



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS
BIODEGRADABLES**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

ADILEILY OLIVARES JIMÉNEZ



CD.MX.

AÑO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ**
VOCAL: **VICTOR ANTONIO ARANDA VILLADA**
SECRETARIO: **JOSÉ MANUEL BURELO TORRES**
1er. SUPLENTE: **GUSTAVO ADOLFO ZELADA GUILLÉN**
2° SUPLENTE: **SELENA GUTIÉRREZ FLORES**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Instituto de Investigaciones en materiales, Departamento de polímeros, Laboratorio L-C-105.

Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Facultad de Química, Química sustentable, Laboratorio 110.

ASESOR DEL TEMA:

M. en C. José Manuel Burelo Torres

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. Selena Gutiérrez Flores

SUSTENTANTE:

Adileily Olivares Jiménez

Agradecimientos

Al M. en C. José Manuel Burelo por su guía en el desarrollo de esta investigación.

A los Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev y Dra. Selana Gutiérrez por sus investigaciones y apoyo para que este trabajo se llevara a cabo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales IIM de la UNAM por permitirme utilizar sus instalaciones para realizar este trabajo.

A la Facultad de Química de la UNAM por la oportunidad de enriquecerme con conocimiento y buenas experiencias a lo largo de mi carrera estudiantil.

A la Secretaría de Atención a la Comunidad Universitaria a través del Programa de Vinculación con los Egresados de la UNAM y con el apoyo de la Dirección General de Orientación y Atención Educativa por la beca de titulación para egresados de alto rendimiento otorgada para modalidad de tesis.

A CONACYT (proyecto No. 214176/14) y PAPIIT-UNAM (IA207418 y IA208716), por el apoyo económico para esta investigación.

A Gerardo Cedillo V., Salvador López M., Karla Eriseth Reyes M. y Miguel Ángel Canseco M., por sus apoyos en las técnicas de RMN, GPC, Análisis térmicos, y FT-IR respectivamente.

E. Tapia del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural LANCIC-IQ-UNAM a través de los proyectos financiados CONACYT (LN 1 Instituto de Química UNAM 232619, LN 260779, LN 279740, LN 293904, LN 271614 y LN 293904) por su asistencia técnica.

Dra. Herminia Loza Tavera e M. en C. Itzel Gaytán del Departamento de Bioquímica de la Facultad de Química por su colaboración en los estudios previos de biodegradación.

Le dedico este trabajo a mis hermanas, mis padres y a todos los que me impulsaron para llegar hasta aquí.

Contenido

Resultados relacionados con la investigación	7
Glosario	9
Índice de figuras.....	10
Índice de esquemas	13
Índice de tablas.....	14
Resumen.....	15
Justificación	17
Hipótesis.....	18
Objetivos	19
Capítulo I. Antecedentes	20
1.1 Hule Natural.....	20
1.2 Hule Industrial.....	24
1.2.1 Polibutadieno (PB).....	26
1.2.2 Hule estireno-butadieno-estireno (SBS)	27
1.3 Reacciones de metátesis	28
1.4 Catalizadores de metátesis	31
1.5 Síntesis de dioles y polioles comerciales derivados del petróleo	34
1.6 Síntesis de poliuretano	38
1.7 Estudio de biodegradación en polímeros	39
Capítulo II. Parte Experimental.....	41
2.1 Materiales y reactivos	41
2.2 Equipos y mediciones	44
2.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	44
2.2.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón, ¹ H-RMN	45
2.2.3 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).....	45
2.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	45
2.2.5 Cromatografía líquida de alta resolución acoplado a MS (HPLC-MS).....	45
2.3 Síntesis y caracterización de dioles insaturados vía <i>self</i> -metátesis utilizando alcoholes α -insaturados y el monoterpeno β -citronellol.....	46

2.4 Síntesis y caracterización de macrodioles insaturados por degradación vía metátesis cruzada entre el hule (natural o industriales) y el alcohol α -insaturado, 10-undecen-1-ol y el monoterpeno, β -citronellol	47
2.5 Síntesis y caracterización de poliuretanos insaturados.....	48
Capítulo III. Resultados y Discusiones	50
3.1 Síntesis y caracterización de dioles insaturados vía <i>self</i> -metátesis utilizando alcoholes α -insaturados y el monoterpeno β -citronellol.....	50
3.1.1 Espectroscopia infrarroja	52
3.1.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	54
3.1.3 Pesos moleculares	57
3.2 Síntesis y caracterización de macrodioles insaturados por degradación vía metátesis cruzada entre el hule (natural o industriales) y el alcohol α -insaturado, 10-undecen-1-ol y el monoterpeno, β -citronellol	61
3.2.1 Espectroscopia infrarroja	65
3.2.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	70
3.2.3 Propiedades Térmicas.....	77
3.2.3.1 Análisis Termogravimétrico	77
3.2.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	78
3.2.4 Síntesis de macrodioles: optimización de catalizador	79
3.3 Síntesis y caracterización de poliuretanos insaturados presumiblemente biodegradables ..	83
3.3.1 Espectroscopia infrarroja	85
3.3.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	88
3.3.3 Análisis térmicos.....	91
3.4 Degradación de poliuretanos.....	95
3.4.1 Estudios de biodegradación con consorcios microbianos BP6 y BP8 y hongo cladosporium	95
Capítulo IV. Conclusiones.....	97
Capítulo V. Referencias	99
Capítulo VI: Anexos.....	109

Resultados relacionados con la investigación

- Artículo publicado. Manuel Burelo, Adileily Olivares Jiménez, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez Flores. (2018). Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. 4(4):546-552. ISSN: 2448-6663.
- Presentación del póster “*Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables*”, 6ª Semana de las Ciencias y la Educación Científica que se llevó a cabo en la Escuela Nacional Preparatoria No. 2 Erasmo Castellanos Quinto, 09 de noviembre de 2018. Adileily Olivares Jiménez, Miguel Ángel Sandoval Jiménez, Mikhail A. Tlenkopatchev[†], Selena Gutiérrez Flores · Itzel Gaytán, Herminia Loza-Tavera, José Manuel Burelo.
- Presentación Oral “*Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables*” IX Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química de la Universidad Autónoma Metropolitana que se realizó del 26 al 28 de septiembre de 2018. Manuel Burelo, Adileily Olivares Jiménez, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez Flores.
- “*Synthesis and characterization of biodegradable polyurethanes*” as Poster modality, in the New Trends in Polymer Chemistry and Characterization Symposium at the XXVII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 19th to 24th, 2018. José Manuel Burelo, Adileily Olivares Jiménez, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez Flores.
- Presentación del póster “*Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables*”, Sexto Simposio Anual de Estudiantes del Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM-UNAM, del 4 al 6 de abril del 2018,

abstract en memorias, Adileily Olivares Jiménez, José Manuel Burelo, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez Flores.

- Proyecto de estancia corta de investigación de la Facultad de Química-UNAM “*Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables*”, semestre 2018-1. Adileily Olivares Jiménez, Miguel Ángel Sandoval Jiménez, Mikhail A. Tlenkopatchev[†], José Manuel Burelo.
- Proyecto de estancia estudiantil en la Facultad de Química-UNAM “*Síntesis de nuevos poliuretanos insaturados*”, Semestre 2018-1. Adileily Olivares Jiménez, Mikhail A. Tlenkopatchev[†], José Manuel Burelo.

Glosario

10un	10-undecen-1-ol
ATC	Agente de transferencia de cadena
βc	β -citronellol
CDCl₃	Cloroformo deuterado
DBTL	Dilaurato de dibutilestaño
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
FT-IR	Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HN	Hule natural
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
Mn	Peso molecular
PB	<i>cis</i> -1,4-polibutadieno
PDI	Índice de polidispersidad
PU	Poliuretano
RMN	Resonancia magnética nuclear
[Ru]	Catalizador alquilideno a base de rutenio, Hoveyda-Grubbs 2 ^a Gen.
SBS	Copolímero en bloque estireno-butadieno
T_{amb}	Temperatura ambiente
T_d	Temperatura de descomposición
TDI	2,4-Diisocianato de tolueno
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano

Índice de figuras

Figura 1. Distribución de hule natural en México: <i>Hevea brasiliensis</i> , <i>Castilla elástica</i> y <i>Manikara zapota</i> , <i>Parthenium argentatum</i>	22
Figura 2. Algunos alcoholes que se encuentran en la naturaleza.	34
Figura 3. Espectros de FT-IR de 9-decen-1-ol y el diol D9 obtenido vía <i>self</i> -metátesis... ..	52
Figura 4. Espectros de FT-IR de 10-undecen-1-ol y el diol D10 obtenido vía <i>self</i> -metátesis.	53
Figura 5. Espectros de FT-IR de β -Citronellol y el diol DBC obtenido vía <i>self</i> -metátesis.	54
Figura 6. Espectros de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS) de 9-decen-1-ol y el diol D9 obtenido vía <i>self</i> -metátesis.	55
Figura 7. Espectros de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS) de 10-undecen-1-ol y el diol D10 obtenido vía <i>self</i> -metátesis.	56
Figura 8. Espectros de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS) de β -citronellol y el diol DBC obtenido vía <i>self</i> -metátesis.	57
Figura 9. Espectro de HPLC-MS (ESI^+) del diol D10 obtenido vía <i>self</i> -metátesis.	59
Figura 10. Espectro de HPLC-MS (ESI^+) del diol DBC obtenido vía <i>self</i> -metátesis.	60
Figura 11. Espectros de FT-IR de hule natural (HN), β -citronellol puro y el macrodiol HN-DBC obtenido vía metátesis.....	66
Figura 12. Espectros de FT-IR de hule natural (HN) ,10-undecen-1-ol, y el macrodiol HN-D10 obtenido vía metátesis.....	67
Figura 13. Espectros de FT-IR del copolímero estireno-butadieno SBS, β -citronellol, y el macrodiol SB1-DBC obtenido vía metátesis.....	68
Figura 14. Espectros de FT-IR del copolímero estireno-butadieno SBS, 10-undecen-1-ol, y el macrodiol SB2-D10 obtenido vía metátesis.	69
Figura 15. Espectros de FT-IR de polibutadieno puro (PB), β -Citronellol y el macrodiol PB-DBC obtenido vía metátesis.....	69

Figura 16. Espectros de FT-IR de polibutadieno puro (PB), 10-undecen-1-ol, y el macrodiol PB-D10 obtenido vía metátesis.	70
Figura 17. Espectros de ¹ H-RMN (400 MHz, CDCl ₃ , TMS) de hule natural (HN) y el macrodiol HN-DBC obtenido vía metátesis.	71
Figura 18. Espectros de ¹ H-RMN (400 MHz, CDCl ₃ , TMS) de hule natural (HN) y el macrodiol HN-D10 obtenido vía metátesis.	72
Figura 19. Espectros de ¹ H-RMN (400 MHz, CDCl ₃ , TMS) del copolímero estireno-butadieno (SBS) y el macrodiol SB1-DBC obtenido vía metátesis.	73
Figura 20. Espectros de ¹ H-RMN (400 MHz, CDCl ₃ , TMS) copolímero estireno-butadieno (SBS) y el macrodiol SB2-D10 obtenido vía metátesis.....	74
Figura 21. Espectros de ¹ H-RMN (400 MHz, CDCl ₃ , TMS) de polibutadieno puro (PB) y el macrodiol PB-DBC obtenido vía metátesis.	75
Figura 22. Espectros de ¹ H-RMN (400 MHz, CDCl ₃ , TMS) de polibutadieno puro (PB) y el macrodiol PB-D10 obtenido vía metátesis.	76
Figura 23. Espectros de ¹ H-RMN (400 MHz, CDCl ₃ , TMS) de los macrodioles obtenidos vía metátesis variando los moles de catalizador.	81
Figura 24. Termograma de TGA de los macrodioles variando los moles de catalizador.	82
Figura 25. Poliuretanos sintetizados tipo espuma: saturado (PU2) e insaturado (PU3). .	85
Figura 26. Espectro de FT-IR del poliuretano saturado PU2.	86
Figura 27. Espectro de FT-IR del poliuretano saturado PU3.	87
Figura 28. Espectro de FT-IR del poliuretano insaturado PU5.	87
Figura 29. Espectro de FT-IR del poliuretano insaturado PU6.	88
Figura 30. Espectro de ¹ H-RMN del poliuretano saturado PU2 y del poliuretano insaturado PU3.	89
Figura 31. Espectro de ¹ H-RMN de Poliuretano insaturado PU5.	90
Figura 32. Espectro de ¹ H-RMN de Poliuretano insaturado PU6.	91
Figura 33. Termograma de TGA de PU2 y PU3, poliuretanos saturado e insaturado respectivamente.	93

Figura 34. Termograma de TGA de PU5 y PU6, poliuretanos insaturados..... 94

Índice de esquemas

Esquema 1. Estructura química del hule natural (<i>cis</i> -1,4-poliisopreno).	23
Esquema 2. Estructura química del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno.	26
Esquema 3. Estructura del copolímero butadieno-estireno SBS.	27
Esquema 4. Mecanismo de Chauvin la metátesis de olefinas.	29
Esquema 5. Tipos de reacciones de metátesis.	29
Esquema 6. Catalizadores de Rutenio comúnmente usados en metátesis de olefinas: C1: el primer bien definido complejo de rutenio-alquilideno [38]; C2: catalizador de Grubbs primera generación; C3: catalizador de Grubbs segunda generación; C4: catalizador Hoveyda-Grubbs segunda generación.	33
Esquema 7. Grupo uretano.	38
Esquema 8. Estructura de un poliuretano.	38
Esquema 9. Síntesis de los dioles insaturados D9 (Octadec-9-eno-1,18-diol), D10 (Icos-10-eno-1, 20-diol) y DBC (3, 10-dimetil-dodec-6-eno-1,12-diol) vía <i>self</i> -metátesis de 9-decen-1-ol, 10-undecen-1-ol y β -citronellol respectivamente.	51
Esquema 10. Síntesis de los macrodioles HN-DBC y HN-D10 por degradación vía metátesis cruzada entre hule natural (HN) y los alcoholes β -citronellol (β c) y 10-undecen-1-ol (10un).	61
Esquema 11. Síntesis de los macrodioles SB-DBC y SB-D10 por degradación vía metátesis cruzada entre SBS y los alcoholes β -citronellol (β c) y 10-undecen-1-ol (10un).62	
Esquema 12. Síntesis de los macrodioles PB-DBC y PB-D10 por degradación vía metátesis cruzada entre PB y los alcoholes β -citronellol (β c) y 10-undecen-1-ol (10un) . 62	
Esquema 13. Ruta de reacción para la obtención poliuretano saturado (ruta a).	83
Esquema 14. Rutas de reacción para la obtención de poliuretano insaturado con <i>cis</i> -2-buteno-1,4-diol (ruta b), macrodiol PB-DBC (ruta c) y macrodiol PB-D10 (ruta d).	83

Índice de tablas

Tabla 1. Principales hules sintéticos que contienen butadieno.	26
Tabla 2. Tolerancia hacia los grupos funcionales de los catalizadores con metales de transición temprana y tardía.....	32
Tabla 3. Rutas químicas para obtención de alcoholes.....	36
Tabla 4. Disolventes empleados en la síntesis de dioles, macrodioles y poliuretanos	41
Tabla 5. Reactivos empleados en la síntesis de dioles, macrodioles y poliuretanos	42
Tabla 6. Peso molecular de los dioles por HPLC-MS.	58
Tabla 7. Síntesis de macrodioles a partir de hule natural (HN), hules industriales (PB y SBS).....	64
Tabla 8. Temperaturas de descomposición y temperaturas de transición vítrea de los macrodioles obtenidos vía metátesis.	79
Tabla 9. Variación de la relación molar del catalizador a base de rutenio para la obtención de macrodioles vía metátesis.	80
Tabla 10. Pesos moleculares de los poliuretanos sintetizados	84
Tabla 11. Temperaturas de descomposición y temperaturas de transición vítrea de los poliuretanos.	92

Resumen

Actualmente, los recursos renovables están ganando mucha atención debido a que son una alternativa a las materias primas basadas en petroquímicos. Los bio-recursos como terpenos, hule natural y aceites vegetales son ecológicos y económicamente viables para producir diversos tipos de compuestos orgánicos, por ejemplo, materias primas, productos intermedios, productos químicos finos y disolventes. En la presente investigación se realizó la síntesis de dioles y macrodioles vía metátesis (compuestos hidroxitelequéricos) a partir de recursos naturales, una vez obtenidos estos compuestos, se llevó a cabo la síntesis de poliuretanos insaturados, presumiblemente biodegradables.

Los dioles insaturados se sintetizaron vía *self*-metatesis utilizando alcoholes α -insaturados como 9-decen-1-ol, 10-undecen-1-ol; y el monoterpeno β -citronellol, empleando un catalizador de alquilideno de rutenio (Hoveyda-Grubbs 2.^a generación). Las condiciones de reacción fueron a 80 °C en un medio inerte (N₂), por 24h, empleando clorobenceno como disolvente. Para la síntesis de macrodioles, se realizaron degradaciones vía metátesis cruzada entre el hule natural (HN), hules industriales (SBS y polibutadieno) y alcoholes α -insaturados (9-decen-1-ol y 10-undecen-1-ol) y el monoterpeno β -citronellol, utilizando el catalizador Hoveyda-Grubbs 2.^a generación, a 80 °C, en un medio inerte (N₂) y 24 h de reacción. En todas las reacciones se obtuvieron rendimientos mayores al 90 %, los dioles y macrodioles fueron caracterizados mediante FT-IR, ¹H-RMN, GPC, HPLC-MS, TGA y DCS. Estos compuestos pueden tener aplicaciones en la síntesis de polímeros y copolímeros de condensación, como agentes entrecruzantes, elastómeros, redes poliméricas, tensioactivos, macrociclos, etc. Además, son un componente clave en la industria del poliuretano.

A partir de los compuestos hidroxitelequéricos obtenidos, se sintetizaron poliuretanos insaturados (PUs) utilizando 2,4-diisocianato de tolueno, dioles *cis*-2-butene-1,4-diol y macrodioles (hidroxitelequéricos), la reacción se realizó a 60 °C, por 12 h, utilizando dilaurato de dibutilestaño como catalizador. Se obtuvieron

rendimientos del 97-99 % y los productos se caracterizaron mediante FT-IR, ¹H-RMN, GPC, TGA y DCS. Por último, se empezó un estudio preliminar de biodegradación de los poliuretanos insaturados utilizando bacterias (consorcios BP6 y BP8) y hongos (*Cladosporium* A.3.I.1).

Justificación

Los Poliuretanos (PUs) son una clase de polímeros ampliamente utilizados como: elastómeros, espumas, adhesivos, fibras, embalaje, componentes de automóviles, entre otras aplicaciones. Sin embargo, después de su vida útil, se desechan, sin tomar en cuenta que su degradación es lenta. En México no existen cifras oficiales, pero se estima que más del 7% de la basura generada corresponde a plásticos, entre ellos los PUs. Por otro lado, considerando la sustentabilidad, para la síntesis de polímeros deben emplearse materias primas provenientes de los recursos naturales, así como precursores provenientes de los mismos; sin olvidar la importancia de disponer de poliuretanos biodegradables.

Tradicionalmente, los PUs se obtienen mediante una reacción de policondensación entre un diisocianato y dioles saturados. Los PUs saturados son materiales muy estables, por lo que su degradación mediante rutas naturales o químicas es un proceso difícil. Asimismo, la mayoría de los dioles, macrodioles o polioles que se utilizan para la síntesis de PUs son obtenidos de recursos petrolíferos. Sin embargo, debido a la creciente preocupación por la protección del medio ambiente y la disminución de las reservas petrolíferas, la síntesis de PUs a partir de recursos renovables ha atraído recientemente mucho la atención.

En este trabajo se sintetizan, por primera vez, PUs utilizando 2,4-diisocianato de tolueno (TDI) y dioles insaturados provenientes de recursos naturales y de la degradación vía metátesis de hules (natural e industrial). Por otro lado, la incorporación de dioles insaturados provenientes de fuentes naturales podría facilitar la degradación de PUs mediante rutas naturales o químicas, debido a la energía y reactividad de los dobles enlaces presentes en la cadena principal y a la naturaleza del producto.

Hipótesis

- 1) Si se realiza la reacción vía *self*-metátesis de alcoholes α -insaturados como 9-decen-1-ol, 10-undecen-1-ol y el monoterpeno β -citronellol se obtendrán dioles insaturados, los cuales podrán ser utilizados como materia prima para la síntesis de nuevos compuestos.
- 2) Mediante la degradación vía metátesis cruzada entre hule natural (*Hevea brasiliensis*), hules industriales (SBS, PB) y alcoholes α -insaturados como 9-decen-1-ol, 10-undecen-1-ol y el monoterpeno β -citronellol se obtendrán compuestos hidroxitelequéricos de mayor peso molecular (macrodioles) a partir de recursos naturales.
- 3) Si se sintetizan poliuretanos insaturados a partir de dioles y macrodioles (compuestos hidroxitelequéricos), se podrán obtener poliuretanos insaturados presumiblemente biodegradables.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar poliuretanos insaturados/biodegradables empleando dioles obtenidos vía *self*-metátesis y macrodioles obtenidos por degradación vía metátesis cruzada del hule natural (HN) y hule industrial (SBS, PB), empleando alcoholes α -insaturados (9-decen-1-ol y 10-undecen-1-ol), un monoterpeno (β -citronellol) y un catalizador de Ru-alquilideno.

Objetivos particulares

- 1) Sintetizar y caracterizar dioles insaturados vía *self*-metátesis utilizando alcoholes α -insaturados como 9-decen-1-ol, 10-undecen-1-ol y el monoterpeno β -citronellol en presencia del catalizador Ru-alquilideno Hoveyda-Grubbs 2.^a generación.
- 2) Sintetizar y caracterizar macrodioles insaturados por degradación vía metátesis cruzada entre el hule natural (*Hevea brasiliensis*), hules industriales (SBS, PB) y alcoholes α -insaturados como el 9-decen-1-ol, el 10-undecen-1-ol y el monoterpeno β -citronellol, utilizando el catalizador Ru-alquilideno de Hoveyda-Grubbs 2.^a Generación.
- 3) Sintetizar y caracterizar poliuretanos insaturados presumiblemente biodegradables a partir de dioles y macrodioles insaturados provenientes de recursos naturales.
- 4) Realizar un estudio preliminar de biodegradación para los poliuretanos insaturados con los consorcios bacterianos BP6 y BP8 y la cepa del hongo *Cladosporium* A.3.1.1.

Capítulo I. Antecedentes

1.1 Hule Natural

Etimológicamente la palabra hule proviene del náhuatl *ulli ó ollin*, “movimiento”, y está asociada a la propiedad que tienen las pelotas de hule: rebotar o saltar [1-3]. Específicamente es el producto del *olquáhuatl*, un árbol tropical de origen americano hoy identificado con su nombre botánico *Castilla elástica* [4,5]. Se clasifica como perteneciente a la familia de las moráceas. El árbol tiene una fronda de forma piramidal que se eleva hasta 25 metros de altura y el tronco es recto. La corteza, de color café grisácea, lisa o ligeramente agrietada, muestra con frecuencia cicatrices, que son los cortes hechos para la extracción del látex, así como conglomerados del exudado ya cuajado, y de color negro en los bordes de sus heridas. Es importante señalar que cuando el árbol es lesionado, mana el látex que se conserva bajo gran presión en sus células tubulares denominadas vasos lactíferos. El látex es de color blanco y prácticamente neutro, cuando sale del árbol. [6]. Es una goma blanca líquida, que se encuentra en forma de suspensión y está constituido por un porcentaje de agua, proteínas y diminutos glóbulos de un polímero que consiste en unidades de isopreno unidas entre sí en una configuración (*cis*-1,4-PI) [7]. Al entrar en contacto con el aire se vuelve ácido y en el transcurso de unas cuantas horas inicia la coagulación. Con el oxígeno y la luz oscurece y adquiere un color café y, tras evaporarse el agua que contiene, se solidifica y toma un color casi negro de textura ahulada y maleable al tacto. Éste es el material que comúnmente se llama hule.

En la época prehispánica el uso del material era ya extendido. Prueba de ello es la distribución de las canchas de juego de pelota, más de 2, 000 en la región mesoamericana [8]. En esta época el látex extraído de los árboles silvestres de *Castilla elástica* era incorporado con el líquido extraído de las hojas y flores de la planta *Ipomea alba* (que contiene azufre), posteriormente calentado y mezclado para darle maleabilidad, siendo esta la primera forma de vulcanización del hule

natural conocida. Los Olmecas transmitieron estos conocimientos a sus sucesores mesoamericanos como: los Mayas, Zapotecas, Totonacas, Nahuas, etc. [9].

En la península de Yucatán fueron encontrados diferentes artefactos del hule al dragar el cenote sagrado de Chichén Itzá: pelotas, mangos de utensilios de madera recubiertos de hule, figuras de formas humanas y una cabeza con una tira de hule enrollada (ubicados entre los años 1550 y 850 A.C. con base en las pruebas de carbono 14) [10]. Dentro de las aplicaciones que tenía el hule en las diversas culturas que existieron en Mesoamérica destacaron en: los componentes de las ofrendas para los dioses, se le empleaban para las pinturas faciales y corporales como adorno, vestimenta de dioses y sacerdotes [9]. Se registra que el hule se quemaba como un sahumerio en varias ceremonias y rituales a manera de resina aromática debido a que expelía un olor agradable [11].

En la época de la conquista se le dio un giro a los usos del látex natural, debido a que se empleó únicamente para la fabricación de capas, botas y sombreros impermeables al agua. En esa época sólo se recolectaba sin realizar plantaciones [12].

Fue hasta el siglo XIX que se sentaron las bases para el uso del hule en miles de artículos. En 1836 Charles Goodyear, por accidente, descubrió que calentando el hule con azufre éste quedaba estable sin ser afectado por los cambios de temperatura. Más tarde a este proceso se le denominó vulcanización. En 1888 en Inglaterra, Jonh B. Dunlop hizo la primera llanta neumática la cual se usó en bicicletas. El primer uso que se le dio en automóviles fue en una carrera, de París a Burdeos, en Francia en 1895, Ford tomó esta idea y la usó en sus primeros automóviles [13].

Más del 90 % de hule natural se utiliza en los neumáticos de camiones grandes y de excavación, que requieren baja acumulación de calor y máxima resistencia al corte, el resto se utiliza en una variedad de aplicaciones tales como mangueras, cintas transportadoras, telas, juntas, calzado, productos de ingeniería para soportes elásticos, componentes de absorción de choque a vibraciones y productos de látex tales como guantes y adhesivos [14].

Las especies de importancia económica e histórica para la obtención de hule son, principalmente, el árbol de *Hevea brasiliensis* nativo de la cuenca del Amazonas brasileño, y en menor medida, el árbol de *Castilla elástica* endémico de México y Centroamérica y el arbusto del guayule (*Parthenium argentatum*) el cual prospera en las zonas desérticas del norte de México y suroccidente de Estados Unidos [15-17]. Asimismo, el chicozapote (*Manilkara zapota*) originario de la zona del sur de México centro y norte de Sudamérica es una fuente de chicle natural (figura 1) [17,18].



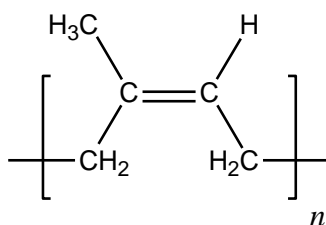
Figura 1.: Distribución de hule natural en México: *Hevea brasiliensis* ▲ , *Castilla elástica* y *Manilkara zapota* ▲ , *Parthenium argentatum* ▲ .

En la actualidad, la mayor parte del hule que se comercializa en México proviene de la especie *Hevea brasiliensis* y de clones de esta especie plantadas en los estados de Veracruz, Oaxaca, Chiapas y Tabasco. Estudios sobre este látex muestran que es una sustancia con una composición de gran complejidad, puesto que entre sus elementos se encuentran gomas, aceites, azúcares, sales minerales, ácidos nucleicos, proteínas, alcaloides, terpenos, ceras, hidrocarburos, almidón, resinas,

taninos y bálsamos. Pero lo cierto es que la cantidad de cada uno de estos compuestos varía moderadamente en función de una serie de factores, tales como la especie vegetal, la parte de la planta en la que se encuentra el corte, la época del año (la composición no será la misma en verano que en invierno) o el tipo de suelo sobre el que crece el árbol [19, 20].

El hule se clasifica como un elastómero el cual es capaz de recuperar su forma rápidamente después de ser estirado al menos dos veces su longitud a temperatura ambiente a cualquier humedad [21].

Los mejores tipos y grados de hule natural (HN) contienen al menos el 90 % del hidrocarburo *cis*-1,4-poliisopreno (esquema 1), en mezcla con resinas naturales, proteínas, azúcares, etc. [22, 23]. El HN disponible comercialmente contiene lípidos neutros (2,4 %), glicolípidos y fosfolípidos (1,0 %), proteínas (2,2 %), carbohidratos (0,4 %), cenizas (0,2 %) y otros compuestos (0,1 %); estas impurezas provienen desde el proceso de coagulación del látex [24]. El hule natural tiene un peso molecular que varía de 1×10^5 a 2.5×10^6 g/mol y con un índice de polidispersidad (PDI) entre 1.5-4.0, lo cual depende de las condiciones de cultivo y edad del árbol [22, 23].



Esquema 1. Estructura química del hule natural (*cis*-1,4-poliisopreno).

El hule natural es insoluble en agua debido a su naturaleza polimérica, y es soluble en diversos disolventes orgánicos como diclorometano, tetracloruro de carbono, benceno, tolueno, aceites, keroseno, éter, etc. Asimismo, se puede dispersar en colorantes, aceites, resinas, ceras, negro de humo entre otros. El hule sin entrecruzar sufre de un proceso de hinchamiento antes de disolverse, este aumento puede darse desde 5 a 30 veces su tamaño [25].

1.2 Hule Industrial

La industria americana del hule se convirtió en la más grande y la más avanzada tecnológicamente en el mundo. Para finales de 1930, los Estados Unidos estaban utilizando la mitad de los suministros del mundo del hule natural, la mayoría provenientes del sureste de Asia. La escasez de hule natural debido a la llegada de la Segunda Guerra Mundial, permitió al gobierno de los Estados Unidos empezar un programa para producir un sustituto de este esencial material, rápidamente y en una gran escala. Existía un peligro real de que la guerra estuviera perdida a menos que los científicos y tecnólogos americanos fueran capaces de reemplazar casi un millón de toneladas de hule natural, por un sustituto sintético, en 18 meses [26].

Para lograr este milagro industrial y científico, el gobierno de E.E.U.U. unió fuerzas con las compañías de hule, la joven industria de petroquímicos y los laboratorios de investigación de las universidades [26].

El impacto en la industria del hule resulto ser permanente. Hoy en día, el 70 % del hule utilizado en los procesos de manufactura, es sintético y descendiente del multipropósito sintético GR-S (*government rubber-styrene*) producido por E.E.U.U., en gran cantidad, durante la Segunda Guerra Mundial.

Michael Faraday mostró en 1829 que el hule tenía la fórmula empírica C_5H_8 . La tecnología del hule sintético comenzó en 1879, cuando Gustave Bouchardat encontró que calentando el isopreno con ácido clorhídrico se producía un polímero como el hule. Como sea, Bouchardat había obtenido isopreno del hule natural. El primer verdadero hule sintético fue hecho por William Tilden tres años después. Tilden obtuvo isopreno mediante el cracking de trementina, pero el proceso de convertirlo a hule tomó varias semanas. En 1911, Francis Matthews y Carl Harries descubrieron de manera independiente, que el isopreno podía ser polimerizado más rápido con sodio [26].

Investigadores de I.G. Farben, un conglomerado alemán que incluía Bayer, se enfocaron en la polimerización con sodio del monómero butadieno para producir un hule sintético llamado “Buna” (“bu” por butadieno y “na” por natrium, el símbolo químico para el sodio). Ellos descubrieron, en 1929, que el Buna S (butadieno y estireno polimerizado en una emulsión) cuando estaba mezclado con carbón negro, era significativamente más durable que el hule natural [26].

Debido a la relación de trabajo con I.G. Farben, la gigante compañía de aceite *Oil of New Jersey* (ahora *Exxon Chemical Company*, una división de *Exxon Corporation*) fue importante intermediar en la transferencia transatlántica de tecnología de hule sintético. A inicio de 1930, químicos de *Jersey Standard* comenzaron la investigación y desarrollo de producción de butadieno a partir del petróleo. Su trabajo involucraba deshidrogenación, una reacción que remueve átomos de hidrógenos a partir de moléculas de hidrocarburos. El descubrimiento de catalizadores que aceleraran la reacción, junto con los procedimientos de purificación y modificaciones de proceso, permitieron una producción a gran escala de butadieno [26].

El trabajo de dos científicos rusos empleados por *United States Rubber*, Alexander D. Maximoff e Ivan Ostromislensky, resultó en patentes en los años 20 por una emulsión de polimerización de butadieno y también de estireno. Científicos de *B.F. Goodrich Company*, bajo la dirección del químico Waldo L. Semon, construyeron una planta piloto de 100 lb/día con metil metacrilato para producir hule para neumáticos.

El 26 de marzo de 1942, los representantes de las compañías y el gobierno de E.E.U.U. acordaron sobre una “receta mutua” para producir hule GR-S. La receta consistía en monómeros de butadieno (75 %) y estireno (25 %), persulfato de potasio como catalizador o iniciador, jabón como emulsificante, agua y dodecil mercaptano como agente de transferencia de cadena. [26]

Muchos de los principales hules sintéticos fabricados en los últimos 50 años están basados en los butilenos. El butadieno forma parte de casi todas las fórmulas como se ilustra en el cuadro siguiente:

Tabla 1. Principales hules sintéticos que contienen butadieno [27].

<i>Nombre</i>	<i>Monómeros</i>	<i>Composición típica</i>
polibutadieno BR ^a	butadieno	75 % butadieno + 25 % estireno
GR-S ^b , Buna S, SBR ^c	butadieno + estireno	15 % butadieno + 85 % estireno
GR-N ^d , Buna N, NBR ^e	butadieno + acrilonitrilo	60-80 % butadieno + 40-20 % estireno
Neopreno CR ^f	cloropreno	-
GR-I ^g , butilo, IIR ^h	isobutileno + isopreno	97-98 % isobutilenos + 3-2 % isopreno

^aBR: Abreviatura internacional de Butadiene Rubber

^bGRS: Abreviatura internacional de Government Rubber-Styrene.

^cSBR: Abreviatura internacional de Styrene Butadiene Rubber

^dGRN: Abreviatura internacional de Government Rubber-Nitrile.

^eNBR: Abreviatura internacional de Nitrile Butadiene Rubber

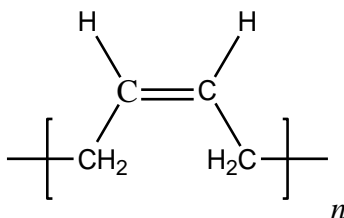
^fCR: Abreviatura internacional de Chloroprene Rubber

^gGR: Abreviatura internacional de Government Rubber-Isobutylene

^hIIR: Abreviatura internacional Isobutylene Isoprene Rubber

1.2.1 Polibutadieno (PB)

El polibutadieno es el polímero más importante para el procesamiento del hule sintético. Este elastómero es un polímero con propiedades muy semejantes a las del hule natural y se vende como sustituto de este último.



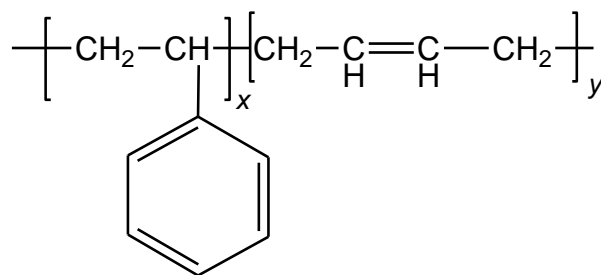
Esquema 2. Estructura química del *cis*-1,4-polibutadieno.

La importancia de polibutadieno surge de la gran disponibilidad de butadieno, su fácil polimerización y copolimerización con otros monómeros y polímeros. Además, el polibutadieno se mezcla fácilmente con el hule estireno-butadieno (SBR) y con el hule natural (HN), lo que amplía más sus aplicaciones.

Es la industria de las llantas la que emplea más polibutadieno; sólo el 23% de la producción mundial se utiliza en otros productos. En las llantas, especialmente en la banda de rodadura, el polibutadieno tiene un lugar importante, ya que provee alta resistencia al desgaste y menos resistencia a la rodada que cualquier otro elastómero.

Así, por ejemplo, las llantas de los automóviles de pasajeros se fabrican con una mezcla de PB con SBR, mientras que las llantas de los camiones por lo general están constituidas por mezclas de polibutadieno con hule natural.

1.2.2 Hule estireno-butadieno-estireno (SBS)



Esquema 3. Estructura del copolímero butadieno-estireno SBS.

Se conoce como SBS al estireno -butadieno -estireno, este copolímero está constituido por una corta cadena de poliestireno, seguida por otra larga cadena de polibutadieno y finalmente por otra corta cadena de poliestireno.

Tiene múltiples aplicaciones: se usa para recubrimiento de cierto tipo de papel. En la fabricación de llantas se emplea para recubrir las cuerdas.

También encuentra aplicación en la fabricación de calzado, ligantes para las pinturas, empaques, frenos, en las baterías como separador de placas, etc.

Los copolímeros con alto contenido de estireno se suele mezclar con otros hules para darles resistencia a la abrasión.

Otros copolímeros de estireno-butadieno son muy útiles como resinas y como aceites secantes para pinturas, barnices y recubrimientos [27].

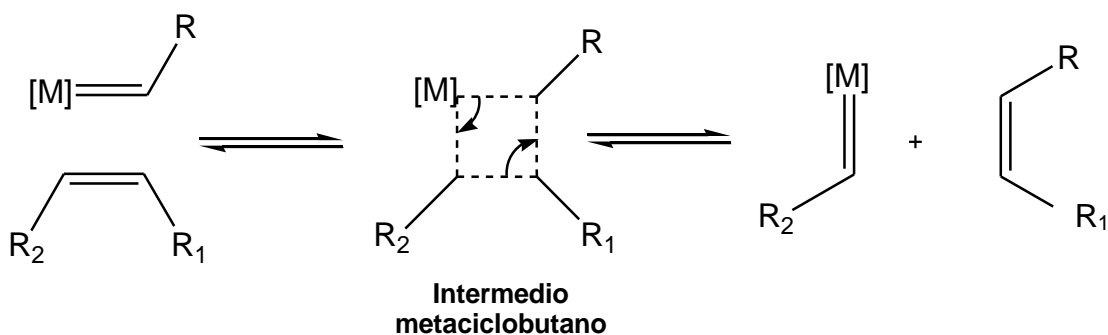
1.3 Reacciones de metátesis

Las reacciones de metátesis se descubrieron y emplearon en compañías como *Standard Oil Co.*, *Phillips Petroleum*, *DuPont* y *Goodyear Tire & Rubber* desde los años cincuenta. [28,29].

La palabra metátesis proviene del vocablo griego *meta* (cambio) y *tithemi* (lugar) y en química se utiliza para referirse a las reacciones en las que dos moléculas intercambian átomos de dobles enlaces carbono-carbono, estos son re-arreglados en presencia de complejos metal carbeno [30].

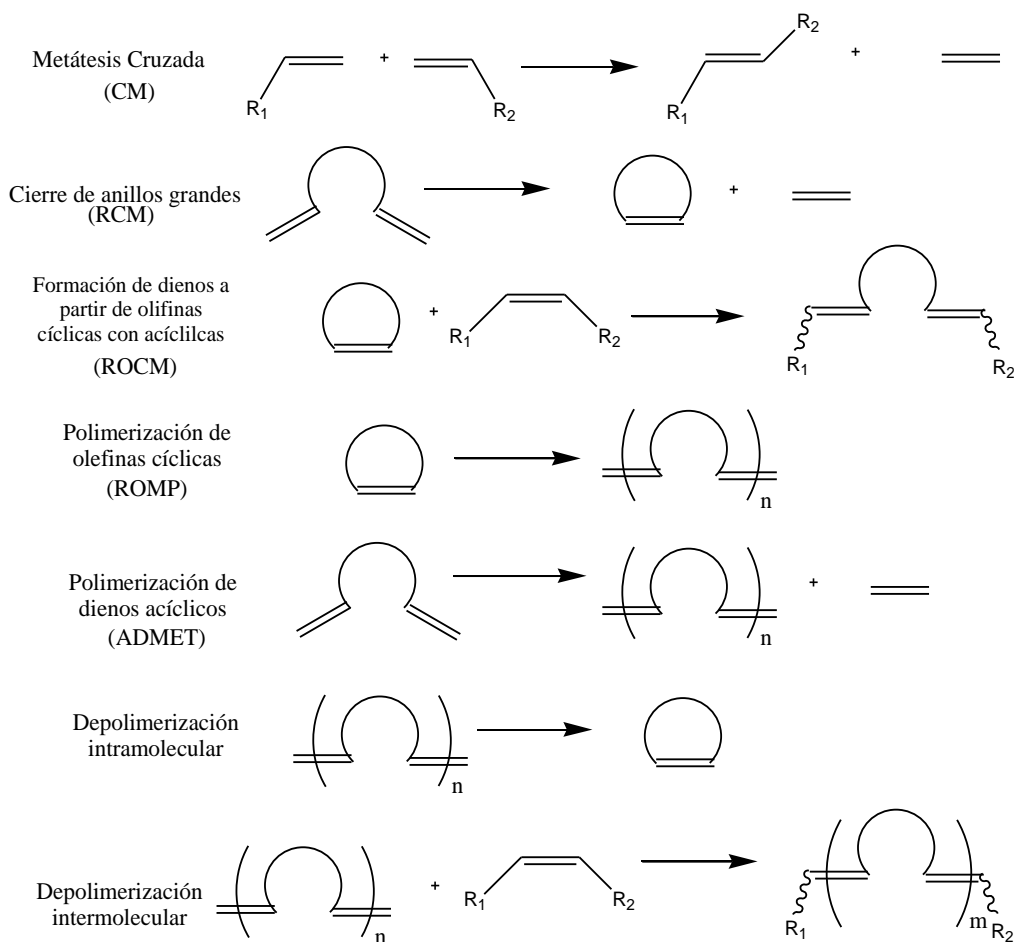
La gran importancia de la metátesis de olefinas se debe a sus aplicaciones en la síntesis de una cantidad variable de productos tales como plásticos, fármacos y química fina entre otros [31].

Autores como Eleuterio, N. Calderon, G. Natta, Y. Chauvin, J-H. Hérrison, T.J. Katz, R.R. Schrock, R.H. Grubbs, B.A. Dolgoplosk, M.A. Tlenkopatchev y C.W. Bielawski, entre otros, contribuyeron al desarrollo de la metátesis de olefinas. En este ámbito, un avance crucial se dio en 1971, cuando Yves Chauvin y Jean-Louis Hérrison lograron describir el mecanismo de la metátesis [32], estableciendo que la reacción procedía vía formación de un intermediario metal-ciclobutano, mediante una cicloadición (2+2), entre el doble enlace carbono-carbono de una olefina o cicloolefina y el complejo metal-carbeno, seguido por una retrocicloadición [33].



Esquema 4. Mecanismo propuesto por Yves Chauvin la metátesis de olefinas.

La amplia versatilidad de las reacciones de metátesis se debe a la presencia de diferentes tipos de metal-carbenos y la diversidad de olefinas disponibles, que da como resultado una variedad muy distinta de reacción [31], ver esquema 5.



Esquema 5. Tipos de reacciones de metátesis.

Para los fines de este trabajo, se utilizaron dos tipos de metátesis de los indicados en el esquema 5:

- CM: Metátesis cruzada (*cross-metathesis*).
 - Intercambio de grupos entre dos olefinas acíclicas. La producción de etileno gaseoso actúa como fuerza impulsora, además se pueden obtener también los productos de la metátesis de una olefina consigo misma, a este proceso se le conoce como *self-metátesis* [30,34].
- Depolimerización por metátesis vía intermolecular.

Las reacciones de depolimerización vía metátesis cruzada pueden ocurrir mediante dos rutas: intermolecular e intramolecular. La reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular se realiza en presencia de una olefina lineal la cual actúa como agente de transferencia de cadena (ATC) que permite controlar el peso molecular de los oligómeros, por medio de la relación olefina/polímero. A diferencia de la depolimerización intramolecular que no necesita la presencia de un ATC y que puede presentarse como una reacción secundaria en la polimerización vía metátesis. [30,34].

El doctor Tlenkopatchev y colaboradores, contribuyeron al desarrollo de catalizadores y su aplicación en las reacciones de metátesis. En los años 80 reportaron la síntesis de oligómeros insaturados empleando las olefinas 1-5,ciclooctadieno (COD) y cicloocteno (COC) con diversas α -olefinas lineales, en presencia del sistema catalítico $[W(OH(CHCl_3)_3)_2Cl_4]-Al(C_2H_5)Cl_2$ [35-38]. Asimismo, reportaron por primera vez (en 1989) las polimerizaciones de derivados del fenil acetileno empleando sistemas catalíticos basados en tungsteno (W) y molibdeno (Mo). Tales sistemas catalíticos son muy activos para la metátesis de olefinas, aunque tienen la desventaja de ser sensibles al oxígeno, la humedad y exhibir baja tolerancia a los grupos funcionales [39-42].

En 1993 el doctor Tlenkopatchev, empleando catalizadores sales simples de rutenio ($RuCl_3 \cdot xH_2O$) y osmio ($OsCl_3 \cdot xH_2O$) (por su tolerancia a una amplia gama de grupos

funcionales), polimeriza vía metátesis por apertura de anillo (ROMP), derivados de norboreno con sustituyentes como: 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoilo, [43,44] fluoresceína [45] y cumarina, los cuales tienen propiedades de fluorescencia [46,47].

1.4 Catalizadores de metátesis

Los catalizadores de metátesis se caracterizan por ser compuesto tipo carbeno. Los carbenos de fórmula general $R_2C:$ son moléculas generalmente inestables y de vida corta, por lo cual una de las formas de estabilizarlos es coordinarlos a un centro metálico [48].

Los primeros catalizadores para metátesis de olefinas se emplearon a mediados de 1950. Estos sistemas catalíticos eran heterogéneos y homogéneos de componentes múltiples, y consistían en sales de metales de transición que estaban combinadas con grupos de agentes alquilantes o depositados en soportes sólidos. Algunas combinaciones incluían: WCl_6/Bu_4Sn , $WOCl_4/EtAlCl_2$, MoO_3/SiO_2 , WO_3/SiO_2 y Re_2O_7/Al_2O_3 [49].

En los últimos años se desarrollaron catalizadores de alquilidenos a base de Ti, W, Mo, Ru y se dieron cuenta que los catalizadores a base de Ti y W, reaccionaban más fácilmente con acetonas y ésteres. Al utilizar catalizadores a base de Mo, estos eran más reactivos a las olefinas, pero reaccionaba también con los aldehídos, grupos próticos y polares. Sin embargo, los catalizadores a base de Ru reaccionaban especialmente con las olefinas tolerando a un gran número de grupos funcionales tales como: alcoholes, amidas, aldehídos y ácidos carboxílicos. Esta tendencia es mostrada en la tabla 2.

Debido a esta tendencia de los catalizadores, fue posible aumentar la tolerancia a los grupos funcionales, a partir de la síntesis de catalizadores que contenían metales de transición como el rutenio. Un gran avance hacia la metátesis de olefinas al sintetizar catalizadores bien definidos de rutenio-carbeno [49,50].

Tabla 2. Tolerancia hacia los grupos funcionales de los catalizadores con metales de transición temprana y tardía.

Ti	W	Mo	Ru
Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefinas
Alcoholes	Alcoholes	Alcoholes	Ácidos
Agua	Agua	Agua	
Aldehídos	Aldehídos	Aldehídos	Alcoholes
			Agua
Cetonas	Cetonas	Olefinas	Aldehídos
Esteres	Olefinas	Cetonas	Cetonas
Amidas			
Olefinas	Esteres	Esteres	Esteres
	Amidas	Amidas	Amidas

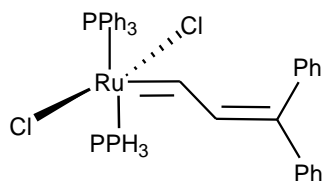
↑
Aumento
de
reactividad

Fuente: Handbook of Metathesis [50].

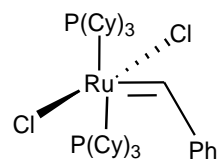
Solo el descubrimiento y diseño de los catalizadores de rutenio (representado en el esquema 6) permitieron una amplia tolerancia a grupos funcionales sin precedentes, y trabajar fuera de la cámara de atmósfera inerte; de hecho, muchos de esos catalizadores pueden ser usados en una mesa de experimento sin siquiera requerir una atmósfera inerte [50]. Este desarrollo comenzó con la observación de que C1 (esquema 6) podía polimerizar norboreno en medios práticos [51] y continuaron con la observación de que la actividad catalítica de tales *iniciadores* de metátesis, aumentó con la basicidad de las fosfinas [50], finalmente llevando a la primera generación del catalizador de Grubbs C2 que se muestra en el esquema 6 [52,53]. La sustitución de un ligante triciclohexilfosfina ($P(Cy)_3$) de C2 por un carbeno N-heterocíclico (NHC) dieron complejos con actividad mejorada [54-56] tanto como la estabilidad permitió la introducción de la segunda generación de catalizadores de

Grubbs [57,58] (C3) y Hoveyda [59] (C4) que son extensamente utilizados hoy en día (esquema 6).

C1

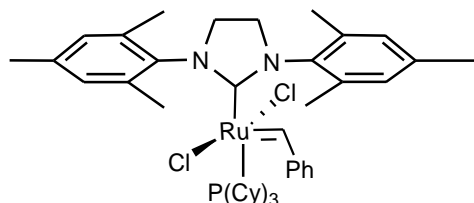


C2

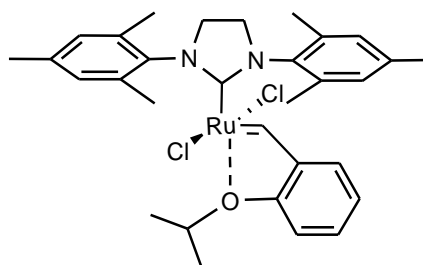


Cy= Ciclohexil

C3



C4



Esquema 6. Catalizadores de rutenio comúnmente usados en metátesis de olefinas: C1: el primer complejo bien definido de un solo componente de rutenio-alkil-vinilideno [51]; C2: catalizador de Grubbs primera generación; C3: catalizador de Grubbs segunda generación; C4: catalizador Hoveyda-Grubbs segunda generación.

1.5 Síntesis de dioles y polioles comerciales derivados del petróleo

De acuerdo a la Real Academia Española, el significado de un alcohol es: cada uno de los compuestos orgánicos que contienen el grupo hidroxilo unido a un radical alifático o a alguno de sus derivados.

La mayoría de los alcoholes de seis carbonos o menos, al igual que muchos alcoholes superiores, están disponibles en forma comercial a bajo costo. Algunos son de origen natural, otros son los productos de síntesis eficientes. En la figura 2 se presentan las estructuras de algunos alcoholes naturales [60].

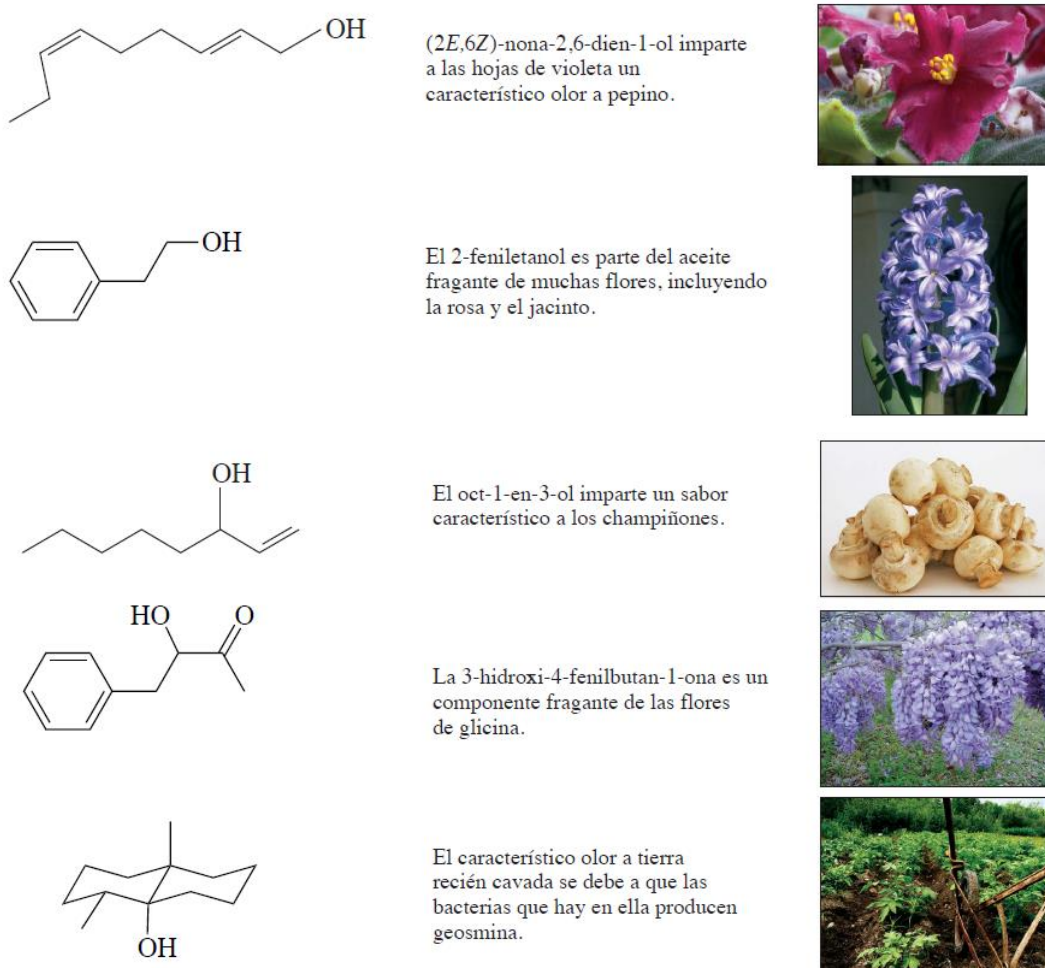


Figura 2. Algunos alcoholes que se encuentran en la naturaleza.

La citronella (*Cymbopogon winterianus* Jowitt) es una hierba aromática perteneciente a la familia *Poaceae*, la cual da aceites esenciales a partir de

destilación por vapor. Los aceites esenciales son esencias concentradas extraídos de diferentes partes de las plantas, que contienen muchas sustancias, pero pocas de ellas caracterizan la fragancia [61,62].

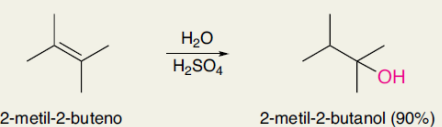
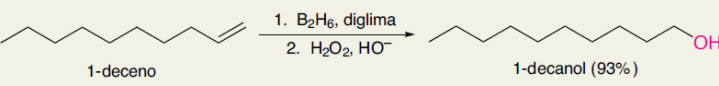
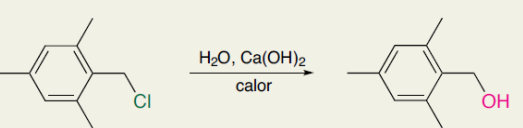
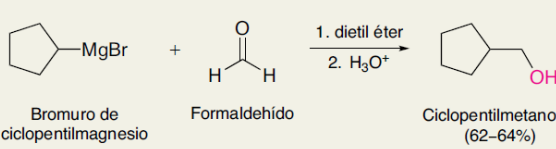
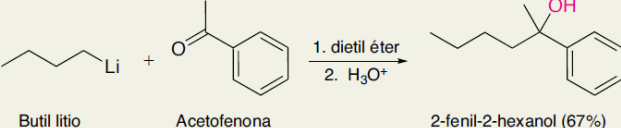
El interés industrial en los aceites esenciales se debe a su aplicación como fragancias en perfumes, aditivos de sabor para usar en productos para comida o productos farmacéuticos y en repelentes de mosquitos, manufacturados en el mundo [62].

Comercialmente, el aceite de citronella se clasifica en dos tipos químicos, Ceylon aceite de citronela, obtenido de *Cymbopogon nardus* (tipo inferior), y Jatipo de Java aceite de citronella obtenido de *Cymbopogon winterianus* (tipo superior). El tipo Ceylon consiste en geraniol (18-20%), limonella (9-11%), isometileugenol (7—11%), citronellol (6-8%), y citronellal (5-15%). El tipo Java consiste en citronellal (32-42%), geraniol (11-13%), acetato de geranilo (3-8%), y limoneno (1-4%) [62,63].

Por otra parte, los polioles son preparados por una polimerización aniónica de óxidos de alquileo. Los iniciadores, a menudo alcoholes, son obtenidos a través de reacciones entre moléculas que tienen hidrógenos activos (glicoles, glicerina, trimetil propano y aminas) y un metal hidróxido tal como CsOH o KOH. El monómero frecuentemente más utilizado en formulaciones de polioles para poliuretanos tipo espuma, es óxido de propileno seguido del óxido de etileno y tetrahidrofurano [64].

Este tipo de polimerización es conocida como “polimerización viviente” debido a que los grupos terminales conservan la tendencia de crecimiento por al menos durante un periodo tan largo como se necesite, para terminar la síntesis en ausencia de reacciones de terminación [65,66]. En estas polimerizaciones, el peso molecular es controlado por la concentración del iniciador, la estequiometría de la reacción y la conversión del monómero. En la tabla 3 se resumen reacciones de obtención de alcoholes [60]:

Tabla 3. Rutas químicas para la obtención de alcoholes.

Reacción (sección) y comentarios	Ecuación general y ejemplo específico
<p>Hidratación catalizada de alquenos por ácidos (sección 6.6) Se adiciona agua al enlace doble de acuerdo con la regla de Markovnikov.</p>	$R_2C=CR_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} R_2C(OH)CR_2$ <p>Alqueno Agua Alcohol</p>  <p>2-metil-2-buteno 2-metil-2-butanol (90%)</p>
<p>Hidrobromación-oxidación de alquenos (sección 6.8) El H y el OH se adicionan al enlace doble con una regioselectividad opuesta a la de la regla de Markovnikov. La adición es sin y no se observan transposiciones.</p>	$R_2C=CR_2 \xrightarrow[2. H_2O_2, HO^-]{1. B_2H_6, diglima} R_2C(OH)CR_2$ <p>Alqueno Alcohol</p>  <p>1-deceno 1-decanol (93%)</p>
<p>Hidrólisis de halogenuros de alquilo (sección 8.1) Una reacción útil sólo con halogenuros de alquilo que no experimentan eliminación E2 con facilidad. Rara vez se usa para la síntesis de alcoholes, ya que los halogenuros de alquilo por lo normal se preparan a partir de alcoholes.</p>	$RX + HO^- \longrightarrow ROH + X^-$ <p>Halogenuro de alquilo Ion hidróxido Alcohol Ion halogenuro</p>  <p>Cloruro de 2,4,6-trimetilbencilo Alcohol 2,4,6-trimetilbencílico (78%)</p>
<p>Reacción de reactivos de Grignard y de organolitio con aldehídos y cetonas (sección 14.5) Un método que permite la preparación de alcoholes con formación de nuevos enlaces carbono-carbono. Pueden prepararse alcoholes primarios, secundarios y terciarios.</p>	$RMgX \text{ o } RLi + R'-C(=O)-R'' \xrightarrow[2. H_3O^+]{1. \text{ dietil éter}} R'-C(OH)(R'')-R$ <p>Reactivo de Grignard o de organolitio Aldehído o cetona Alcohol</p>  <p>Bromuro de ciclopentilmagnesio Formaldehído Ciclopentilmetanol (62-64%)</p>  <p>Butil litio Acetofenona 2-fenil-2-hexanol (67%)</p>

La industria ha estado bajo la creciente presión de producir químicos más amigables con el ambiente y esforzarse en cambiar el uso de recursos no renovables (derivados de fósiles), los cuales son los recursos principales en los que se basa la industria, por materias primas renovables. Esta idea ha ganado impulso debido al rápido aumento en el costo del aceite mineral y a la creciente preocupación acerca del agotamiento de estos recursos en un futuro cercano [67-70]. Entre ellos, los

aceites vegetales son los más extensamente utilizados por las industrias químicas y de polímeros, aun así, son considerados por estar entre las materias primas más prometedores para otros propósitos, debido a sus excelentes características ambientales, lo que incluye su disponibilidad, bajo precio, inherente biodegradabilidad, baja toxicidad, aparte, tienen muchas aplicaciones [71-73].

En la industria química, los aceites vegetales son usados como ingrediente o componente de muchos productos manufacturados tales como, surfactantes (jabones), lubricantes, plastificantes, productos cosméticos, monómeros (ej. dímeros de ácidos y polioles) y agroquímicos. Además, se han utilizado por décadas en formulaciones de pintura, como materiales para pisos y para aplicaciones de revestimientos y resinas. [74,75]

Se han desarrollado y usado varias metodologías para la preparación de polioles a partir de aceites vegetales y uno de ellos involucra el uso de perácidos orgánicos en dos pasos.

Tradicionalmente, los polioles basados en aceites de plantas, se han preparado a partir de moléculas de triglicéridos. Estos polioles se han preparado exitosamente usando diferentes métodos; el más común es la epoxidación de dobles enlaces carbono-carbono y promoviendo la apertura del anillo del oxirano con alcoholes y otros nucleófilos [76-82]. Otras metodologías incluyen la transterificación con alcoholes multifuncionales [83-87] y la combinación de hidroformilación u ozonólisis y una subsecuente reducción de grupos carbonilos [88-96].

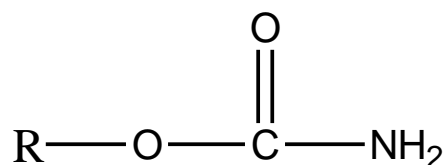
La funcionalidad del polioliol, determina las propiedades de los polímeros de poliuretanos. Polioles con funcionalidad 2 (dioles) llevan a PUs termoplásticos lineales, mientras que polioles con tres o más grupos hidroxilos son requeridos para preparar redes de poliuretano [97].

En este trabajo se buscará aportar alternativas al uso de materias primas no renovables, utilizando β -citronellol que se obtiene del aceite esencial de citronela y los alcoholes α -insaturados tales como 9-decen-1-ol y 10-undecen-1-ol para

sintetizar dioles que al terminar su vida útil sean más fáciles de degradar. Además de emplear estos mismos alcoholes para la síntesis de nuevos macrodioles vía degradación de hules, lo cual les daría un nuevo uso a los hules desechados.

1.6 Síntesis de poliuretano

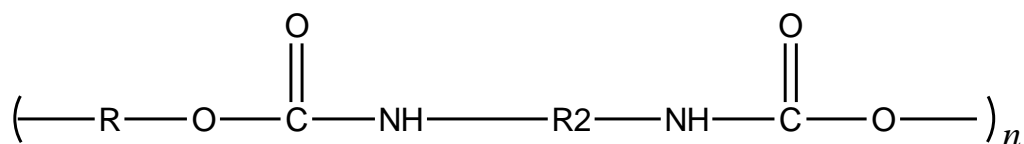
Los poliuretanos forman parte de los polímeros más usados en la industria y en la vida diaria debido a sus aplicaciones, versatilidad, propiedades y características. Fueron producidos e investigados por primera vez por el Dr. Otto Bayer en 1937. El poliuretano es un polímero en el que la unidad repetida contiene el grupo uretano. Los uretanos son derivados de ácidos carbámicos los cuales solo existen en su forma de ésteres [98, 99]. Esta estructura puede ser representada generalizando la amida-éster a partir de ácido carbónico (esquema 7):



Esquema 7. Grupo uretano.

Las variaciones en el grupo R y sustituciones de la amida hidrogenada producen múltiples uretanos [100].

La fórmula más simple para un poliuretano es lineal y es representada por (esquema 8):



Esquema 8. Estructura de un poliuretano.

donde n es el número de repeticiones y R_2 es una cadena de hidrocarburos. R representa un hidrocarburo que contiene el grupo OH. Los diisocianatos son empleados en las reacciones de producción de PU porque reaccionarán con cualquier componente que contenga un hidrógeno activo [99]. Los materiales de poliuretano son generalmente sintetizados a partir de una reacción entre un

diisocianato y polioles obtenidos principalmente de recursos petrolíferos. Sin embargo, con la creciente preocupación por el medio ambiente y la disminución de los recursos petrolíferos, la síntesis de polímeros y poliuretanos a partir de recursos renovables recientemente ha llamado mucho la atención [101-104]. Entre más y más materias primas comienzan a escasear para la síntesis de plásticos, el reciclaje de los desechos de plásticos se ha vuelto importante [101]. En México no existen cifras oficiales, pero se estima que más del 7% de la basura generada corresponde a plásticos, entre ellos los PUs [105].

Los problemas de degradación impulsaron a los investigadores a buscar modificaciones o procesos que permitieran ya sea una degradación química o PUs biodegradables [106]. Se iniciaron diferentes investigaciones para conseguir degradar los poliuretanos saturados, los cuales se pueden utilizar en el campo médico, entre otras aplicaciones.

En este trabajo se sintetizarán poliuretanos insaturados (PUs) a partir de dioles y macrodioles insaturados, como alternativa al excesivo uso de recursos renovables y estos poliuretanos resultarían en un material más fácil de degradar [107].

1.7 Estudio de biodegradación en polímeros

La degradación de la mayoría de plásticos sintéticos en la naturaleza, es un proceso muy lento que involucra factores ambientales, seguidos de la acción de los microorganismos salvajes y si hay algún cambio, físico o químico, en un polímero como resultado de los factores ambientales [108].

La biodegradación es definida como la reducción biológicamente catalizada de la complejidad de los componentes [109-112]. De hecho, la biodegradación es el proceso por el cual, las sustancias orgánicas se rompen en componentes más pequeños a través de organismos microbianos vivos. [110,112].

Así que, entender el proceso de biodegradación requiere comprender a los microorganismos que hacen que el proceso funcione. Los microorganismos

transforman la sustancia a través de procesos metabólicos o enzimáticos. Esto se basa en dos procesos: crecimiento y cometabolismo. En el crecimiento, es usado un contaminante orgánico como única fuente de carbono y energía. Este proceso resulta en una degradación completa (mineralización) de los contaminantes orgánicos. El cometabolismo es definido como el metabolismo de un componente orgánico en presencia de un sustrato de crecimiento que es utilizado como la principal fuente de carbono y energía [110,112]. Muchos microorganismos, incluyendo hongos, bacterias y levaduras están involucrados en el proceso de biodegradación [112].

En México, se han hecho estudios de biodegradación de polímeros como el barniz y espumas de poliéster-poliuretano utilizando hongo *Cladosporium* A3.I.1. [107,113].

También se ha realizado estudios de biodegradación de poliéster-poliuretano utilizando consorcios microbianos [105,114].

Capítulo II. Parte Experimental

2.1 Materiales y reactivos

A continuación, se enuncia el material utilizado en el desarrollo de este trabajo:

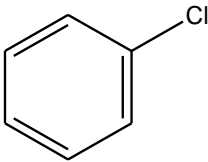
-Material de vidrio tal como: matraces de bola (25 mL, 50 mL), matraces aforados (5 mL), pipetas Pasteur, vasos de precipitados (50 mL, 100 mL), jeringas de vidrio (1 mL, 2 mL, 5 mL), tubos de RMN, viales (3 mL, 5 mL).

-Otro tipo de material: parrilla de agitación con calentamiento, agitadores magnéticos, tapones de hule, pisetas, espátula, baño de silicón, balanza analítica, mufla, termómetro, soporte universal, pinzas de tres dedos, jeringas de plástico (1 mL), filtros de PTFE (tamaño de poro de 0.45 μm), agujas metálicas para las jeringas y micropipeta de 1 mL.

Equipos:

- Horno de vacío
- Rotavapor
- Línea de vacío

Tabla 4. Disolventes empleados en la síntesis de dioles, macrodioles y poliuretanos.

Nombre	Fórmula	Temperatura de ebullición ($^{\circ}\text{C}$) a $P=1\text{ atm.}$
Clorobenceno (Anhidro y RA) (99.8%)		132.0
Cloroformo	CHCl_3	60.0

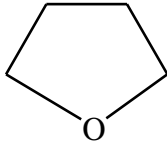
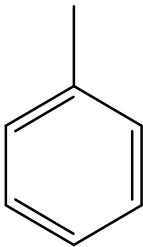
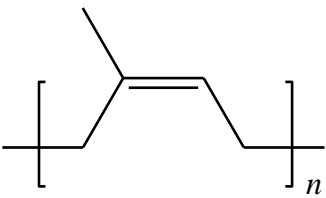
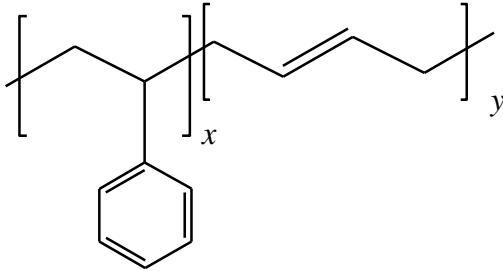
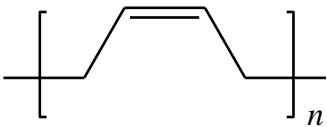
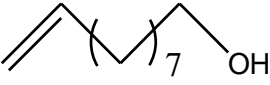
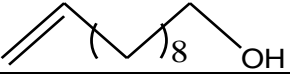
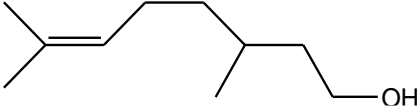
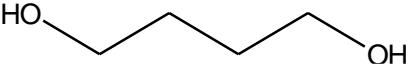
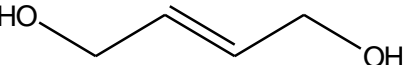
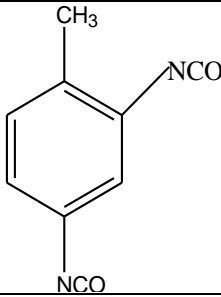
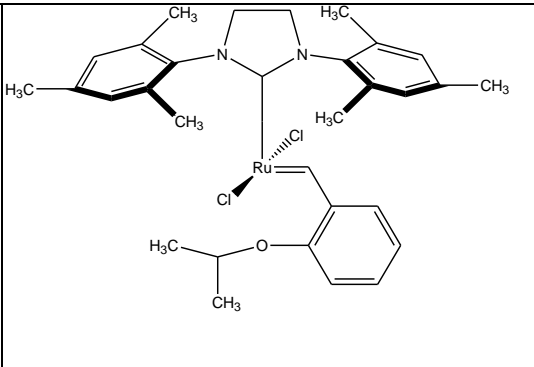
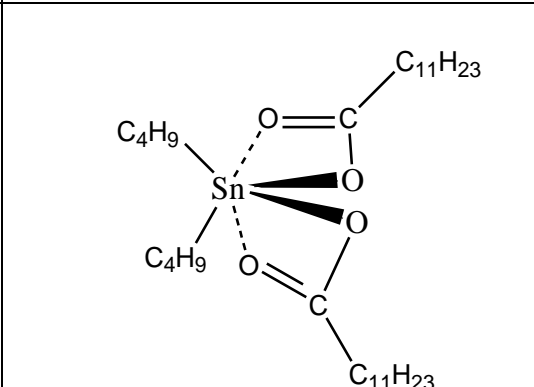
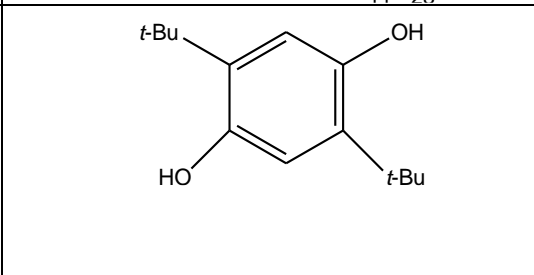
Cloroformo- <i>d</i>	CDCl ₃	60.0
Metanol	CH ₃ OH	65.0
THF (grado HPLC y RA)		65.0-67.0
Acetona	CH ₃ COCH ₃	55.5
Acetona- <i>d</i>	CD ₃ COCD ₃	55.5
Tolueno anhidro		110.6
Agua destilada	H ₂ O	100.0
Ácido clorhídrico	HCl	-

Tabla 5. Reactivos empleados en la síntesis de dioles, macrodioles y poliuretanos.

Nombre	Fórmula	PM ^a (g/mol)	ρ ^b (g/mL)
Hule natural (HN)		68.00 (por 1 unidad de monómero)	
Copolímero estireno- butadieno en bloque. 30% en peso de estireno (SBS)		54.00 (1 unidad de butadieno por una	

		unidad de monómero) 104.15 (1 unidad de estireno)	
Polibutadieno puro (PB)		54.00 (por 1 unidad de monómero)	
9-decen-1-ol (97%)		156.27	0.876
10-undecen-1-ol (98%)		170.29	0.850
β -citronellol (95%)		156.27	0.857
1,4-butanodiol (>99%)		90.12	1.017
cis-2-buteno-1,4-diol (95%)		88.11	1.072
2,4-Diisocianato de tolueno (95%)		174.16	1.214

<p>Catalizador Hoveyda-Grubbs 2ª Generación (97%)</p> <p>[Ru]</p>		626.62	-
<p>Dilaurato de dibutilestano (95%)</p> <p>DBTL</p>		631.56	1.066
<p>2,5-diterbutilhidroquinona (99%)</p>		222.32	1.015

^a PM: Peso molecular (g/mol)

^b ρ: Densidad (g/ml)

2.2 Equipos y mediciones

A continuación, se mencionan los equipos y procedimientos para la caracterización de los productos.

2.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

Se utilizó el equipo de FT-IR Nicolet Modelo 6700 con una celda ATR de diamante como agente dispersante. Los espectros IR se obtuvieron en el intervalo de 4000-500 cm^{-1} .

2.2.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón, ^1H -RMN

El equipo que se empleó para la espectroscopia de resonancia magnética nuclear, es un espectrómetro BRUKER, modelo AVANCE III HD, y una sonda de BBI 400 MHz para ^1H . Los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón utilizando como referencia de tetrametilsilano, ($\delta=0.00\text{ppm}$). Las muestras fueron disueltas en CDCl_3 y CD_3COCD_3 .

2.2.3 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Los pesos moleculares promedio en número (M_n) y el índice de polidispersidad (M_w/M_n) = PDI de los productos obtenidos después de las reacciones de metátesis además de los productos de policondensación, fueron determinados por la técnica de cromatografía de permeación en Gel (GPC), empleando un equipo Waters ALLIANCE modelo 501C. El agente eluyente requerido fue el tetrahidrofurano (THF) grado HPLC a una velocidad de flujo de 0.3 mL/min y una temperatura de 35°C y como referencia, se utilizó el poliestireno monodisperso como estándares.

2.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

A partir del análisis por DSC se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g), se utilizó un equipo DSC Q100 V9.9 Build 303. Las determinaciones de la temperatura de descomposición (T_d) se llevaron a cabo a través del análisis termogravimétrico (TGA), se utilizó un equipo TGA Q5000 V3.15 Build 263. Las muestras se analizaron con una cantidad muestra entre 3-15 mg, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera inerte (N_2).

2.2.5 Cromatografía líquida de alta resolución acoplado a MS (HPLC-MS)

Se utilizó un sistema que incluye el Agilent Accurate-Mass 6500 Series Q-TOF/MS y Agilent Accurate-Mass 6200 Series TOF LC/M con temperatura del gas de 300 °C a un flujo de 8 L/min, siendo 35 psig la presión del nebulizador, junto con una columna Porsoshell 120 EC-C8 (3.0 x50 mm x 2.7 μ m) a una temperatura de 30 °C. Un flujo de 0.5 mL/min con un volumen de inyección de 25.0 μ L, utilizando MS en modo ion positivo (ESI⁺).

La fase móvil y el gradiente utilizado fue el siguiente:

	Tiempo (min)	A % (Agua)	B % (MeOH)
1	5	40	60
2	20	30	70
3	22	0	100
4	25	0	100

2.3 Síntesis y caracterización de dioles insaturados vía *self*-metátesis utilizando alcoholes α -insaturados y el monoterpeno β -citronellol

La síntesis de dioles se realizó vía *self*-metátesis (ver esquema 9) de los alcoholes α -insaturados 9-decen-1-ol (5ml, 28mmol), 10-undecen-1-ol (5ml, 25mmol) y el monoterpeno β -citronellol (5ml, 27.5 mmol), los cuales fueron colocados en un matraz de bola, se purgó mediante la línea de vacío para tenerlo en una atmósfera inerte (N₂). A este matraz, se le adicionó un agitador. Asimismo, se preparó una solución de catalizador Hoveyda-Grubbs 2.^a gen., a una concentración de 2x10⁻⁵ mol/mL. Para lo cual, se pesó la cantidad necesaria de catalizador en un matraz previamente seco y con atmósfera inerte (N₂) en su interior. A continuación, se le adicionó disolvente (clorobenceno anhidro) y se dejó disolver.

Posteriormente, se agrega la cantidad de catalizador establecida por la relación molar de dobles enlaces ($[C=C]/[Ru]=500$) al matraz que contiene el alcohol insaturado. La reacción se puso en calentamiento a $80^{\circ}C$ y agitación por 24 horas en cada caso.

Los productos se caracterizaron a través de FT-IR, 1H -RMN y HPLC. Los estudios permitieron la confirmación de las estructuras químicas. A partir del estudio de cromatografía de permeación en gel (GPC) se determinaron los pesos moleculares

2.4 Síntesis y caracterización de macrodioles insaturados por degradación vía metátesis cruzada entre el hule (natural o industriales) y el alcohol α -insaturado, 10-undecen-1-ol y el monoterpeno, β -citronellol

Para llevar a cabo las reacciones de degradación vía metátesis (ver esquemas 10-12), se pesaron entre 1 g y 3 g (~ 44 mmol -55 mmol) de hule natural (*Hevea brasiliensis*) y hules industriales (copolímero SBR y polibutadieno puro), para posteriormente ser secado y purgado en la línea de vacío con el fin de tenerlo bajo atmósfera de nitrógeno, sin humedad, ni oxígeno. Por otro lado, se midió el volumen del ATC (9-decen-1-ol, 10-undecen-1-ol o β -citronellol) de acuerdo a la relación molar establecida $[hule]/[ATC]= 1:1, 10:1, 20:1, 50:1$ y se adicionó al matraz que contenía el hule, se esperaba que el ATC ayudara a hinchar el hule y se adicionó clorobenceno anhidro hasta llegar a una concentración del 10% en peso dejando que el hule se disuelva.

Nuevamente se preparó el catalizador Hoveyda-Grubbs 2.^a generación y se agregó la cantidad de catalizador requerida ($[Ru]/[C=C] = 500:1, 1000:1, 5000:1$ y $10000:1$) a la reacción. La reacción se realizó en agitación a $80^{\circ}C$, por 24 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se precipitó el producto y para ello, se preparó una solución ácida (HCl) de metanol y 2,5di-ter-butilhidroquinona como

estabilizador, la cual se precipitó gota a gota la solución de productos. Después, los productos obtenidos se secaron a 40 °C, al vacío y se obtuvo el rendimiento por gravimetría. Los productos se caracterizaron por ¹H-RMN, FT-IR y GPC. Además, se estudiaron las propiedades térmicas mediante TGA y DSC.

2.5 Síntesis y caracterización de poliuretanos insaturados

La síntesis del poliuretano saturado se llevó a cabo con 2,4-diisocianato de tolueno y 1,4-butano-diol en una relación molar de 1:1.2, respectivamente. Se pesaron 5 g de diisocianato en un vaso de precipitados y siguiendo la relación antes mencionada, en un matraz de bola se adicionó la cantidad proporcional del diol. El diisocianato pesado se agregó al matraz de bola donde se encontraba el diol. A continuación, se añadió la cantidad de catalizador DBTL (dilaurato de dibutilestano) determinada por la relación molar entre el catalizador y las moles totales de grupos OH. Se utilizó una relación molar de 0.005:1 de catalizador respecto a los moles de grupos OH. Se utilizó como disolvente THF anhidro. A continuación, se dejó el matraz en agitación y calentamiento (60° C) por 12 horas. Al terminar las 12 horas, el producto se precipitó en metanol, se decantó el disolvente (ver esquema 13).

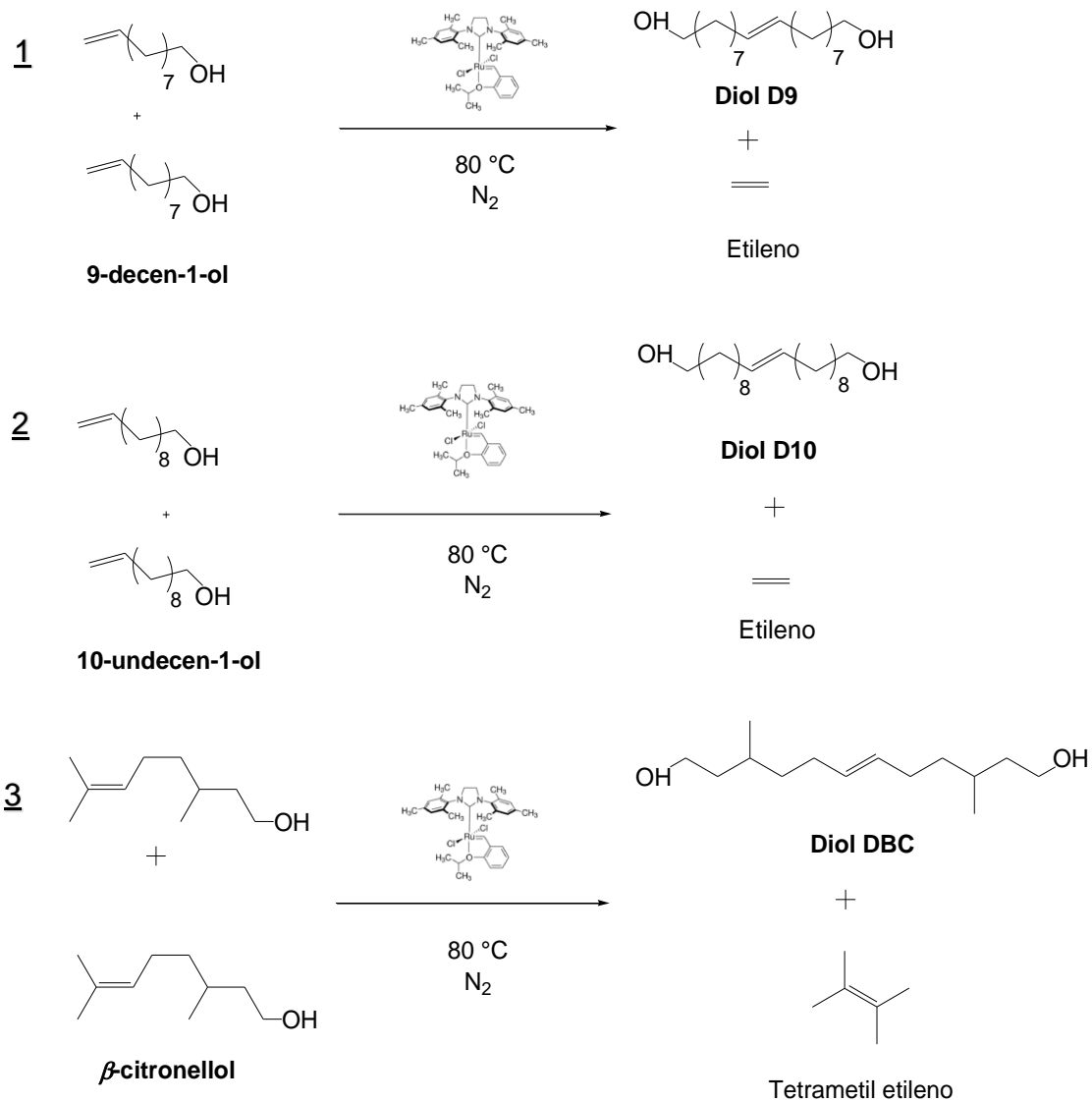
Los poliuretanos insaturados sintetizados tuvieron como materias primas a 2,4-diisocianato de tolueno, *cis*-2-buteno-diol y los polioles PB2-DBC y PB5-D10 (1:1.2 de isocianato respecto a los grupos OH tal como se muestra en el esquema 14. Se pesaron de 5 a 10 g de diisocianato en un matraz bola y de acuerdo a la relación el diisocianato y el diol/macrodíol se midió con una pipeta volumétrica $[NCO]/[OH]=1.2$. En otro vaso de precipitado se pesó el catalizador DBTL (relación molar de 0.005:1 de catalizador respecto a los a los grupos OH. Se utilizaron entre 5 y 18 mL de THF anhidro como disolvente (10% *m/m*) para después dejar el matraz en agitación y calentamiento (60° C) por 12 horas. Pasadas las 12 horas, el producto se precipitó en metanol, se decantó el disolvente.

Los productos obtenidos fueron caracterizados por ^1H -RMN, FT-IR, GPC, TGA y DSC.

Capítulo III. Resultados y Discusiones

3.1 Síntesis y caracterización de dioles insaturados vía *self*-metátesis utilizando alcoholes α -insaturados y el monoterpeno β -citronellol

Las reacciones vía *self*-metátesis se realizaron a 80 °C con un tiempo de reacción de 24 h, en un medio inerte (N₂), para las cuales se utilizaron los alcoholes α -insaturados 9-decen-1-ol, 10-undecen-ol y el β -citronellol, un monoterpeno que se encuentra en algunos aceites esenciales tales como el aceite de citronella, lo que hace de este último un recurso renovable. En todas las reacciones se empleó un catalizador de alquilideno a base de rutenio, Hoveyda-Grubbs 2.^a generación. El procedimiento experimental se describe en el capítulo II, sección 2.3. Como productos de las reacciones vía *self*-metátesis se tienen tres dioles insaturados: D9 a partir de 9-decen-1-ol; DBC a partir de β -citronellol y por último D10 a partir de 10-undecen-1-ol (ver esquema 9). Los rendimientos de estas reacciones fueron mayores al 90 % para D9 y D10 y de un 30-40 % para DBC.



Esquema 9. Síntesis de los dioles insaturados D9 (Octadec-9-eno-1,18-diol), D10 (Icos-10-eno-1, 20-diol) y DBC (3, 10-dimetil-dodec-6-eno-1,12-diol) vía *self*-metátesis de 9-decen-1-ol, 10-undecen-1-ol y β -citronellol respectivamente.

Con el fin de comprobar la síntesis de los dioles insaturados vía metátesis se emplearon las técnicas de espectrometría de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (^1H -RMN) y cromatografía de permeación en gel (GPC). A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

3.1.1 Espectroscopia infrarroja

En la Figura 3, se muestran los espectros FT-IR de 9-decen-1-ol y del diol insaturado, D9. Comparando las señales entre el alcohol insaturado y el diol D9, para 9-decen-1-ol se aprecian las señales correspondientes al enlace vinílico -CH=CH_2 (3081 , 1645 y 629 cm^{-1}), estas señales desaparecen en el diol formado, al llevarse a cabo la metátesis este enlace se rompe y se forma uno nuevo (-CH=CH-). Ahora bien, en ambos espectros se observa la señal del grupo OH (3200 - 3400 cm^{-1}), debido al grupo OH presente en el alcohol y en el diol D9. De igual forma, se aprecian las señales de CH_2 (2935 - 2915 cm^{-1}) y CH (2850 - 2890 cm^{-1}) para D9.

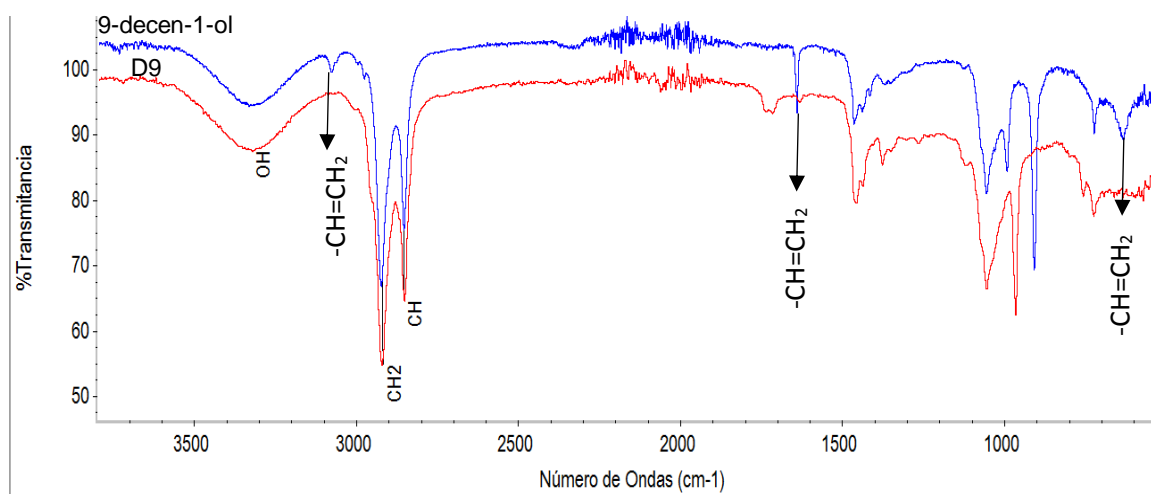


Figura 3. Espectros de FT-IR de 9-decen-1-ol y el diol D9 obtenido vía *self*-metátesis.

En el espectro de 10-undecen-1-ol (10un), Figura 4, se observan señales parecidas a la de 9-decen-1-ol, esto debido a lo similar en su estructura, en este caso las señales del doble enlace vinílico -CH=CH_2 se encuentran en 3078 , 1642 y 641 cm^{-1} . Se observa el diol formado D10, donde se aprecian las señales principales de -CH_2 (2935 - 2915 cm^{-1}), -CH (2850 - 2890 cm^{-1}) y el grupo -OH (3200 - 3400 cm^{-1}). La señal del enlace vinílico en 10un desaparece en el diol D10, ya que se forma el nuevo enlace -CH=CH- debido a la *self*-metátesis entre el alcohol insaturado.

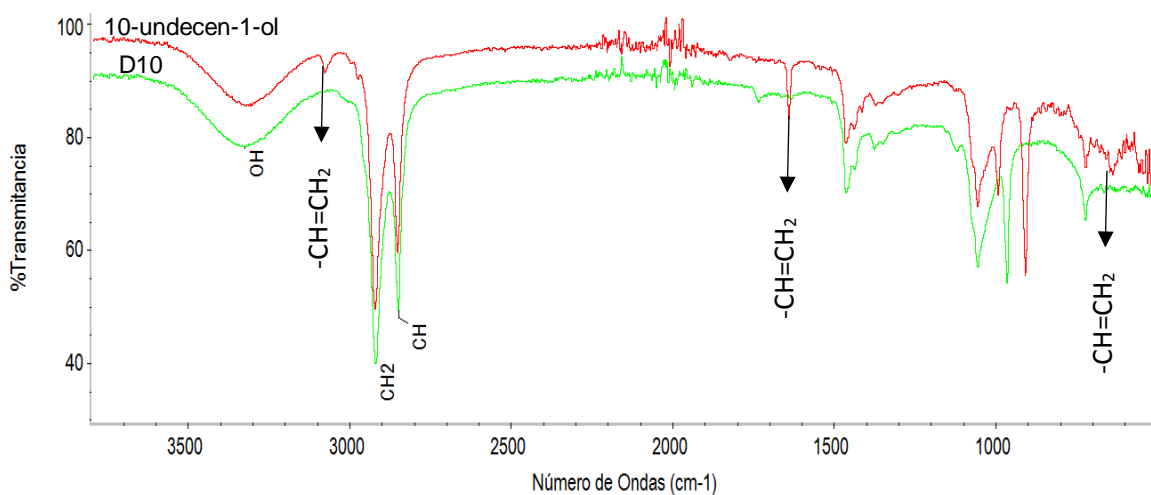


Figura 4. Espectros de FT-IR de 10-undecen-1-ol y el diol D10 obtenido vía *self*-metátesis.

En los espectros de la Figura 5, se observa la señal correspondiente a los CH₃ en el intervalo de 2970 a 2950 cm⁻¹ y el grupo -OH (3330 cm⁻¹) de acuerdo a las características del terpeno (β -citronellol) y el diol formado DBC, ya que las señales son muy parecidas tanto en el monoterpeno β -citronellol y el diol DBC. La obtención de diol DBC se confirma por RMN.

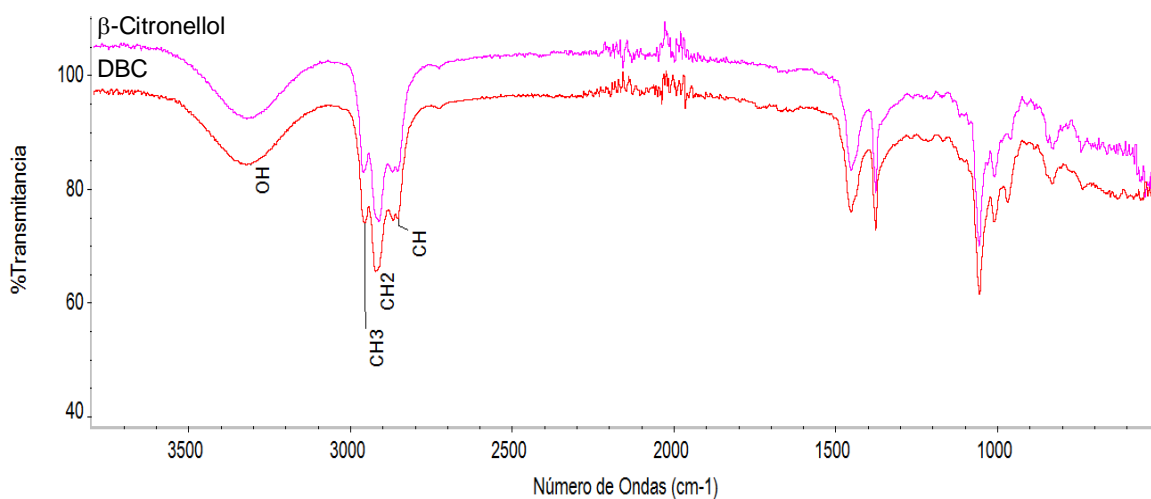


Figura 5. Espectros de FT-IR de β -Citronellol y el diol DBC obtenido vía *self*-metátesis.

Para complementar los estudios de caracterización de los dioles insaturados obtenidos vía *self*-metátesis se continuó con un análisis por ^1H -RMN, mismo que a continuación se describe.

3.1.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

A través de los espectros de ^1H -RMN mostrados en las figuras 6, 7 y 8, se confirmó la formación de los dioles insaturados D9, D10 y DBC.

En la Figura 6 se observa el espectro del alcohol insaturado 9-decen-1-ol, las señales en $\delta = 5.83$ ppm y en $\delta = 4.98$ ppm corresponden al enlace vinílico $-\text{CH}=\text{CH}_2$ y la señal en $\delta = 3.65$ ppm corresponde al CH_2 unido al grupo hidroxilo ($-\text{CH}_2\text{-OH}$). En el caso del espectro del diol sintetizado D9 (Figura 6, D9), es importante resaltar la ausencia de las señales vinílicas ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) y la aparición de una nueva señal en $\delta = 5.36$ ppm correspondiente al enlace olefínico $-\text{CH}=\text{CH}$. Asimismo, la señal en $\delta = 3.59$ ppm muestra los CH_2 unidos al grupo funcional OH ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) en cada extremo de la molécula y por último los CH_2 unidos al doble enlace, señal en $\delta = 1.94$ ppm, lo que confirma la obtención del diol D9 vía *self*-metátesis.

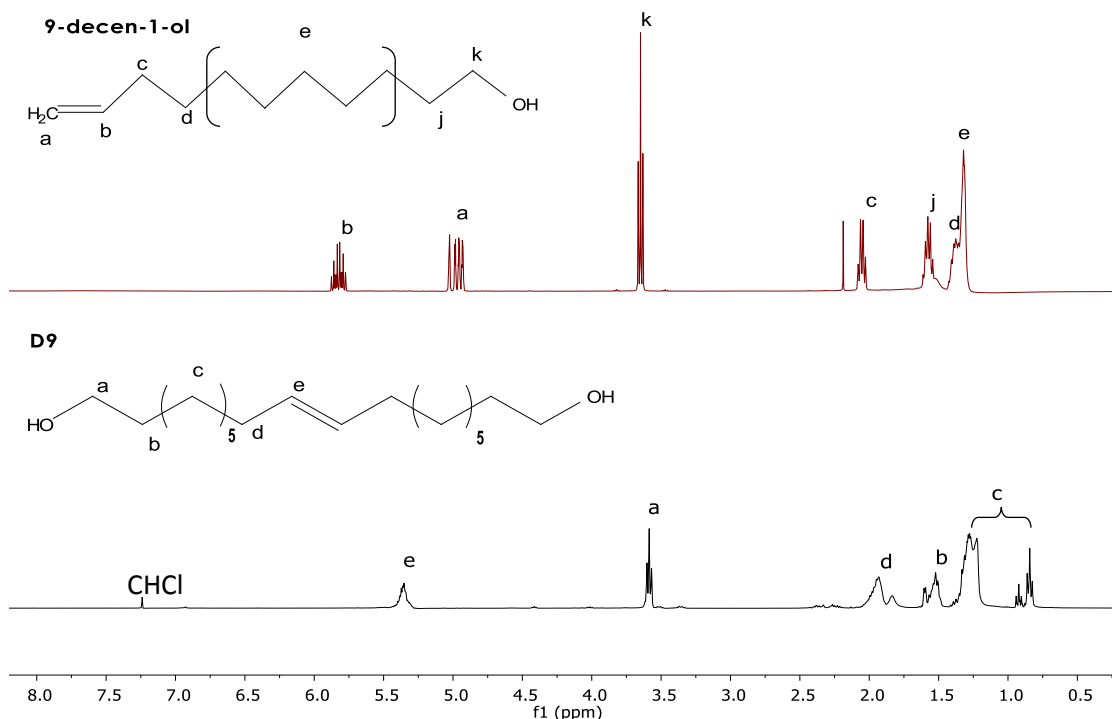


Figura 6. Espectros de ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, TMS) de 9-decen-1-ol y el diol D9 obtenido vía *self*-metátesis.

De igual forma, en la Figura 7, se observa en el espectro del alcohol insaturado 10-undecen-1-ol. Las señales en $\delta = 5.84$ ppm y en $\delta = 4.98$ ppm corresponden al enlace vinílico $-\text{CH}=\text{CH}_2$ y la señal en $\delta = 3.67$ ppm corresponde al CH_2 unido al grupo hidroxilo ($-\text{CH}_2\text{-OH}$). Para el diol sintetizado a partir de este alcohol (Figura 7, D10), aparece una nueva señal de en $\delta = 5.37$ ppm indicando el enlace olefínico $-\text{CH}=\text{CH}$ del diol formado. La señal en $\delta = 3.6$ ppm muestra los CH_2 unidos al grupo funcional OH ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) en cada extremo de la molécula. Finalmente, los CH_2 unidos a los carbonos que poseen el doble enlace se presentan en $\delta = 1.94$ ppm. Estos resultados confirman la obtención del diol D10 vía *self*-metátesis.

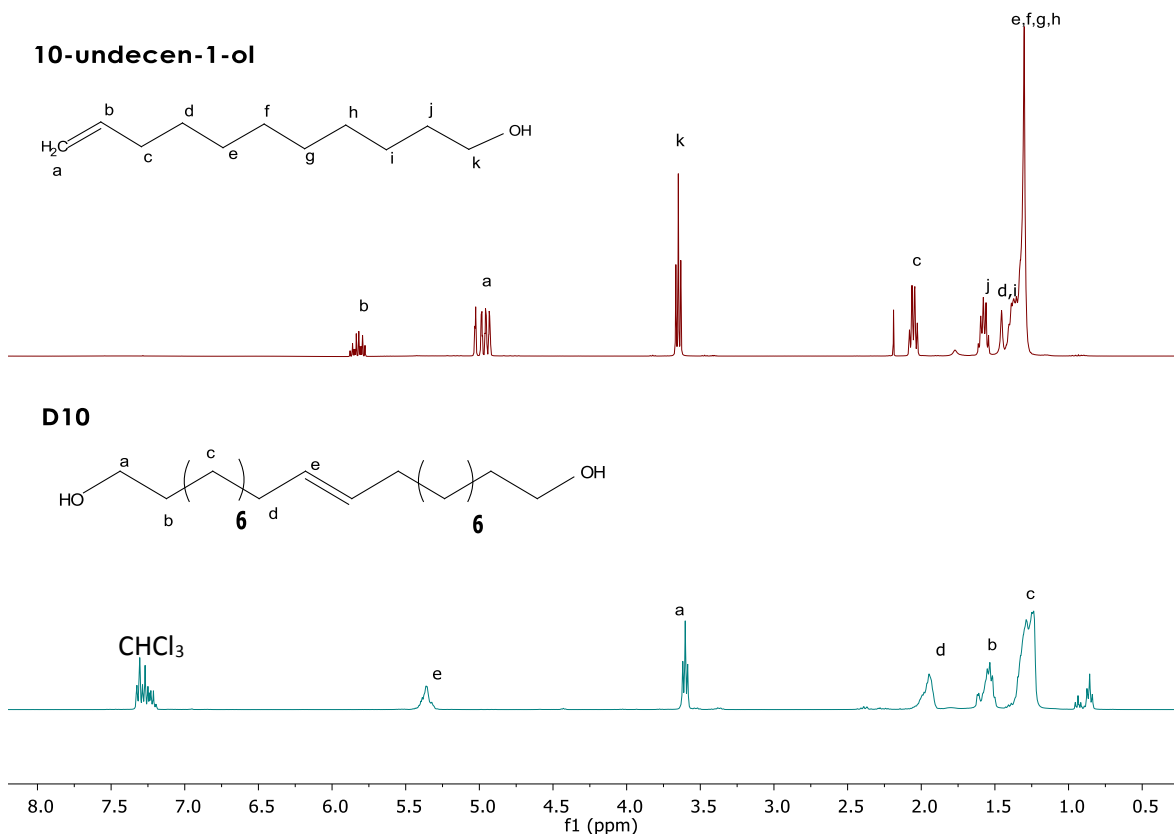


Figura 7. Espectros de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS) de 10-undecen-1-ol y el diol D10 obtenido vía *self*-metátesis.

En la figura 8, se presentan los espectros del terpeno β -citronellol y el diol obtenido vía *self*-metátesis, DBC. En el caso de β -citronellol, se aprecia en $\delta = 5.10$ ppm, la señal de los hidrógenos del doble enlace, en $\delta = 3.68$ ppm se encuentra la señal perteneciente al hidrógeno del $-\text{CH}_2$ unido al grupo hidroxilo (OH). Asimismo, los protones de los metilos unidos al carbono del doble enlace y el protón del carbono terciario de la ramificación se presentan en $\delta = 1.69$ - 1.70 ppm. Ahora bien, para DBC se presenta una nueva señal en $\delta = 5.33$ ppm para los protones de los dobles enlaces ($-\text{CH}=\text{CH}$) siendo este un primer indicador de la formación del diol. La señal de los CH_2 unidos al grupo funcional OH en cada extremo de la molécula, se ubica en $\delta = 3.62$ ppm, determinando que efectivamente estos grupos funcionales se

presentan en la molécula. Ya para finalizar, los CH₂ unidos a los carbonos que poseen el doble enlace se presentan en $\delta = 1.95$ ppm.

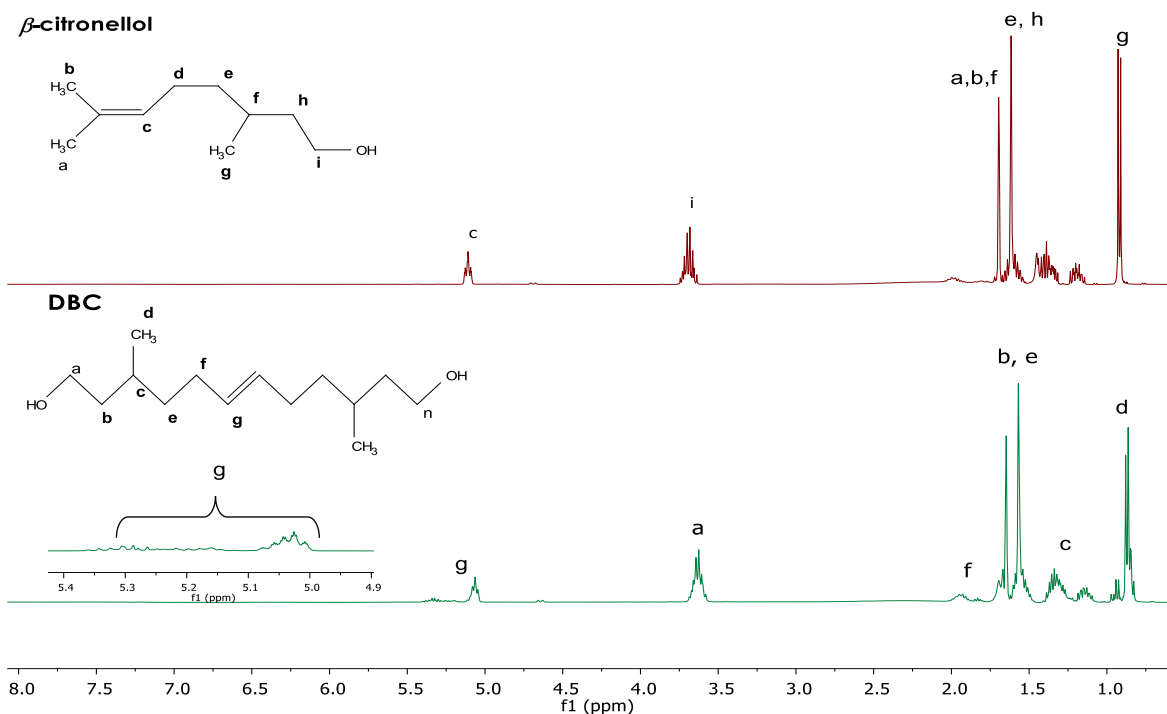


Figura 8. Espectros de ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, TMS) de β-citronellol y el diol DBC obtenido vía *self*-metátesis.

3.1.3 Pesos moleculares

En la tabla 6, se observan los resultados obtenidos para el peso molecular de los dioles D9, D10, DBC mediante HPLC-MS en modo ion positivo (ESI⁺).

Se obtuvieron los pesos teóricos de cada uno de los dioles con base en la formación del diol vía *self*-metátesis, tomando en cuenta la reacción entre los dobles enlaces del alcohol insaturado y una funcionalidad de 2 ($F_n = 2$), esto con el fin de poder hacer una comparación con los resultados de otros estudios. Los pesos teóricos fueron los siguientes: 284 g/mol para D9, 312 g/mol en el caso de D10 y 228 g/mol para DBC (Tabla 6). Por medio de la técnica de HPLC MS en modo ion positivo

(ESI⁺) se obtuvieron los pesos moleculares de cada uno de los dioles: 285 g/mol de D9, 313 g/mol de D10 y 229 g/mol de DBC. Estos valores son los esperados con respecto al peso teórico y la variación que se observa, es debido a que se utilizó el modo ion positivo mediante HPLC-MS.

Asímismo es posible conocer el rendimiento de la reacción por gravimetría y en todos los casos se obtuvo una conversión mayor al 90 % para D9 y D10 por lo cual ambos alcoholes sí participan en reacciones vía *self*-metátesis y pueden ser utilizados como ATC (Agente de Transferencia de Cadena) en otros tipos de reacciones de metátesis, por ejemplo, en degradaciones de hules naturales o industriales, para obtener un compuesto de alto peso molecular con grupos hidroxilo (OH).

En cuanto a DBC, se obtuvieron rendimientos bajos en la síntesis de dioles insaturados a partir de de β -citronellol, de acuerdo a los resultados por RMN y HPLC. Aun así, este alcohol insaturado que se encuentra en el aceite esencial de citronela podría participar como ATC en reacciones de degradación vía metátesis para obtener compuestos con grupos OH.

Tabla 6. Peso molecular de dioles por HPLC-MS.

Diol	Alcohol utilizado	Peso molecular (g/mol)		Conv. ^b (%)
		Teórico	HPLC ^a	
D9	9-decen-1-ol	284	285	>90
D10	10-undecen-1-ol	312	313	>90
DBC	β -Citronellol	228	229	~40

^aPeso molecular obtenido a través de Cromatografía líquida acoplado a MS (HPLC-MS), utilizando MS en modo ion positivo (ESI⁺).

^bConversión por HPLC-MS.

El resultado obtenido mediante HPLC-MS para D10 se muestra en la figura 9, donde como última señal, se encuentra el valor de 313 g/mol (ESI⁺). El cual corresponde a la masa molecular del diol D10 (312g/mol), confirmando así que se obtuvo el producto deseado.

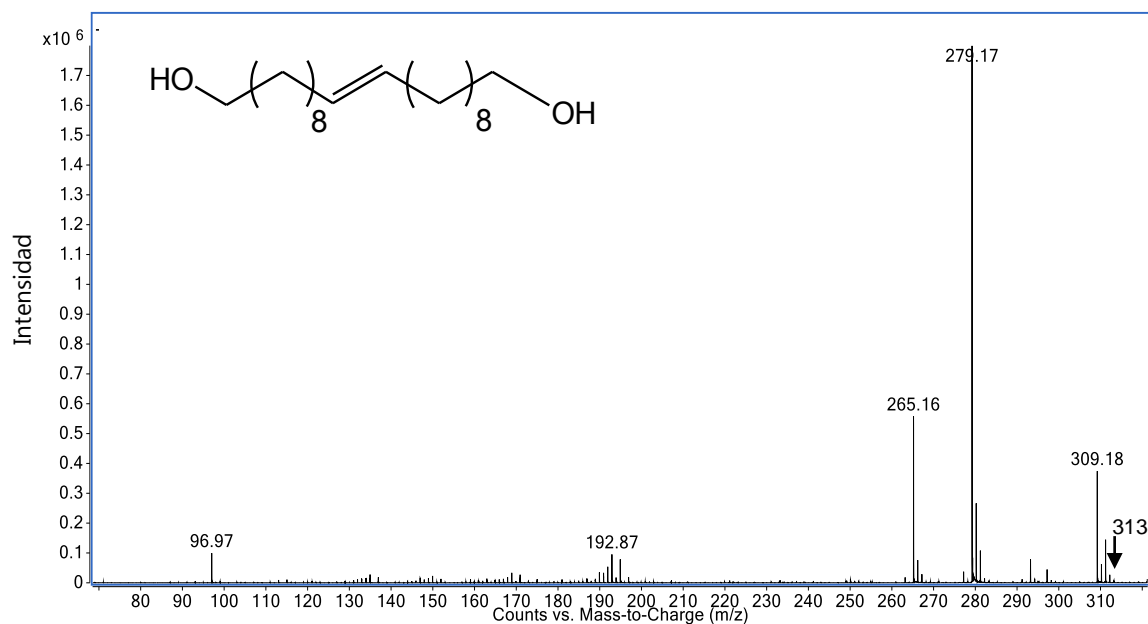


Figura 9. Espectro de HPLC-MS (ESI⁺) del diol D10 obtenido vía *self*-metátesis.

En cuanto a DBC (figura 10), se obtuvo un peso molecular de 229 g/mol mediante HPLC-MS, este valor indica la masa molecular de DBC (228 g/mol), lo que confirma la formación del diol DBC.

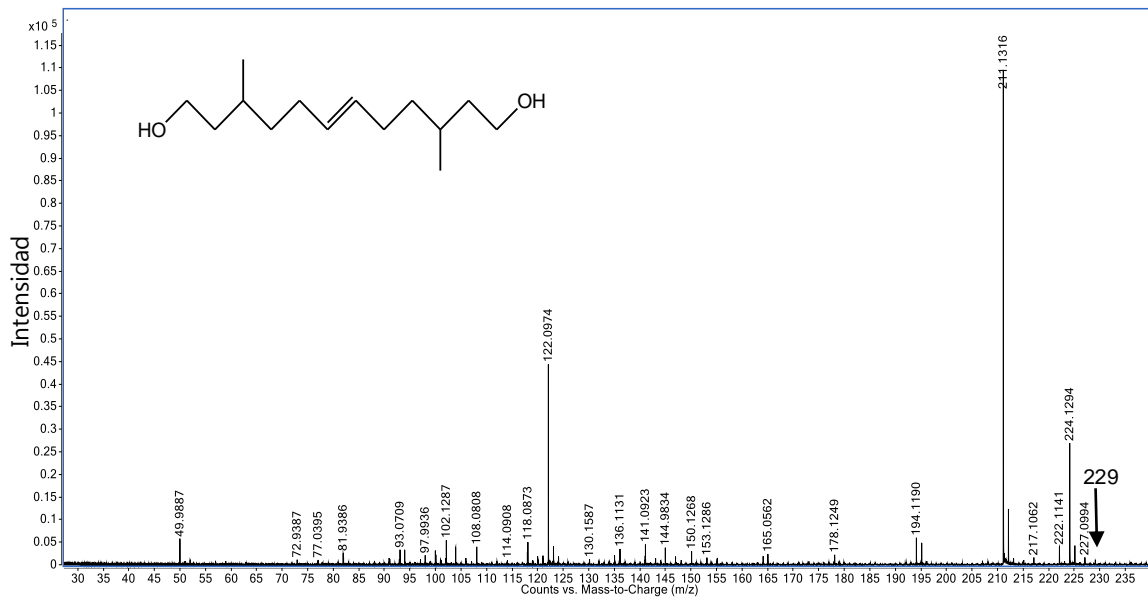
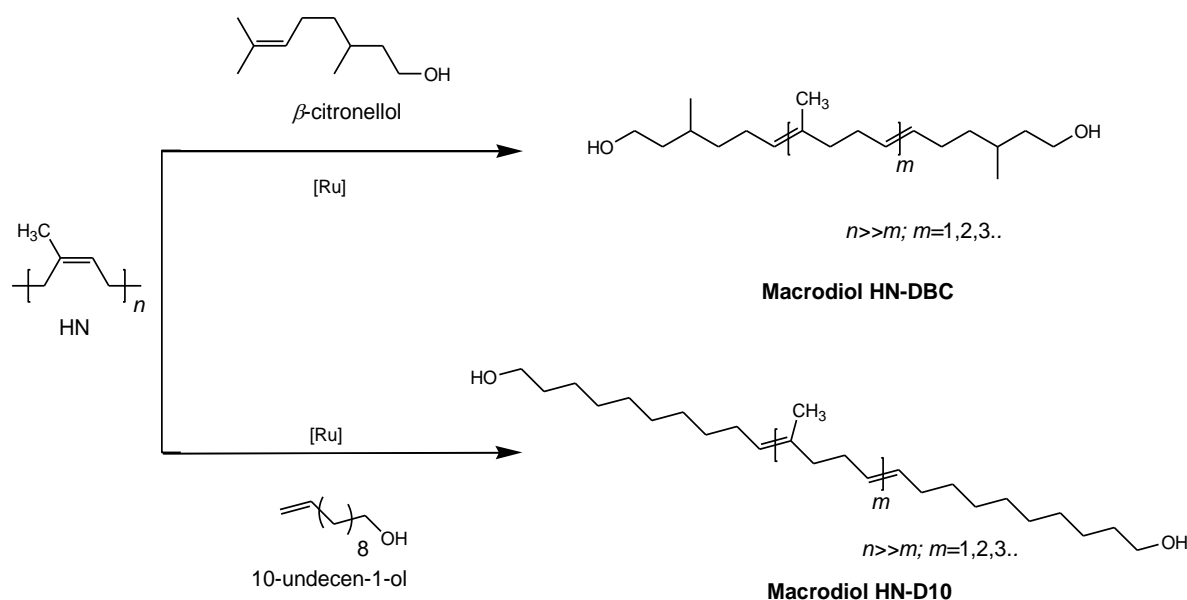


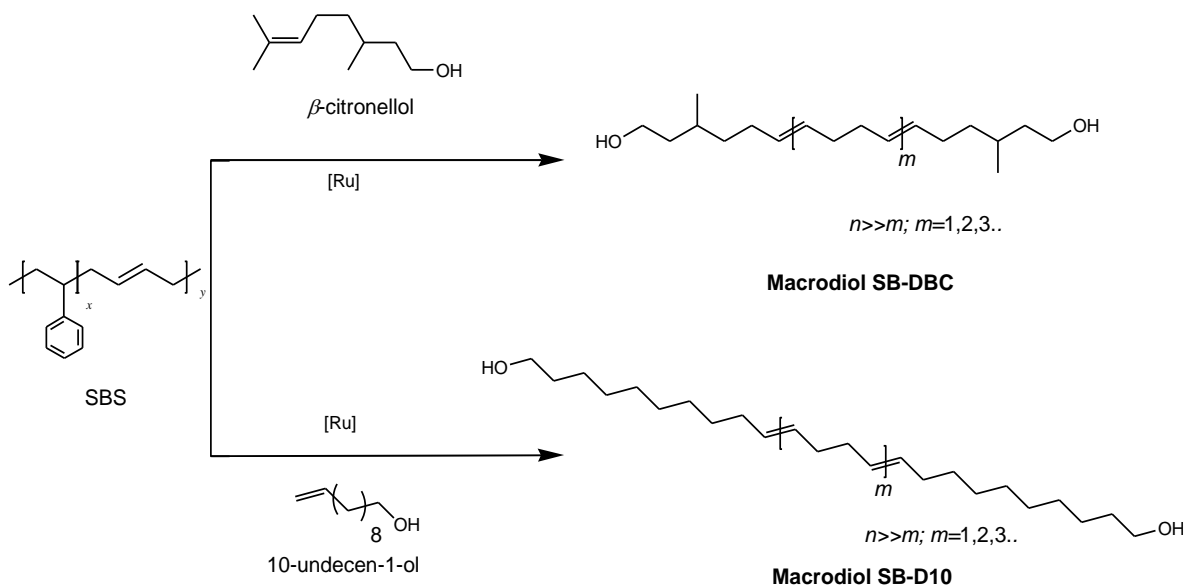
Figura 10. Espectro de HPLC-MS (ESI⁺) del diol DBC obtenido vía *self*-metátesis.

3.2 Síntesis y caracterización de macrodioles insaturados por degradación vía metátesis cruzada entre el hule (natural o industriales) y el alcohol α -insaturado, 10-undecen-1-ol y el monoterpeno, β -citronellol

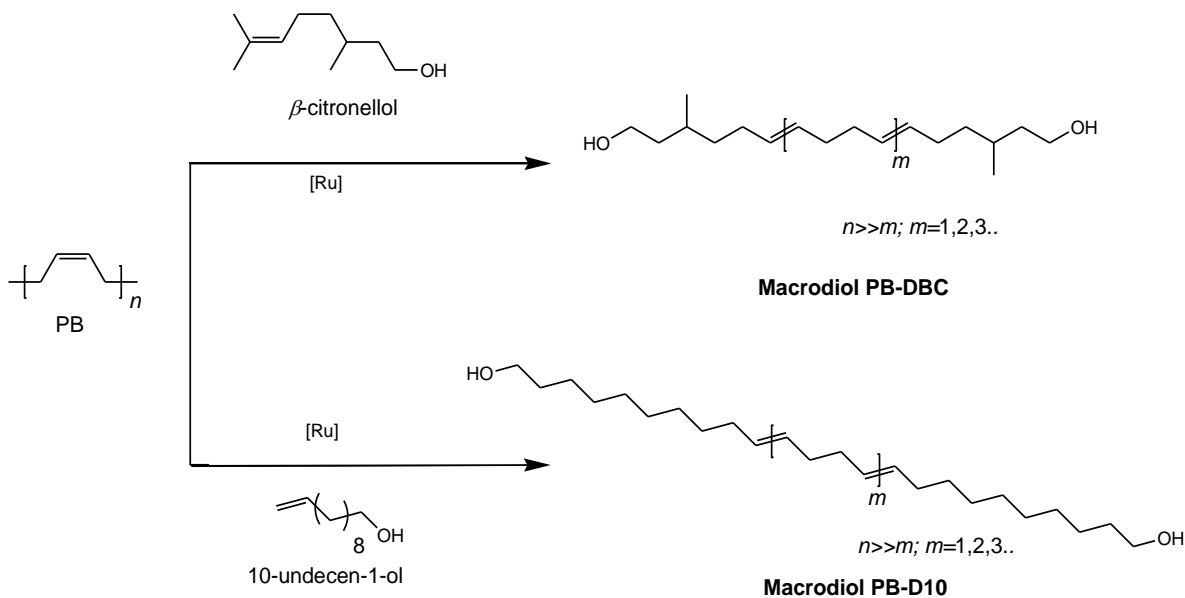
Las degradaciones de **HN** (hule natural *Hevea brasiliensis*) y hules industriales **SBS** y **PB** (Copolímero estireno-butadieno y *cis*-1,4-polibutadieno respectivamente) se realizaron a 80 °C con un tiempo de reacción de 24 h, en un medio inerte (N₂), para los cuales se utilizaron el alcohol α -insaturado 10-undecen-1-ol (**10un**) y el monoterpeno β -citronellol (**β c**). En todas las reacciones se empleó el catalizador de alquilideno a base de rutenio Hoveyda-Grubbs 2.^a generación [Ru]. El procedimiento experimental se describe en el capítulo II, sección 2.4. Como productos se obtuvieron 10 macrodioles insaturados: HN1-DBC, HN2-DBC y HN-D10 a partir de hule natural; SB1-DBC y SB2-D10 a partir de copolímero SBS; PB1-DBC, PB2-DBC, PB3-DBC, PB4-DBC y PB5-D10 a partir de *cis*-1,4-polibutadieno (ver esquemas 10-12).



Esquema 10. Síntesis de los macrodioles HN-DBC y HN-D10 por degradación vía metátesis cruzada entre hule natural (HN) y los alcoholes β -citronellol (β c) y 10-undecen-1-ol (10un).



Esquema 11. Síntesis de los macrodioles SB-DBC y SB-D10 por degradación vía metátesis cruzada entre SBS y los alcoholes β -citronellol (β c) y 10-undecen-1-ol (10un).



Esquema 12. Síntesis de los macrodioles PB-DBC y PB-D10 por degradación vía metátesis cruzada entre PB y los alcoholes β -citronellol (β c) y 10-undecen-1-ol (10un).

Los resultados se muestran en la Tabla 7. Los rendimientos de estas reacciones fueron mayores al 90 % para todos los macrodioles, además los pesos moleculares van desde 297 hasta 6,315 g/mol. El control del peso molecular varía de acuerdo la relación [hule]/[ATC] empleada y para su síntesis, en el caso de HN1-DBC, HN2-DBC y HN-D10, se dificulta el control debido al radical metilo (-CH₃), el cual le da estabilidad al hule natural, complicando así la coordinación con el catalizador a base de rutenio, debido a que se requiere de mayor energía para romper enlaces y formar nuevos vía metátesis. Se observa que para los macrodioles obtenidos a partir de PB y SBS, se controlan mejor los pesos moleculares, en comparación a los macrodioles sintetizados a partir de HN. El control de peso para los productos sintetizados a partir de PB y SBS, se realizó mediante la relación entre los dobles enlaces carbono-carbono del hule respecto a los dobles enlaces del ATC, asumiendo una funcionalidad de grupos OH de 2 ($F_n = 2$). De acuerdo con la Tabla 7, al comparar los macrodioles de las reacciones 6 a 9, se observa que el índice de polidispersidad aumenta al aumentar la cantidad de moles de C=C, siendo el valor más bajo cuando la relación molar [hules]/[ATC] es 1:1 (Tabla 1), aun así, la variación entre los pesos moleculares teóricos y los obtenidos mediante GPC, no varían mucho, lo cual habla de un buen control en el peso molecular de los macrodioles.

Tabla 7. Síntesis de macrodioles a partir de hule natural (HN), hules industriales (PB y SBS).

No.	Clave del macrodiol	Hule	ATC ^d	[C=C]/[ATC] ^e	Peso Molecular (g/mol)			Rend. ^g (%)
					Teórico	GPC ^f		
						<i>Mn</i>	PDI	
Hule Natural						1, 700, 000	1.5	
1	HN1-DBC	HN ^a	β C	1:1	296	1, 100	2.0	98 %
2	HN2-DBC	HN	β C	10:1	908	4, 800	2.0	99 %
3	HN-D10	HN	10un	10:1	992	6, 315	2.5	97 %
Copolímero SBS						170, 000	1.5	
4	SB1-DBC	SBS ^b	β C	10:1	768	686	2.2	97 %
5	SB2-D10	SBS	10un	10:1	992	820	2.5	98 %
Polibutadieno						910, 000	2.2	
6	PB1-DBC	PB ^c	β C	1:1	282	297	1.5	97 %
7	PB2-DBC	PB	β C	10:1	768	800	1.8	98 %
8	PB3-DBC	PB	β C	20:1	1, 308	997	2.0	98 %
9	PB4-DBC	PB	β C	50:1	2, 928	3, 000	2.0	98 %
10	PB5-D10	PB	10un	10:1	852	765	1.8	99 %

^a Hule natural de Guatemala (99 % *cis*-1,4-poliisopreno).

^b Copolímero estierno-butadieno SBS.

^c Polibutadieno (*cis*-1,4-polibutadieno).

^d ATC: Agente de Transferencia de Cadena.

^e Relación molar de los dobles enlaces carbono-carbono del hule [C=C] respecto a los dobles enlaces del ATC [ATC].

^f Peso molecular obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando poliestireno monodisperso como estándar.

^g Rendimiento obtenido por gravimetría.

Vale la pena señalar que la metátesis de estas moléculas representa un desafío para este tipo de reacciones catalíticas, debido a la presencia de un grupo alquilo

directamente unido al doble enlace que puede desactivar el centro activo de metal. Por lo tanto, existen relativamente pocos informes sobre las reacciones de metátesis de HN o *cis*-1,4-poliisopreno (*cis*-PI). Esto puede explicarse por el hecho de que el HN es muy sensible a las reacciones secundarias y este polímero con insaturaciones trisustituidas se degrada mucho más lento que el *cis*-polibutadieno y otros polialquénmeros con insaturaciones disustituidas [103,115,116].

3.2.1 Espectroscopia infrarroja

Para confirmar la obtención de los macrodioles por degradación vía metátesis cruzada de hules y dioles insaturados se estudiaron los productos obtenidos mediante FT-IR. En la Figura 11, se observan los espectros de FT-IR del hule natural (HN), β -citronellol puro y el producto obtenido de la degradación por metátesis cruzada HN-DBC (macrodiol insaturado). En el espectro de HN, se observan las señales características del grupo CH_3 a 2859 y 1458 cm^{-1} , se encuentra la frecuencia de vibración de doble enlace carbono-carbono ($\text{C}=\text{C}$) en una señal a 1664 cm^{-1} , por último para este espectro, a 846 cm^{-1} se observan los CH característicos del hule natural. Para βc , se observan la señal correspondiente a los CH_3 en un intervalo de 2970 a 2950 cm^{-1} y la señal del grupo $-\text{OH}$ (3330 cm^{-1}). En el caso del macrodiol formado, HN-DBC, se observan las señales del grupo hidroxilo (OH), la cual se localiza a 3400 cm^{-1} , señal que se atribuye a la formación del macrodiol HN-DBC. Otras señales características se encuentran a 2968 cm^{-1} donde se sitúa el grupo CH_3 , seguida de esta señal el grupo CH_2 a 2914 cm^{-1} , el grupo CH_2 y por último el grupo CH a 2859 cm^{-1} , así se confirman la incorporación del terpeno β -citronellol en el HN y la formación del macrodiol HN-DBC.

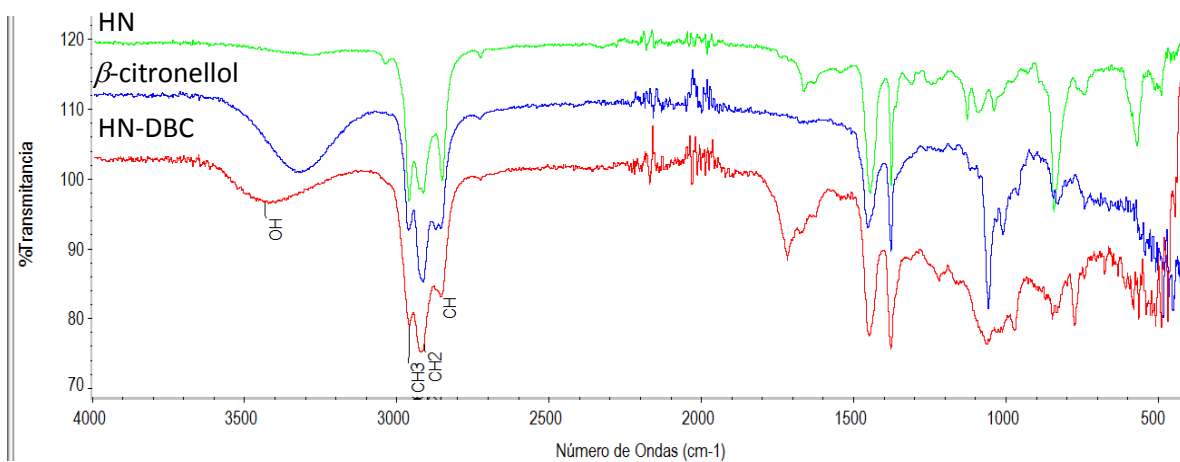


Figura 11. Espectros de FT-IR de hule natural (HN), β -citronellol puro y el macrodiol HN-DBC obtenido vía metátesis.

En la Figura 12, se muestran los espectros de FT-IR de HN, 10-undecen-1-ol (10un) y el macrodiol obtenido vía metátesis (HN-D10). En el espectro de HN, se observan las señales características del grupo CH_3 a 2859 y 1458 cm^{-1} , y a 846 cm^{-1} los CH característicos del hule natural. El alcohol 10un muestra el grupo hidroxilo (OH) a 3306 cm^{-1} y las señales del doble enlace vinílico $-\text{CH}=\text{CH}_2$ se encuentran en 3078 , 1642 y 641 cm^{-1} . Para HN-D10, a 3292 cm^{-1} se observa la señal del grupo hidroxilo (OH), la cual se atribuye al macrodiol formado. Por otro lado, a 2962 cm^{-1} se sitúa el grupo CH_3 , seguida de esta señal se observa, a 2907 cm^{-1} , el grupo CH_2 y por último el grupo CH a 2852 cm^{-1} , dichas señales se encuentran en las materias primas y en el producto formado, esto se debe a que el 10un y el HN sí participan en la reacción de degradación vía metátesis cruzada para la formación del macrodiol HN-D10.

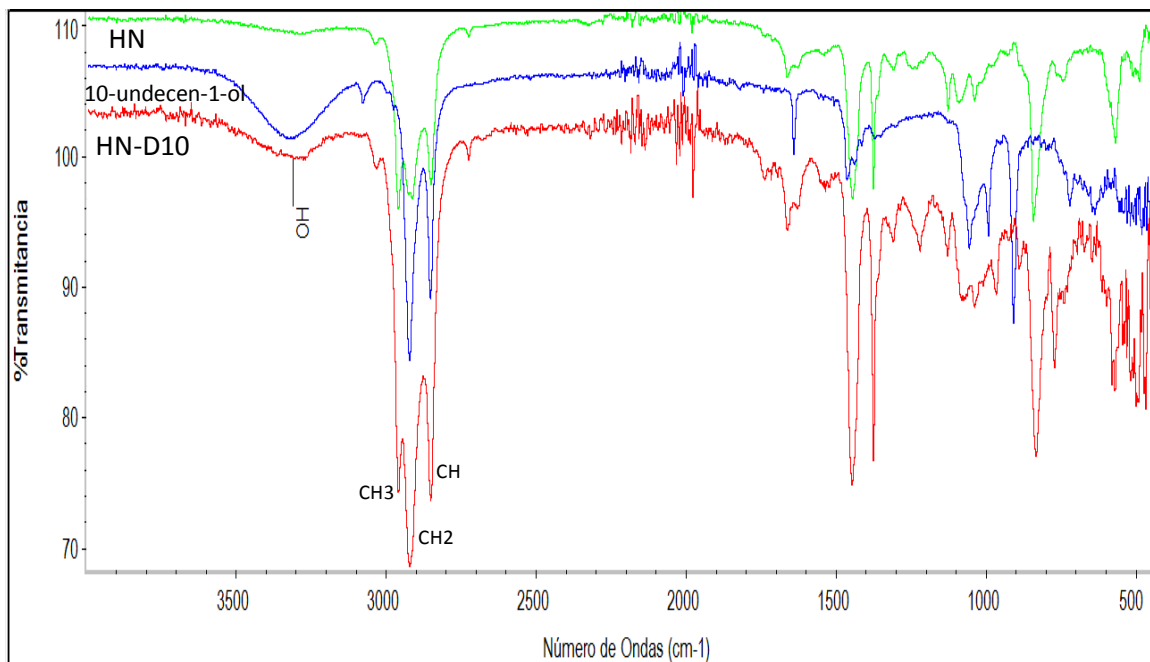


Figura 12. Espectros de FT-IR de hule natural (HN) ,10-undecen-1-ol, y el macrodiol HN-D10 obtenido vía metátesis.

En la Figura 13, se encuentran los espectros de FT-IR del copolímero SBS, β -citronellol y el macrodiol insaturado SB1-DBC obtenido a partir de la degradación vía metátesis. En el espectro de SBS, donde como señales características de la parte de estireno de este copolímero, se muestran la señal correspondiente al enlace de CH del benceno (2357 y 1016 cm^{-1}) y la señal del grupo aromático (1495 y 694.36 cm^{-1}). En el espectro de SB1-DBC se hallan las señales características del grupo hidroxilo en 3332 cm^{-1} proporcionada por β -citronellol, los CH_3 en 3027 cm^{-1} , los CH_2 en 2920 cm^{-1} y por último los CH en 2849 cm^{-1} . La ausencia de de las señales del estireno del SBS después de precipitar y purificar los productos nos pueden indicar la formación del macrodiol SB1-DBC.

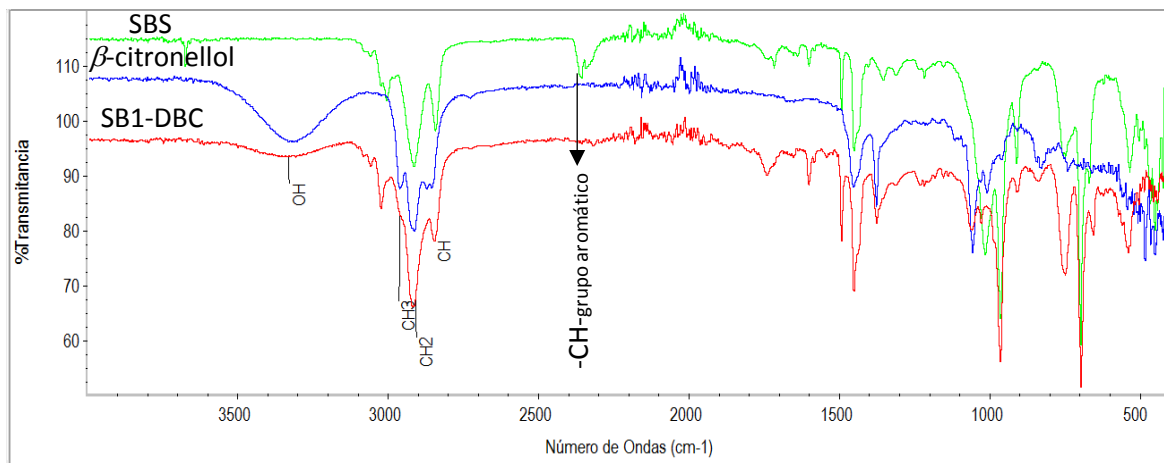


Figura 13. Espectros de FT-IR del copolímero estireno-butadieno SBS, β -citronellol, y el macrodiol SB1-DBC, obtenido vía metátesis.

Continuando con la Figura 14, se observan los espectros de FT-IR de SBS, 10-undecen-1-ol y el macrodiol insaturado (SB2-D10) producto de la degradación. Nuevamente se presenta el espectro de espectro de SBS, donde como señales características de la parte de estireno de este copolímero, se muestran el enlace de CH del benceno (2357 y 1016 cm^{-1}) y la señal del grupo aromático (1495 y 694.36 cm^{-1}). Para 10un, se presentan las señales del doble enlace vinílico $-\text{CH}=\text{CH}_2$ se encuentran en 3078 , 1642 y 641 cm^{-1} y principalmente la del grupo OH (3312 cm^{-1}). Analizando el espectro de SB2-D10, se muestran las señales características del grupo hidroxilo en 3319 cm^{-1} , los CH_2 y CH en 2921 cm^{-1} y 2852 cm^{-1} , respectivamente, estas tres señales que también se encuentran inicialmente en SBS y 10-undecen-1-ol, además, de las desapariciones de las señales del estireno en el SBS y del enlace $\text{CH}=\text{CH}_2$, perteneciente al 10-decen-1-ol lo que indica la formación del macrodiol SB2-D10.

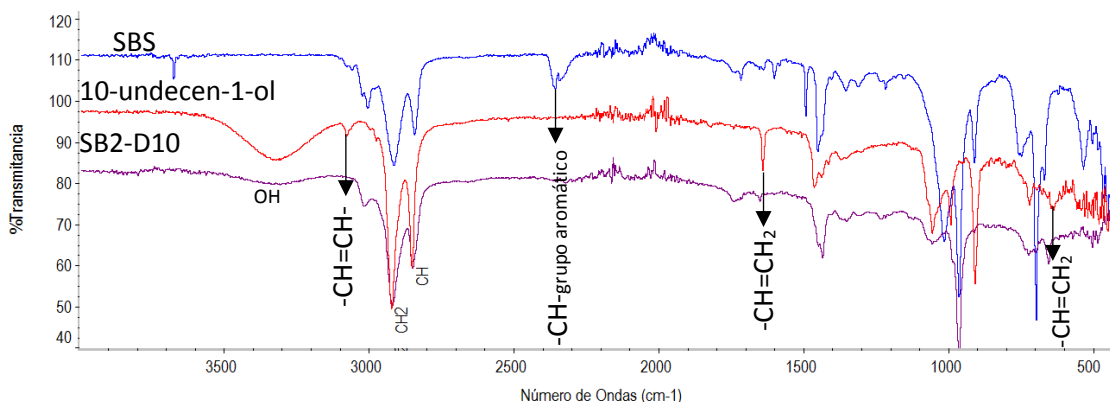


Figura 14. Espectros de FT-IR del copolímero estireno-butadieno SBS, 10-undecen-1-ol, y el macrodiol SB2-D10 obtenido vía metátesis.

En la Figura 15, se encuentran los espectros de FT-IR de PB, analizando el espectro, se observan las señales características de los CH₂ a 2941 cm⁻¹ y la señal de CH a 2853 cm⁻¹. Continuando con el espectro de PB1-DBC, se tiene en principio la señal del grupo hidroxilo a 3343.14 cm⁻¹, este grupo aportado por el β-citronelol. Además, la presencia de los CH₂ a 2922.16 cm⁻¹ y CH a 2845.61 cm⁻¹.

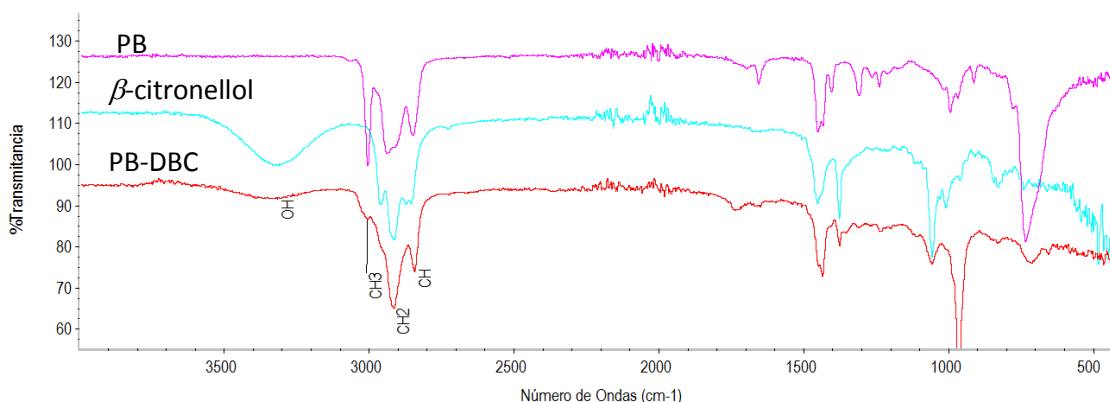


Figura 15. Espectros de FT-IR de polibutadieno puro (PB), β-Citronellol y el macrodiol PB1-DBC obtenido vía metátesis.

Analizando la Figura 16 de FT-IR, donde se tiene a 10un y el macrodiol insaturado PB1-D10. En PB-D10, encontramos las señales características del grupo hidroxilo a 3319 cm⁻¹, los CH₂ y CH en 2921 cm⁻¹ y 2852 cm⁻¹, respectivamente, estas señales que también se encuentran en PB y 10un.

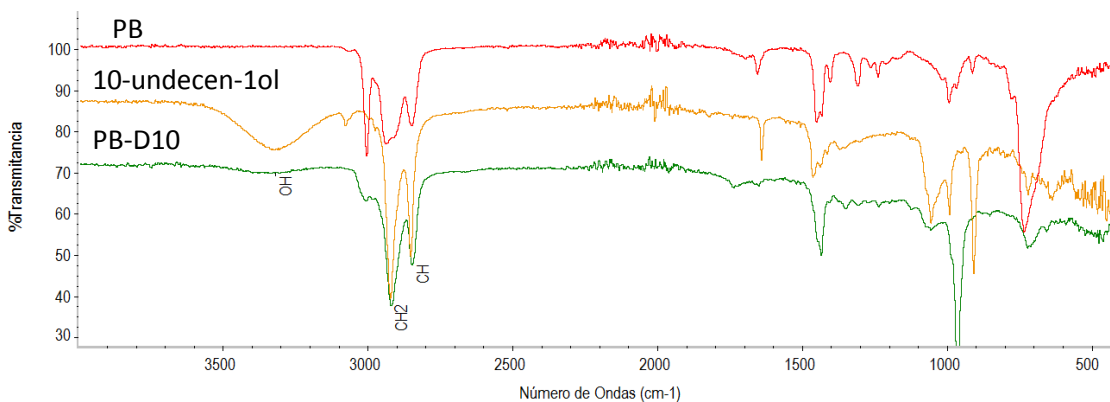


Figura 16. Espectros de FT-IR de polibutadieno puro (PB), 10-undecen-1-ol, y el macrodiol PB-D10 obtenido vía metátesis.

3.2.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Para comprobar la obtención de los macrodioles por la degradación vía metátesis cruzada de hules y alcoholes insaturados, y complementar los análisis obtenidos por FT-IR, se estudiaron los macrodioles obtenidos mediante $^1\text{H-RMN}$. Empezando por la Figura 17, en la cual se encuentran los espectros de HN y el macrodiol HN-DBC obtenido por la degradación vía metátesis cruzada entre dicho hule y el β -citronellol. Comenzando con HN, se aprecian tres señales principales en $\delta = 5.14$ ppm que se asocia al hidrógeno del doble enlace olefínico $\text{C}=\text{CH}-$, la señal en $\delta = 2.06$ ppm corresponde al metileno ($-\text{CH}_2$) y por último la señal en $\delta = 1.69$ ppm pertenece al metilo ($-\text{CH}_3$) característico del hule natural. Para el producto obtenido por degradación vía metátesis (macrodiol HN-DBC), se observa la señal en $\delta = 5.25$ ppm que se asocia al enlace olefínico $\text{C}=\text{CH}-$, la siguiente señal que se presenta es la del CH_2 unido al grupo hidroxilo ($\text{CH}_2\text{-OH}$) en $\delta = 3.70$ ppm, el metileno de $-\text{C}=\text{CH}_2$ se presenta en $\delta = 2.06$ ppm seguida de la señal en $\delta = 2.01$ ppm que corresponde a los metilenos unidos al enlace vinílico. Los metilenos cercanos al metil del monoterpeno se presentan en $\delta = 0.92$ ppm y, por último, el metilo de la unidad monomérica de hule se encuentra en la señal en $\delta = 1.64$ ppm.

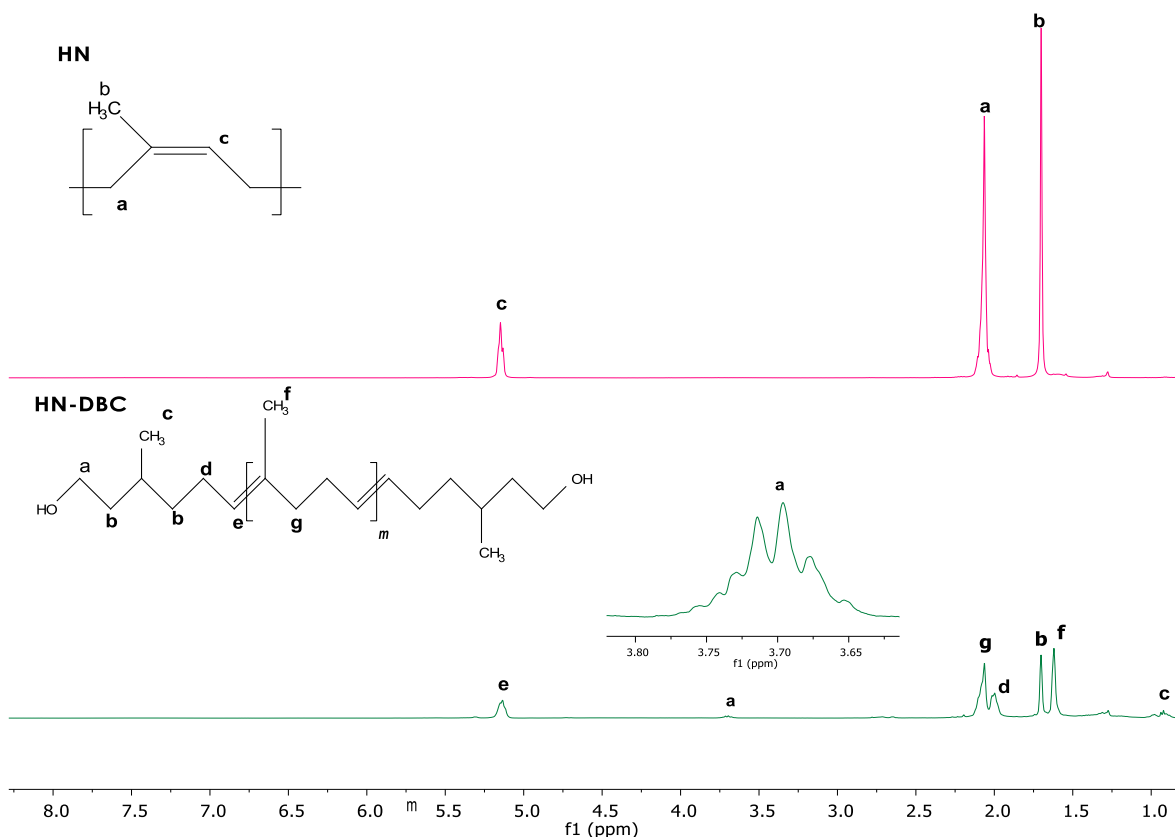


Figura 17. Espectros de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS) del hule natural (HN) y el macrodiol HN-DBC obtenido vía metátesis.

En la Figura 18, se encuentran los espectros de HN y su producto de degradación, HN-D10. Las señales características para el HN son tres principales: en $\delta = 5.14$ ppm aparece la señal que se asocia al hidrógeno del doble enlace olefínico $\text{C}=\text{CH}$, la señal en $\delta = 2.06$ ppm corresponde al $-\text{CH}_2$, y por último la señal en $\delta = 1.69$ ppm pertenece al metilo $-\text{CH}_3$ sustituyente. El espectro de HN-D10, muestra la señal perteneciente al enlace olefínico ($-\text{C}=\text{CH}$) en $\delta = 5.10$ ppm, la presencia del grupo hidroxilo ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) se comprueba con la señal en $\delta = 3.66$ ppm. Los metilenos unidos al enlace olefínico, se presentan en $\delta = 2.13$ ppm y en $\delta = 2.01$ ppm respectivamente. La señal en $\delta = 1.65$ ppm se asocia al metilo de la unidad

monomérica y en $\delta = 1.57$ ppm muestran el resto de CH_2 de la cadena. Con estas señales se comprueba la síntesis del macrodiol.

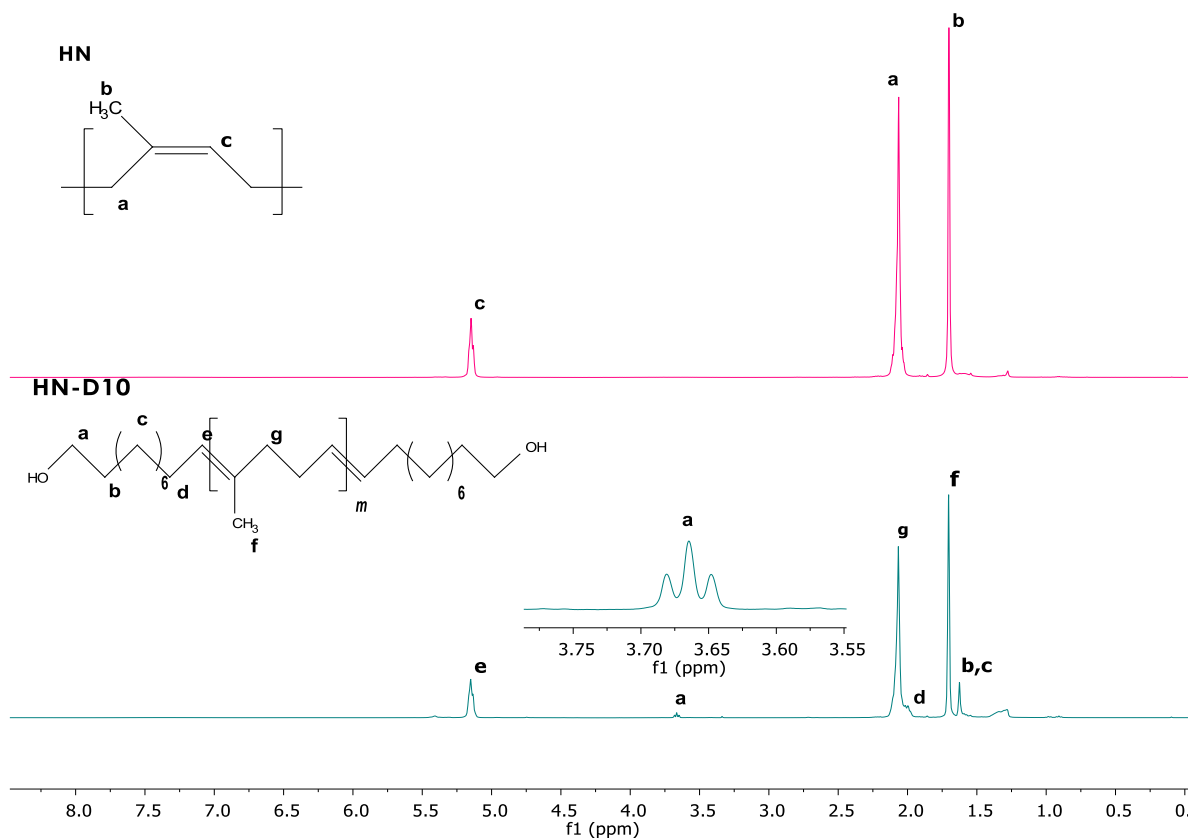


Figura 18. Espectros de $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) de hule natural (HN) y el macrodiol HN-D10 obtenido vía metátesis.

Para las reacciones de metátesis vía degradación del copolímero en bloque estireno-butadieno (SBS), se tiene la Figura 19, en la cual se encuentran los espectros de SBS y su producto de degradación (macrodiol SB-DBC). Analizando el espectro de SBS, se aprecian las señales principales, en $\delta = 6.72$ ppm que se atribuyen a la mayor parte del anillo aromático que se encuentra de la estructura del estireno, el doble enlace pertenecientes a la parte del butadieno se señalan en $\delta = 5.56$ ppm y los enlaces $-\text{CH}_2-\text{CH}$ se observan en $\delta = 2.15$ ppm. Pasando al macrodiol SB-DBC, identificamos en $\delta = 5.38$ ppm la señal perteneciente al enlace

olefínico $-\text{CH}=\text{CH}$, se presenta en $\delta = 3.65$ ppm que representa a los CH_2 unidos al grupo hidroxilo ($-\text{CH}_2-\text{OH}$). La siguiente señal en $\delta = 2.00$ ppm muestra el enlace $-\text{CH}_2-\text{CH}$, siendo CH parte del enlace olefínico y, las señales en $\delta = 1.66$ ppm corresponden a metilenos. La última señal que se aprecia en el espectro es la perteneciente al metilo aportado por β -citronellol, en $\delta = 0.88$ ppm. Las señales en conjunto encontradas para SB-DBC demuestran la síntesis del macrodiol.

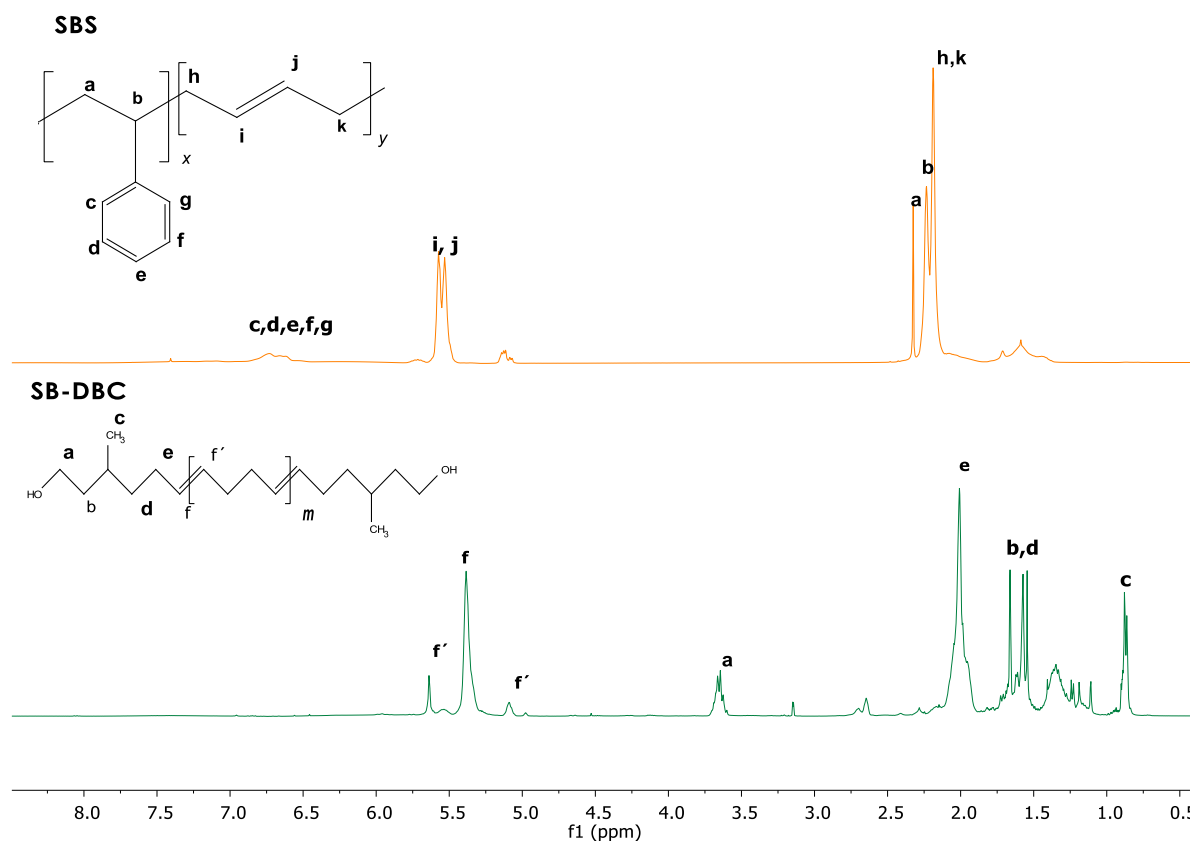


Figura 19. Espectros de $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS) del copolímero estireno-butadieno (SBS) y el macrodiol SB-DBC obtenido vía metátesis.

En la Figura 20 se muestran los espectros de SBS y del producto de la segunda reacción de metátesis vía degradación de SBS, SB-D10. Habiendo mencionado previamente las señales características del espectro de $^1\text{H-RMN}$ pertenecientes a SBS, se especificarán ahora las del macrodiol sintetizado, SB-D10. La primera señal

se identifica en $\delta = 5.39$ ppm y pertenece al enlace olefínico $-\text{CH}=\text{CH}$. En la siguiente señal en $\delta = 3.62$ ppm, se presenta el grupo metileno en el enlace $-\text{CH}_2-\text{OH}$; en $\delta = 2.64$ ppm presenta el enlace $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ y en $\delta = 2.01$ ppm el enlace $-\text{CH}_2-\text{CH}$. La señal en $\delta = 1.65$ ppm al resto de metilenos que conforman la cadena. Con las señales antes mencionadas, se confirma la degradación del SBS y por tanto la formación del macrodiol.

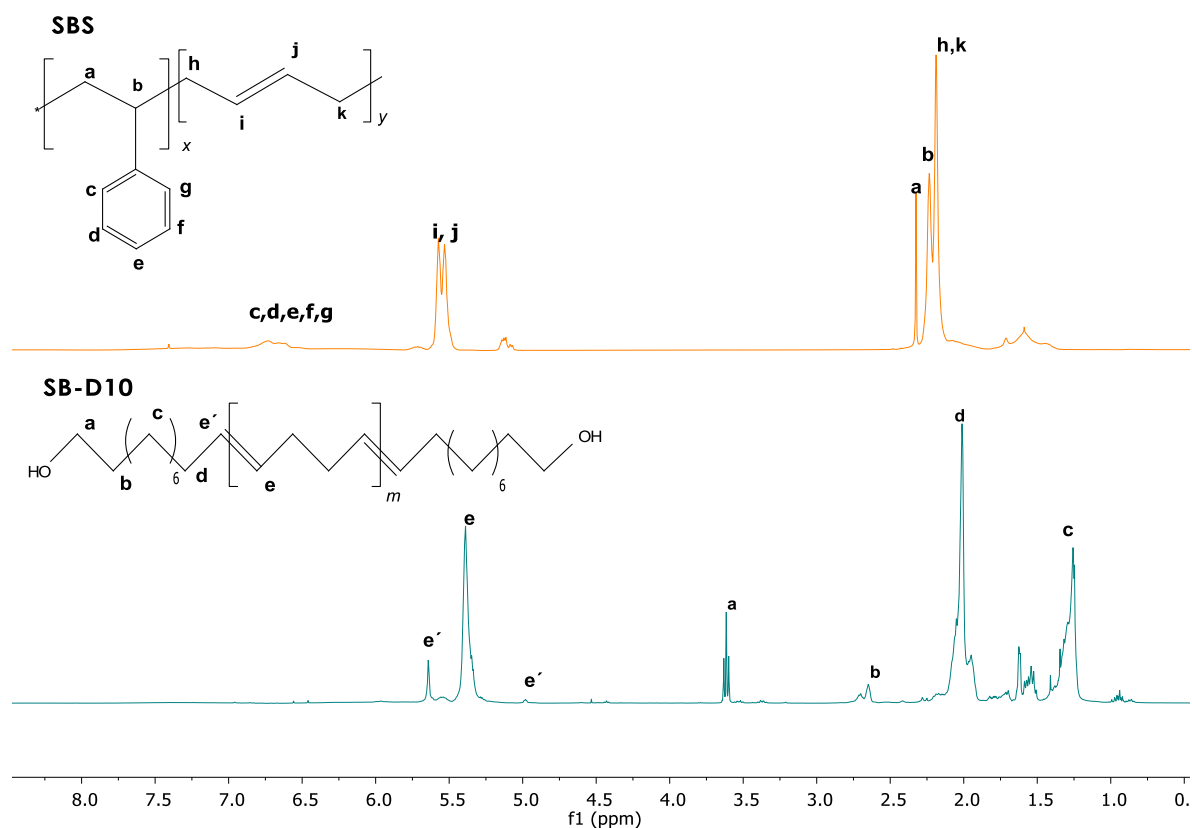


Figura 20. Espectros de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS) copolímero estireno-butadieno (SBS) y el macrodiol SB-D10 obtenido vía metátesis.

Las últimas reacciones de degradación se llevaron a cabo con PB con la variación del alcohol utilizado (β -citronellol o 10-undecen-1-ol).

La Figura 21 muestra los espectros de ^1H -RMN pertenecientes a PB y PB-DBC, siendo este último el producto de degradación de PB y β -citronellol. Hablando del espectro de PB, se aprecian dos señales, la primera se atribuye al enlace $-\text{CH}=\text{CH}$

que conforman el doble enlace en $\delta = 5.40$ ppm, y la segunda en $\delta = 2.10$ ppm se relaciona a $-\text{CH}_2-\text{CH}$. En el espectro de PB-DBC se observa primero, la aparición de la señal en $\delta = 5.43$ ppm corresponde al enlace vinílico ($-\text{CH}=\text{CH}$). La siguiente señal se encuentra en $\delta = 3.70$ ppm que pertenece al CH_2 unido al grupo hidroxilo. Con estas primeras dos señales se puede dar una primera resolución de que la reacción se llevó a cabo y se obtuvo el macrodiol, también se presentan las siguientes señales en: $\delta = 2.04$ ppm, la cual se asocia al enlace $-\text{CH}_2-\text{CH}$, en donde CH que forma parte del doble enlace, en $\delta = 1.62$ ppm se muestran los enlaces $-\text{CH}_2-\text{CH}$ vecinos al doble enlace y finalmente el grupo metilo aportado por β -citronellol aparecen en $\delta = 0.92$ ppm. El conjunto de señales antes mencionadas confirma la síntesis del macrodiol PB-DBC.

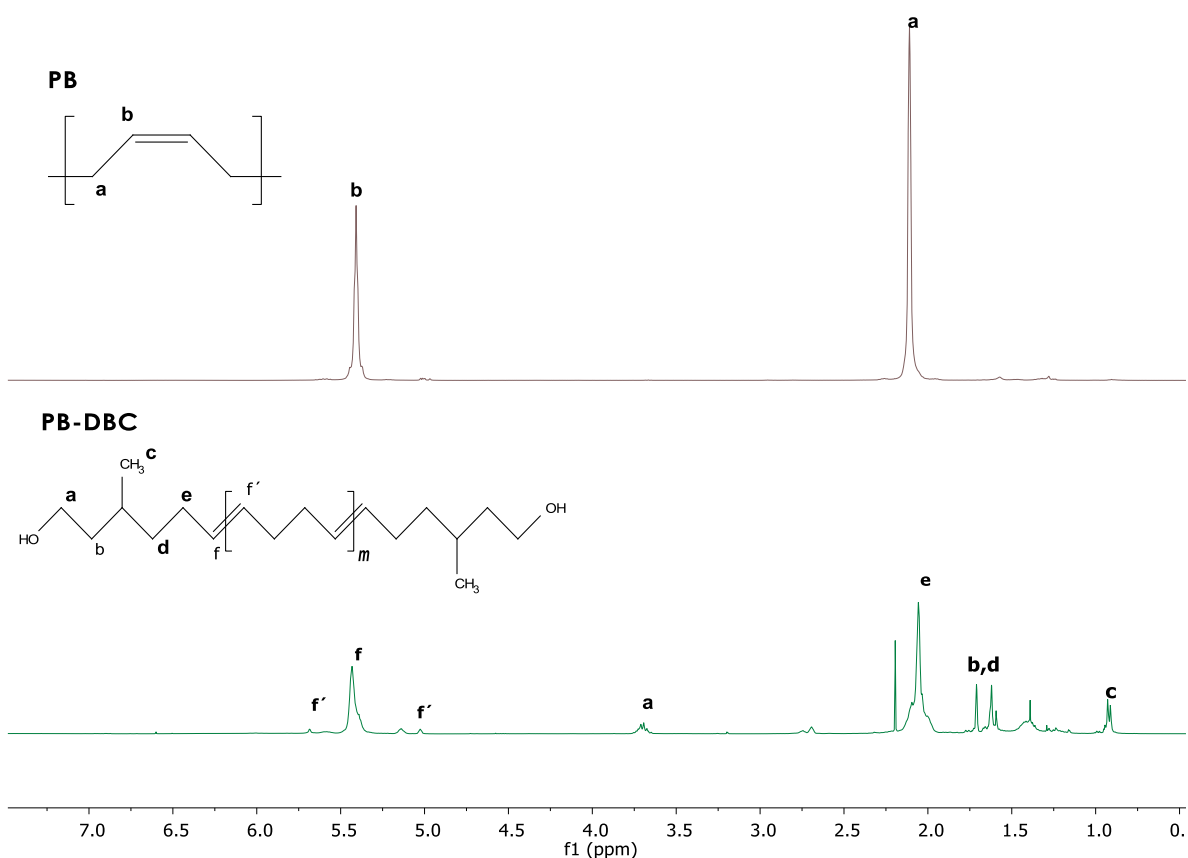


Figura 21. Espectros de ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, TMS) de polibutadieno puro (PB) y el macrodiol PB-DBC obtenido vía metátesis.

Pasando a la Figura 22, se tiene en ella nuevamente el espectro de ^1H -RMN de PB además de un nuevo producto, obtenido de la última reacción de degradación, PB-D10. En el espectro de este último, el enlace olefínico $-\text{CH}=\text{CH}$ se hace presente en $\delta = 5.42$ ppm, seguida de esa señal se presenta el metileno de $-\text{CH}_2\text{-OH}$ en a $\delta = 3.65$ ppm. Los CH_2 unidos al enlace olefínico, corresponden a $\delta = 2.05$ ppm; la siguiente señal muestra el enlace $-\text{CH}_2\text{-CH}_2$ más cercano al grupo OH en $\delta = 2.68$ ppm mientras que el resto de metilenos se pueden localizar en $\delta = 1.32$ ppm. Estas señales en conjunto presentan la estructura que posee el producto y confirman la formación del macrodiol PB-D10.

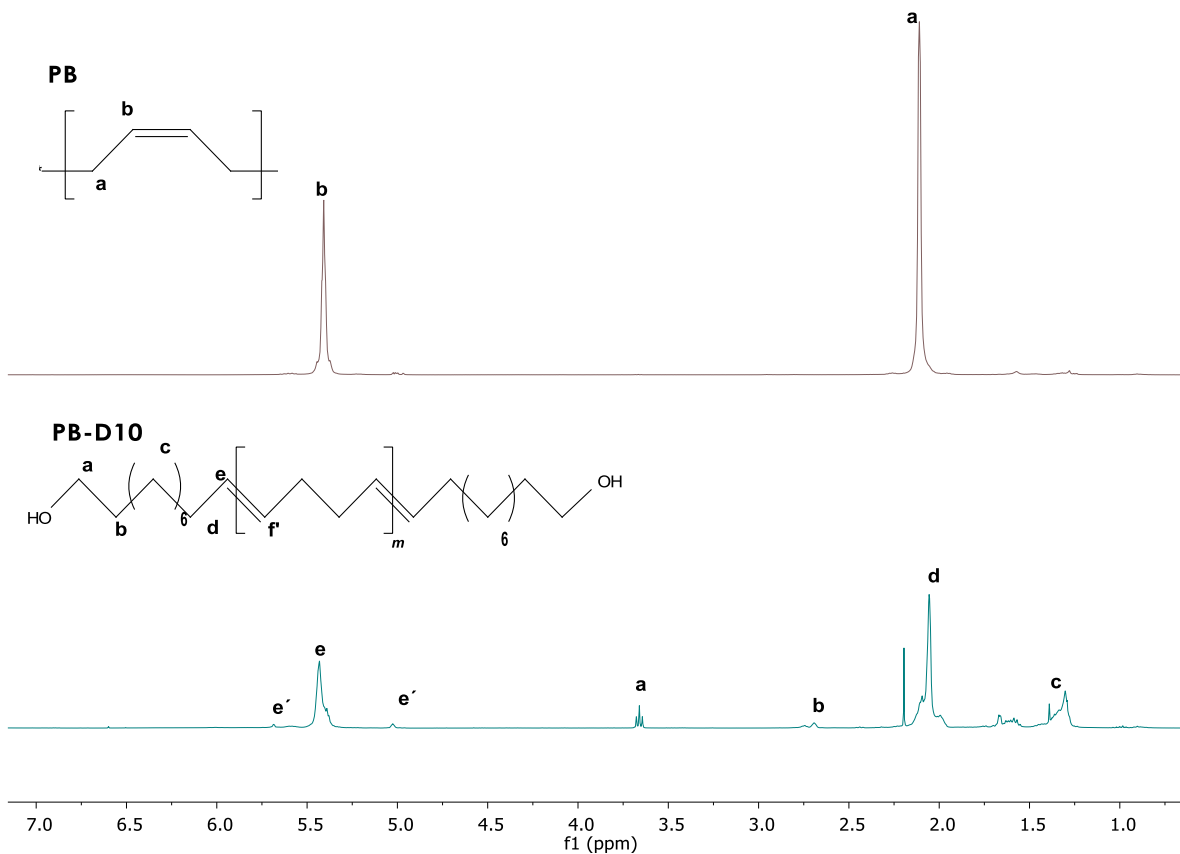


Figura 22. Espectros de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS) de polibutadieno puro (PB) y el macrodiol PB-D10 obtenido vía metátesis.

3.2.3 Propiedades Térmicas

3.2.3.1 Análisis Termogravimétrico

Para la determinación de la temperatura de descomposición (T_d), se colocaron entre 8 y 12 mg de muestra de los macrodioles descritos en la Tabla 7, equivalentes al 100 % de masa de la muestra. El intervalo de temperatura estudiado comprende desde la temperatura ambiente (T_{amb}) hasta 600 °C, utilizando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y una atmósfera inerte (N_2).

La Tabla 8 muestra el intervalo de temperaturas de descomposición de cada uno de los macrodioles. Se separaron en dos grupos con el fin de comparar para cada ATC utilizado y cambiando el tipo de hule (HN, SBS, PB), primero se agrupan los macrodioles con βc como ATC y después con 10un.

En el primer grupo, utilizando βc como ATC, se observa que para HN2-DBC, al 5 % de pérdida en masa se tiene una temperatura de 295.40 °C y presenta una temperatura de descomposición máxima a 424.14 °C. En el caso de SB1-DBC, presenta una temperatura de descomposición inicial a 116.92 °C (pérdida de masa al 5 %) y su descomposición máxima se alcanza a 454.20 °C. Por último, PB2-DBC presenta una temperatura de descomposición inicial a 132.90 °C y su descomposición máxima a 454.20 °C. HN2-DBC comienza a perder masa a una temperatura más alta que los otros macrodioles, esto puede deberse a su peso molecular, ya que es más alto, en comparación con los otros macrodioles. Las $T_{d (Max.)}$ de los macrodioles de este grupo son muy similares, y es PB2-DBC el macrodiol que descompone a temperaturas más altas.

En el segundo grupo, utilizando 10 un como ATC, HN-D10 comienza su descomposición (5 % de pérdida en masa) a 191.59 °C y alcanza su $T_{d (Max.)}$ a 424.94 °C; SB2-D10 se descompone a 132.54 °C (5 % pérdida de masa) y a 462.17 °C alcanza su $T_{d (Max.)}$, por último, el macrodiol PB5-D10, el cual para 147.77 °C ya ha perdido el 5 % en masa y a 463.77 °C se tiene su $T_{d (Max.)}$. Dados los valores antes mencionados, es posible notar que es HN-D10 quien requiere una temperatura más alta para empezar a descomponerse.

Al comparar los macrodioles de los dos grupos tomando como punto en común el tipo de hule, se observa en todos los casos que los que fueron sintetizados con 10un como ATC (HN-D10, SB2-D10 y PB5-D10) poseen temperaturas menores a sus contrapartes sintetizadas con βc , esto puede deberse a la diferencia de estructura polimérica entre ellos, pesos moleculares y radicales metilos.

Se anexan los cromatogramas de TGA, Anexo A, páginas 110 y 111.

3.2.3.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

Para este estudio se utilizaron entre 8.3 y 12 mg de muestra de los macrodioles descritos en la Tabla 7. El intervalo de temperatura comprende desde $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y atmósfera inerte (N_2).

Para el grupo 1, utilizando βc como ATC (tabla 8), la temperatura de transición vítrea de HN2-DBC es $-60.70\text{ }^{\circ}\text{C}$, para SB1-DBC la T_g es $-66.61\text{ }^{\circ}\text{C}$ y para PB2-DBC es de $-66.61\text{ }^{\circ}\text{C}$. Encontramos que la T_g es menor para los hules industriales.

En el grupo 2, utilizando 10un como ATC, presentan las siguientes T_g : $-61.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ para HN-D10; $-65.05\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el caso de SB2-D10, por último, $-65.37\text{ }^{\circ}\text{C}$ de PB5-D10. Las temperaturas de transición vítreas son menores para las de los hules industriales.

Tabla 8. Temperaturas de descomposición y temperaturas de transición vítrea de los macrodioles obtenidos vía metátesis.

Macrodiol ¹	TGA (°C)		DSC (°C)	Observaciones
	T _d (5%)	T _d (Max.)	T _g	
HN2-DBC	295.40	424.14	-60.70	-
SB1-DBC	116.92	452.92	-66.61	-
PB2-DBC	132.90	454.20	-66.61	Presenta dos disminuciones de pendiente
HN-D10	191.59	424.94	-61.01	-
SB2-D10	132.54	462.17	-65.05	Presenta dos disminuciones de pendiente
PB5-D10	147.77	463.77	-65.37	Presenta dos disminuciones de pendiente

¹ Macrodioles descritos en la tabla 7 (relación Hule/ATC 10:1), HN =Hule natural; SB=Copolímero en bloque estireno-butadieno; PB = Polibutadieno puro; DBC= Se trabajó con βc; D10= Se trabajó con 10un.

Se anexan los cromatogramas de DSC, en Anexo B, páginas 113 y 114.

3.2.4 Síntesis de macrodioles: optimización de catalizador

Para la realización de este estudio, se sintetizaron macrodioles a partir del diol insaturado D10, el cual se obtuvo vía *self*-metátesis utilizando el alcohol α-insaturado 10-undecen-1-ol (ver Esquema 12), y posteriormente, se realizó la degradación por metátesis cruzada del PB y 10un. En todos los casos, la relación molar de dobles enlaces carbono-carbono respecto a los dobles enlaces del ATC utilizada fue de 10:1, a las mismas condiciones de reacción, variando únicamente la relación molar del catalizador Hoveyda-Grubbs 2ª Generación [Ru].

En la Tabla 9, se muestran los pesos moleculares obtenidos para cada uno de los macrodioles, estos fueron desde 765 hasta 927 g/mol. Los valores anteriores nos

indican algunas variaciones respecto al peso molecular teórico (852 g/mol), aun así, se tuvo un control del peso molecular en todas las reacciones, esto utilizando diferentes cantidades molares de catalizador (de 3.94×10^{-5} moles a 9.79×10^{-7} moles de [Ru]). La síntesis de macrodioles vía metátesis entre PB y alcoholes insaturados o dioles como ATC puede llevarse a cabo utilizando una mínima cantidad de catalizador, teniendo un control en la estructura y el peso molecular del macrodiol. Lo anterior, representa una ventaja para la síntesis de macrodioles pues sus costos de producción disminuyen al utilizar una menor cantidad de catalizador.

Tabla 9. Variación de la relación molar del catalizador a base de rutenio para la obtención de macrodioles vía metátesis.

No.	Clave	[C=C]/[Ru] ^a	Moles de catalizador	V ^b (mL)	GPC ^c (g/mol)		Rend. ^d (%)
					M _n	PDI	
1	PB5-D10	500:1	3.94×10^{-5}	1.969	765	1.8	95%
2	PB6-D10	1000:1	9.79×10^{-6}	0.4895	840	2.1	96%
3	PB7-D10	5000:1	1.96×10^{-6}	0.0979	892	2.5	98%
4	PB8-D10	10000:1	9.79×10^{-7}	0.0489	927	2.5	98%

^a Relación molar de los dobles enlaces C=C del hule industrial (PB) con respecto a los moles de catalizador [Ru].

^b Volumen de solución de catalizador añadida a la reacción, utilizando clorobenceno como disolvente.

^c Peso molecular e índice de polidispersidad obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando poliestireno monodisperso como estándar.

^d Rendimiento del macrodiol obtenido por gravimetría.

Se realizó un estudio de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (¹H-RMN) a los macrodioles sintetizados para comprobar que la cantidad molar de catalizador utilizada no afecta en las reacciones de metátesis, y se puede tener un control en la estructura de los productos. Como se muestra en la figura 23, en cada uno de los macrodioles (PB5-D10 - PB8-D10) se aprecian las mismas señales características de la estructura, confirmando la síntesis de macrodioles vía metátesis

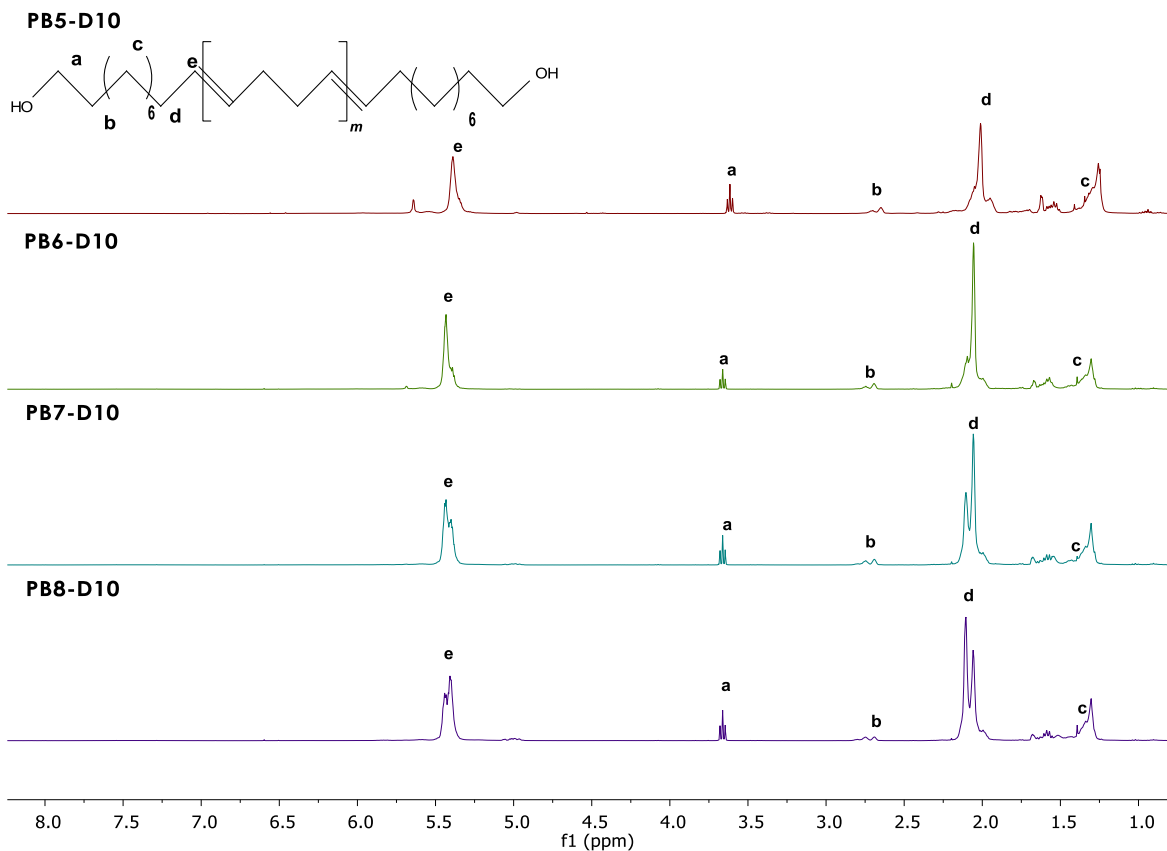


Figura 23. Espectros de ^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3 , TMS) de los macrodioles obtenidos vía metátesis variando los moles de catalizador.

Mediante un análisis térmico por TGA (figura 24) notamos que se presenta rango de temperaturas de descomposición de todos los macrodioles en el cual los valores entre uno y otro no varían mucho, esto debido al control de peso molecular que se tiene al llevar a cabo la metátesis. Podemos decir que el cambio de cantidad de catalizador y el uso de concentraciones bajas de $[\text{Ru}]$, no afecta las propiedades térmicas de los macrodioles sintetizados.

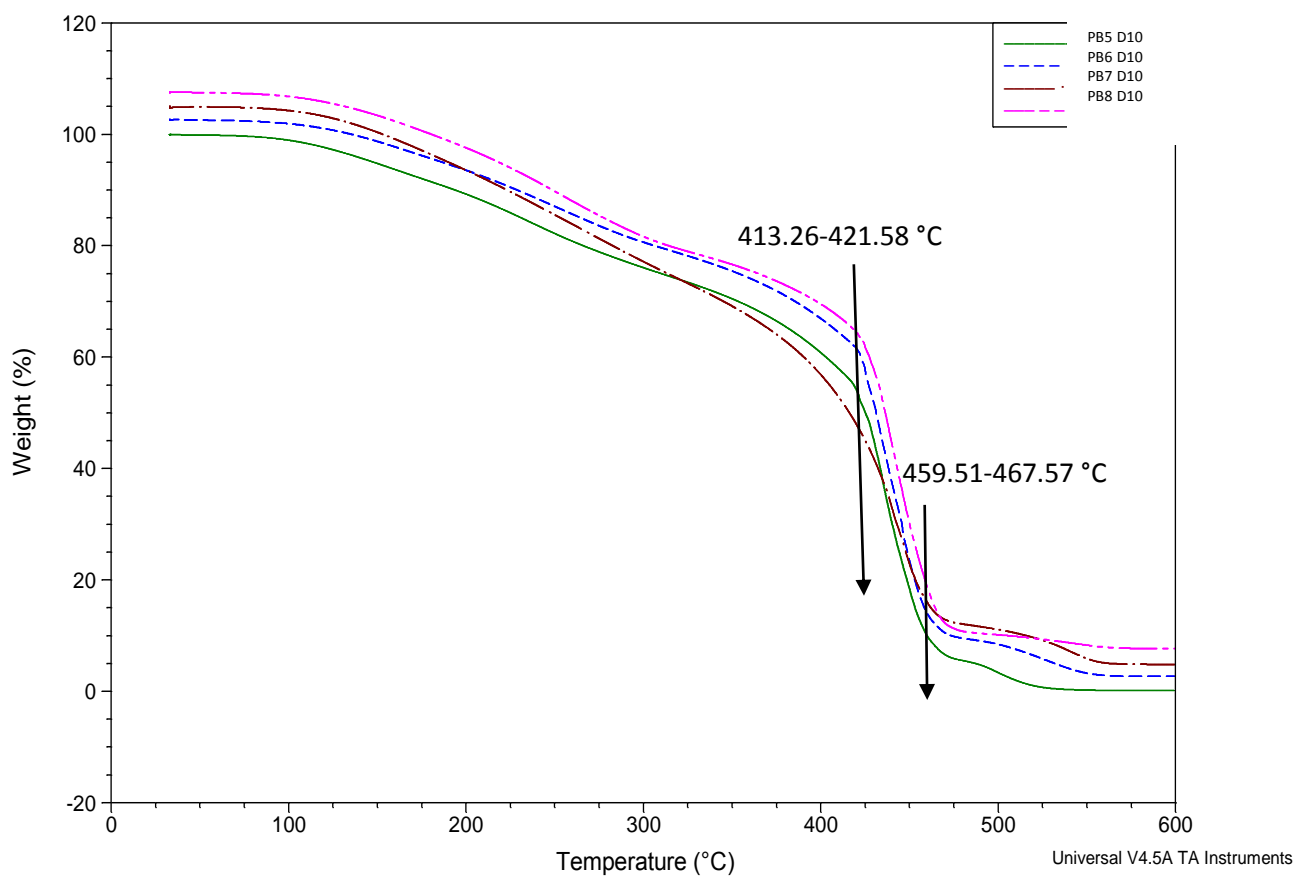
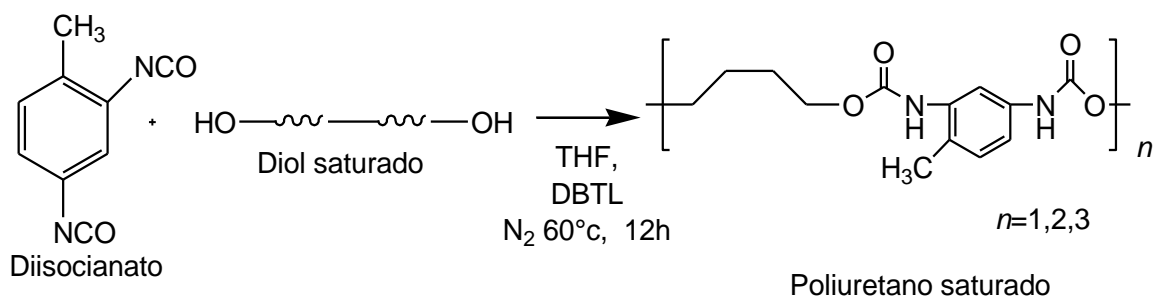


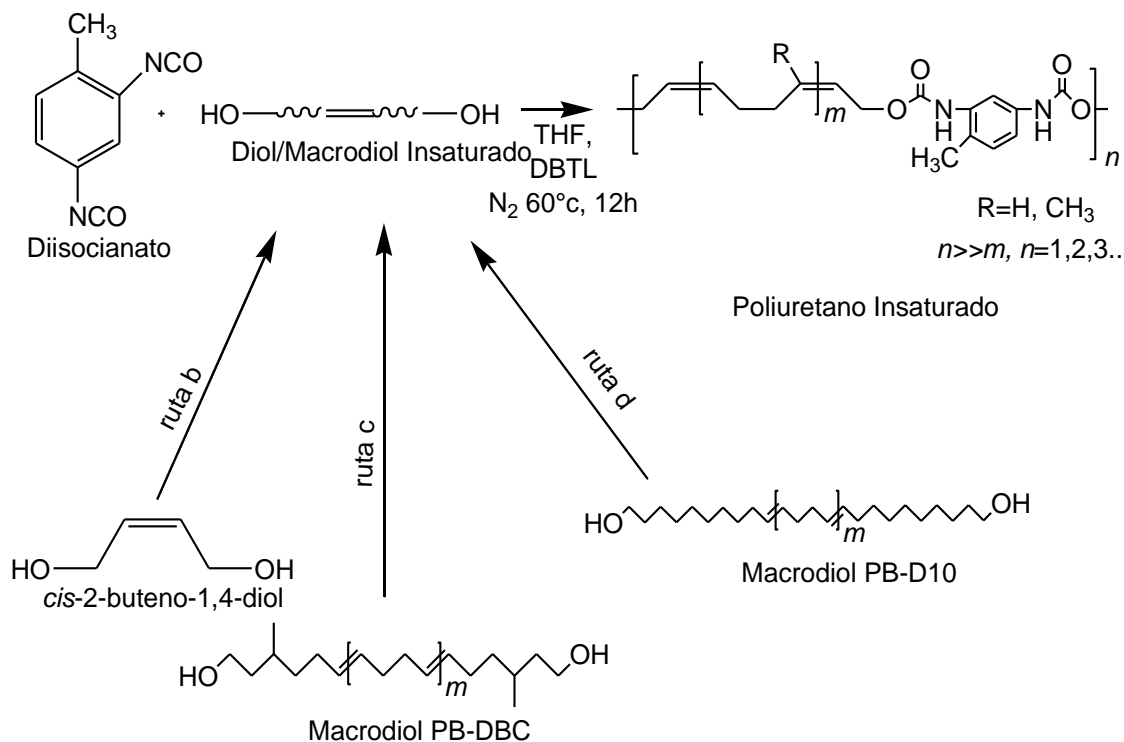
Figura 24. Termograma de TGA de los macrodiolos variando los moles de catalizador.

3.3 Síntesis y caracterización de poliuretanos insaturados presumiblemente biodegradables

La síntesis de poliuretanos (saturado e insaturados) se realizó a 60 °C con un tiempo de reacción de 12 h, utilizando 2,4-diisocianato de tolueno, un diol o macrodiol (relación molar de 1:1.2) y como catalizador dilaurato de dibutilestaño (DBTL), como se describe en la sección 2.5 (ver Esquemas 13 y 14).



Esquema 13. Ruta de reacción para la obtención poliuretano saturado (ruta a).



Esquema 14. Rutas de reacción para la obtención de poliuretano insaturado con *cis*-2-buteno-1,4-diol (ruta b), macrodiol PB-DBC (ruta c) y macrodiol PB-D10 (ruta d).

Para la síntesis del poliuretano saturado PU2 (figura 25), se utilizó el diol comercial 1,4-butano-diol (Tabla 10, reacción 2). En las síntesis de poliuretanos insaturados se utilizaron los dioles *cis*-2-butene-1,4-diol para PU1, PU3 (figura 25) y PU4 (tabla 10, reacción 1, 3 y 4) y los macrodioles PB2-DBC y PB5-D10 (obtenidos por degradación vía metátesis cruzada entre el hule industrial PB y los alcoholes insaturados) para PU5 y PU6 (Tabla 10, reacción 5 y 6). Los rendimientos obtenidos para todas las reacciones fueron mayores al 90 %. Los pesos moleculares obtenidos para los poliuretanos se muestran en la Tabla 10, valores que van desde 1, 966 g/mol a 6,153 g/mol.

Tabla 10. Pesos moleculares de los poliuretanos sintetizados

No.	Clave	Tipo de PU	Diol/Macrodíol	GPC ^a (g/mol)		Rend. ^b (%)
				<i>M_n</i>	PDI	
1	PU1	Insaturado	<i>Cis</i> -2-Butene-1,4-diol	4, 924	1.27	90
2	PU2	Saturado	1,4-butane-diol	3, 599	1.86	95
3	PU3	Insaturado	<i>Cis</i> -2-butene-1,4-diol	3, 325	2.31	98
4	PU4	Insaturado	<i>Cis</i> -2-butene-1,4-diol	1, 966	2.14	98
5	PU5	Insaturado	PB2-DBC	4, 598	2.12	95
6	PU6	Insaturado	PB5-D10	6, 153	1.86	95

^a Peso molecular obtenido por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando poliestireno monodisperso como estándar.

^b Rendimiento obtenido por gravimetría.

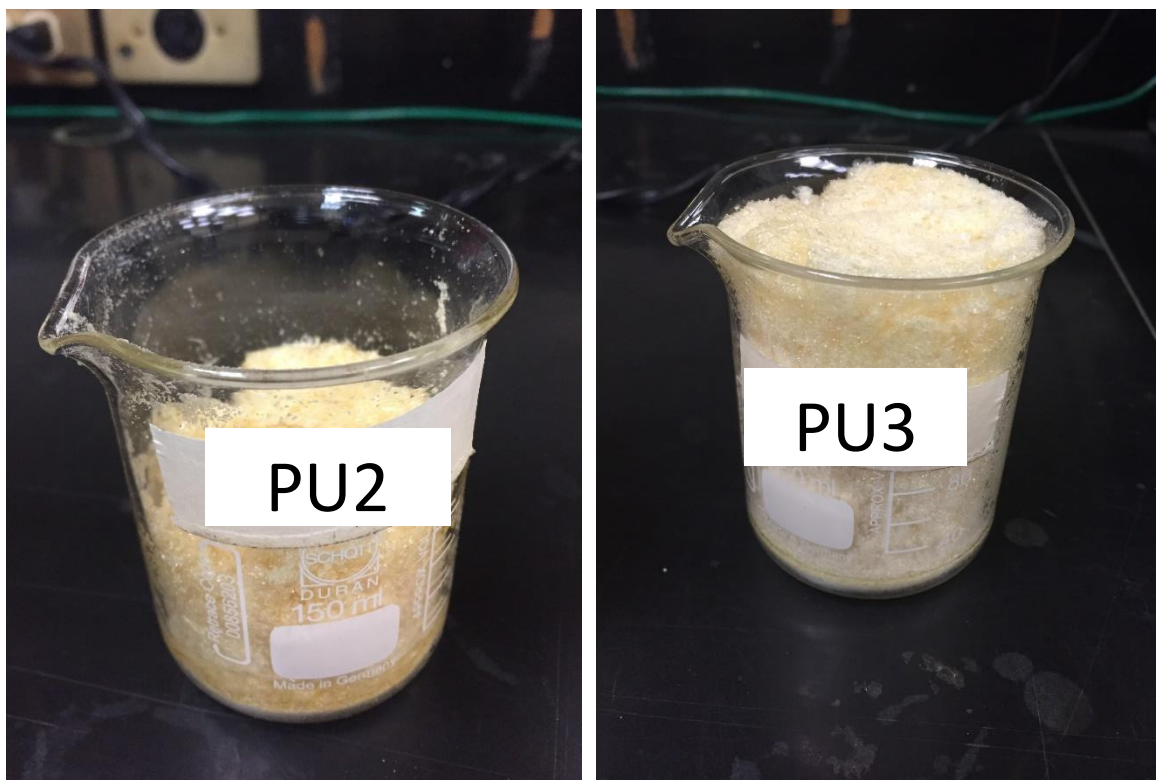


Figura 25. Poliuretanos sintetizados tipo espuma: saturado (PU2) e insaturado (PU3).

3.3.1 Espectroscopia infrarroja

Se observa la Figura 26 en la que se muestran los espectros de infrarrojo del ATC, 1,4-butano-diol, el 2,4-tolueno-diisocianato (TDI) además del poliuretano sintetizado, PU2. Del TDI, la señal a 2250 cm^{-1} representa el grupo isocianato (NCO). Por otro lado, en el espectro de 1,4-butano-diol, se encuentra la señal característica del grupo OH a 3281 cm^{-1} . Ahora bien, para el poliuretano saturado, PU2, se puede notar la desaparición de la señal del grupo NCO, pues son en los grupos isocianatos donde se realiza el cambio estructural. Se observa a 3279 cm^{-1} los grupos OH del PU2, así como, una nueva señal para NH a 3320 cm^{-1} . Se incluyen ahora las señales del grupo carbonilo (C=O) a 1701 cm^{-1} y por último los CH_3 a 1519 cm^{-1} . A este conjunto de señales las conocemos como las señales

características de un poliuretano saturado por lo que se confirma la formación de este (PU2).

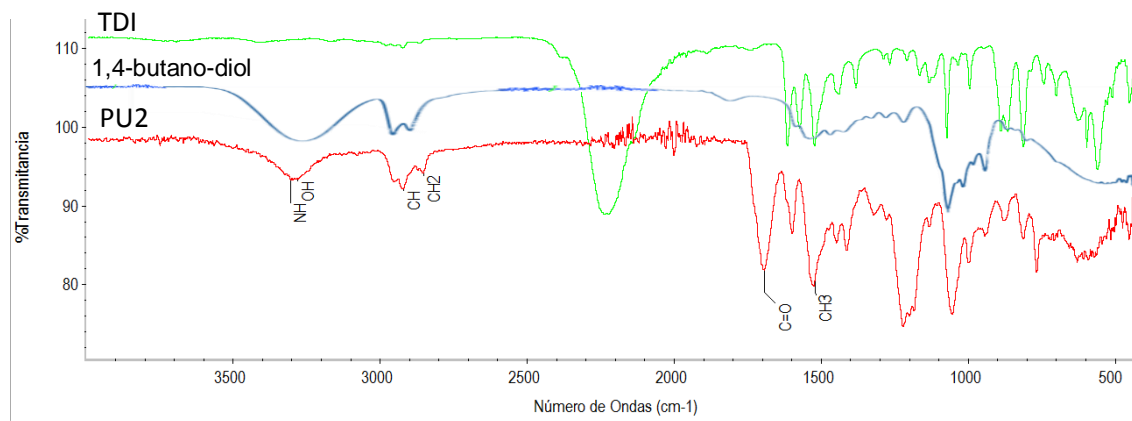


Figura 26. Espectro de FT-IR del poliuretano saturado PU2.

En la Figura 27 se muestran los espectros de infrarrojo del ATC, en este caso *cis*-2-butene-1,4-diol, el cual, a diferencia del anterior ATC posee una insaturación en su estructura; además del 2,4-tolueno-diisocianato (TDI) y por último el poliuretano sintetizado PU3. Se observan las señales del TDI, mencionadas anteriormente. Para el *cis*-2-butene-1,4-diol su señal característica para OH a 3281 cm^{-1} , la insaturación (C=C) se encuentra a 1650 cm^{-1} . Para el espectro de PU3, se ubica la nueva señal del grupo amina (NH) a 3296 cm^{-1} , el grupo OH a 3288 cm^{-1} , el grupo carbonilo se presenta a 1701 cm^{-1} , los carbonos con doble enlace se observan a 1600 cm^{-1} y por último los CH_3 a 1528 cm^{-1} . La presencia de este conjunto de señales confirma la formación del poliuretano insaturado PU3.

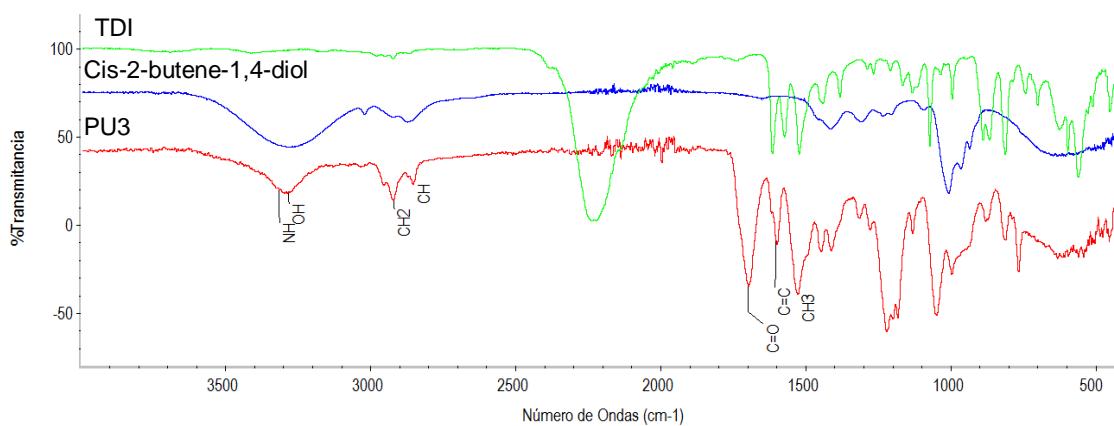


Figura 27. Espectro de FT-IR del poliuretano saturado PU3.

La Figura 28 muestra los espectros de infrarrojo del ATC, PB-DBC, macrodiol sintetizado vía metátesis y que posee una insaturación en su estructura; el 2,4-tolueno-diisocianato (TDI) y por último el poliuretano sintetizado PU5. Para el espectro de PB-DBC, la señal del grupo hidroxilo a 3343.14 cm^{-1} , la presencia de los CH_2 a 2922.16 cm^{-1} y CH a 2845.61 cm^{-1} . Por último, el espectro del poliuretano sintetizado, PU3, muestra la nueva señal del grupo amina (NH) a 3296 cm^{-1} , seguida de la señal del grupo OH a 3268 cm^{-1} el grupo carbonilo se presenta a 1645 cm^{-1} , los carbonos con doble enlace se observan a 1603 cm^{-1} y por último los CH_3 a 1530 cm^{-1} . La presencia de este conjunto de señales confirma la formación del poliuretano insaturado PU5.

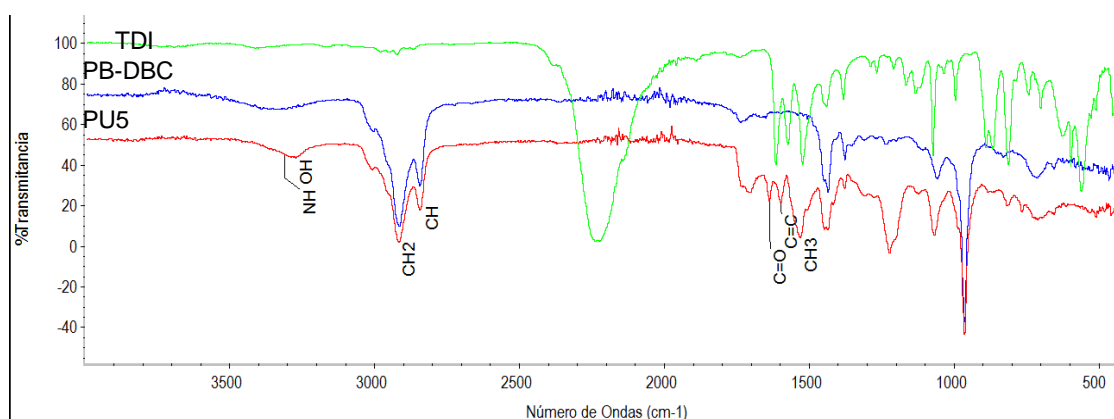


Figura 28. Espectro de FT-IR del poliuretano insaturado PU5.

Por último, en la Figura 29, se observan los espectros de infrarrojo del ATC, PB-D10, macrodiol con una insaturación en su estructura; el 2,4-tolueno-diisocianato (TDI) y el poliuretano sintetizado PU5. Se presenta la señal característica del grupo isocianato (NCO) en TDI, la cual ya ha sido mencionada anteriormente. El espectro de PB-D10 muestra las señales características del grupo hidroxilo (OH) a 3319 cm^{-1} , los CH_2 y CH en 2921 cm^{-1} y 2852 cm^{-1} , respectivamente. En el espectro del poliuretano sintetizado, PU6, se presenta la nueva señal del grupo amina (NH) a 3296 cm^{-1} , seguida de la señal del grupo OH a 3261 cm^{-1} el grupo carbonilo se presenta a 1625 cm^{-1} , los carbonos con doble enlace se observan a 1598 cm^{-1} y por último los CH_3 a 1536 cm^{-1} . Las señales mencionadas, confirman la síntesis de PU6.

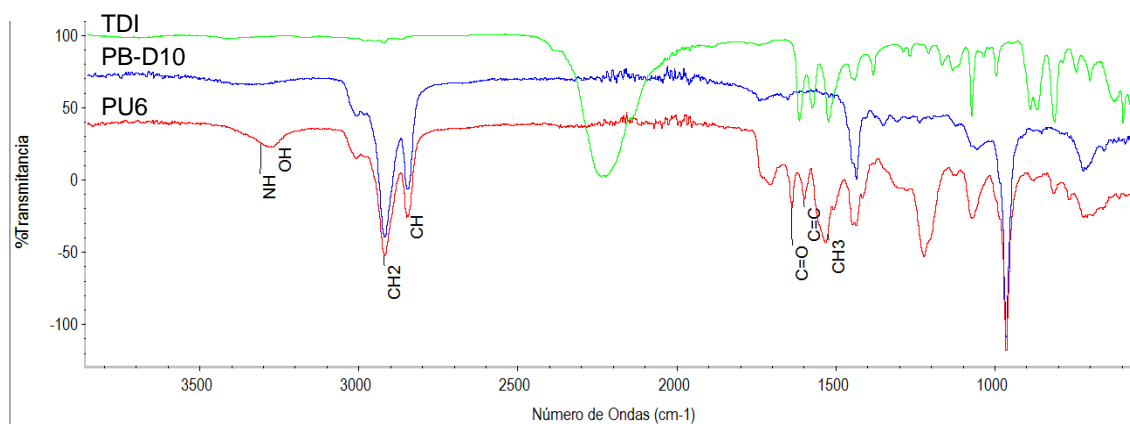


Figura 29. Espectro de FT-IR del poliuretano insaturado PU6.

3.3.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

La Figura 30 presenta los espectros de ^1H -RMN de PU2 y PU3, poliuretano saturado y poliuretano insaturado respectivamente, con el fin de comparar las señales de cada uno y de esta forma confirmar las diferencias entre sus estructuras debido a la saturación. Comenzando con PU2, se aprecia la señal perteneciente al grupo amina(NH) indicada en $\delta = 8.54\text{ ppm}$, uno de los CH que pertenece al grupo aromático se localiza en $\delta = 7.79\text{ ppm}$, el resto de señales del anillo aromático del

TDI se encuentra en $\delta = 7.25$ ppm y en $\delta = 7.02$ ppm. La señal en $\delta = 4.10$ ppm hace alusión el CH₂ unido al grupo OH. El metileno se ubica en $\delta = 2.86$ ppm y el enlace CH₂-CH₂ en $\delta = 2.06$ ppm. Por último, el grupo metilo se encuentra en $\delta = 2.16$ ppm. Para el poliuretano insaturado PU3 nuevamente encontramos la señal perteneciente a los grupos amina en $\delta = 8.62$ ppm, un CH del anillo aromático se indica en $\delta = 7.76$ ppm y el resto del del anillo aromático, en $\delta = 7.25$ ppm y $\delta = 7.04$ ppm. La insaturación se presenta en $\delta = 5.74$ ppm. El metileno unido al grupo hidroxilo se localiza en $\delta = 4.74$ ppm, la señal del metilo en $\delta = 2.16$ ppm y en $\delta = 2.05$ ppm muestran los CH₂ restantes. Al comparar las señales presentes en cada uno de los poliuretanos, es posible notar que al tener una insaturación, se añade la señal de esta (b,c) y esta insaturación provoca un cambio en el enlace -CH₂-OH (ver señal d en PU2 y PU3).

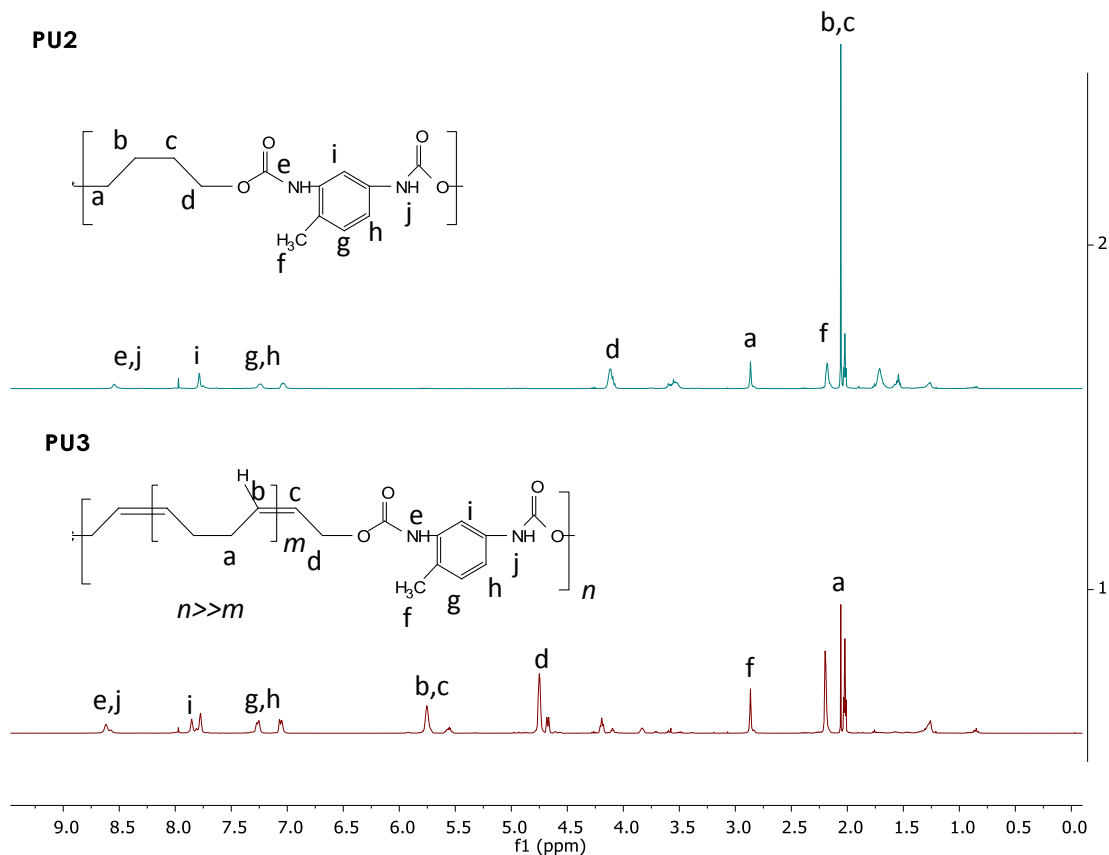


Figura 30. Espectro de ¹H-RMN del poliuretano saturado PU2 y del poliuretano insaturado PU3.

La Figura 31 representa el espectro de ^1H -RMN del poliuretano insaturado PU5 que se sintetizó a partir del producto de degradación de PB (PB-DBC). Se presenta el anillo aromático en $\delta = 8.05$ ppm, $\delta = 7.79$ ppm, $\delta = 7.11$ ppm y $\delta = 7.00$ ppm. Las señales más evidentes son las pertenecientes al enlace $-\text{CH}=\text{CH}$ en $\delta = 5.44$ ppm, en $\delta = 4.15$ ppm muestra el CH_2 unido al OH (aportado por el macrodiol), $\delta = 2.70$ ppm muestra el metilo del anillo aromático, y la última señal, a ($\delta = 2.05$ ppm), muestra los $-\text{CH}_2$ vecinos al doble enlace.

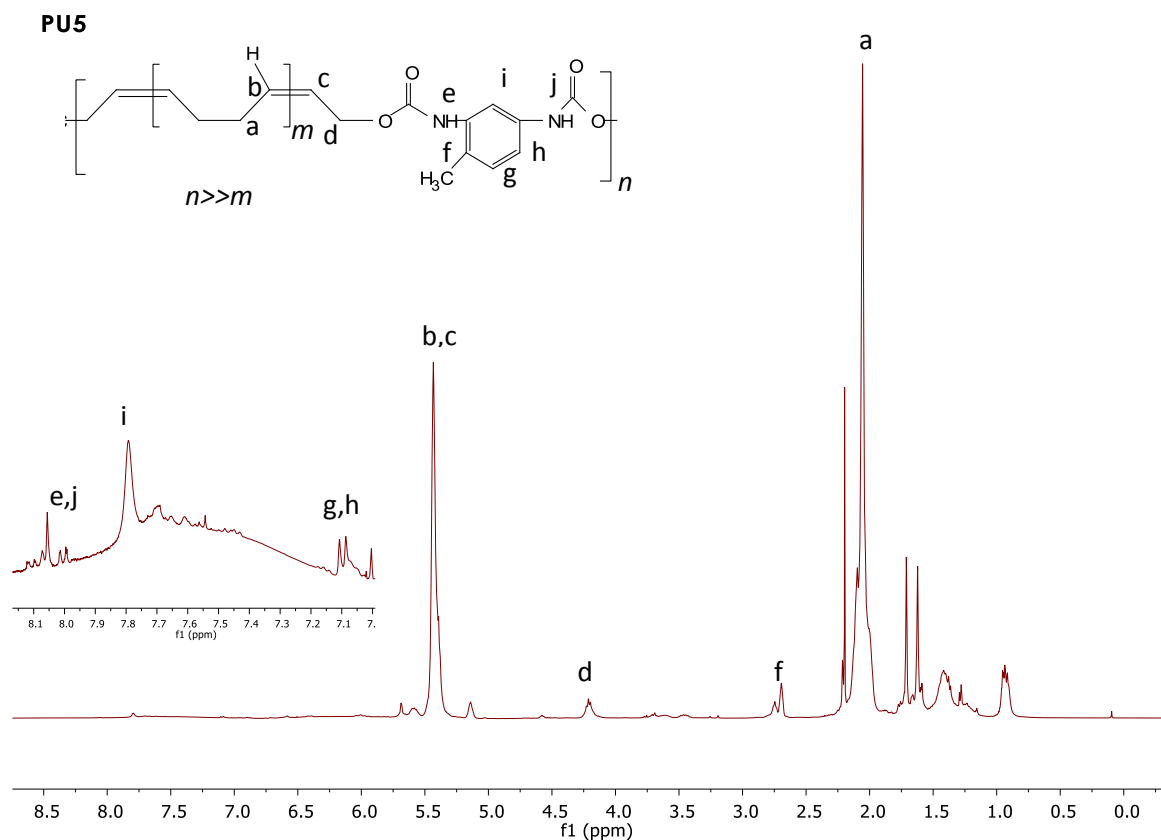


Figura 31. Espectro de ^1H -RMN de Poliuretano insaturado PU5.

Por último, se tiene la Figura 32 donde el espectro del poliuretano insaturado PU6, presenta las señales del anillo aromático, con baja intensidad, en $\delta = 8.08$ ppm, $\delta = 7.79$ ppm, $\delta = 7.11$ ppm y en $\delta = 7.09$ ppm. Después se muestra el enlace olefínico ($-\text{CH}=\text{CH}$) como en $\delta = 5.45$ ppm, $\delta = 4.21$ ppm se asocia al CH_2 unido al grupo OH,

mientras que el metilo del anillo aromático se identifica en $\delta = 2.69$ ppm y la señal en $\delta = 2.19$ ppm se asocia a los CH_2 contiguos al doble enlace.

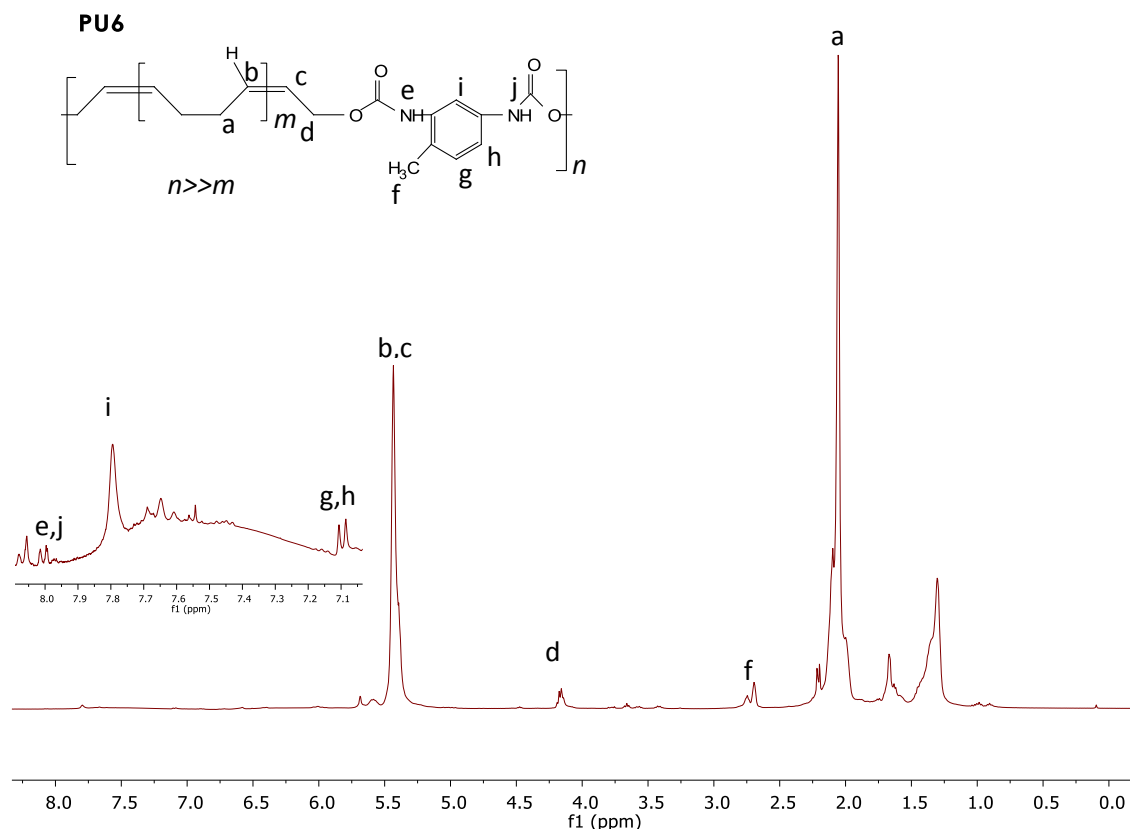


Figura 32. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ de Poliuretano insaturado PU6.

3.3.3 Análisis térmicos

En la Tabla 11 se presentan los intervalos de temperatura de descomposición (T_d) para cada uno de los poliuretanos sintetizados, además de sus T_g .

Análisis termogravimétricos

PU2 (poliuretano saturado) presenta una temperatura de descomposición inicial a 151.43 °C (5 % de pérdida en masa) y una $T_{d(\text{Max.})}$ a 297.54 °C, mientras que PU3 (poliuretano insaturado) presenta una temperatura de descomposición inicial a 163.95 °C y alcanza su $T_{d(\text{Max.})}$ al llegar a los 295.40 °C (ver Figura 31). En el caso de los poliuretanos sintetizados con macrodioles de metátesis, PU5 presenta al 5 % de

pérdida en masa una T_d de 218.87 °C y su T_d (Max.) es 460.88 °C; para PU6 al 5 % de pérdida en masa se presenta una T_d inicial de 235.74 °C y 468.03 °C es su T_d (Max.) (figura 33).

Calorimetría de barrido diferencial

Los poliuretanos sintetizados presentan temperaturas de transición vítrea (T_g) variadas al diol o macrodiol utilizado para su síntesis, pues las propiedades de las materias primas se presentan en sus propiedades térmicas. En el caso de PU2 y PU3, las T_g son casi imperceptibles en el termograma (Anexo B) siendo 59.98 °C y 62.64 °C respectivamente. En cambio, PU5 y PU6 presentan T_g negativas (-15.02 °C y -11.60 °C respectivamente).

Tabla 11. Temperaturas de descomposición y temperaturas de transición vítrea de los poliuretanos.

PU	TGA (°C)		DSC (°C)
	T_d (5%)	T_d (Max.)	T_g
PU2	151.43	297.54	59.98
PU3	163.95	295.40	62.64
PU5	218.87	460.88	-15.02
PU6	235.74	468.03	-11.60

Los valores para cada curva se compararon y aun cuando PU2 es un poliuretano saturado y PU3 uno insaturado, las temperaturas de descomposición son similares.

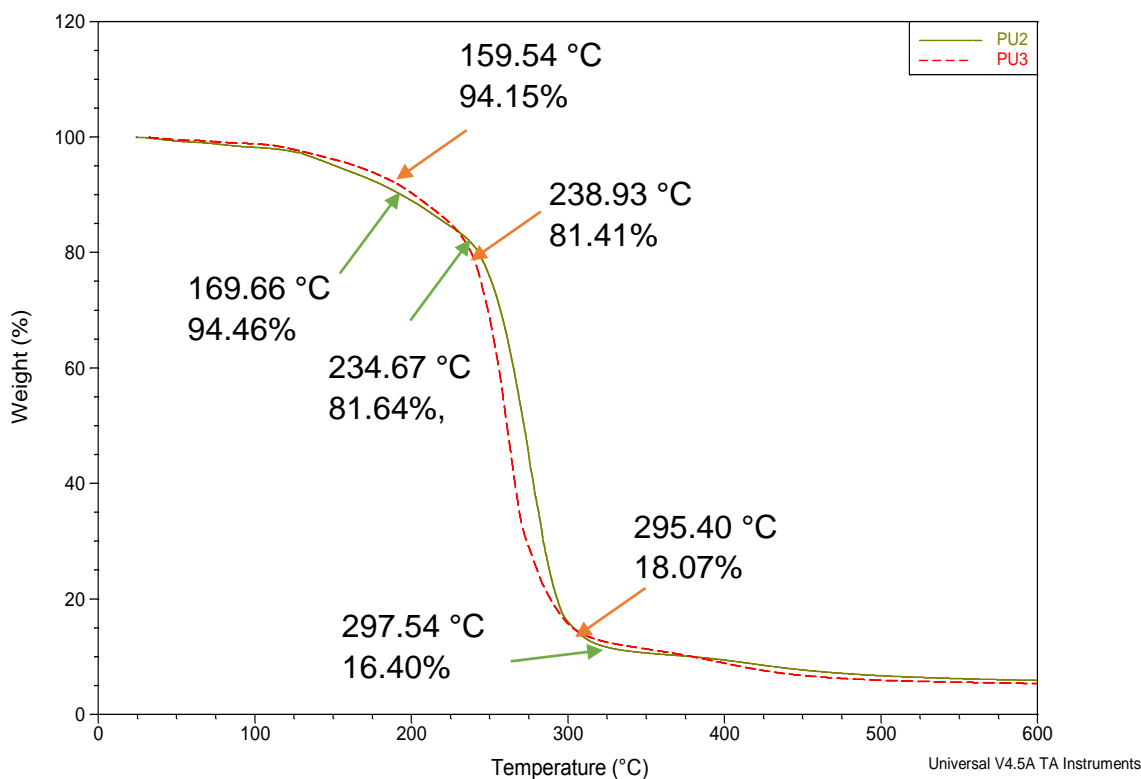


Figura 33. Termograma de TGA de PU2 y PU3, poliuretanos saturado e insaturado respectivamente.

Para los poliuretanos obtenidos a partir de la degradación del polibutadieno puro (Figura 34), ambos tienen un rango de temperaturas de descomposición similares a pesar de que el macrodiol utilizado en la reacción de degradación vía metátesis es distinto, lo cual lleva a decir que es posible obtener poliuretanos con estos ATC y en el caso de β -citronellol, se podría utilizar otro tipo de compuesto perteneciente a un aceite natural y se esperaría obtener un poliuretano con su producto de degradación y propiedades térmicas muy similares.

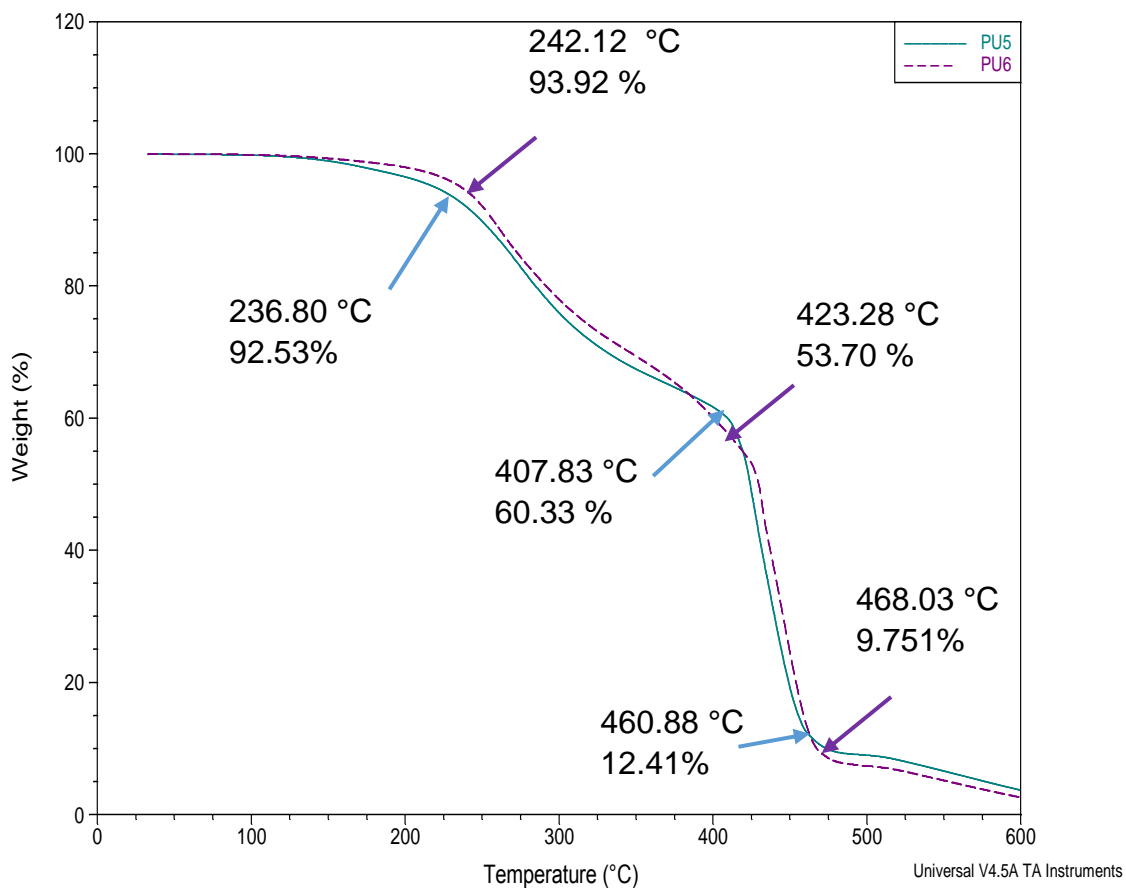


Figura 34. Termograma de TGA de PU5 y PU6, poliuretanos insaturados.

3.4 Degradación de poliuretanos

3.4.1 Estudios de biodegradación con consorcios microbianos BP6 y BP8 y hongo *cladosporium*

Se iniciaron los estudios de biodegradación con dos tipos de microorganismos tales como bacterias (consorcio BP6, BP8) y hongos (*Cladosporium* A.3.I.1), de forma que sirve como un previo para conocer las condiciones adecuadas para poder degradar el poliuretano. Anteriormente, se han realizado estudios de biodegradación con las cepas bacterianas *Aliclyphilus* sp. BQ1 y BQ8 poliuretano comercial para recubrimiento. También se ha investigado la actividad biológica de hongos para degradar barniz de poliéster poliuretano y espumas de poliéster poliuretano [105,113,114].

Para este estudio se hizo uso de dos comunidades microbianas llamadas BP6 y PB8, estas se asilaron de espumas deterioradas recolectadas del basurero “El Bordo Poniente” de la Ciudad de México. Los consorcios se diferencian uno de otro al número de bacterias, asimismo BP6 no contiene los mismos microorganismos que BP8.

En este estudio se analizaron los daños en las espumas PU2, PU3 y PU4 (reacción 2,3 y 4 respectivamente, Tabla 10), debido a la biodegradación, ya sea con el consorcio o con la cepa, durante 21 días con agitación. Las muestras fueron caracterizadas mediante FT-IR, RMN, GPC, SEM y propiedades térmicas (TGA y DSC).

Cabe mencionar que los estudios con bacterias son de uno a 6 meses y con hongos por semanas hasta 2-3 meses, de las cuales, hay que hacer réplicas de análisis. En este trabajo se alcanzó un estudio preliminar, de la primera parte, y se estarán analizando más muestras por más tiempo. Por otra parte, hasta este análisis, las muestras muestran inicios de degradación, después de 3 meses con bacterias y 1 mes con hongos, de la cual se observó, que degrada en mayor cantidad los PU

insaturados que los saturados, estos resultados se esperan publicar con sus caracterizaciones en estudios previos a este trabajo de investigación, debido a las repeticiones que hay que estudiar y a los tiempos de degradación.

Se agradece a la Dra. Herminia Loza Tavera y a la M. en C. Itzel Gaytán por su colaboración en los estudios de biodegradación.

Capítulo IV. Conclusiones

Se sintetizaron 3 dioles insaturados (D9, D10, DBC) a partir de los alcoholes 9-decen-1-ol, 10-undecen-1-ol y del monoterpeno β -citronellol a través de reacciones vía *self*-metátesis con rendimientos mayores al 90 % para D9 y D10 y 30-40 % para DBC con pesos moleculares que van desde 200 hasta 400 g/mol. La caracterización por espectroscopia infrarroja muestra moléculas con grupos hidroxilos, así como, por resonancia magnética nuclear, donde se muestra de forma más precisa la estructura de los dioles. Los pesos moleculares de los dioles se comprobaron mediante HPLC-MS.

Se obtuvieron macrodioles por degradación vía metátesis cruzada entre hules (natural e industrial) y alcoholes α -insaturados (10-undecen-1-ol) y el monoterpeno, β -citronellol, con rendimientos mayores al 90 % y pesos moleculares desde 297 g/mol hasta 6, 315 g/mol. Se logró un control del peso molecular y la estructura química, obteniendo macrodioles con funcionalidad cercana a dos ($F_n \approx 2$).

En la síntesis de macrodioles vía metátesis cruzada entre hules y el alcohol α -insaturado 10-undecen-1-ol, es posible utilizar una cantidad mínima de catalizador (del orden de 10^{-7}), teniendo un control en la estructura y el peso molecular del macrodiol. Lo anterior, representa una ventaja para la síntesis de macrodioles pues sus costos de producción disminuyen al utilizar una menor cantidad de catalizador.

Se logró por primera vez la síntesis de poliuretanos insaturados utilizando macrodioles obtenidos a partir de recursos naturales con rendimientos mayores al 90 % y pesos moleculares que van desde 1, 900 a 6, 200 g/mol. Los espectros de RMN y FTIR muestra las insaturaciones presentes en los poliuretanos PU1, PU3, PU5 y PU6, así como, la formación del PU. Dicha insaturación no afecta a las propiedades térmicas de los poliuretanos de acuerdo con los estudios térmicos realizados.

Se realizó un estudio previo de biodegradación para los poliuretanos sintetizados, con el fin de conocer las condiciones de biodegradación. Se trabajó con consorcios

de bacterias (consorcio BP6, BP8) y una cepa de hongo (*Cladosporium* A.3.I.1), mostrando indicios en las biodegradaciones de los PUs, lo que podría ser una ventaja en estos tipos de materiales.

Capítulo V. Referencias

- [1] Freidel, D.; Schele, L.; Parker, J. *Maya cosmos*; William Morrow; New York, 1993.
- [2] Ortiz, P.; Rodríguez, M. Los espacios sagrados Olmecas: El Manatí, un caso especial. En *Los Olmecas en Mesoamerica*. Citibank: México, 1994; pp 69-91.
- [3] Hosler, D.; Buerkett, S.L.; Tarkanian, M. J. *Science*, **1999**, 284, 1988-1991.
- [4] Pennington, T.; Sarukhán, J. *Árboles tropicales de México*; Dirección General de Publicaciones y Fomento Editorial: México, 1968.
- [5] Martínez, M. *Plantas hulfíferas*, Imprenta Manuel León Sánchez, México, 1986.
- [6] Carreón, E.A. Del hule al chapopote en la plástica Mexica. Una revisión historiográfica. *TRACE*. **2016**, 70, 9-44.
- [7] Van Beilen, J.B.; Poirier, Y. Guayule and Russian dandelion as alternative sources of natural rubber. *Critc. Rev. Biotechnol.* **2007**, 27, 217-231.
- [8] Taladoire, E. *Les terrains de Jeu de Balle (Mésoamérique et Sud-Ouest des États-Unis)*, México, Mission Archeologique et Ethnologique Française au Mexique, Études Mésoaméricaines, Centre d'Études Mexicaines et Centraméricaines.
- [9] Rojo, G.E.; Mata, J.J.; Vargas, J.; Palma, D.J.; Martínez, A. V. *Ra Ximhai*. **2005**, 1, 81-110.
- [10] De Dios, O.; Leshner, J.M.; Gallardo, M. I.; Molina, R.F.; Jiménez, F. La importancia de la variación somaclonal en el árbol del hule. *Kuxulkab*. **2008**, XV (27), 5-9
- [11] Muñoz, D. Relación de Tlaxcala. En *Relaciones geográficas del siglo XVI*, Universidad Nacional Autónoma de México-Instituto de Investigaciones Antropológicas, México, 1982-1986, pp 269-270.
- [12] Sanfilippo, B.J. El juego de pelota. En *El hule en México*. Ediciones Copilco S.A., México, D.F., 1986, 45-62.
- [13] Viesca, T. El hule en la religión prehispánica. En *El hule en México*. Ediciones Copilco S.A., México D.F., 1986, 21-44.

- [14] Graves, D.F. *Kent and riegel's handbook of industrial chemistry and biotechnology*, Springer Science & Business Media, 2007, pp 689.
- [15] Kuruvadi, S.; López Benitez, A.; Jasso de Rodríguez, D. Rubber and resin contents of native guayule germplasm of Mexico. *Ind. Crops Prod.*, **1997**, 6, 139-145.
- [16] Cornish, K.; Chapman, M. H.; Nakayama, F. S.; Vinyard, S. H.; Whitehand, L. C. Some Rheological Properties of Latex from *Parthenium argentatum* Gray Compared with Latex from *Hevea brasiliensis* and *Ficus elastica*. *Ind. Crops Prod.* **1999**, 10, 121-136.
- [17] Pineda, A.; Vargas, J.; Santiago, A. A.; Cruz, J. A.; Reyes, S.; Burelo, M.; Gutiérrez, S. Metátesis de olefinas en México: desarrollo y aplicaciones en nuevos materiales poliméricos y en química sustentable. *Materiales Avanzados.* **2018**, 29, 72.
- [18] Barrance, A. et al. *Árboles de Centroamérica: Un manual para extensionistas*; Oxford Forestry Institute- CATIE, 2003.
- [19] Lim, T.K. *Edible Medicinal and Non-Medicinal Plants.* 2012, 2, 476-483.
- [20] Izquierdo, H.; Domínguez, M.; Martínez, P.; Velázquez, A.; Córdova, V. *Tropical and Subtropical Agroecosystems.* **2011**, 14(2), 513-524.
- [21] Berins, ML *Plastics Engineering, Handbook of the Society of Plastics Industry Inc.* Chapman & Hall, New York, 1991.
- [22] Blow, C.M. *Rubber Technology and Manufacture.* Butterworth Scientific: London, 1982.
- [23] Swanson, C.L.; Buchanan, R.A.; Otey, F.H. Molecular Weights of Natural Rubbers from Selected Temperate Zone Plants. *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, 23(3), 743-748.
- [24] Sentheshanmuganathan, S. Some aspects of lipids chemistry of natural rubber. *Proceedings International Rubber Conference.* 1975, 457-469.
- [25] Stern, H.J. *Rubber, Natural and Synthetic.* Maclaren: London, 1967.
- [26] American Chemical Society. National Historic Chemical Landmarks. U.S. Synthetic Rubber Program. [Online] 1998. <http://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/syntheticrubber.html> (visitado Septiembre de 2018)
- [27] Chow, S. *Petroquímica y Sociedad.* Fondo de Cultura Economica, 2002.

- [28] Rouhi, A.M. Olefin Metathesis: Big-Deal Reaction. *Chem. Eng. News.* **2002**, 80 (51), 29-38.
- [29] Peters, E.F.; Everning, B.L. Patente U.S. 2,963,447, 1960.
- [30] Ivin, K.J.; Mol, J.C. *Olefin metathesis and Metathesis Polymerization.* Academic Press, 1997.
- [31] Schuster, M.; Blechert, S. Olefin Metathesis in Organic Chemistry. *Angew Chem Int Ed Engl.* **1997**, 36(19), 2036-2056.
- [32] Hérrison, J.-L.; Chauvin, Y. Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène. II. Télomérisation des oléfines cycliques en présence d'oléfines acycliques. *Makromol. Chem.* **1970**, 141, 161-176.
- [33] The Nobel Prize in Chemistry 2005. *The Royal Swedish Academy of Science* 1-7, 2005. Revisado desde https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/popular-chemistryprize2005.pdf
- [34] Bañales, Y. *Síntesis de nanocompuestos telequéricos a base de hule natural.* Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [35] Avdeikina, Y. G., Tlenkopachev, M. A., Korshak, Y. V. *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1986**, 28, 615–621.
- [36] Korshak, Y. V., Turov, B.S., Vardanyan, V.A., Tlenkopachev, Koshevink, B.A., Dolgoplosk, B.A. Synthesis of unsaturated oligomers by the cometathesis of cycloolefins with linear olefins. *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1980**, 22, 863–872.
- [37] Korshak, Y. V., Dolgoplosk, B. A., Tlenkopatchev, M. A. *Rec. Tray. Chim.* **1977**, 96, 279.
- [38] Tlenkopachev, M. A. Kop'eva, T.A., Bichkova, N.A., Korshak, Y.V., Timofeeva, G.I., Tiniakova, E.I., Dolgoplosk, B.A. *An. SSSR.* **1976**, 227, 889.
- [39] Tlenkopachev, M. A., Koshak Y.V., Segizowa, N.T., Bondarenki, G.N., Neichitaiko, N.A., Dzyubina, M.A. *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1989**, 31, 1995–2003.
- [40] Tlenkopatchev, M. A., Korshak, Y. V., Segizova, N. T., Bondarenko, G. N., Nechitailo, N. A., and Dzubina, M. A. *Vysok. Soyed.* **1987**, 55, B28.
- [41] Tlenkopatchev, M. A., Korshak, Y. V., Segizova, N. T., Bondarenko, G. N., Przhialgovskaya, N. M. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1986**, 291, 1428.

- [42] Segizova, N. T., Tlenkopatchev, M. A., Korshak, Y. V. *Summaries of Plenary and Rostrum Reports to Thrd All-Union Conference on the Chemistry of Oligomers*. **1986**, 24.
- [43] Tlenkopatchev, M. A., Miranda, E., Canseco, M. A., Gaviño, R., Ogawa, T. *Polym. Bull.* **1995**, 34, 385–391.
- [44] Tlenkopatchev, M. A., Miranda, E., Gaviño, R., Ogawa, T. *Polym. Bull.* **1995**, 35, 547–552.
- [45] Tlenkopatchev, M., Fomine, S., Miranda, E., Fomina, L., Ogawa, T. *Polym. J.* **1995**, 27, 1173–1179.
- [46] Tlenkopatchev, M. A., Fomine, S., Fomina, L., Gaviño, R., Ogawa, T. *Polym. J.* **1997**, 29, 622–625.
- [47] Fomine, S., Pérez, H., Fomina, L., Tlenkopatchev, M., Ogawa, T. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1679–1689.
- [48] Pruchnik, F.P. *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*; Plenum Press: New York, 1990.
- [49] Trnka, T. M.; Grubbs, R.H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18-29.
- [50] Grubbs, R. H. *Handbook of metathesis*. Wiley-VCH, 2003.
- [51] Nguyen, S.T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R.H.; Ziller, J.W. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a group VIII carbene complex in protic media. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974-3975.
- [52] Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. Synthesis and applications of $\text{RuCl}_2(=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2$: The influence of the alkylidene moiety on metathesis activity. *J Am Chem Soc.* **1996**, 118, 100-110.
- [53] Schwab, P.; France, M. B.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. A series of well-defined metathesis catalysts: Synthesis of $[\text{RuCl}_2(=\text{CHR}')(\text{PR}_3)_2]$ and its reactions. *Angew Chem Int Ed Engl.* **1995**, 34, 2039-2041.
- [54] Straub, B. F. Origin of the high activity of second-generation Grubbs catalyts. *Angew Chem Int Ed Engl.* **2005**, 44(37), 5974-8.
- [55] Huang, J.; Stevens, E.D.; Nolan, S.P.; Peterson, J.L. Olefin metathesis-active ruthenium complexes bearing a nucleophilic carbene ligand. *J Am Chem Soc.* **1999**, 121, 2674-2678.

- [56] Weskamp, T.; Schattenmann, W. C.; Spielger, M.; Herrmann, W. A. A novel class of ruthenium catalysts for olefin metathesis. *Angew Chem Int Ed Engl.* **1998**, 37, 2490-2492.
- [57] Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. Synthesis and activity of a new generation of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with 1,3-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene ligands. *Org Lett.* **1999**, 1, 953-956.
- [58] Scholl, M.; Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Grubbs, R. H. Increased ring closing metathesis activity of ruthenium-based olefin metathesis catalysts coordinated with imidazolin-2-ylidene ligands. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2247-2250.
- [59] Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda A. H. Efficient and recyclable monomeric and dendritic Ru-based metathesis catalysts. *J Am Chem Soc.* **2000**, 122, 8168-8179.
- [60] Carey, F. A.; Giuliano, R. M. *Química Orgánica 9ª Edición*. Mc Graw Hill Interamericana: España, 2014; pp 614-616.
- [61] Mendes, M.F.; Pessoa, FLP; de Melo, SBV; Queiroz, E.M. Extration Models. In *Handbook of food products manufacturing*. Wiley. 2007, 147-156.
- [62] Wany, A.; Kumar, A.; Nallapeta, S.; Jha, S.; Nigam, V. K.; Pandey, D. M. Extraction and characterization of essential oil components based on geraniol and citronellol from Java citronella (*Cymbopogon winterianus* Jowitt), *Plant Growth Regul.* 2013.
- [63] Katiyar, R.; Gupta, S.; Yadav, K. R. *Cymbopogon winterianus*: an important species for essential Java citronella poil and medicinal values. National conference on forest biodiversity: earth´s living treasure FRI Kapur. **2011**.
- [64] Schauerte, K. Polyols, *Polyurethane Handbook*. München, 1985. pp 42-49.
- [65] Szwarc, M. Living Polymers. *Nature*.**1956**, 178, 1168.
- [66] Szwarc, M. Shelftime of livig polymers. Some comments on livind cationic polymerization of vinyl monomers. *Makromol Chem Rapid Commun*, **1992**, 13, 141-145.
- [67] Belgacem, M.; Gandini, A. *Monomers, polymers and composites from renewable resources, 1st. edn*. Elsevier: UK, 2008.

- [68] Mohanthy, A.K.; Misra, M.; Drzal, L.T. *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*. CRC Press: Boca Raton, 2005.
- [69] Chen, S.; Wang, Q.; Wang, T. Preparation, tensile, damping and thermal properties of polyurethanes based on various structural polymer polyols: effects of composition and isocyanate index. *J. Polym. Res.* **2012**, 19(11), 1-7, art. No. 9994.
- [70] Chen, K.; Yu, T. Chen, Y.; Lin, T.; Liu, W. Soft-and hard-segment phase segregation of polyester-based polyurethane. *J. Polym. Res.* **2001**, 8, 99-109.
- [71] Gavrilesco, M.; Chisti, Y. Biotechnology-a sustainable alternative for chemical industry. *Biotechnol Adv.* **2005**, 23, 471-499.
- [72] Gavrilesco, M. Cleaner production as a tool for sustainable development. *Environ Eng Manag J.* **2004**, 3, 45-70.
- [73] Erhan, S.Z. *Industrial uses of vegetable oils*. AOCS Press: Champaign, 2005.
- [74] Gunstone, F.; Harwood, J.; Dijkstra, A. *The lipid handbook*, 3rd. edn. CRC Press: Boca Raton, 2007.
- [75] Gandini, A. Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. *Macromolecules.* **2008**, 41, 9491-9504.
- [76] Harry-O'kuru, R.E.; Holser, R.A.; Abbott, T.P.; Weisleder, D. Synthesis and Characterization of Polyhydroxy Triglycerides from Milkweed Oil. *Ind. Crop. Prod.* **2002**, 15, 51-58.
- [77] Harry-O'kuru, R.E.; Carriere, C.J. Synthesis, Rheological Characterization, and Constitutive Modeling of Polyhydroxy Triglycerides derived from Milkweed Oil. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 3214-3221.
- [78] Sharmin, E.; Ashraf, S.M.; Ahmad, S. Synthesis, Characterization, Antibacterial, and Corrosion Protective Properties of Epoxies, Epoxy-polyols, and Epoxy-polyurethane Coatings from Linseed and Pongamia glabra Seed Oils. *Int. J. Biol. Macromol.* **2007**, 40, 407-422.
- [79] Zhao, H.P.; Zhang, J.F.; Susan, S.X.; Hua, D.H. Synthesis and Properties of Crosslinked Polymers from Functionalized Triglycerides. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 110, 647-656.

- [80] Guo, Y.; Hardesty, J.H.; Mannari, V.M.; Massingill, J.J.L; Hydrolysis of Epoxidized Soybean Oil in the Presence of Phosphoric Acid. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, 84, 929–935.
- [81] Guo, A.; Cho, Y.; Petrovic, Z.S. Structure and Properties of Halogenated and Non-halogenated Soy-based Polyols. *J. Polym. Sci Part A Polym. Chem.* **2000**, 38, 3900–3910.
- [82] Sharma, B.K.; Adhvaryu, A.; Erhnan, S.Z. Synthesis of Hydroxy Thio-ether Derivatives of Vegetable Oil. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54, 9866–9872.
- [83] Chuayjuljit, S.; Maungchareon, A.; Saravari, O. Preparation and Properties of Palm Oil-based Rigid Polyurethane Nanocomposite Foams. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2010**, 29, 218–225.
- [84] Chuayjuljit, S.; Sangpakdee, T.; Saravari, O. Processing and Properties of Palm Oil-based Rigid Polyurethane Foam. *J. Met. Mat. Min.* **2007**, 17, 17–23.
- [85] Gryglewicz, S.; Piechocki, W.; Gryglewicz, G. Preparation of Polyol Esters Based on Vegetable and Animal Fats. *Bior. Tech.* **2003**, 87, 35–39.
- [86] Stirna, U.; Sevastyanova, I.; Misane, M.; Cabulis, U.; Beverte, I. Structure and Properties of Polyurethane Foams Obtained from Rapeseed Oil Polyols. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* **2006**, 55, 101–110.
- [87] Campanella, A.; Bonnaillie, L.M.; Wool, R.P. Polyurethane Foams from Soybean-based Polyols. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112, 2567–2578.
- [88] Guo, A.; Demydov, D.; Zhang, W.; Petrovic Z.S. Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil. *J. Polym. Environ.* **2002**, 10, 49–52.
- [89] Petrovic, Z.S.; Guo, A.; Javni, I.; Cvetkovic, I.; Hong, D.P. Polyurethane Networks from Polyols Obtained by Hydroformylation of Soybean Oil. *Polym. Int.* **2008**, 57, 275–281.
- [90] Tran, P.; Graiver, D.; Narayan, R. Ozone-mediated Polyol Synthesis from Soybean Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, 82, 653–659.
- [91] Cvetkovic, I.; Milic, J.; Ionescu, M.; Petrovic, Z.S. Preparation of 9-Hydroxynonanoic Acid Methyl Ester by Ozonolysis of Vegetable Oil and its Polycondensation. *Hem. Ind.* **2008**, 62, 319–328.
- [92] Petrovic, Z.S.; Zhang, W.; Javni, I. Structure and Properties of Polyurethanes Prepared from Triglyceride Polyols by Ozonolysis. *Biomacromolecules.* **2005**, 6, 713–719.

- [93] Throckmorton, P.E.; Pryde, E.H. Reductive Ozonolysis of Soybean Oil: Laboratory Optimization of Process Variables. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1972**, *49*, 641–642.
- [94] Narine, S.S.; Tue, J.; Kong, X. Production of Polyols from Canola Oil and their Chemical Identification and Physical Properties. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2007**, *84*, 173–179.
- [95] Kong, X.; Narine, S.S. Physical Properties of Canola Oil Based Polyurethane Networks. *Biomacromolecules*. **2007**, *8*, 3584–3589.
- [96] Kong, X.; Narine, S.S. Physical Properties of Polyurethane Plastic Sheets Produced from Polyols from Canola Oil. *Biomacromolecules*. **2007**, *8*, 2203–2209.
- [97] Lligadas, G.; Ronda, J.C.; Galià, M. Cádiz, V. Oleic and Undecylenic Acids as Renewable Feedstocks in the Synthesis of Polyols and Polyurethanes. *Polymers*, **2010**.
- [98] Bayer, O. Polyurethanes. *Modern Plastics*. **1947**, *24*, 149-152.
- [99] Dombrow, B.A. *Polyurethanes*. Reinhold. Publishing Corporation: New York, 1957.
- [100] Saunders, J.H.; Frisch, K.C. *Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part II: Technology*. Interscience Publishers: New York, 1964.
- [101] Cavaco, L.I.; Melo, J A. *Polyurethane Material Derived From Agricultural Biomass Resources*. Nova Science Publishers Inc. 2012.
- [102] Tlenkopatchev, M.A.; Gutiérrez, S. *Química Sostenible. Metátesis de hules y aceites naturales*. Editorial académica española: Saarbrücken, Alemania, 2013.
- [103] Gutiérrez, S.; Tlenkopatchev, M.A. Metathesis of renewable products: degradation of natural rubber via cross-metathesis with β -pinene using Ru-alkylidene catalysts. *Polymer Bulletin*. **2010**, *66*(8) 1029-1038.
- [104] Burelo, J.M.; Bañales, L.Y.; Gutiérrez, S.; Tlenkopatchev, M.A. *Materiales Avanzados*. **2018**, *28*, 30-34.
- [105] Pérez Lara, L. F.; Vargas Suárez, M.; López Castillo, N.N.; Cruz Gómez, M.J.; Loza Tavera, H. Preliminary study on the biodegradation of adipate/phthalate polyester polyurethanes of commercial-type by *Alicyclophilus* sp. BQ8 *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 1-9.

- [106] Howard, G.T. Biodegradation of polyurethane: a review. *Int. Biodeterior. Biodegradation*. **2002**, 49, 245-252.
- [107] Burelo Torres, J. M.; Olivares Jiménez, A.; Tlenkopatchev[†], M.A.; Gutiérrez Flores, S.; Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables. *Revista de Tendencias en Docencia e Investigación en Química* 2018. Año 4, Número 4.
- [108] Alexander, M. *Biodegradation and Bioremediation*. Academic Press: San Diego CA, 1994.
- [109] Marinescu, M.; Dumitru, M.; Lacatusu, A. Biodegradation of Petroleum Hydrocarbons in an Artificial Polluted Soil. *Res. J. Agric. Sci.* **2009**, 41(2).
- [110] Fritsche, W.; Hofrichter, M. *Aerobic Degradation by Microorganisms, Biotechnology Set, 2nd. Edn*, Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2008.
- [111] Das, N.; Chandran, P. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. *Biotechnol. Res. Int.* Volume 2011, Article ID 941810.
- [112] Joutey, N. T.; Bahafid, W.; Sayel, H.; Ghachtoulli, N. E. Biodegradation: Involved Microorganisms and Genetically Engineered Microorganisms. *Biodegradation-Life Science*. [online] Chamy, R; Ronsenkranz, F. IntechOpen: **2013**. Capítulo 11. <https://www.intechopen.com/books/biodegradation-life-of-science/biodegradation-involved-microorganisms-and-genetically-engineered-microorganisms> (visitado Noviembre 2018).
- [113] Álvarez Barragán, J.; Dominguez Malfavón, L.; Vargas Suárez, M.; González Hernández, R.; Aguilar Osorio, G.; Loza Tavera, H. Biodegradative Activities of Selected Environmental Fungi on a Polyester Polyurethane Varnish and Polyether Polyurethane Foams. *MBio*. **2016**, Volume 82, Number 17.
- [114] Ocegüera Cervantes, A.; Carillo García, A.; López, N.; Bolaños Nuñez, S.; Cruz Gómez, M. J.; Wachter, C.; Loza Tavera, H. Characterization of the Polyurethanolytic Activity of Two *Alicyclophilus* sp. Strains Able To Degrade Polyurethane and *N*-Methylpyrrolidone, *MBio*. **2007**, Volume 73, Number 19, 6214–6223.

- [115] Gutiérrez, S.; Vargas, S.; Tlenkopatchev, M. A. Computational study of metathesis degradation of rubber. Distributions of products for the ethenolysis of 1,4-polyisoprene. *Polym Degrad Stab.* **2004**, 83, 149–156.
- [116] Martínez, A.; Gutiérrez, S.; Tlenkopatchev, M. A. Metathesis Transformations of Natural Products: Cross-Metathesis of Natural Rubber and Mandarin Oil by Ru-Alkylidene Catalysts. *Molecules.* **2012**, 17, 6001-6010.

Capítulo VI: Anexos

ANEXO A

Termogramas de TGA

Figura 1. Termograma de TGA de los macrodioles obtenidos vía metátesis entre β c y hules (HN,SBS y PB)	110
Figura 2. Termograma de TGA de los macrodioles obtenidos vía metátesis entre 10un y hules (HN,SBS y PB)	111

ANEXO B

Termogramas de DSC

Figura 3. Termograma de DSC de los poliuretanos saturado, PU2, e insaturado, PU3 ...	112
Figura 4. Termograma de DSC de los poliuretanos PU5 y PU6.	113
Figura 5. Termograma de DSC de los macrodioles obtenidos vía metátesis entre β c y hules (HN, SBS y PB).	113
Figura 6. Termograma de DSC de los macrodioles obtenidos vía metátesis entre 10un y hules (HN, SBS y PB).	114

ANEXO C

Artículo publicado. Manuel Burelo, Adileily Olivares Jiménez, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez Flores. (2018). Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables. *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química*. 4(4):546-552. ISSN: 2448-6663.

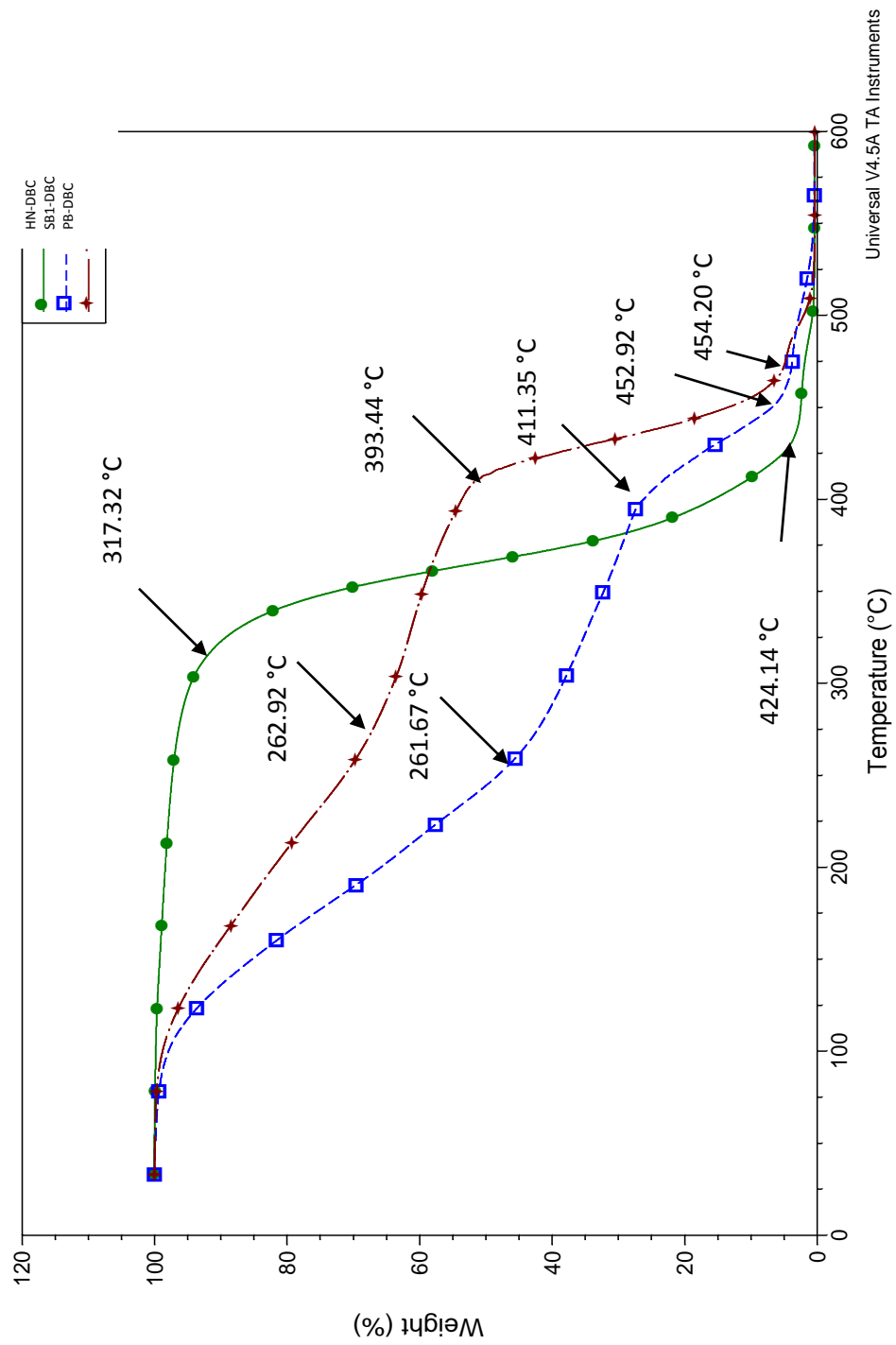


Figura 1. Termograma de TGA de los macrodioles obtenidos vía metátesis entre β C y hules (HN,SBS y PB).

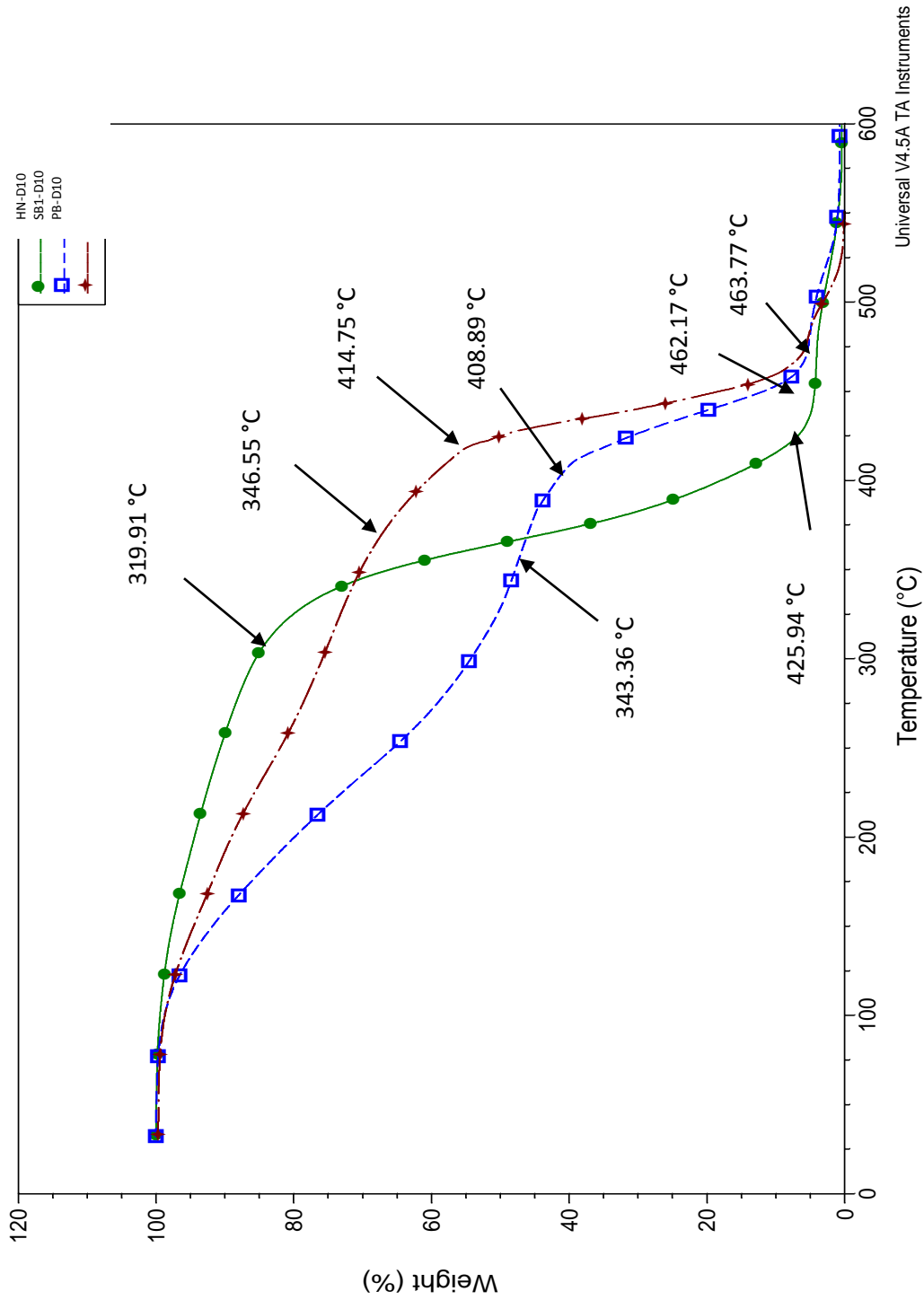


Figura 2. Termograma de TGA de los macrodioles obtenidos vía metátesis entre 10un y hules (HN, SBS y PB).

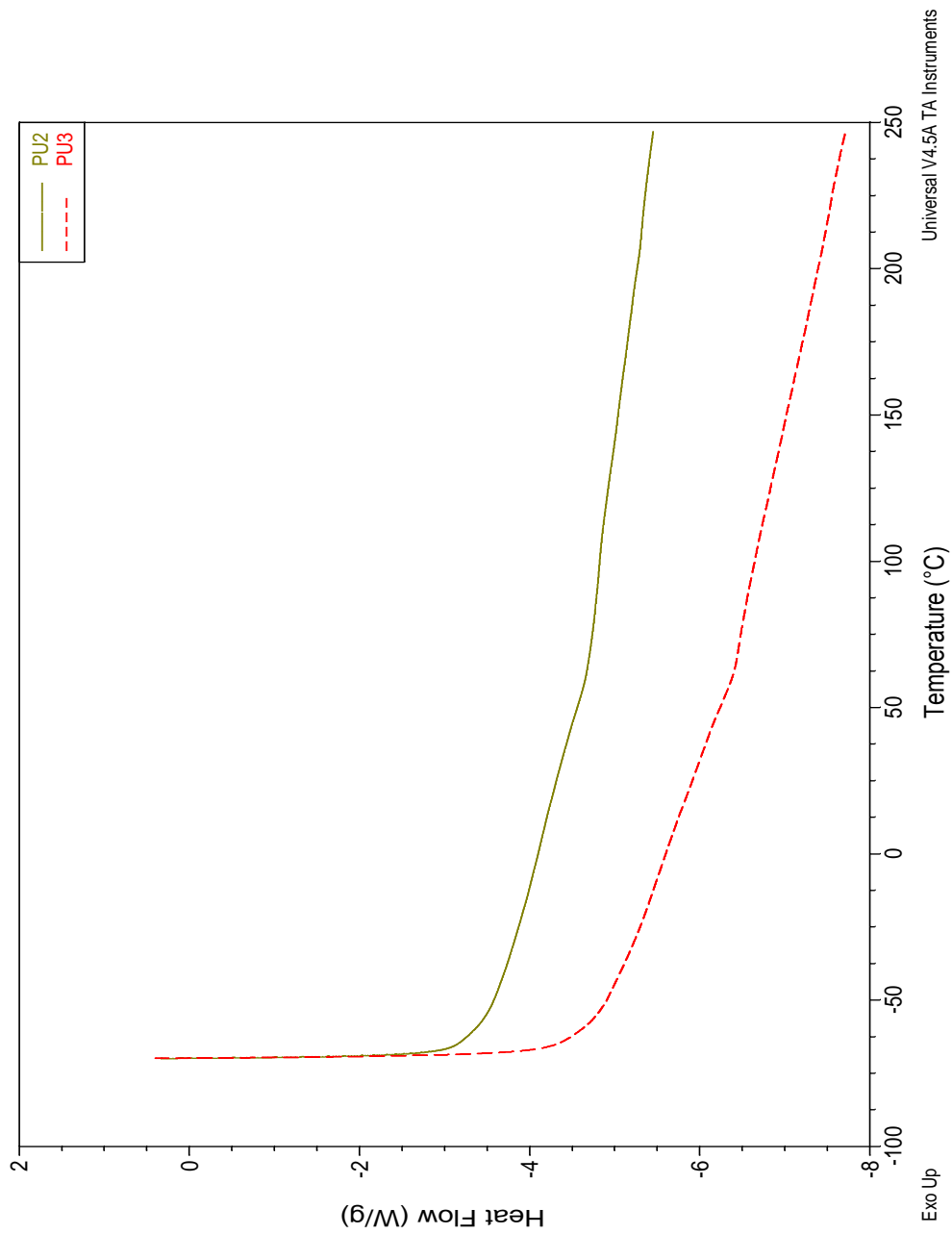


Figura 3. Termograma de DSC del poliuretano saturado PU2 y el poliuretano insaturado PU3.

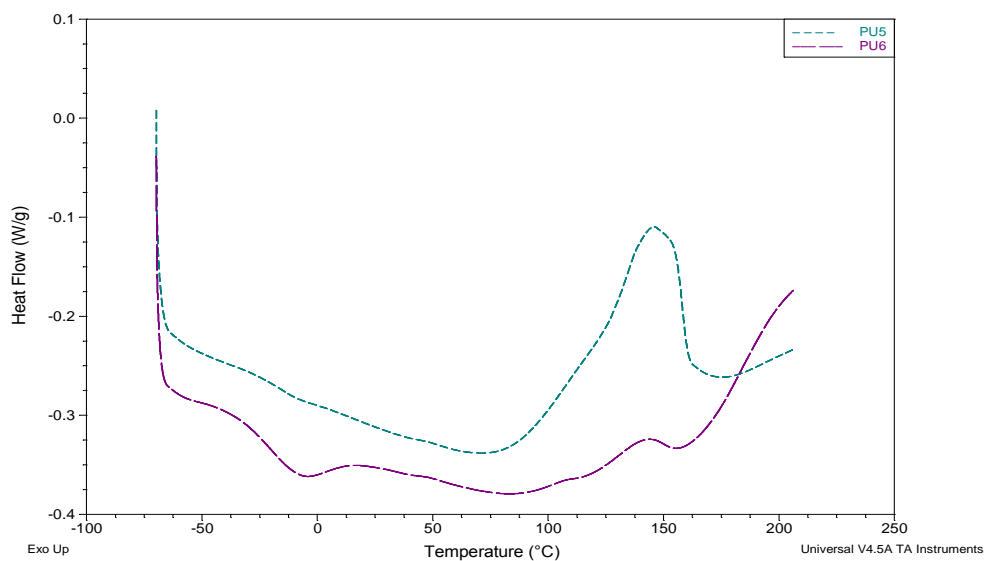


Figura 4. Termograma de DSC de los poliuretanos insaturados PU5 y PU6.

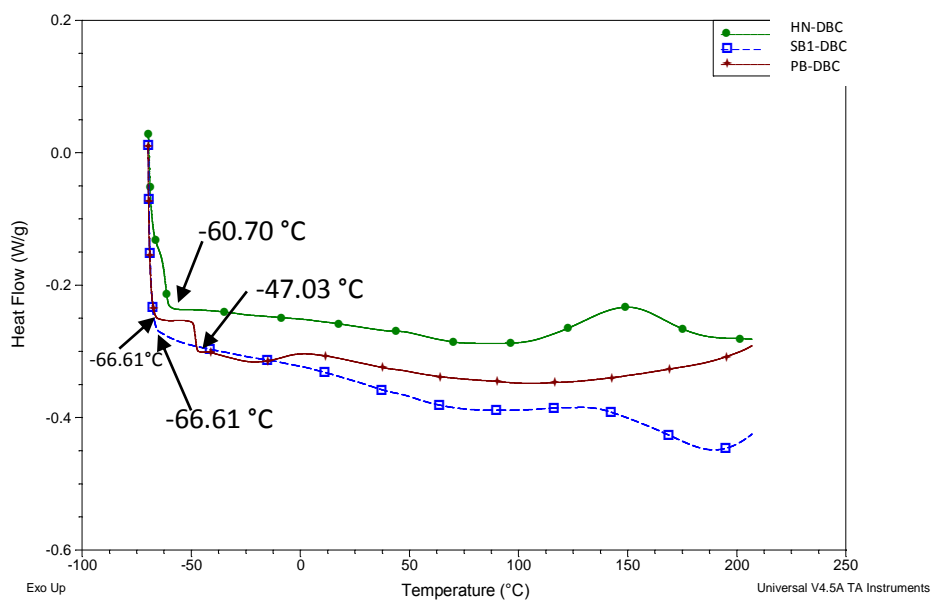


Figura 5. Termograma de DSC de los macrodiolos obtenidos vía metátesis entre β c y hules (HN, SBS y PB).

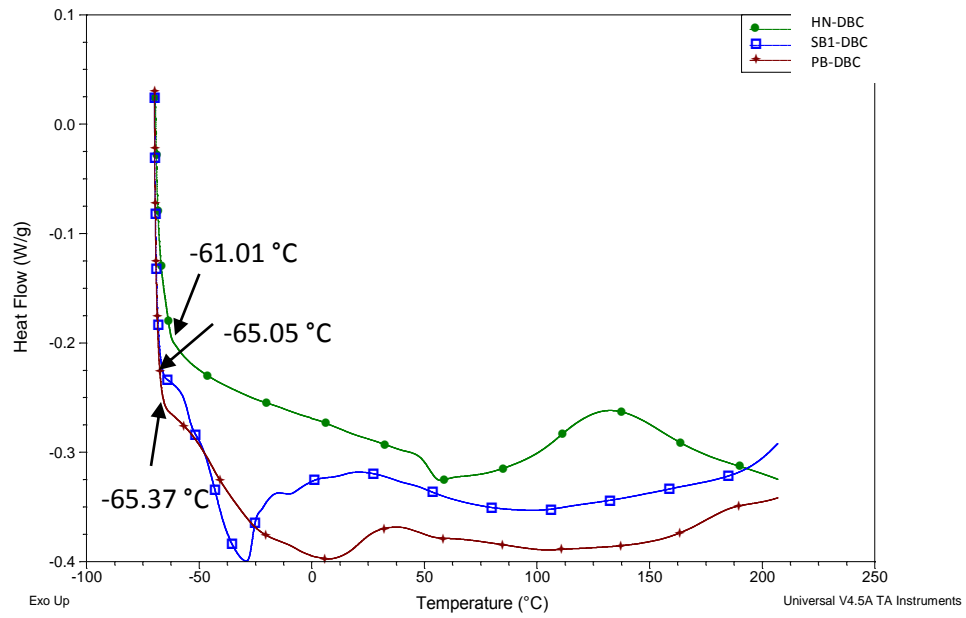


Figura 6. Termograma de DSC de los macrodioles obtenidos vía metátesis entre 10un y hules (HN, SBS y PB).

Síntesis y caracterización de poliuretanos biodegradables

Burelo Torres José Manuel^{1,2*}, Olivares Jiménez Adileily², Tlenkopatchev Mikhail A¹, Gutiérrez Flores Selena²

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04510, México.

²Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04510, México.

*Autor para correspondencia: jmburelo@comunidad.unam.mx

Recibido:
22/abril/2018

Aceptado:
23/julio/2018

Palabras clave:
Poliuretanos (PUs),
biodegradación,
metátesis

Keywords:
Polyurethanes (PUs),
biodegradation,
metathesis

RESUMEN

Los Poliuretanos (PUs) son polímeros ampliamente utilizados, como: espumas, adhesivos, embalaje, componentes de automóviles, entre otros. Sin embargo, después de su ciclo de vida, no reciben un tratamiento de reciclaje. Además, su degradación es lenta en condiciones naturales. Debido a la creciente preocupación por la protección del medio ambiente y la reducción de las reservas de petróleo, la síntesis de PUs a partir de recursos renovables y PUs biodegradables ha atraído recientemente la atención. En este trabajo fueron sintetizados PUs utilizando 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), 1,4-butanodiol (diol saturado) y dioles insaturados **tipo I:** *cis*-2-buten-1,4-diol, 9-decen-1-ol y **tipo II:** dioles derivados de la degradación vía metátesis de hule natural e industrial. La obtención de PUs insaturados (rendimientos superiores al 90%) se confirmó mediante las técnicas de ¹H-RMN, FT-IR y GPC. Para los PUs, las propiedades térmicas mostraron una T_d desde 299°C hasta 389°C. La incorporación de dioles insaturados podría facilitar la degradación de PUs mediante procesos naturales o químicos.

ABSTRACT

Polyurethanes (PUs) are widely used polymers, such as: foams, adhesives, packaging, automobile components, among others. However, after its cycle-life are not receive a recycle treatment. In addition, its degraded slowly in natural conditions. Thus, due to the growing concern for the protection of the environment and the reduction of oil reserves, the synthesis of PUs from renewable resources and biodegradable PUs has recently attracted attention. In this work, PUs were synthesized using Toluene-2,4-Diisocyanate (TDI), 1,4-Butanediol (saturated diol) and unsaturated diols **type I:** *cis*-2-Butene-1,4-diol, 9-Decen-1-ol and **type II:** diols produced from the metathesis degradation of both natural and industrial rubber. Unsaturated PUs were obtained (yields greater than 90%) and it was confirmed by the techniques of ¹H-NMR, FT-IR and GPC. Thermal properties showed that Td ranging from 299 °C to 389 °C. The incorporation of unsaturated diols could facilitate the degradation of PUs through natural or chemical process.

Introducción

Los poliuretanos (PUs) representan una clase de polímeros que han encontrado un uso generalizado en los campos de la medicina, automotriz e industrial. Los poliuretanos se pueden encontrar en productos tales como muebles, revestimientos, adhesivos, materiales de construcción, fibras, almohadillas, pinturas, elastómeros y pieles sintéticas (Howard, 2002).

El consumo mundial de plásticos se incrementó de 1.5 millones de toneladas por año en 1950 a 265 millones de toneladas por año en el 2011. De tales cifras, los PUs con una participación del 6-7% representan el sexto lugar mundial, dentro del consumo de los plásticos. Más de las tres cuartas partes del consumo mundial de PUs está en forma de espumas. Tan solo en los Estados Unidos, la producción de PUs aumentó de 45 mil toneladas, en 1960, a 2.72 millones de toneladas, en el 2004 (Uhlrig, 1999; Cregut, 2013).

El incremento en la demanda de PUs deriva en que están reemplazando a los polímeros convencionales por varias razones. Por ejemplo, el gobierno de los Estados Unidos está eliminando el neopreno (hule que contiene grupos cloro) en la marina, aviones y revestimientos porque son fuentes de compuestos orgánicos volátiles peligrosos para el medio ambiente (Hegedus *et al.*, 1989). Fabricantes de automóviles están reemplazando caucho de látex en asientos de automóviles e interiores por relleno con espuma de PUs debido a una menor densidad y mayor flexibilidad (Ulrich, 1983).

Otras ventajas de los PUs son que tienen una mayor resistencia a la tracción y mayores puntos de fusión, por lo que son más duraderos (Bayer, 1947b). También, su resistencia a la degradación por la humedad, los aceites y los disolventes; los hacen excelentes para el reemplazo de plásticos (Saunders y Frisch, 1964). Además, como revestimientos, exhiben una excelente adhesión a sustancias químicas, resistencia a la abrasión, propiedades eléctricas y resistencia a la intemperie con fines industriales (Saunders y Frisch, 1964; Fried, 1995).

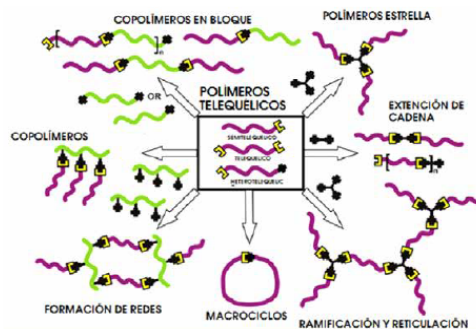
Como se puede observar, se ha revolucionado el mercado de los materiales sintéticos, debido a su versatilidad y resistencia física y química; sin considerar la acumulación en el planeta, debido a su difícil degradación.

Por otra parte, la producción mundial de espuma de PUs aumentó de 8.5 millones de toneladas, en el 2000, a 10.8 millones de toneladas, en el 2004. En Europa, en el 2012, de 57 millones de toneladas del plástico producido, el 7.4% pertenece a PUs; y el 38% del total de residuos en

los vertederos, son plásticos. La alta producción de PUs y la lenta degradación después de su vida útil han generado una gran acumulación y graves problemas de gestión de residuos. (Cangemi *et al.*, 2008).

En México, se estima que más del 11% de la basura generada corresponde a plásticos, entre ellos, los PUs con una producción de 69 mil toneladas, en el 2001. La capacidad de la industria de resinas sintéticas alcanzó aproximadamente 2.5 millones de toneladas, de las cuales el 77% corresponde a resinas termoplásticas y el 23% a resinas termoestables, dentro de las cuales se encuentran los PUs (Cristán, 2003). En el 2011, más de 4 millones de toneladas de residuos plásticos fueron enviados a vertederos (INEGI, 2012). Dado el desarrollo económico e industrial, en nuestro país se produce maquinaria, bienes de inversión y de consumo y, como consecuencia de estos procesos, se generan residuos y desechos que en conjunto producen contaminación ambiental.

Debido a lo antes mencionado, se deben de desarrollar materias primas a partir de recursos naturales para la síntesis de polímeros, así como, para la síntesis de poliuretanos biodegradables. La metátesis olefínica abre esta posibilidad utilizando el hule natural como recurso renovable (Tlenkopatchev, 2013; Gutiérrez, 2010; Burelo, 2018) para la síntesis de compuestos con grupos terminales -OH, compuestos hidroxiteleguánicos; o dioles insaturados (ver esquema 1, aplicaciones de los compuestos telequéricos).



Esquema 1. Aplicaciones de los compuestos telequéricos (Mohd, 1998).

Desde su descubrimiento en los años 40 por Otto Bayer (Bayer, 1947 a), los PUs se han convertido en uno de los seis materiales poliméricos sintéticos principales a nivel mundial. Los PUs se obtienen mediante la reacción de policondensación entre un diisocianato y dioles saturados. Los PUs saturados son materiales muy estables, por lo que su degradación mediante rutas naturales o químicas es un proceso difícil.

La mayoría de los dioles o polioles que se utilizan para la síntesis de PUs son obtenidos de recursos petrolíferos. Sin embargo, con la creciente preocupación por la protección del medio ambiente y la disminución de reservas petrolíferas, la síntesis de PUs a partir de recursos renovables (PUs biodegradables) ha atraído recientemente mucho la atención (Cavaco y Almeida, 2012).

Este trabajo se enfocó en el estudio de PUs saturados e insaturados; sintetizados a partir de 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), 1,4-butanodiol (diol saturado) y dioles insaturados como: *cis*-2-buten-1,4-diol, 9-decen-1-ol (*dioles tipo I*) y dioles derivados de la degradación vía metátesis de hule natural e industrial (*dioles tipo II*). La incorporación de dioles insaturados en los PUs, podría facilitar su degradación mediante procesos naturales o químicos, debido a la energía y reactividad de los dobles enlaces presentes en la cadena principal. Esto será comprobado a través de la biodegradación de PUs saturados y de PUs insaturados empleando consorcios microbianos.

Metodología

Materiales

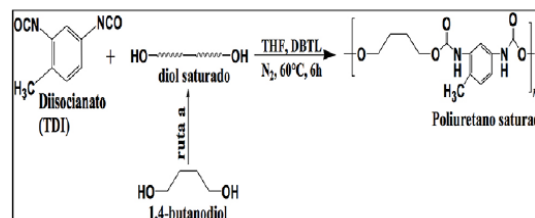
2,4-diisocianato de tolueno (TDI), 1,4-butanodiol, *cis*-2-buten-1,4-diol, 9-decen-1-ol, catalizador DBTL dibutilestano dilaurato (para las reacciones de policondensación), catalizador Hoveyda-Grubbs 2^a gen., (para las reacciones de metátesis), todos estos reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. Hule Natural (HN) 99.9% *cis*-1,4-Poliisopreno (especie *hevea brasiliensis*), $M_n=1.78 \times 10^6$, proveniente de Guatemala o de México (Tabasco y Oaxaca), hule industrial (copolímero poliestireno-butadieno-estireno SBS), con 30% wt. PS.

Procedimiento

Los PUs fueron sintetizados por reacciones de policondensación utilizando diferentes tipos de dioles (*dioles tipo I* y *dioles tipo II*), por diferentes rutas de reacción (*ruta a, b, c y d*).

Síntesis de PUs saturados: para producir estos compuestos, se empleó la primera ruta, *ruta a* (ver esquema 2), la cual consiste en una reacción de policondensación entre el TDI y 1,4-butanodiol (diol saturado). Los reactivos fueron añadidos en un matraz, en una relación molar $[NCO]/[OH]=1.2$, utilizando THF como disolvente (10% *m/m*) y dibutilestano dilaurato como catalizador $[DBTL]/[OH]=0.04$. Las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte (N_2) a 60° C, por 6h -12 h de

reacción. Los productos obtenidos se precipitaron en una solución de metanol y se lavaron de 2-3 veces, se secaron a 50 °C al vacío. Los rendimientos se determinaron por gravimetría.

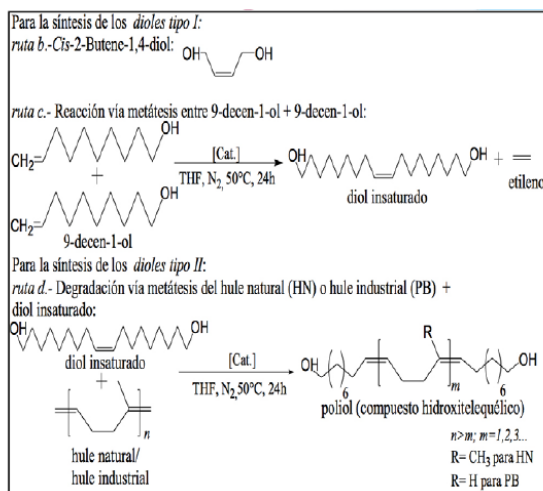


Esquema 2. Síntesis de poliuretano saturados (ruta a).

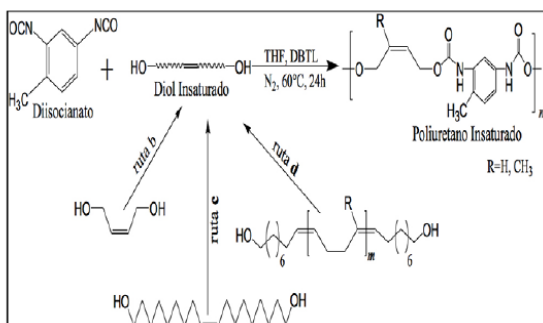
Síntesis de PUs insaturados: para producir estos compuestos, se emplearon otras tres rutas, *rutas b, c y d* (ver esquema 3 y 4). En la *ruta b*, se emplea directamente, un diol disponible comercialmente, el *cis*-2-buten-1,4-diol. En las *rutas c y d*, primero se realiza la síntesis de los dioles insaturados a partir de recursos naturales renovables. Para la *ruta c*, la obtención del diol insaturado se realizó mediante la reacción de *self*-metátesis del alcohol 9-decen-1-ol con una relación de catalizador de 500:1, con respecto a los dobles enlaces, utilizando catalizador de Hoveyda-Grubbs 2^a gen. Para la *ruta d*, la obtención del diol insaturado [un diol de mayor peso molecular (poliol, compuesto hidroxitelequético)] se realizó mediante la reacción de degradación vía metátesis entre el hule natural (HN) o hule industrial (PB) y el diol insaturado obtenido de la *ruta c*; empleando el catalizador de Hoveyda-Grubbs 2^a generación; variando la relación molar $[HN]:[diol\ insaturado]$ (1:1, 2:1, 50:1, etc.) dependiendo del peso molecular deseado en los productos.

Para la obtención de los dioles insaturados a partir de recursos naturales renovables (ver esquema 4), los reactivos fueron añadidos en un matraz, utilizando THF como disolvente (10% *m/m*), las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera inerte (N_2) a 80° C por 24 h de reacción. Los productos obtenidos se precipitaron en una solución ácida de metanol y se secaron a 50 °C al vacío. Los rendimientos se determinaron por gravimetría. La obtención de los PUs, empleando los dioles insaturados (*dioles tipo I* y *dioles tipo II*) por las *rutas b, c y d*; se realizó mediante el procedimiento descrito en la *ruta a*.

Las estructuras químicas de los PUs fueron confirmadas por FT-IR y ¹H-RMN. Los pesos moleculares se determinaron por cromatografía de permeación en gel y las propiedades térmicas se estudiaron mediante TGA y DSC.



Esquema 3. Síntesis de los dioles insaturados: disponibles comercialmente **dioles tipo I (ruta b y c)** y a partir de dioles sintetizados de recursos naturales renovables **dioles tipo II (ruta d)**.



Esquema 4. Síntesis de PUs insaturados a partir de dioles disponibles comercialmente (**ruta b y c**) y a partir de dioles sintetizados de recursos naturales renovables (**ruta d**).

Equipos y caracterización de los poliuretanos

A continuación, se mencionan los equipos y procedimientos para los caracterizados de los productos:

Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

Se utilizó el equipo FT-IR Nicolet Modelo 6700 con una celda ATR de diamante como agente dispersante. Los espectros IR se obtuvieron en el intervalo de 4000-500cm⁻¹. Se determinaron los grupos funcionales y la presencia de las saturaciones en los productos obtenidos, así como, la identificación de los poliuretanos.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón, ¹H-RMN

Para la implementación de esta técnica se utilizó un espectrómetro BRUKER, modelo AVANCE III HD, y una sonda BBI 400Mhz SB 5mm con gradiente z, operando a 400 MHz para ¹H. Los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón ($\delta=0.00\text{ppm}$), utilizando tetrametilsilano como referencia interna (TMS). Las muestras fueron disueltas en CDCl₃ y CD₃COCD₃.

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Los pesos moleculares promedio en número (M_n) y el índice de polidispersidad ($M_w/M_n = \text{PDI}$) de los productos obtenidos después de las reacciones de policondensación y degradación vía metátesis; fueron determinados por la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC), emplea un equipo Waters ALLIANCE modelo 501C. El agente eluyente requerido fue el tetrahidrofurano (THF) grado HPLC, a una velocidad de flujo de 0.3 mL/min, y una temperatura de 35°C. Como referencia se utilizaron estándares de poliestireno monodisperso.

Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

A partir del análisis por DSC se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g), se utilizó un equipo DSC Q100 V9.9 Build 303. Las determinaciones de la temperatura de descomposición (T_d) se llevaron a cabo a través del análisis termogravimétrico (TGA), se utilizó un equipo TGA Q5000 V3.15 Build 263. Las muestras se analizaron con una cantidad de muestra entre 3-15mg, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera inerte (N₂). A través de esta técnica se determinó la degradación y estabilidad térmica de los productos.

Resultados y discusión

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de las reacciones descritas en los esquemas 2, 3 y 4 para la síntesis de dioles insaturados (diol 1, diol 2 y diol 3), así como, de PUs saturados (PU1) y PUs insaturados (PU2, PU3 y PU4). Los rendimientos en todas las reacciones fueron superiores al 90%. La reacción diol 1 se llevó a cabo vía self-metátesis a partir del alcohol 9-decen-1-ol, obteniendo como producto un diol insaturado con peso molecular de 372 g/mol. Para las reacciones diol 2 y 3 se llevó a cabo una reacción de degradación vía metátesis entre el diol insaturado y el hule natural (HN), obteniendo compuestos con grupos terminales -OH (polioles) o hidroxitequéllicos, con pesos moleculares que van desde 17,835 g/mol a 59,567 g/mol.

Con los dioles insaturados obtenidos, se continuo con la síntesis de PUs: PU1 se obtuvo por la *ruta a*, descrita en el esquema 1, se realizó una reacción de policondensación entre el TDI y 1,4-butanodiol (diol saturado), para obtener un PU saturado o PU convencional con peso molecular de 2,743 g/mol. Para la *síntesis de* PU2 y PU3 se empleó la *ruta b*, una reacción de policondensación entre el TDI y *cis*-2-buten-1,4-diol, obteniendo como productos PUs insaturados con pesos moleculares que van desde 2,631 g/mol a 4,872 g/mol (ver figura 4). Por último, la síntesis de PU4 se llevó a cabo por la *ruta d*, descrita en el esquema 4, una reacción de policondensación entre el TDI y el polioli insaturado (obtenido de la reacción diol 3), obteniendo como producto un PU insaturado derivado del hule natural, con un peso molecular de 83,640 g/mol.

PU1 y PU2 son poliuretanos obtenidos a partir de TDI, similares en estructura y pesos moleculares, la única diferencia es que PU1 tiene saturada la cadena principal y PU2 tiene insaturaciones.

Tabla 1. Síntesis de dioles y poliuretanos mostrados en los esquemas 2, 3 y 4.

Muestra	Ruta de reacción	Masa molecular ^a		Rend. ^b (%)
		M _n (g/mol)	PDI	
diol 1	Tipo I (c)	372	1.623	90 %
diol 2	Tipo II (d)	17, 835	1.146	95 %
diol 3	Tipo II (d)	59, 567	3.4	97 %
PU1	a	2,743	2.31	98 %
PU2	b	2,631	2.23	99 %
PU3	b	4,872	1.23	99 %
PU4	d	83, 640	3.1	98 %

^aMasas moleculares (M_n) e índice de polidispersidad (PDI) determinados por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando poliestireno monodisperso como estándar. ^bRendimiento de los dioles y poliuretanos aislados, determinados por gravimetría. Peso molecular inicial del HN M_n = 1.78X10⁶ (determinado por GPC).

Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) para la síntesis de PUs

Mediante FT-IR se observan señales características de

Análisis por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) para la síntesis de PUs

Mediante FT-IR se observan señales características de los poliuretanos, en el espectro de infrarrojo (figura 1) la señal 3400-3200 cm⁻¹ corresponde a la vibración de N-H de la amida y 3600-3200 cm⁻¹ para el grupo hidroxilo, la

señal de 1740-1700 cm⁻¹, corresponde a la tensión del grupo carbonilo (C=O), las insaturaciones R₁-CH=CH-R₂, no pueden ser determinarse por esta técnica ya que existe superposición en la señal del espectro con las señales del grupo carbonilo, así como, se nota la ausencia de la señal del grupo isocianato -N=C=O (2275-2250 cm⁻¹) por lo que se puede atribuir la polimerización y formación de los PUs.

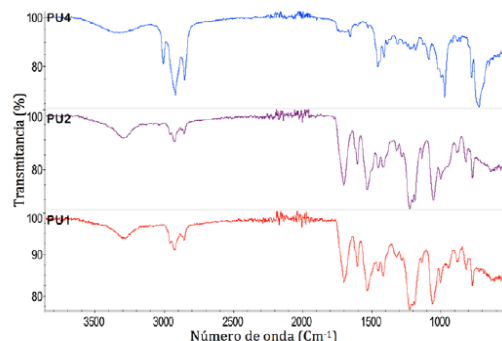


Figura 1. Espectros de FT-IR de los PUs sintetizados, PU1, PU2 y PU4 (tabla 1).

Análisis por Resonancia Magnética Nuclear de protón para la síntesis de PUs

Los espectros de resonancia mostrados son los más representativos de las reacciones realizadas y sirven como ejemplos para esta discusión, como se muestran en la figura 2. Se verificó la estructura de los compuestos formados mediante los espectros de ¹H-RMN. En el espectro se observan señales entre δ= 6.5 y 8.6 ppm (señales *a* y *b*), lo cual nos habla de la presencia de protones del anillo aromático y confirma la intervención del TDI en la reacción. Se observan las señales que corresponde al protón del doble enlace C=C, δ=5.2-5.6 ppm (señal *c*), presentes en PU2 y PU4, esta es una fuerte confirmación de los PUs insaturados, a diferencia de PU1 donde no se nota señal en esa región del espectro. También, se observan las señales características de los grupos metilenos cercanos a los grupos del oxígeno, δ=3.9-4.2 ppm (señales *d*), la señal del metilo CH₂ de la cadena principal en los PUs insaturados (PU2 y PU4) o del PU saturado (PU1), δ≈2.0 ppm (señal *e*) y otra del PU1 donde no se nota señal en esa región del espectro. También, se observan las señales características de los grupos metilenos cercanos a los grupos del oxígeno, δ=3.9-4.2 ppm (señales *d*), la señal del metilo CH₂ de la cadena principal en los PUs insaturados (PU2 y PU4) o del PU saturado (PU1), δ≈2.0 ppm (señal *e*) y otra del grupo CH₂, δ=1.67 ppm (señales *f*), esta señal se ve más abundante en el PU4 ya que está hecho a base de hule natural y tiene un grupo CH₃ en su cadena principal.

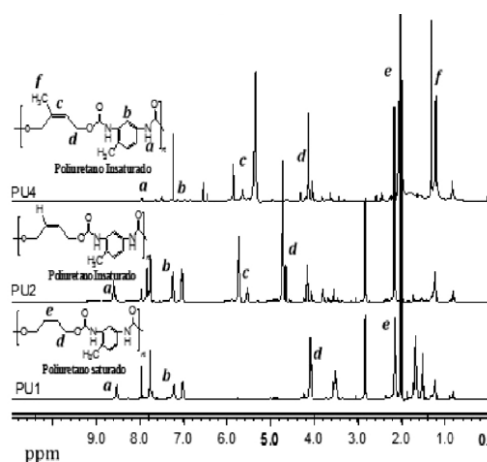


Figura 2. Espectros de ^1H -RMN de los PUs sintetizados, PU1, PU2 y PU4 (tabla 1), en d_6 .

Estudio térmico de los PUs sintetizados
Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para investigar el efecto de la parte insaturada en las propiedades térmicas de los PUs, la T_g se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la Tabla 2 se observa una T_g muy similar; para PU1 ($53.76\text{ }^\circ\text{C}$), y para PU2 ($54.32\text{ }^\circ\text{C}$), por lo que esta propiedad no se ve afectada por las insaturaciones en los PUs.

Tabla 2. Propiedades térmicas de los poliuretanos insaturados.

PUs	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_d ($^\circ\text{C}$)
PU1	53.76	323.51
PU2	54.32	299.49
PU4	-60.00	389.43

La estabilidad térmica de los PUs fue evaluada por análisis termogravimétrico (TGA). Se estudió desde temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) hasta aproximadamente $500\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 3). La primera pérdida de masa para PU1 y PU2 inicia alrededor de $220\text{ }^\circ\text{C}$, y corresponde a una pérdida de masa de la muestra del 17% para PU1 y 15% para PU2, esto se puede atribuir a la parte suave en la cadena (Govorcín y Rek, 2001) que comprende cadenas de dioles en la estructura de los PUs. La descomposición máxima se alcanza aproximadamente a los $299.49\text{ }^\circ\text{C}$ para PU2 y $323.51\text{ }^\circ\text{C}$ para PU1, esto se atribuye a la parte rígida de los PUs. Las temperaturas de descomposición son mostradas en la tabla 2.

En el caso de PU4, se observa que las propiedades son más elastómeras, con una T_g igual a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura de descomposición de $389.43\text{ }^\circ\text{C}$. Por lo tanto, las insaturaciones no afectan significativamente en la estabilidad térmica y es posible obtener PUs insaturados con las mismas propiedades térmicas e incluso mejores que un PU saturado (PU convencional).

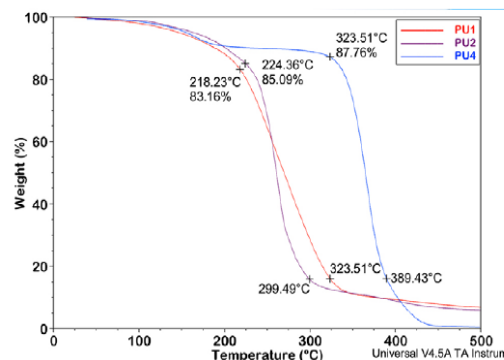


Figura 3. TGA de los PUs sintetizados: PU1, PU2 y PU4 (tabla 1).



Figura 4. PU insaturado sintetizado, PU2 (tabla 1).

Conclusiones

Se prepararon dioles insaturados vía metátesis cruzada (*cis*-2-buten-1,4-diol, 9-decen-1-ol, hule natural y hule industrial) y se emplearon en la síntesis de poliuretanos insaturados (PU2-PU4), con rendimientos superiores al 90%. La obtención de PUs se comprobó mediante FT-IR y ^1H -RMN.

Se obtuvieron PUs insaturados con pesos moleculares desde 2,631 g/mol hasta 83,640 g/mol. El peso molecular de los PUs depende del diol utilizado en su síntesis.

Mediante análisis térmico se observó que las insaturaciones no afectan en la estabilidad **térmica** del material y es posible obtener PUs insaturados con similitud en sus propiedades a un PU saturado (PU convencional).

Con la incorporación de los dobles enlaces en la cadena de los PUs, se espera que su degradación sea más rápida en comparación a los poliuretanos convencionales.

Agradecimientos

A CONACYT (proyecto No. 214176/14) y PAPIIT-UNAM (IA207418), por el apoyo económico para esta investigación. A Gerardo Cedillo V., Salvador López M., Karla Eriseth Reyes M., Adriana Tejada C. y Miguel Ángel Canseco M., por sus apoyos en las técnicas de RMN, GPC, análisis térmico, DRX y FT-IR respectivamente.

Trabajo presentado en memoria del Dr. Mikhail A Tlenkopatchev[†].

Referencias

Bayer O. (1947a). Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angewandte Chemie.*, 59(9):257-272.

Bayer O. (1947b). Polyurethanes. *Modern Plastics.*, 24:149-152.

Burelo J. M., Bañales L. Y., Gutiérrez S., Tlenkopatchev M. A. (2018). Síntesis de nanocompuestos telequélidos a base de hule natural. *Materiales Avanzados.*, 28:30-34.

Cangemi JM., Dos Santos A., Neto SC., Chierice GO. (2008). Biodegradation of polyurethane derived from castor oil. *Polímeros: Ciência e Tecnologia.*, 18(3):201-206.

Cavaco L. I. y Almeida M. J. (2012), polyurethane properties, structure and applications, Polymer science and technology, nova science publishers, inc. p.93-109.

Cregut M., Bedas M., Durand M. J., Thouand G. (2013). New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process. *Biotechnology Advances.*, 31(8): 1634-1647.

Cristán Fría, Arturo, Ize, Irina, Gavilán, Arturo. La situación de los envases de plástico en México. *Gaceta Ecológica [en línea]* 2003, (octubre-diciembre): [Fecha de consulta: 16 de abril de 2018] Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=53906905>> ISSN 1405-2849.

Fried J.R. (1995). *Polymer Science and Technology*. Prentice-Hall, PTR. Englewood Cliffs, NJ.

Govorcin B. E. y Rek V. (2001). Thermal Stability of Polyurethane Elastomers Before and After UV Irradiation. *Journal of Applied Polymer Science.*, 79:864-873.

Gutiérrez F. S., Tlenkopatchev M. A. (2010). Metathesis of renewable products: degradation of natural rubber via cross-metathesis with β -pinene using Ru-alkylidene catalysts. *Polymer Bulletin.*, 66(8): 1029-1038.

Hegedus C.R., Pulley D.F., Spadafora S.J., Eng A.T., Hirst D.J. (1989). A review of organic coating technology for U.S. naval aircraft. *Journal of Coatings Technology.*, 61:31-42

Howard G. T. (2002). Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration and Biodegradation.*, 49:245 - 252.

INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2012). Anuario estadístico de los Estados Unidos Mexicanos 2011. Instituto Nacional de Estadística y Geografía, Aguascalientes, Mexico.

Mohd, H. y Ebdon, J. (1998). Telechelic liquid natural rubber: a review. *Progress in Polymer Science.*, 23(2):143-177.

Saunders J.H., Frisch K.C. (1964). *Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part II: Technology*. Interscience Publishers, New York.

Tlenkopatchev M. A., Gutiérrez F. (2013). *Química Sostenible. Metátesis de hules y aceites naturales*, editorial académica española, Saarbrücken, Alemania.

Uhlig K (1999). *Discovering polyurethanes*. Hanser Publisher, Munich. p.1-183.

Ulrich, H. (1983). Polyurethane. In: *Modern Plastics Encyclopedia*, McGraw-Hill, New York., p.76-84.