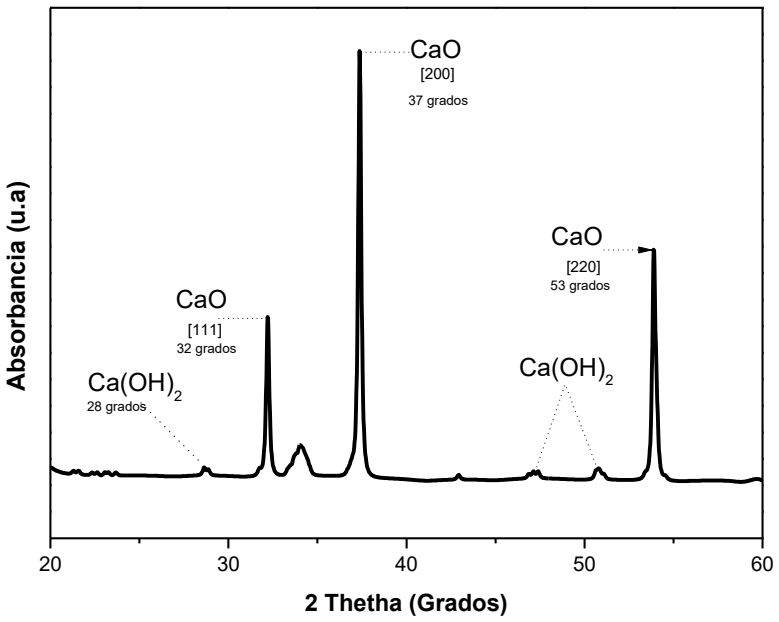


Figura A-8 XRD del Óxido de calcio.

La **Figura A-8** presenta las bandas correspondientes a óxido de calcio (CaO) en 32 º, 37 º y 53 º, se observa también hidróxido de calcio (Ca $(OH)_2$) en las bandas de 28 º, 47 º y 50 º que a pesar de que el óxido de calcio fue inmediatamente almacenado en un ambiente libre de humedad, se presenta hidróxido de calcio, el cual se genera al contacto del óxido de calcio con la humedad del medio y esto influye en la reacción de transesterificación como se muestra más adelante.

A.2. Transesterificación del aceite de ricino con etanol.

Se realizó la transesterificación del aceite de ricino con etanol, como un primer ensayo con el catalizador heterogéneo para poder corroborar si este era más conveniente que el catalizador homogéneo KOH. Se realizó por lo tanto una carga en proporción molar de etanol aceite es de 5:1, se asumió un 2% de carga de catalizador sobre la masa total reaccionante. La **Tabla A-3** presenta los reactivos que se utilizaron en la reacción de transesterificación y en la separación.

Tabla A-3. Materiales utilizados en la reacción.

Compuesto	Origen/Cas	Estado/ Función	Densidad (g/ml)	Temperatura Fusión[f]/Ebullición[e]	Peso molecular (g/mol)
Aceite de Ricino Farmacéutico (A.R)	Laboratorio Athos/ 08001-79-4	Reactivo/ Liquido viscoso	0.95	-18 °C [f] >350 [e]	924.16
Etanol (Et-OH)	Todo Químicos Manizales/ 64-17-5	Reactivo/ Liquido	0.78	-114 °C [f] 78 °C [e]	46.07
Óxido de Calcio (CaO)	N/a/ 1305-78-8	Catalizador/ Solido	3.30	2572 °C [f] 2850 °C [e]	56.1
Ácido clorhídrico 37% (HCl)	MerK/ 7647-01-0	Liquido/ Neutralización	1.19	-26 °C [f] 48 °C [e]	36.46

La **Figura A-9** muestra el reactor donde el aceite de ricino se transesterificó con una capacidad de 250 ml y el cual está equipado con chaqueta para el calentamiento. La temperatura de reacción fue de 70ºC durante 3 horas, y se controló mediante un baño termostatado. La reacción se dio en ambiente inerte, haciendo burbujear nitrógeno seco al sistema y en reflujo infinito el condensador.

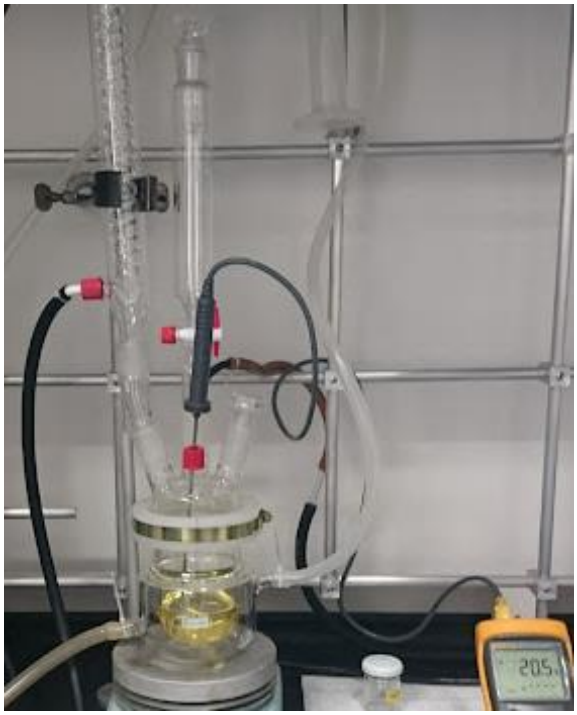


Figura A-9. Montaje de reacción.

A.2.1 Procedimiento de separación en la reacción con catalizador heterogéneo

Una vez finalizada la reacción, se procede a realizar el proceso de separación, el cual comienza con una centrifugación a 4000 rpm durante 8 horas, en el cual, si bien existe una separación de fases, en el fondo se presenta sólido de color blanco, y a pesar de dejar la muestra en reposo, la fase superior sigue siendo turbia, y al medir el pH, denota la presencia de catalizador en la fase superior, como se puede observar en la **Figura A-10.**

Figura A-10 Fases después de la centrifugación.

Después de la centrifugación, se tiene una fase la cual contiene etanol en exceso, ésteres y glicerina, la cual se destila para separar el etanol en exceso, después los ésteres y la glicerina con lavados con agua, y aquí se genera una fuerte emulsión como se muestra en la **Figura A-11**. Esta se decantó, pero generó una fuerte estabilidad y un aumento en la basicidad de la muestra debido a la presencia del hidróxido de calcio.

Figura A-11 Fases después de la centrifugación.

Por lo cual, la solución es acidificada con HCl (0.1 M) para generar cloruro de calcio y agua, esto genera también la separación parcial de la glicerina.

Además, se observa un complejo proceso de separación debido a la estructura molecular del mismo aceite, el cual al contener un grupo hidroxilo, permite que a través de éste se genere interacciones con el agua, y al existir humedad en la reacción se genera una disminución de la actividad catalítica, por la transformación del óxido de calcio con agua a hidróxido, y éste reacciona con el aceite, y forma jabón pesado como se muestra en la **Figura A-12.**

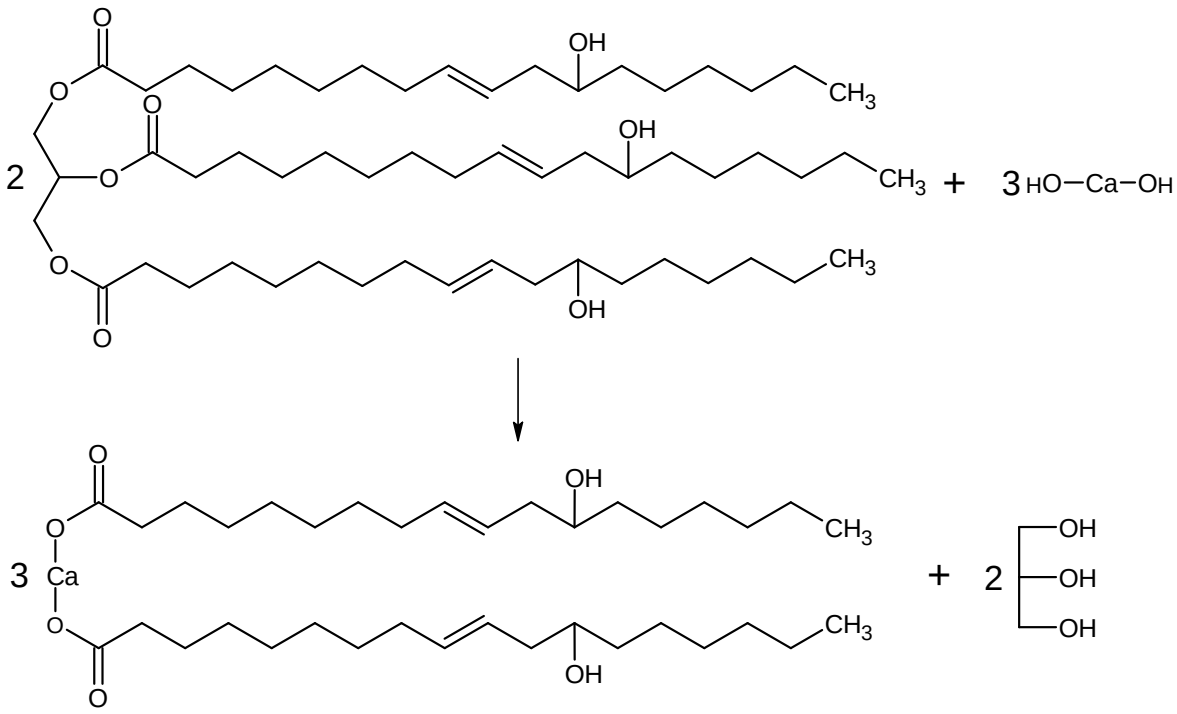


Figura A-12 Formación de jabón de calcio.

Además de la disminución de la actividad catalítica, también es preocupante la formación de este jabón duro, el cual también contribuye a que se dé la estabilidad en la emulsión traducida en una difícil separación [158].

A.2.2 Procedimiento de separación en la reacción con catalizador homogéneo.

En este proceso se realizó la transesterificación de etanol con el catalizador básico homogéneo (KOH y se empleó el mismo montaje utilizado de la **Figura A-9** con una temperatura de 70ºC y 0,5% de catalizador durante 3 horas y una relación molar de etanol a aceite de 9:1. A partir del producto de síntesis, se realizó la separación primero del catalizador por la neutralización del KOH, con HCl 0.5 N. A partir del cual se da una separación de fases, generando la fase oleosa y la fase acuosa, se realizan 3 lavados con 30% de agua destilada, y se separó la fase pesada, la cual se somete a destilación para retira el etanol de exceso, quedando como resultado la imagen mostrada en la **Figura A-13.**

Figura A-13 Producto resultante de la transesterificación con el catalizador homogéneo.

Si se compara las imágenes que se muestra en la **Figura A-3** y **Figura A-13** se observa que es más adecuado el uso de catalizador homogéneo frente al catalizador heterogéneo ya que al momento de la separación, por la naturaleza misma de la molécula del aceite de ricino y/o sus derivados, hace más difícil y complicada la separación, dicho lo anterior, se utilizara el catalizador homogéneo para la transesterificación del aceite de ricino.

B. Anexo: Purificación del REG

Teniendo en cuenta que el sistema más adecuado para la transesterificación del aceite de ricino es el catalizador homogéneo (KOH), de acuerdo a los resultados obtenidos en el **Anexo A**, la **Tabla B-1** muestra las condiciones que se variaron en el proceso de separación en la reacción de transesterificación con DEG. De igual manera se utilizó un método cualitativo para corroborar la separación, como lo son el color, la separación de fases, el tiempo de separación de fases, así como la observación de la separación de fases. En la **Figura B-1** se presenta el proceso de separación y en **Tabla B-1** se presentan las variaciones en la separación para lograr una eficiencia mayor.

Tabla B-1 Variaciones en los procesos de separación.

#	Variación	Descripción
1	R1	Lavado con agua a temperatura ambiente después de la primera separación de fases
2	R2	Dos lavados con agua a temperatura ambiente después de la primera separación de fases
3	R3	Lavado con agua a 60ºC después de la primera separación de fases
4	R4	Dos lavados con agua a 60ºC después de la primera separación de fases
5	R5	Evaporación del agua en horno a 120ºC, después de R4
6	R6	Centrifugación después de R4
7	R7	Sin lavado con agua luego de R6
8	R8	Lavado con Agua y Separación de Fases luego de R6
9	R9	Sin centrifugación luego de R8
10	R10	Centrifugación luego de R8
11	R11	Sin centrifugación luego del lavado con Diclorometano luego de R10
12	R12	Centrifugación luego del lavado con Diclorometano luego de R10

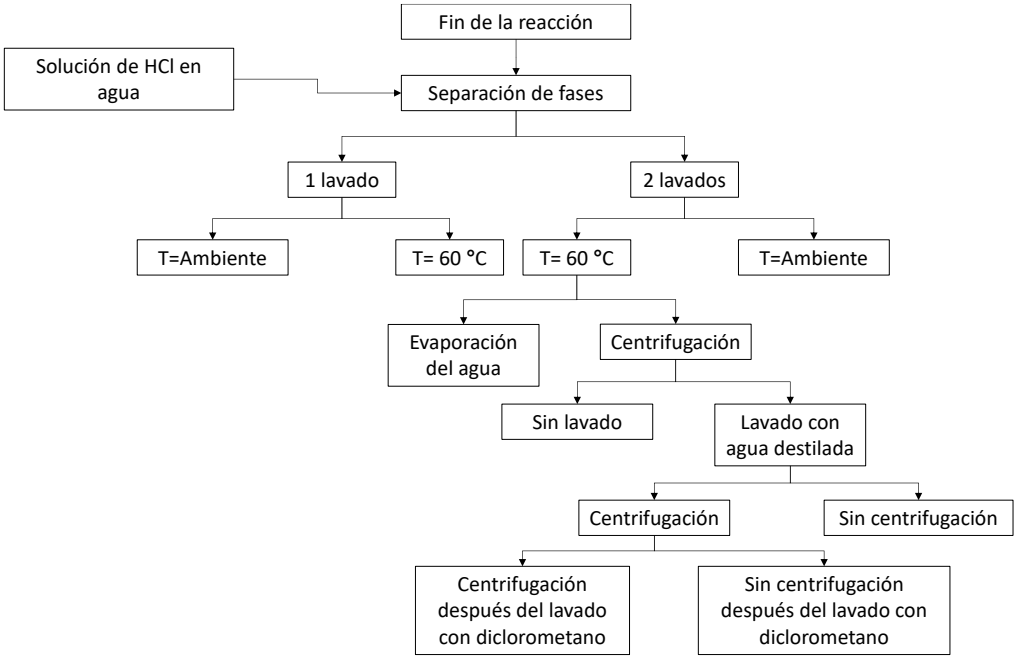


Figura B-1 Representación gráfica de las separaciones.

Separación con etilenglicol

Se realizó la neutralización del catalizador con una solución 0.5 N (acuosa) de HCl del total de masa de catalizador. Está neutralización permite la formación de las fases como se presenta en la **Figura B-2** de forma rápida separando el etilenglicol y la glicerina.

Figura B-2 Separación de fases después de la neutralización.

Posteriormente, se separa la fase liviana de la fase pesada, y ésta después es lavada variando temperatura, entre ambiente y 60ºC, también se varia la cantidad de lavados de uno a dos combinando con la temperatura anteriormente mencionado. La **Figura B-3**

muestra una estabilidad ocasionada por la formación de una emulsión debido a que presencia de la estructura molecular del aceite y sus derivados, así como el etilenglicol que puede también presenta puentes de hidrógeno con el agua.

Figura B-3 Emulsión estable después de los lavados.

Después de 2 lavados con agua destilada al 30% p/p a 60ºC se hace una variación en la cual se espera que se separen las fases, pero esta es muy lenta, y dura aproximadamente 3 semanas pudiendo ocasionar la reacción reversible en el medio acuoso, por lo tanto, se propuso dos formas para elimina el agua por evaporación en un horno a temperatura contante y centrifugación. La evaporación a altas temperaturas afecta el producto ocasionando el cambio de color posterior a la separación por oxidación, tornándose más oscura, mientras que a través de la ultra-centrifugación como se observa en la **Figura B-4** se logra la separación de las fases a temperatura ambiente.

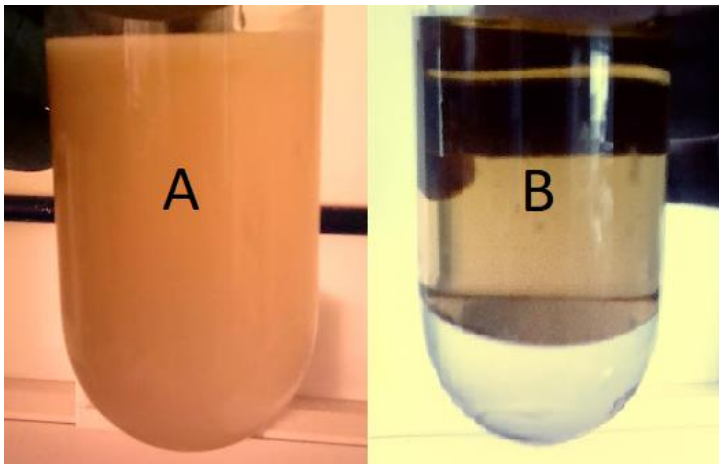


Figura B-4 A. Antes de la centrifugación. B. Después de la centrifugación

La centrifugación se realizó durante 4h a 4000 rpm con eje físico radial de 15 cm, después de esto, es posible entonces decantar la mezcla mostrada en la **Figura B-4 B**. Para separar los ésteres del agua, se realiza mediante la disolución de los esteres en diclorometano al 50% v/v, y finalmente, los productos son recuperados en una rota evaporador y el REG es almacenado para posterior uso.

C. Anexo: Formulación del PUU

La formulación del poliuretano urea se da a partir de la ecuación **(C.1)**, la cual relaciona el porcentaje del HS con una relación molar de isocianato y poliol, junto con los pesos moleculares de los componentes que reaccionan para formar el polímero. La expresión de %HS permite realizar formulaciones donde se puede variar el HS para obtener diferentes comportamientos del material, si el material debe ser elástico la fase continua debe ser SS y el HS actúa como entrecruzaste en menor proporción, pero si el polímero debe ser rígido la fase continua será esta (HS) y la minoritaria el SS. Para la investigación se especifica un producto elástico, luego la fase continua es el SS.

$$\%(HS)=\frac{R(Mw_{Diisocianato}+Mw_{Amina})-Mw_{Amina}}{(Mw_{Poliol}-Mw_{Amina})+R(Mw_{Diisocianato}+Mw_{Amina})}*100 \qquad \textbf{(C.1)}$$

Donde R representa la relación molar, expresada en la ecuación **(C.2):**

$$R=\frac{\text{Moles de Diisocianto}}{\text{Moles de Poliol}} \qquad \textbf{(C.2)}$$

En la ecuación **(C.2)**, se observa que la R debe ser mayor a 1 para poder tener una un producto de poliuretano urea estequiométrico.

Cuando se tiene los pesos moleculares de los reactivos, como estos son constantes, es posible tener R en función del HS mediante siguiente la ecuación (**C.3)**:

$$R=\frac{(\%\frac{Hs}{100})(Mw_{Poliol}-Mw_{Amina})+Mw_{Amina}}{(1-\%\frac{Hs}{100})(Mw_{Diisocianato}+Mw_{Amina})} \quad \textbf{(C.3)}$$

Al fijar el porcentaje de segmento duro (%HS) es posible obtener un valor de R, si se toma como base de cálculo, una mol de poliol para calcular los moles de disocianato de la ecuación **(C.2),** y transfórmala en la ecuación **(C.4):**

$$\text{Moles equivalentes de Diisocianto}=R*\text{Moles de Poliol} \quad \textbf{(C.4)}$$

La funcionalidad de los compuestos es importante, ya que con esta se tiene una construcción molecular en cadena, buscando que sea lo más lineal posible se utiliza funcionalidades de 2 o cercanas a 2 ya que cuando son mayores a 2 presentan ramificaciones, lo cual al no pretenderse que sea un polímero ramificado, es de esta manera que las funcionalidades del poliol es de 2 al tener 2 grupos hidroxilos para reaccionar, el de la Etilendiamina, tiene 2 grupos aminas para reaccionar y el disocianato aproximadamente 2, esto implicar reacciones de equivalentes en la formación de la cadena polimérica. Teniendo en cuenta lo anterior podemos tener las moles de reacción de moles equivalentes ecuación **(C.5) y (C.6).**

$$\text{Eq. de Diisocianto}= f \cdot \text{Moles de Diisocianto} \quad \textbf{(C.5)}$$

$$\text{Eq. de Poliol}= f\cdot\text{Moles de Poliol} \quad \textbf{(C.6)}$$

Para que se dé una reacción estequiométrica completa es necesario que la suma de equivalentes sea igual a 0 teniendo en cuenta las reacciones presentadas en el capítulo 1, donde el diisocianato reacciona con los grupos hidroxilos y con los grupos amina **(C.7)** por ende, la expresión pasa a ser **(C.8).**

$$\sum \text{Moles eq i}=\text{Moles eq de Diisocianto}-\text{Moles eq de Poliol}-\text{Moles eq de amina} \quad \textbf{(C.7)}$$

$$0=\text{Moles eq de Diisocianto}-\text{Moles eq de Poliol}-\text{Moles eq de amina} \quad \textbf{(C.8)}$$

$$\text{Moles eq de amina} = \text{Moles eq de Diisocianto} - \text{Moles eq de Poliol} \quad \textbf{(C.9)}$$

A partir de la ecuación **(C.9)** se obtiene los moles equivalentes de amina necesarios para reaccionar con el disocianato restante de la primera etapa, que ya este reacciona primero con el poliol, y a partir de esto y con la funcionalidad de la amina es posible obtener las moles de amina en la ecuación **(C.10)**

$$\text{Moles de Amina} = \frac{\text{Moles eq de Amina}}{f} \quad \textbf{(C.10)}$$

Con las moles de los reactivos y su respectiva masa molecular es posible obtener las masas de los compuestos a reaccionar.

Formulación del poliuretano urea con el derivado del aceite de ricino

Al incorporar el REG, los grupos hidroxilo de éste serán adicionado como parte del segmento blando de la molécula, como un análogo dentro de la molécula PUU, es decir, se tomará un promedio molecular del poliol REG con respecto a los moles totales de los dos representado como n en la ecuación **(C.11):**

$$n = \frac{\text{Moles REG}}{\text{Moles REG} + \text{Moles poliol}} \quad \textbf{(C.11)}$$

Ahora bien, el peso molecular del conjunto de la unidad repetitiva en el segmento blando será el promedio molecular del que será representado mediante la ecuación **(C.12):**

$$Mw_{Blando}=\sum xi*Mwi=n*Mw_{REG}+(1-n)(Mw_{Poliol}) \quad \textbf{(C.12)}$$

Donde la relación (R) poliol/diisocianato quedaría como se expresa en la ecuación **(C.13):**

$$R=\frac{(\%\frac{Hs}{100})(Mw_{Blando}-Mw_{Amina})+Mw_{Amina}}{(1-\%\frac{Hs}{100})(Mw_{Diisocianato}+Mw_{Amina})} \quad \textbf{(C.13)}$$

De esta manera es posible obtener análogamente como se obtuvo la formulación del poliuretano, el modificado estableciendo un n dentro de la ecuación **(C.14):**

$$R=\frac{(\%\frac{Hs}{100})((n*Mw_{REG}+(1-n)(Mw_{Poliol}))-Mw_{Amina})+Mw_{Amina}}{(1-\%\frac{Hs}{100})(Mw_{Diisocianato}+Mw_{Amina})} \quad \textbf{(C.14)}$$

Aquí se establece los límites de n, que al ser muy pequeño tiende al valor del peso molecular del poliol, esto es físicamente posible, al tener en cuenta que la funcionalidad del REG se toma como 2, se puede establecer los extremos de la función n como se representa en la ecuación **(C.15):**

$$\lim_{n\to 0} n*Mw_{REG}+(1-n)(Mw_{Poliol})\rightarrow Mw_{Poliol} \quad \textbf{(C.15)}$$

Esto quiere decir que al ser predominante el peso del PTMG, este debería verse reflejado en el peso promedio, similar al poliol de alto peso molecular, pero teniendo en cuenta que dichos valores de n estarán entre 0.01 y 0.1.

Los cambios que implica la incorporación del REG, se verán reflejados en las propiedades físicas del polímero, ya que al agregar el REG se empieza a reducir la cantidad de equivalente poliol de alto peso molecular, cambiando su estructura y peso molecular por lo que se pretende que estos cambios sean mínimos con incorporaciones muy bajas del REG, pero que sean medibles físicamente.

D. Anexo: Diseño experimental para la incorporación del REG al PUU

El diseño experimental es unifactorial, donde sola hay un factor como variable, La causa en este caso es la incorporación del REG y los efectos son los cambios que ocasiona sobre las propiedades del PUUR tomando como sistema de control el PUU puro o sin adición de REG. Los factores controlables son principalmente las condiciones de reacción, el modelo de diseño experimental que correlaciona la variable independiente (porcentaje molar REG adicionado) con las variables dependientes. La **Figura D-1** representa esquemáticamente el diseño experimental.

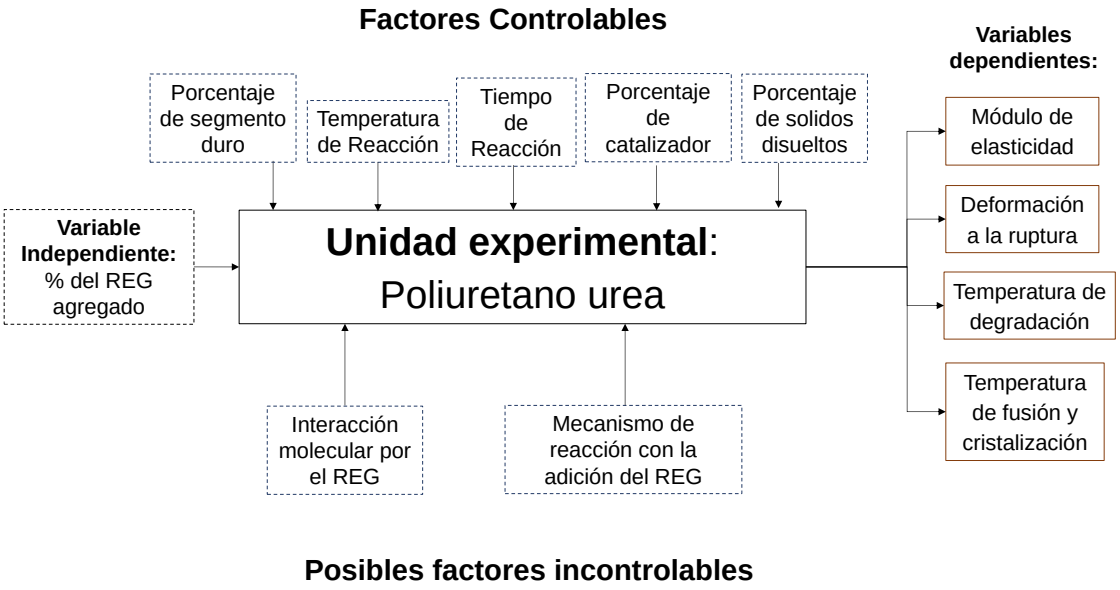


Figura D-1 Diseño de experimento del REG en el PUU.

E. Anexo: Ecuación de Bragg y tratamiento de los XRD

A partir de la ecuación de Bragg **(E.1),** se tomó n, como 1 y se encuentra los valores de la separación de planos (d) a partir del ángulo incidente (θ) para la **Figura 4-3.**

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad \textbf{(E.1)}$$

En la **Tabla E-1** se muestra los valores d para cada ángulo incidente mostrado en la **Figura 4-3.**

Tabla E-1 Angulo de incidencia y separación de planos cristalinos.

2θ (º)	**d (Å)**
10.40	8.51
18.50	4.80
19.20	4.62
23.70	3.75

Se uso el filtro de *Savitzky–Golay* con una regresión polinomial local de grado 2 pasa suavizar la gráfica como se muestra en la **Figura E-1,** posterior a esto se realizó la deconvolución de la señal suavizada, con el ajuste de curvas con distribución de *Gauss* como se muestra en la **Figura E-2**

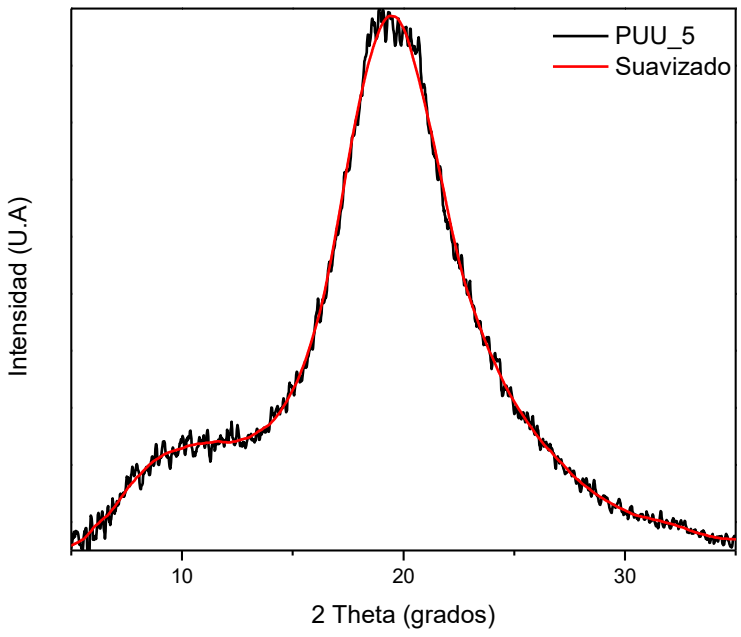


Figura E-1 Suavizado de la señal de XRD

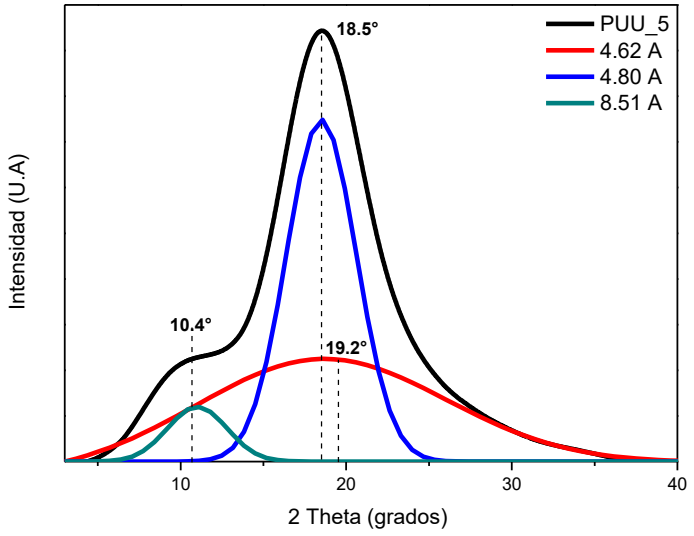


Figura E-2 Deconvolución de la señal suavizada de XRD

Con la deconvolución de las señales de XRD suavizadas se obtuvo las áreas de los picos que se encuentran en la **Figura E-2,** se calculó X_c a partir de la ecuación (**E.2)** [159]**.**

$$X_c = \frac{Área\ (10.4\ °) + Área(18.5)}{Área\ (10.4\ °) + Area(18.5) + Área(Amorfa)} \quad \textbf{(E.2)}$$

Tabla E-1 Resultados de ajuste de curvas de espectros XRD de los PUU.

Muestra	% Sólidos disueltos	Áreas de Picos (%)			Xc (%)
		8.51 Å	4.80 Å	Amorfo	
PUU_5	10	8,76	60,60	30,64	69,36
PUU_6	100*	2,14	51,05	46,81	53,19
PUU_7	20	9,57	46,29	44,14	55,86
PUU_8	26	6,42	47,10	46,48	53,52
PUU_9	32	0,00	39,69	60,31	39,69

Para el PUU_7 se realizó una suavizado con el filtro *Savitzky–Golay* con una regresión polinomial local de grado 2 como se muestra en la **Figura E-3** y cumplir con el modelo de segmentos duros de copolimeros de poliuretano-urea [159]**.**

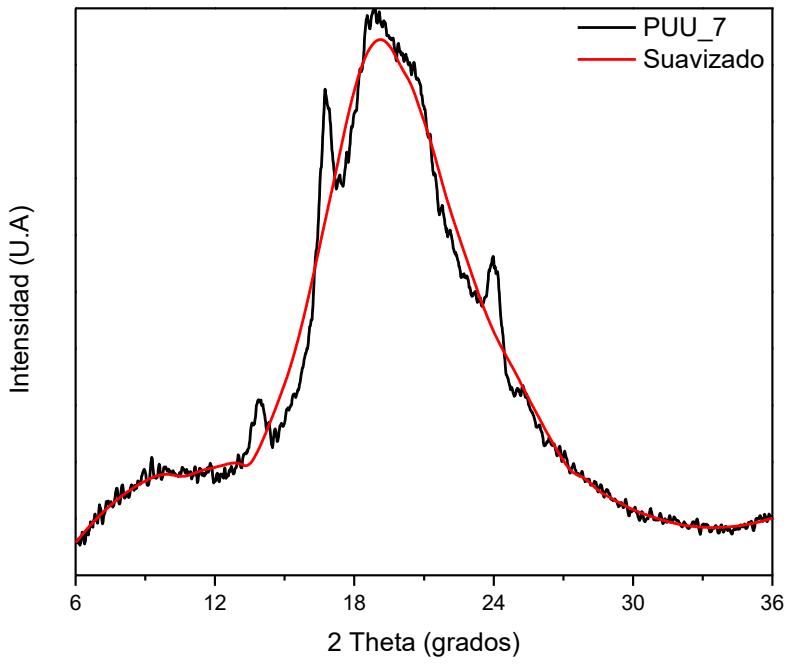


Figura E-3 Suavizado de la señal de XRD

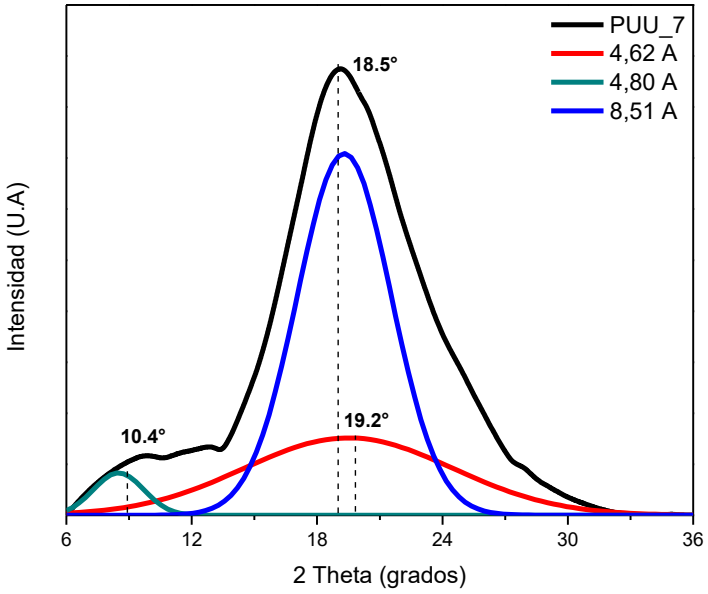


Figura E-4 Deconvolución de la señal suavizada del PUU_7

En la **Figura E-4** se muestra la deconvolución ajustada al modelo de segmentos duros de copolimeros de poliuretano-urea, pero en la **Figura E-3** se observó un suavizado que no se ajusta eficiente al modelo y se observa reflexiones cristalinas muy bien definidas a un porcentaje de 20 % de solidos disueltos, como se muestra en la **Figura E-5.**

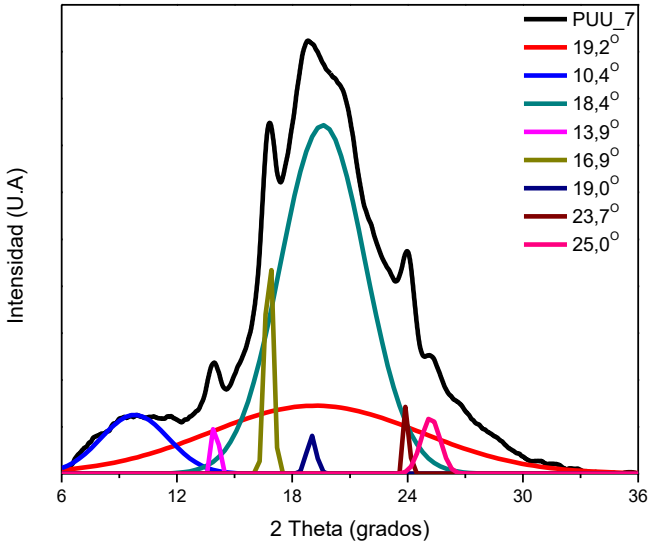


Figura E-5 Deconvolución de la señal sin suavizar del PUU_7

Al tener más reflexiones cristalinas respecto al modelo de segmentos duros, se puede utilizar el modelo [160] que se muestra en la ecuación **(E.3)** teniendo en cuenta que el único halo amorfo se encuentra cerca de 19.2 º

$$X_c = \frac{\sum_i^n Area_{reflexión\ cristalina\ i}}{\sum_i^n Area_{reflexión\ cristalina\ i} + Área(Amorfa)} \quad \textbf{(E.3)}$$

F. Anexo: Deconvoluciones del PUU_9 PUU_11 y PUU_13

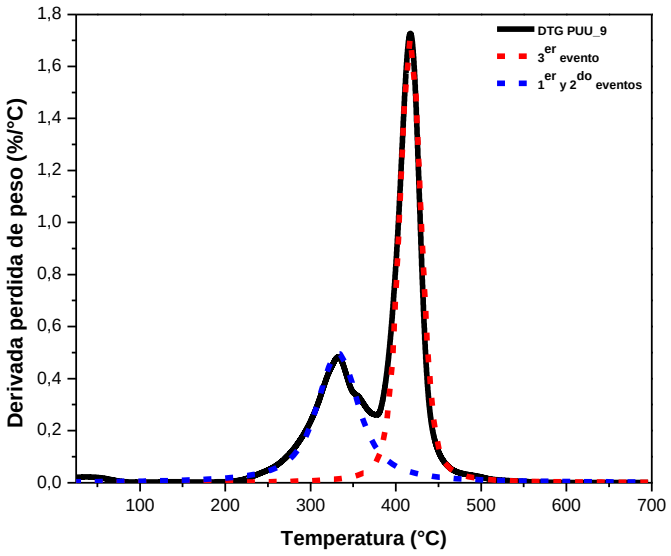


Figura F-1 Deconvoluciones DTG del PUU_9

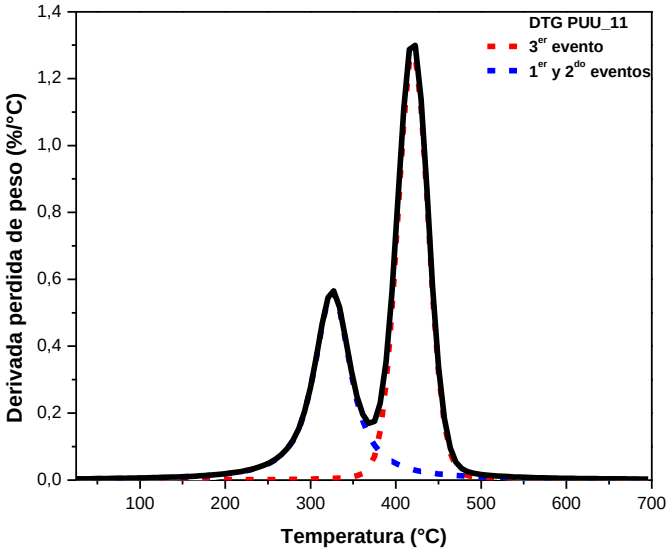


Figura F-2 Deconvoluciones DTG del PUU_11

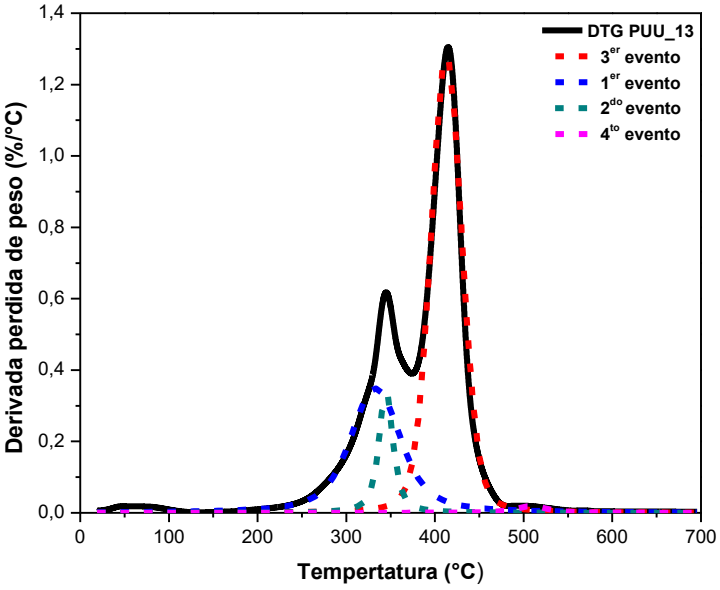


Figura F-3 Deconvoluciones DTG del PUU_13

G. Anexo: Mecanismo de degradación

La **Figura G-1** presenta el mecanismo propuesto de degradación para el PUU, donde en la primera y segunda etapa se rompe la cadena polimérica en los enlaces urea y uretano y forman alcoholes, isocianatos y aminas, posteriormente se produce la dimerización de isocianatos a carbodiimidas, las cuales reaccionan con los grupos hidroxilo, como resultado de la reacción aparecen ureas sustituidas, las cuales son relativamente estables debido a la formación de redes moleculares, estas ureas sustituidas se descomponen en la tercera etapa. También existe la posibilidad de la formación de anillos de isocianurato y carbamilureas, térmicamente estables que se eliminan en la última etapa de degradación [152].

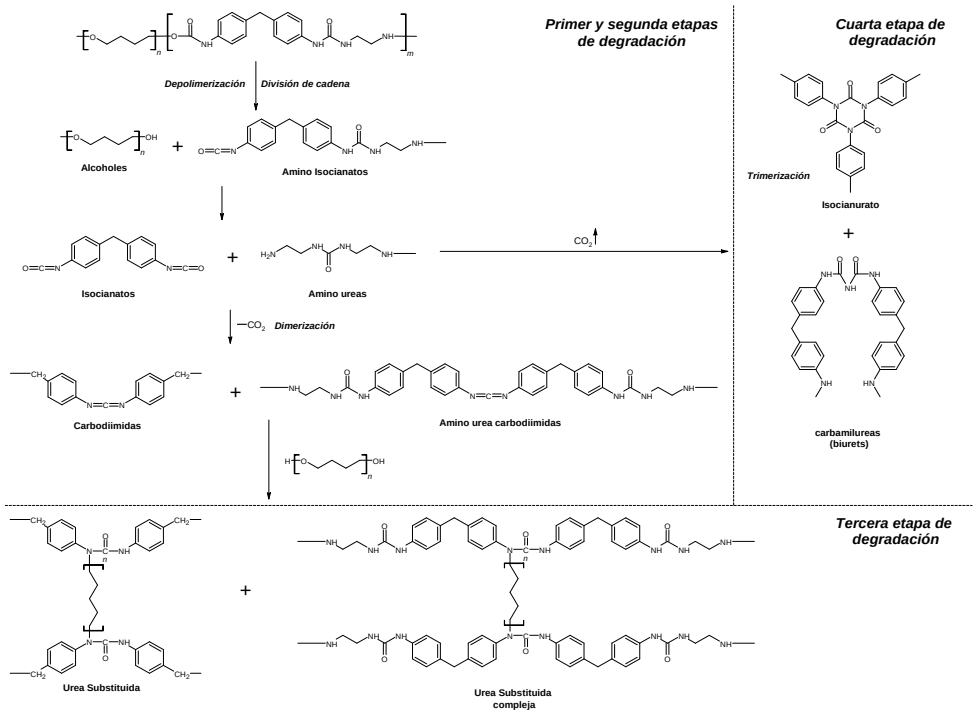


Figura G-1. Mecanismo de degradación térmica del PUU

H. Anexo: Análisis estadístico de tracción

La **Figura H-1**, **Figura H-2** y **Figura H-3**, presentan los promedios junto al error estándar del módulo de elasticidad, resistencia de tracción a la ruptura y la deformación a la ruptura respectivamente.

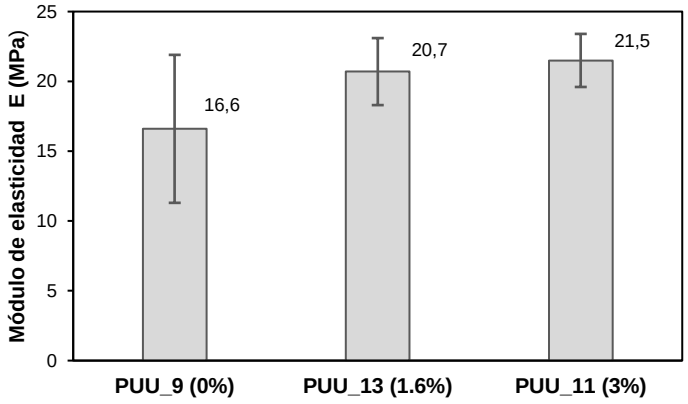


Figura H-1. Promedio y error estándar del módulo de elasticidad

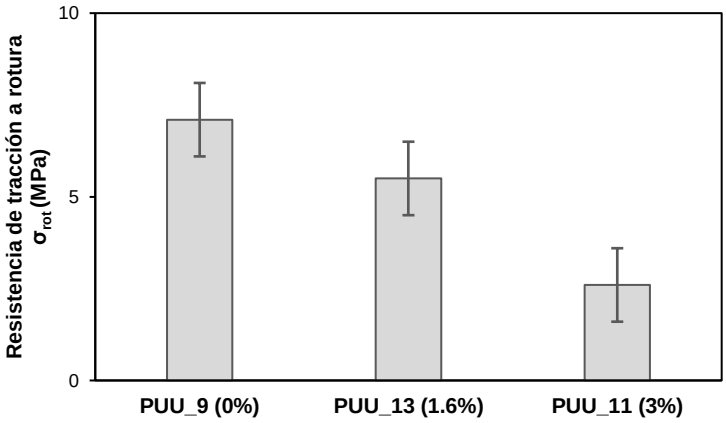


Figura H-2. Promedio y error estándar del módulo de elasticidad

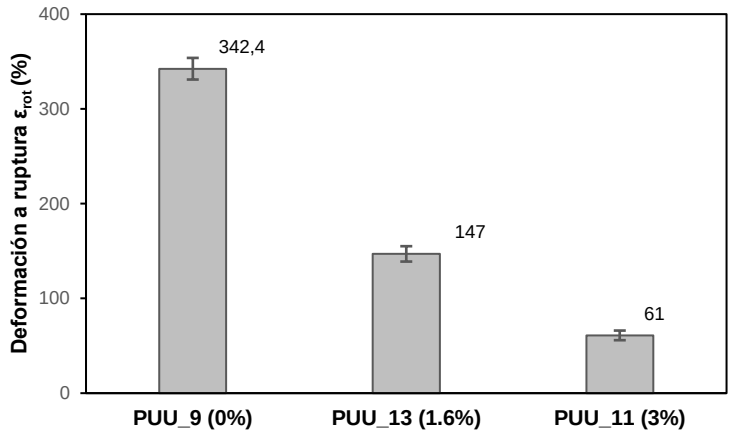


Figura H-3. Promedio y error estándar de la deformación a la ruptura.

Análisis Anova

Se realizó un análisis de varianza de un solo factor, con 5 probetas para repetición, de la cuales se realiza el promedio para cada PUU, se ejemplifica con la deformación a la ruptura y se muestra en la **Tabla H-1** el resumen de los grupos y en la **Tabla H-2** el análisis de varianza entre grupos.

Tabla H-1 Resumen de los grupos de PUU

Grupos	***Cuenta***	***Suma***	***Promedio***	***Varianza***
PUU_9	5	1689,04	337,81	130,9
PUU_11	5	291,75	58,35	27,6
PUU_13	3	408,09	136,03	65,5

Tabla H-2 Análisis de varianza entre grupos.

Origen de las variaciones	***Suma de cuadrados***	***Grados de libertad***	***Promedio de los cuadrados***	***F***	***Probabilidad***	***Valor crítico para F***
Entre grupos	204126,73	2	102063,36	1334,7	7,24105E-13	4,1
Dentro de los grupos	764,69	10	76,47			
Total	204891,42	12				

Como F es mayor al valor crítico para F, muestra que no hay igualdad en la tendencia de las medias entre los grupos, al ser de un solo factor, esto significa que al menos en un caso hay diferencia en las medias, de lo que se podría establecer que la presencia de REG es significativa al cambiar las tendencias, en este análisis no es posible saber cuál es el grupo diferente a los otros 2, pero por correlación se podría presumir que el PUU_9 es diferente a PUU_11 y PUU_13, al no contener REG en PUU_9

Bibliografía

[1] J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, and A. R. Yuvaraj, “Polyurethane types, synthesis and applications – a review,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 115, pp. 114453–114482, 2016, doi: 10.1039/C6RA14525F.

[2] Harvard Growth Lab’s, “The Atlas of Economic Complexity,” *7.0*, 2022. https://atlas.cid.harvard.edu/

[3] American Chemistry Council, “Polyurethane Applications,” 2022. https://www.americanchemistry.com/industry-groups/center-for-the-polyurethanes-industry-cpi/applications-benefits/polyurethane-applications

[4] J. Mattia and P. Painter, “A comparison of hydrogen bonding and order in a polyurethane and poly(urethane-urea) and their blends with poly(ethylene glycol),” *Macromolecules*, vol. 40, no. 5, pp. 1546–1554, 2007, doi: 10.1021/ma0626362.

[5] M. Lee, M. H. Heo, H. Lee, Y. Kim, and J. Shin, “Tunable Softening and Toughening of Individualized Cellulose Nanofibers-Polyurethane Urea Elastomer Composites,” *Carbohydr. Polym.*, 2016, doi: 10.1016/j.carbpol.2016.12.019.

[6] H. K. Lee and S. W. Ko, “Structure and thermal properties of polyether polyurethaneurea elastomers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 50, no. 7, pp. 1269–

1280, 1993, doi: 10.1002/app.1993.070500718.

[7] Y. Xu, Z. Petrovic, S. Das, and G. L. Wilkes, “Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments,” *Polymer (Guildf).*, vol. 49, no. 19, pp. 4248–4258, 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2008.07.027.

[8] T. A. P. Hai *et al.*, “Renewable polyurethanes from sustainable biological precursors,” *Biomacromolecules*, vol. 22, no. 5, pp. 1770–1794, 2021, doi: 10.1021/acs.biomac.0c01610.

[9] S. Albeaik, M. Kaltenberg, M. Alsaleh, and C. A. Hidalgo, “Improving the Economic Complexity Index,” pp. 1–21, 2013.

[10] C. Isola *et al.*, “Life cycle assessment of photodegradable polymeric material derived from renewable bioresources,” *J. Clean. Prod.*, 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.10.177.

[11] ministerio de agricultura y desarrollo Rural, “Red de información y comunicación del sector agropecuario colombiano,” 2020. https://www.agronet.gov.co/Paginas/inicio.aspx

[12] H. Mutlu and M. A. R. Meier, “Castor oil as a renewable resource for the chemical industry,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 112, no. 1, pp. 10–30, 2010, doi: 10.1002/ejlt.200900138.

[13] S. Das, P. Pandey, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “Influence of NCO/OH and transesterified castor oil on the structure and properties of polyurethane: Synthesis and characterization,” *Mater. Express*, vol. 5, no. 5, pp. 377–389, 2015, doi: 10.1166/mex.2015.1254.

[14] M. Sánchez, R. Castañeda, and M. Castañeda S., “Usos y potencialidad de la Higuerilla (Ricinus communis) en sistemas agroforestales en Colombia,” *Pubvet*, vol. 10, no. 6, pp. 507–512, 2016, doi: 10.22256/pubvet.v10n6.507-512.

[15] P. Mazo, L. a. Rios, and D. Estenoz, “Síntesis y caracterización de espumas flexibles de poliuretano obtenidas a partir de aceite de castor maleinizado,” *Polímeros*, vol. 19, no. 2, pp. 149–154, 2009, doi: 10.1590/S0104-14282009000200013.

[16] S. A. Madbouly, Y. Xia, and M. R. Kessler, “Rheological Behavior of Environmentally Friendly Castor Oil-Based Waterborne Polyurethane Dispersions,” 2013.

[17] M. M. Conceição, R. A. Candeia, F. C. Silva, A. F. Bezerra, V. J. Fernandes, and A. G. Souza, “Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 5, pp. 964–975, 2007, doi: 10.1016/j.rser.2005.10.001.

[18] A. M. G. Pilonieta, F. J. I, and L. J. C. Riaño, “Poliuretanos degradables a partir de aceite de higuerilla.,” *Sci. Tech. Año XIII*, vol. 1, no. 36, pp. 1–6, 2007, doi: 10.22517/23447214.4855.

[19] A. Bahadur *et al.*, “Biocompatible waterborne polyurethane-urea elastomer as intelligent anticancer drug release matrix: A sustained drug release study,” *React. Funct. Polym.*, vol. 119, no. March, pp. 57–63, 2017, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2017.08.001.

[20] J. Chen, R. Dong, J. Ge, B. Guo, and P. X. Ma, “Biocompatible, Biodegradable, and Electroactive Polyurethane-Urea Elastomers with Tunable Hydrophilicity for Skeletal Muscle Tissue Engineering,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 51, pp. 28273–28285, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b10829.

[21] R. A. Beck and R. W. Truss, “Effect of chemical structure on the wear behaviour of polyurethane-urea elastomers,” *Wear*, vol. 218, no. 2, pp. 145–152, 1998, doi: 10.1016/S0043-1648(98)00219-1.

[22] A. Reghunadhan and S. Thomas, *Polyurethanes: Structure, Properties, Synthesis, Characterization, and Applications*. Elsevier Inc., 2017. doi: 10.1016/B978-0-12-804039-3.00001-4.

[23] E. Delebecq, J. Pascault, and B. Boutevin, “On the Versatility of Urethane: Urea Bonds/Reversibility , Blocked Isocyanate and Non-isocyanate Polyurethane,” *Chem. Rev.*, vol. 113, pp. 80–118, 2013.

[24] D. K. Chattopadhyay and D. C. Webster, “Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 10, pp. 1068–

1133, 2009, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002.

[25] O. Bayer and G. Farbenindustrie, “Polyurethanes 16.1,” no. 1950, 1988.

[26] A. Brocas, C. Mantzaridis, D. Tunc, and S. Carlotti, “Polyether synthesis: From activated or metal-free anionic ring-opening polymerization of epoxides to functionalization,” *Prog. Polym. Sci.*, 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.09.007.

[27] A. Domanska and A. Boczkowska, “Biodegradable polyurethanes from crystalline prepolymers,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 108, pp. 175–181, 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.017.

[28] D. K. Chattopadhyay and K. V. S. N. Ã. Raju, “Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications,” vol. 32, pp. 352–418, 2007, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003.

[29] Y. Zhou, G. Yuan, and H. Saihua, “Novel CuCo 2 O 4 / graphitic Carbon Nitride Nanohybrids : Highly Effective Catalysts for Reducing CO Generation and Fire Hazards of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites,” *Elsevier B.V.*, 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.03.041.

[30] J. W. Britain and P. G. Gemeinhardt, “Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 4, no. 11, pp. 207–211, 1960, doi: 10.1002/app.1960.070041112.

[31] S. Oprea and Æ. O. Potolinca, “Synthesis of cross-linked polyurethane elastomers with fluorescein linkages,” pp. 4181–4187, 2009, doi: 10.1007/s10853-009-3625-2.

[32] J. T. Garrett, J. Runt, and J. S. Lin, “Microphase separation of segmented poly(urethane urea) block copolymers,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 17, pp. 6353–6359, 2000, doi: 10.1021/ma000600i.

[33] P. A. Ourique *et al.*, “Synthesis, properties, and applications of hybrid polyurethane–urea obtained from air-oxidized soybean oil,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 108, no. April, pp. 15–24, 2017, doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.04.002.

[34] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, and T. Liu, “Crystallization behavior of poly(ε-caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites,” *J. Appl. Polym.*

Sci., vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010, doi: 10.1002/app.

[35] L. May-Hernández, F. Hernández-Sáncehz, J. L. Gomez Ribelles, and R. Sabater i Serra, “Segmented Poly(urethane-urea) Elastomers Based on Polycaprolactone: Structure and Properties,” *J. ofAppliedPolymer Sci.*, vol. 119, p. 2093, Feb. 2011, doi: 10.1002/app.32929.

[36] A. J. Hsieh, J. A. Orlicki, and R. L. Beyer, “Molecular Design of Novel Poly (urethane-urea) Hybrids as Helmet Pads for Ballistic and Blast Trauma Mitigation,” *ARL Tech Rep.*, no. March, 2009.

[37] R. Heath, “Chapter 28 - Isocyanate-Based Polymers: Polyurethanes, Polyureas, Polyisocyanurates, and their Copolymers,” M. B. T.-B. P. M. (Eighth E. Gilbert, Ed. Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 799–835. doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00028-1.

[38] J. C. Ronda, G. Lligadas, and M. Galia, “Review Article Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis,” pp. 46–58, 2011, doi: 10.1002/ejlt.201000103.

[39] Y. Y. Li, X. Luo, and S. Hu, “Bio-based Polyols and Polyurethanes,” *Bio-based Polyols and Polyurethanes*, pp. 1–79, 2015, doi: 10.1007/978-3-319-21539-6.

[40] P. Taylor and Z. S. Petrovi, “Polyurethanes from Vegetable Oils Polyurethanes from Vegetable Oils,” no. December 2012, pp. 37–41, 2008, doi: 10.1080/15583720701834224.

[41] V. Ca, G. Lligadas, J. C. Ronda, and M. Galia, “Renewable polymeric materials from vegetable oils : a perspective,” vol. 16, no. 9, pp. 337–343, 2013, doi: 10.1016/j.mattod.2013.08.016.

[42] *The chemistry of oils and fats*, vol. 2325. 2005. doi: 10.1002/jsfa.2337.

[43] D. S. Ogunniyi, “Castor oil: A vital industrial raw material,” *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 9, pp. 1086–1091, 2006, doi: 10.1016/j.biortech.2005.03.028.

[44] D. E. Rodríguez Arias and J. S. Duque Nieto, “Plan de negocios para el cultivo de Higuerilla, estudio de caso municipio de Balboa (Risaralda),” Universidad

Tecnológica de Pereira, 2010.

[45] M. A. Mdalel and L. S. Esparza Heredia, “Análisis de factibilidad para planta de extracción de aceite de ricino,” Universidad Católica de salta, 2016. [Online]. Available: http://bibliotecavirtualoducal.uc.cl:8081/xmlui/handle/123456789/1423882

[46] S. Tips, J. Ward, W. Collins, and V. Information, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4 th Edition*, no. September. 2010.

[47] F. H. Smith and A. U. Ayres, “Vegetable oil refining by the modified soda ash process,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 33, no. 3, pp. 93–95, 1956, doi: 10.1007/BF02632287.

[48] I. A. Sánchez Medina and K. Huertas Greco, “Obtención y caracterización de biodiesel a partir de aceite de semillas de ricinus communis. (higuerilla) modificadas géneticamente y cultivadas en el eje cafetero,” Universidad Tecnológica de Pereira, 2012.

[49] A. Yeboah *et al.*, “Castor oil (Ricinus communis): A review on the chemical composition and physicochemical properties,” *Food Sci. Technol.*, vol. 41, no. December, pp. 399–413, 2021, doi: 10.1590/fst.19620.

[50] Vertellus and O’Shea, “Castor oil and its chemistry,” 2000. [Online]. Available: www.groshea.com

[51] M. F. Valero, J. E. Pulido, Á. Ramírez, and Z. Cheng, “Sintesis de poliuretanos a partir de polioles obtenidos a partir del aceite de higuerilla modificado por transesterificación con pentaeritritol,” *Quim. Nova*, vol. 31, no. 8, pp. 2076–2082, 2008, doi: 10.1590/S0100-40422008000800031.

[52] S. Miao, P. Wang, Z. Su, and S. Zhang, “Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials,” *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 4, pp. 1692–1704, 2014, doi: 10.1016/j.actbio.2013.08.040.

[53] N. R. Paluvai, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “Fabrication and evaluation of acrylated epoxidized castor oil-toughened diglycidyl ether of bisphenol A nanocomposites,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 93, no. 12, pp. 2107–2116, 2015, doi: 10.1002/cjce.22320.

[54] M. F. Valero *et al.*, “Poliuretanos elastomericos obtenidos a partir de aceite

de ricino y almidon de yuca original y modificado con anhidrido propinico: Sinntesis, propiedades fisicoquímicas y fisicomecánicas," *Quim. Nova*, vol. 33, no. 4, pp. 850–854, 2010, doi: 10.1590/S0100-40422010000400016.

[55] M. F. Valero and L. E. Díaz, "Poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuerilla modificado y poli-isocianatos de lisina: Sinntesis, propiedades mecanicas y termicas y degradación in vitro," *Quim. Nova*, vol. 37, no. 9, pp. 1441–1445, 2014, doi: 10.5935/0100-4042.20140228.

[56] S. Pramanik, K. Sagar, B. K. Konwar, and N. Karak, "Synthesis, characterization and properties of a castor oil modified biodegradable poly(ester amide) resin," *Prog. Org. Coatings*, vol. 75, no. 4, pp. 569–578, 2012, doi: 10.1016/j.porgcoat.2012.05.009.

[57] V. Cardona *et al.*, "Obtención de monoglicéridos de aceite de ricino empleando glicerina refinada y cruda: estudio de las principales variables del proceso," 2010.

[58] A. Franco, "Preparation flexible foam polyurethane from modifications palm oil and castor oil," no. 36, pp. 607–612, 2007.

[59] S. Das, P. Pandey, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "An insight on castor oil based polyuretahne and nanocomposites: resent trends and development," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 56, no. January 2016, pp. 1–30, 2017.

[60] G. Castellar, E. Angulo, and B. Cardozo, "Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogéneos," *Prospect*, vol. 12, no. 2, pp. 90–104, 2014, doi: 10.1007/s11746-016-2798-5.

[61] K. Ramezani, S. Rowshanzamir, and M. H. Eikani, "Castor oil transesteri fi cation reaction : A kinetic study and optimization of parameters," *Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 4142–4148, 2010, doi: 10.1016/j.energy.2010.06.034.

[62] M. Belén Navas, "Estudio de catalizadores heterogéneos en la transesterificación de triglicéridos para obtener biodiesel de segunda generación," Universidad Nacional de La Plata, 2018.

[63] A. Eladeb, A. Aydi, and I. Alenezi, "Ethanolysis of Waste Cooking oils using KOH Catalyst," *Orient. J. Chem.*, vol. 37, no. 6, pp. 1344–1349, 2021, doi:

10.13005/ojc/370611.

[64] S. Baroutian, M. K. Aroua, A. A. A. Raman, and N. M. N. Sulaiman, “Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 11, pp. 1378–1385, 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.05.009.

[65] C. Cabello, S. Rincon, and A. Zeped, “Types of heterogeneous catalysts used for biodiesel production,” *Afinidad*, vol. 74, no. 577, pp. 51–59, 2017.

[66] Z. Helwani, M. R. Othman, N. Aziz, J. Kim, and W. J. N. Fernando, “Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 363, no. 1–2. pp. 1–10, 2009. doi: 10.1016/j.apcata.2009.05.021.

[67] M. Becerra, A. Centeno, and S. A. Giraldo, “Búsqueda de catalizadores sólidos básicos para la producción de biodiesel,” *Inf. Tecnol.*, vol. 21, no. 4, pp. 57–66, 2010, doi: 10.1612/inf.tecnol.4361it.09.

[68] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, and Y. Sugimoto, “Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production,” vol. 87, pp. 2798–2806, 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2007.10.019.

[69] Y. Meng *et al.*, “Synthesis and Characterization of Crosslinked Castor Oil-Based Polyurethane Nanocomposites Based on Novel Silane-Modified Isocyanate and Their Potential Application in Heat Insulating Coating,” *Polymers (Basel).*, vol. 14, no. 9, 2022, doi: 10.3390/polym14091880.

[70] P. Saha, C. Khomlaem, H. Aloui, and B. S. Kim, “Biodegradable polyurethanes based on castor oil and poly (3-hydroxybutyrate),” *Polymers (Basel).*, vol. 13, no. 9, 2021, doi: 10.3390/polym13091387.

[71] J. Pulido *et al.*, “Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de poliol-suspensiones de aceite de higuerilla y almidón de yuca Synthesis and characterization of polyurethane elastomers from polyol-suspensions of castor oil and yucca starch,” *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia Colomb.*, vol. 39, no. Marzo, pp. 100–111, 2007.

[72] S. Oprea, “Synthesis and properties of polyurethane elastomers with castor

oil as crosslinker," *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 87, no. 3, pp. 313–320, 2010, doi: 10.1007/s11746-009-1501-5.

[73] J. Chen, D. Hu, Y. Li, F. Meng, J. Zhu, and J. Zeng, "Castor oil derived poly (urethane urea) networks with reprocessibility and enhanced mechanical properties," *Polymer (Guildf).*, vol. 143, pp. 79–86, 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.04.013.

[74] T. Guan *et al.*, "Mechanically Robust Skin-like Poly(urethane-urea) Elastomers Cross-Linked with Hydrogen-Bond Arrays and Their Application as High-Performance Ultrastretchable Conductors," *Macromolecules*, vol. 55, no. 13, pp. 5816–5825, Jul. 2022, doi: 10.1021/acs.macromol.2c00492.

[75] N. Bhosale, A. Shaik, and S. K. Mandal, "Synthesis and characterization of castor oil based hybrid polymers and their polyurethane-urea/silica coatings," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 125, pp. 103625–103635, 2015, doi: 10.1039/c5ra20356b.

[76] T. A. da Silva, L. P. Ramos, S. F. Zawadzki, and R. V. Barbosa, "Application of Taguchi design to produce polyols based on castor oil derivatives with diethylene glycol," *Mediterr. J. Chem.*, vol. 4, no. 2, pp. 93–99, 2015, doi: 10.13171/mjc.4.2.2015.11.04.15.35/barbosa.

[77] J. Yamanis and M. Adelman, "Transesterification of dmt with ethylene glycol catalyzed by amberlyst 15," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 53, no. 5, pp. 536–540, 1975, doi: 10.1002/cjce.5450530513.

[78] G. Mendow, N. S. Veizaga, and C. A. Querini, "Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: Influence of the catalyst," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 11, pp. 6385–6391, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.01.072.

[79] P. Mazo and L. Galeano, "Esterificación de los ácidos grasos libres (FFA) del aceite crudo de palma. Calentamiento convencional vs microondas," *Sci. Tech.*, vol. XIII, no. 35, pp. 461–465, 2007, [Online]. Available: http://revistas.utp.edu.co/index.php/revistaciencia/article/view/5481

[80] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, and A. A. Aziz, "Biodiesel separation and

purification: A review," *Renew. Energy*, vol. 36, no. 2, pp. 437–443, 2011, doi: 10.1016/j.renene.2010.07.019.

[81] A. Cambiella, J. M. Benito, C. Pazos, and J. Coca, "Centrifugal separation efficiency in the treatment of waste emulsified oils," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 84, no. 1 A, pp. 69–76, 2006, doi: 10.1205/cherd.05130.

[82] J. Fang, S. H. Ye, V. Shankarraman, Y. Huang, X. Mo, and W. R. Wagner, "Biodegradable poly(ester urethane)urea elastomers with variable amino content for subsequent functionalization with phosphorylcholine," *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 11, pp. 4639–4649, 2014, doi: 10.1016/j.actbio.2014.08.008.

[83] H. Shirasaka, S. I. Inoue, K. Asai, and H. Okamoto, "Polyurethane urea elastomer having monodisperse poly(oxytetramethylene) as a soft segment with a uniform hard segment," *Macromolecules*, vol. 33, no. 7, pp. 2776–2778, 2000, doi: 10.1021/ma9917904.

[84] S. Guoliang, D. Youjia, X. U. Tiejun, F. U. Chengbi, and C. Yuannan, "Study on synthesis technology of ethylene glycol potassium," *Ind. Catal.*, vol. 19, no. 12, pp. 71–73, 2011, doi: 10.3969/j.issn.1008-1143.2011.12.015.

[85] M. Di Serio, R. Tesser, A. Dimiccoli, and E. Santacesaria, "Kinetics of ethoxylation and propoxylation of ethylene glycol catalyzed by KOH," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 21, pp. 5196–5206, 2002, doi: 10.1021/ie020082v.

[86] Charles M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters A User's Handbook*, 2nd ed. Boca Raton, 2007. doi: https://doi.org/10.1201/9781420006834.

[87] S. Zhang, C. Campagne, and F. Salaün, "Influence of solvent selection in the electrospraying process of polycaprolactone," *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 3, 2019, doi: 10.3390/app9030402.

[88] R. Subrahmanyam, P. Gurikov, P. Dieringer, M. Sun, and I. Smirnova, "On the road to biopolymer aerogels—dealing with the solvent," *Gels*, vol. 1, no. 2, pp. 291–313, 2015, doi: 10.3390/gels1020291.

[89] J. Bus, F. Groeneweg, and F. Voorst Vader, "Effect of hydrogen bonding on water in oil emulsion properties," in *Surfactants and Macromolecules: Self-*

Assembly at Interfaces and in Bulk, vol. 130, 2008, pp. 122–130. doi: 10.1007/bfb0118250.

[90] J. Ma, Y. Yang, X. Li, H. Sui, and L. He, “Mechanisms on the stability and instability of water-in-oil emulsion stabilized by interfacially active asphaltenes: Role of hydrogen bonding reconstructing,” *Fuel*, vol. 297, no. January, p. 120763, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.120763.

[91] A. U. Hahn and K. L. Mittal, “Mechanism of demulsification of oil-in-water emulsion in the centrifuge,” *Colloid Polym. Sci. Kolloid-Zeitschrift Zeitschrift für Polym.*, vol. 257, no. 9, pp. 959–967, 1979, doi: 10.1007/BF01520721.

[92] R. N. Mukherjea, K. K. Saha, and S. K. Sanyal, “Plasticizing Effect of Acetylated Castor Oil on Castor Oil- Based , Moisture-Cured Polyurethane Film,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 29, no. 9, pp. 653–656, 1978.

[93] R. P. Wool, “4 - POLYMERS AND COMPOSITE RESINS FROM PLANT OILS,” R. P. Wool and X. S. B. T.-B.-B. P. and C. Sun, Eds. Burlington: Academic Press, 2005, pp. 56–113. doi: https://doi.org/10.1016/B978-012763952-9/50005-8.

[94] S. N. Naik, D. K. Saxena, B. R. Dole, and S. K. Khare, “Chapter 21 - Potential and Perspective of Castor Biorefinery,” T. Bhaskar, A. Pandey, S. V. Mohan, D.-J. Lee, and S. K. B. T.-W. B. Khanal, Eds. Elsevier, 2018, pp. 623–656. doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63992-9.00021-5.

[95] I. A. Musa, “The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 25, no. 1, pp. 21–31, 2016, doi: 10.1016/j.ejpe.2015.06.007.

[96] H. Li, S. Niu, and C. Lu, “Pyrolysis Characteristics of Castor Oil through Thermogravimetric Coupled with Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” in *Procedia Engineering*, 2017, vol. 205, pp. 3705–3710. doi: 10.1016/j.proeng.2017.10.292.

[97] G. Dwivedi and M. P. Sharma, “Experimental investigation on thermal stability of Pongamia Biodiesel by thermogravimetric analysis,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 25, no. 1, pp. 33–38, 2016, doi: 10.1016/j.ejpe.2015.06.008.

[98] H. Li, S. Niu, C. Lu, and Y. Wang, “Comprehensive Investigation of the Thermal Degradation Characteristics of Biodiesel and Its Feedstock Oil through TGA-FTIR,” *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 8, pp. 5145–5153, 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b01054.

[99] I. S. Ristić *et al.*, “Thermal stability of polyurethane materials based on castor oil as polyol component,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 111, no. 2, pp. 1083–1091, 2013, doi: 10.1007/s10973-012-2497-x.

[100] P. Chand, C. V. Reddy, J. G. Verkade, and T. Wang, “Novel Characterization Method of Biodiesel Produced from Soybean Oil using Thermogravimetric Analysis David Grewell (corresponding author) Written for presentation at the,” *Asabe*, vol. 0300, no. 08, pp. 1–5, 2008.

[101] S. V. Araújo, B. S. Rocha, F. M. T. Luna, E. M. Rola, D. C. S. Azevedo, and C. L. Cavalcante, “FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 5, pp. 1152–1155, 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.12.026.

[102] F. N. Habib, S. S. Kordestani, F. Afshar-Taromi, and Z. Shariatinia, “A novel topical tissue adhesive composed of urethane prepolymer modified with chitosan,” *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 16, no. 8, pp. 609–618, 2011, doi: 10.1080/1023666X.2011.622483.

[103] S. Ibrahim, A. Ahmad, and N. S. Mohamed, “Characterization of novel castor oil-based polyurethane polymer electrolytes,” *Polymers (Basel).*, vol. 7, no. 4, pp. 747–759, 2015, doi: 10.3390/polym7040747.

[104] T. Panhwar *et al.*, “Physicochemical composition and FTIR characterization of castor seed oil,” *Ukr. Food J.*, vol. 8, no. 4, pp. 778–787, 2019, doi: 10.24263/2304-974X-2019-8-4-9.

[105] A. Yusuf, P. Mamza, A. Ahmed, and U. Agunwa, “EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF CASTOR SEED OIL FROM WILD RICINUS COMMUNIS LINN,” *Int. J. Sci. Environ. Technol.*, vol. 4, pp. 1392–1404, Oct. 2015.

[106] T. Gurunathan, S. Mohanty, and S. K. Nayak, “Isocyanate terminated castor

oil-based polyurethane prepolymer: Synthesis and characterization," *Prog. Org. Coatings*, vol. 80, no. 1, pp. 39–48, 2015, doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.11.017.

[107] S. Sahoo, H. Kalita, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Synthesis of Vegetable Oil-Based Polyurethane: A Study on Curing Kinetics Behavior," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 48, no. 10, pp. 622–634, 2016, doi: 10.1002/kin.21020.

[108] I. A. Mohammed, E. A. J. Al-Mulla, N. K. A. Kadar, and M. Ibrahim, "Structure-property studies of thermoplastic and thermosetting polyurethanes using palm and soya oils-based polyols," *J. Oleo Sci.*, vol. 62, no. 12, pp. 1059–1072, 2013, doi: 10.5650/jos.62.1059.

[109] K. M. Zia, A. Ahmad, S. Anjum, M. Zuber, and M. N. Anjum, "Synthesis and characterization of siloxane-based polyurethane elastomers using hexamethylene diisocyanate," *J. Elastomers Plast.*, vol. 47, no. 7, pp. 625–635, 2015, doi: 10.1177/0095244314526746.

[110] S. Das, P. Pandey, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Influence of NCO/OH and transesterified castor oil on the structure and properties of polyurethane: Synthesis and characterization," *Mater. Express*, vol. 5, no. 5, pp. 377–389, 2015, doi: 10.1166/mex.2015.1254.

[111] Huntsman Corporation, "Technical Data Sheet RUBINATE® 1790 MDI." 2010.

[112] A. Farkas, G. A. Mills, W. E. Erner, and J. B. Maerker, "Triethylenediamine—A New Bicyclic Intermediate and Catalyst for Making Polyurethane Foam," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 51, no. 10, pp. 1299–1300, Oct. 1959, doi: 10.1021/ie50598a039.

[113] A. Farkas, R. L. Mascioli, F. Miller, and P. F. Strohm, "Derivatives of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (triethylenediamine)," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 13, no. 2, pp. 278–284, Apr. 1968, doi: 10.1021/je60037a046.

[114] C. Wang, C. Ma, C. Mu, and W. Lin, "Tailor-made zwitterionic polyurethane coatings: Microstructure, mechanical property and their antimicrobial performance," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 44, pp. 27522–27529, 2017, doi:

10.1039/c7ra04379a.

[115] R. C. R. Nunes, R. A. Pereira, J. L. C. Fonseca, and M. R. Pereira, “X-ray studies on compositions of polyurethane and silica,” *Polym. Test.*, vol. 20, no. 6, pp. 707–712, 2001, doi: 10.1016/S0142-9418(01)00007-1.

[116] H. Ishihara, I. Kimura, and N. Yoshihara, “Studies on Segmented Polyurethane-Urea Elastomers: Structure of Segmented Polyurethane-Urea Based on Poly(tetramethylene glycol), 4,4′-Diphenylmethane Diisocyanate, and 4,4′-Diaminodiphenylmethane,” *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 22, no. 5–6, pp. 713–733, 1983, doi: 10.1080/00222348308245751.

[117] S. Sang, Y. Li, K. Wang, and J. Tang, “Application of blocked isocyanate in preparation of polyurethane(urea) elastomers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, no. 24, 2021, doi: 10.1002/app.50582.

[118] M. Shoaib *et al.*, “Relationship of hard segment concentration in polyurethane-urea elastomers with mechanical, thermal and drug release properties,” *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 1, pp. 88–96, 2017, doi: 10.1016/j.jddst.2016.12.003.

[119] D. K. Chattopadhyay, B. Sreedhar, and K. V. S. N. Raju, “Influence of varying hard segments on the properties of chemically crosslinked moisture-cured polyurethane-urea,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 44, no. 1, pp. 102–118, 2006, doi: 10.1002/polb.20586.

[120] X. Dai *et al.*, “Study on structure and orientation action of polyurethane nanocomposites,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 15, pp. 5615–5623, 2004, doi: 10.1021/ma049900g.

[121] M. Sadeghi, M. A. Semsarzadeh, M. Barikani, and B. Ghalei, “The effect of urethane and urea content on the gas permeation properties of poly(urethane-urea) membranes,” *J. Memb. Sci.*, vol. 354, no. 1–2, pp. 40–47, 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2010.02.070.

[122] L. C. Raghunanan, I. Martínez, C. Valencia, M. C. Sánchez, and J. M. Franco, “Unexpected Selectivity in the Functionalization of Neat Castor Oil under Benign Catalyst-Free Conditions,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 6, pp. 7212–7215, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b00979.

[123] J. Sheth, “Investigation of the Influence of Selected Variables on the Solid State Structure-Property Behavior of Segmented Copolymers,” 2005.

[124] A. Marcos-Fernández, A. E. Lozano, L. González, and A. Rodríguez, “Hydrogen bonding in copoly(ether-urea)s and its relationship with the physical properties,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 12, pp. 3584–3592, 1997, doi: 10.1021/ma9619039.

[125] P. Cinelli, I. Anguillesi, and A. Lazzeri, “Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin,” *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 6, pp. 1174–1184, 2013, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.04.005.

[126] S. J. Peng, Y. Jin, X. F. Cheng, T. B. Sun, R. Qi, and B. Z. Fan, “A new method to synthesize high solid content waterborne polyurethanes by strict control of bimodal particle size distribution,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 86, no. 1, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.03.013.

[127] D. P. Queiroz, M. N. De Pinho, and C. Dias, “ATR-FTIR studies of poly(propylene oxide)/polybutadiene bi-soft segment urethane/urea membranes,” *Macromolecules*, vol. 36, no. 11, pp. 4195–4200, 2003, doi: 10.1021/ma034032t.

[128] A. Cuellar, “Influencia de la separación de fases en poliuretanos-urea sobre la distribucion de cargas estructurales de escala nanometrica,” Universidad Nacional de Colombia, 2013.

[129] M. Abdelrehim, H. Komber, J. Langenwalter, B. Voit, and B. Bruchmann, “Synthesis and characterization of hyperbranched poly(urea-urethane)s based on AA* and B2B* monomers,” John Wiley & Sons, Ltd, 2004. doi: https://doi.org/10.1002/pola.20154.

[130] A. S. More, T. Lebarbé, L. Maisonneuve, B. Gadenne, C. Alfos, and H. Cramail, “Novel fatty acid based di-isocyanates towards the synthesis of thermoplastic polyurethanes,” *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 4, pp. 823–833, 2013, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2012.12.013.

[131] Q. W. Lu, T. R. Hoye, and C. W. Macosko, “Reactivity of common functional groups with urethanes: Models for reactive compatibilization of thermoplastic

polyurethane blends," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 40, no. 14, pp. 2310–2328, 2002, doi: 10.1002/pola.10310.

[132] A. Kyritsis, K. Raftopoulos, M. A. Rehim, S. S. Shabaan, A. Ghoneim, and G. Turky, "Structure and molecular dynamics of hyperbranched polymeric systems with urethane and urea linkages," *Polymer (Guildf).*, vol. 50, no. 16, pp. 4039–4047, 2009, doi: 10.1016/j.polymer.2009.06.037.

[133] C. N. Beecher and C. K. Larive, "1H and 15N NMR Characterization of the Amine Groups of Heparan Sulfate Related Glucosamine Monosaccharides in Aqueous Solution," *Anal. Chem.*, vol. 87, no. 13, pp. 6842–6848, Jul. 2015, doi: 10.1021/acs.analchem.5b01181.

[134] A. Frick and A. Rochman, "Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC)," *Polym. Test.*, vol. 23, no. 4, pp. 413–417, 2004, doi: 10.1016/j.polymertesting.2003.09.013.

[135] L. M. Leung and J. T. Koberstein, "DSC Annealing Study of Microphase Separation and Multiple Endothermic Behavior in Polyether-Based Polyurethane Block Copolymers," *Macromolecules*, vol. 19, no. 3, pp. 706–713, 1986, doi: 10.1021/ma00157a038.

[136] J. L. Hong, C. P. Lillya, and J. C. W. Chien, "Degree of phase separation in polyether-polyurethane copolymers with different chemical structures of hard segments," *Polymer (Guildf).*, vol. 33, no. 20, pp. 4347–4351, 1992, doi: 10.1016/0032-3861(92)90278-5.

[137] J. T. Haponiuk, A. Balas, and T. Kawka, "Application of the DSC analysis of thermoplastic polyurethane elastomers to a comparative study of their technological properties," *J. Therm. Anal.*, vol. 36, no. 6, pp. 2249–2252, 1990, doi: 10.1007/BF01914162.

[138] S. G. Musselman, T. M. Santosusso, J. D. Barnes, and L. H. Sperling, "Domain structure and interphase dimensions in poly(urethaneurea) elastomers using DSC and SAXS," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 37, no. 18, pp. 2586–2600, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1099-0488(19990915)37:18<2586::AID-POLB4>3.0.CO;2-A.

[139] C. Hepburn, *Polyurethane elastomers*, Segunda. Nueva York: Elsevier Ltd.,

2012.

[140] Y. H. Que *et al.*, “The crystallisation, microphase separation and mechanical properties of the mixture of ether-based tpu with different ester-based tpus,” *Polymers (Basel).*, vol. 13, no. 20, 2021, doi: 10.3390/polym13203475.

[141] P. K. Saxena *et al.*, “Crystallization behavior of poly(ε-caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites,” *Macromolecules*, vol. 10, no. 2, pp. 149–154, 2014, doi: 10.1002/app.

[142] A. Stribeck, B. Eling, E. Pöselt, M. Malfois, and E. Schander, “Melting, Solidification, and Crystallization of a Thermoplastic Polyurethane as a Function of Hard Segment Content,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 220, no. 11, pp. 1–10, 2019, doi: 10.1002/macp.201900074.

[143] Y. L. Uscátegui *et al.*, “Candidate polyurethanes based on castor oil (ricinus communis), with polycaprolactone diol and chitosan additions, for use in biomedical applications,” *Molecules*, vol. 24, no. 2, pp. 237–267, 2019, doi: 10.3390/molecules24020237.

[144] Y. C. Chen and W. Tai, “Castor oil-based polyurethane resin for low-density composites with bamboo charcoal,” *Polymers (Basel).*, vol. 10, no. 10, 2018, doi: 10.3390/polym10101100.

[145] I. Navarro-Baena *et al.*, “Thermal Degradation Effects on Polyurethanes and Their Nanocomposites,” *React. Mech. Therm. Anal. Adv. Mater.*, pp. 165–189, 2015, doi: 10.1002/9781119117711.ch7.

[146] Y. Zhang, Z. Xia, H. Huang, and H. Chen, “Thermal degradation of polyurethane based on IPDI,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 84, no. 1, pp. 89–94, 2009, doi: 10.1016/j.jaap.2008.11.008.

[147] F. Gaboriaud and J. P. Vantelon, “Mechanism of Thermal Degradation of Polyurethane Based on Mdi and Propoxylated Trimethylol Propane.,” *J. Polym. Sci. A1.*, vol. 20, no. 8, pp. 2063–2071, 1982, doi: 10.1002/pol.1982.170200809.

[148] L. Jiao, H. Xiao, Q. Wang, and J. Sun, “Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-

MS," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 12, pp. 2687–2696, 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.032.

[149] M. F. Valero, J. E. Pulido, Á. Ramírez, D. C. Camargo, and D. Navas, "Caracterización físico-mecánica, térmica y morfológica de polímeros de redes interpenetradas con base en poliuretano obtenido a partir de aceite de ricino y almidón modificados/polimetilmetacrilato (PMMA)," *Polímeros*, vol. 21, no. 4, pp. 293–298, 2011, doi: 10.1590/S0104-14282011005000050.

[150] H. Sui, X. Ju, X. Liu, K. Cheng, Y. Luo, and F. Zhong, "Primary thermal degradation effects on the polyurethane film," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 101, no. 1, pp. 109–113, 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.11.021.

[151] A. D. Macalino, V. A. Salen, and L. Q. Reyes, "Castor Oil Based Polyurethanes: Synthesis and Characterization," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 229, no. 1, 2017, doi: 10.1088/1757-899X/229/1/012016.

[152] M. Berta, C. Lindsay, G. Pans, and G. Camino, "Effect of chemical structure on combustion and thermal behaviour of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 5, pp. 1179–1191, 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.027.

[153] C. S. P. Sung and N. S. Schneider, "Infrared Studies of Hydrogen Bonding in Toluene Diisocyanate Based Polyurethanes," *Macromolecules*, vol. 8, no. 1, pp. 68–73, 1975, doi: 10.1021/ma60043a015.

[154] O. Smith and S. Cristol, *Organic Chemistry*, Primera. Nueva York: Reinhold Publishing Corporation, 1970.

[155] F. Yeh, B. S. Hsiao, B. B. Sauer, S. Michel, and H. W. Siesler, "In-situ studies of structure development during deformation of a segmented poly(urethane-urea) elastomer," *Macromolecules*, vol. 36, no. 6, pp. 1940–1954, 2003, doi: 10.1021/ma0214456.

[156] K. Madhavan and B. S. R. Reddy, "Synthesis and characterization of poly(dimethylsiloxane-urethane) elastomers: Effect of hard segments of polyurethane on morphological and mechanical properties," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 44, no. 9, pp. 2980–2989, May 2006, doi: https://doi.org/10.1002/pola.21401.

[157] R. Rohim, R. Ahmad, N. Ibrahim, N. Hamidin, and C. Z. Azner Abidin, “Characterization of calcium oxide catalyst from eggshell waste,” *Adv. Environ. Biol.*, vol. 8, no. 22, pp. 35–38, 2014.

[158] A. Anantapinitwatna *et al.*, “Water influence on the kinetics of transesterification using CaO catalyst to produce biodiesel,” *Fuel*, vol. 296, no. March, p. 120653, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.120653.

[159] L. Ning, W. De-Ning, and Y. Sheng-Kang, “Crystallinity and hydrogen bonding of hard segments in segmented poly(urethane urea) copolymers,” *Polymer (Guildf).*, vol. 37, no. 16, pp. 3577–3583, 1996, doi: 10.1016/0032-3861(96)00166-8.

[160] J. Puiggalí and L. Franco, “Estudio de la cristalización y de la transición de Brill en el Nylon 5,6,” 1998.