

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA SÍNTESIS DE SISTEMAS POLIMÉRICOS
OBTENIDOS A PARTIR DEL ACEITE DE RICINO**

SEBASTIÁN FLÓREZ SERNA

**UNIVERSIDAD ICESI
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES
PROGRAMA DE QUÍMICA FARMACÉUTICA
SANTIAGO DE CALI, VALLE
2016**

ESTUDIO CINÉTICO DE LA SÍNTESIS DE SISTEMAS POLIMÉRICOS
OBTENIDOS A PARTIR DEL ACEITE DE RICINO

SEBASTIÁN FLÓREZ SERNA

PROYECTO DE GRADO

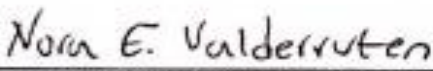
TUTORA: NORA ELENA VALDERRUTEN POSSO PhD

UNIVERSIDAD ICESI
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES
PROGRAMA DE QUÍMICA FARMACÉUTICA
SANTIAGO DE CALI, VALLE
2016



Aprobado por:


Constain Hugo Salamanca PhD.


Nora Elena Valderrutén P. PhD.

Santiago de Cali, Valle 31 de agosto del 2016

AGRADECIMIENTOS

A mi familia por todo su apoyo en el transcurso de todas las etapas de mi vida, en especial a mi madre por permitirme llegar hasta este punto, sirviéndome de apoyo sin importar las adversidades.

A la Doctora Nora Elena Valderruten por su orientación y apoyo durante el desarrollo de este proyecto. Sobre todo, por contribuir en mi formación como investigador y por haberme dado la oportunidad de realizar este proyecto en su grupo de investigación, a pesar de las adversidades que presentaba.

Al programa de química farmacéutica de la universidad Icesi por brindarme todo el conocimiento adquirido hasta este punto, otorgado por profesores de muy alta calidad y capacidad.

A todos mis compañeros y en especial a los que estuvieron en todas las etapas de mi carrera, tanto académicas como lúdicas (Nicolas Castillo, Nataly Bernal, Mateo Echeverry, Ana María Caicedo), siendo un gran apoyo durante este proceso.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Estructura química del Triglicérido del ácido ricinoleico.
- Figura 2.** Área bajo la curva del termograma general, arrojado por el equipo de DSC.
- Figura 3.** Estructuras químicas de los materiales utilizados en la polimerización
- Figura 4.** Termograma de los sistemas poliméricos con trietilamina como agente iniciador, donde se muestra la temperatura de transición vítrea.
- Figura 5.** Termograma de los sistemas poliméricos con 4-dimetilaminopiridina como agente iniciador, donde se muestra la temperatura de transición vítrea.
- Figura 6.** Termograma de los sistemas poliméricos con Anhídrido maleico como agente entrecruzante, donde se muestra la temperatura de transición vítrea.
- Figura 7.** Termograma de los sistemas poliméricos con Anhídrido 1,2-Ciclohexanodicarboxílico como agente entrecruzante, donde se muestra la temperatura de transición vítrea.
- Figura 8.** Termograma del sistema polimérico anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con 4-dimetilaminopiridina, barrido 1 y 3.
- Figura 9.** Termograma del sistema polimérico anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con trietilamina, barrido 1 y 3.
- Figura 10.** Termograma del sistema polimérico anhídrido maleico con 4-dimetilaminopiridina, barrido 1 y 3.
- Figura 11.** Termograma del sistema polimérico anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con 4-dimetilaminopiridina, donde muestra H_T por cada temperatura.

- Figura 12.** Termograma del sistema polimérico anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con Trietilamina, donde muestra H_T por cada temperatura
- Figura 13.** Termograma del sistema polimérico anhídrido maleico con 4-dimetilaminopiridina, donde muestra H_T por cada temperatura.
- Figura 14.** Termograma del sistema polimérico anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con 4-dimetilaminopiridina, donde muestra H_{total} .
- Figura 15.** Termograma del sistema polimérico anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con Trietilamina, donde muestra H_{Total} .
- Figura 16.** Termograma del sistema polimérico anhídrido maleico con 4-dimetilaminopiridina, donde muestra H_{Total} .
- Figura 17.** Termograma del sistema polimérico anhídrido maleico con trietilamina, donde muestra H_{Total} .
- Figura 18.** Termograma del sistema polimérico anhídrido maleico con trietilamina, representando el rango de 0 a 2.5 minutos donde se esperaría ver los valores de H_T por cada temperatura.

ÍNDICE DE ESQUEMAS

- Esquema 1.** Mecanismo de epoxidación de alquenos por peroxiácidos.
- Esquema 2.** Mecanismo general de polimerización por apertura de anillo con iniciación aniónica.
- Esquema 3.** Mecanismo general de polimerización por apertura de anillo, empleando epóxido del aceite de ricino y una amina terciara como iniciador.
- Esquema 4.** Mecanismo general de regeneración de aminas terciarias (a) eliminación (b) sustitución.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición de ácidos grasos en el aceite de ricino extraído de las semillas de la *Ricinus communis*.

Tabla 2. Propiedades del aceite de ricino extraído de las semillas de la *Ricinus communis* por solventes.

Tabla 3. Valores de temperatura de transición vítrea según agente entrecruzante e iniciador.

ÍNDICE DE DIAGRAMAS

Diagrama 1. Clasificación general de los polímeros.

Diagrama 2. Combinación de agente entrecruzante e iniciador.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN DEL PROYECTO.....	11
ABSTRACT.....	12
1. INTRODUCCIÓN	13
2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	14
2.1 Planteamiento de la pregunta de investigación y justificación	14
2.2 Marco teórico y estado del arte.....	16
2.2.1 Aceite de ricino	16
2.2.2 Química de polímeros	17
2.2.3 Propiedades térmicas de los polímeros	20
2.2.4 Obtención de resinas de poliéster.....	21
2.2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	22
2.2.6 Cinética de reacción.....	23
2.3 Objetivos.....	26
2.3.1 Objetivo general.....	26
2.3.2 Objetivos específicos	26
2.4 Metodología empleada	27
2.4.1 Materiales y equipos.....	27
2.4.1 Epoxidación del aceite de ricino	27
2.4.2 Polimerización del epóxido del Aceite de Ricino.....	28
2.4.3 Seguimiento de la cinética de reacción por DSC.....	29
2.4.4 Matriz de marco lógico	30
2.5 Resultados y discusión.....	32
2.5.1 Caracterización térmica.....	32
2.5.2 Cinética de reacción.....	40
2.6 Conclusiones.....	48
2.7 Recomendaciones.....	49

RESUMEN DEL PROYECTO

Una gran parte de la industria mundial hace uso de sistemas poliméricos, adaptándolos según su necesidad; entre las aplicaciones más comunes se encuentran: el área tecnológica, textil, farmacéutica, médica, entre otras. En el ámbito de los polímeros la gran problemática radica en la síntesis a partir de fuentes petroquímicas, las cuales requieren muchos recursos naturales para su obtención y generan polímeros no biodegradables que afectan el medio ambiente. Los polímeros también se pueden obtener a partir de fuentes renovables, principalmente aceites vegetales, mediante modificaciones químicas que permitan obtener los resultados deseados. Esto ayudaría a disminuir el impacto ambiental de los polímeros, no solo por su forma de obtención, sino también porque muchos de los polímeros obtenidos son biodegradables. Este proyecto tiene como objetivo obtener sistemas poliméricos a partir del aceite de ricino, el cual está constituido principalmente por triglicéridos de ácido ricinoleico. Los triglicéridos fueron modificados mediante la epoxidación en los dobles enlaces del ácido ricinoleico y oleico con ácido fórmico y peróxido de hidrógeno. La polimerización se llevó a cabo empleando dos aminas terciarias como iniciadores (4-dimetilaminopiridina, trietilamina) y dos agentes entrecruzantes (anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico, anhídrido maleico), esta combinación generó 4 sistemas poliméricos diferentes.

La formación de estos sistemas poliméricos fue estudiada mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido por método isotérmico y dinámico. En el método isotérmico se evaluaron temperaturas de 150, 160, 170 y 180°C obteniendo valores de H_T para cada temperatura y sistema polimérico, con excepción del sistema anhídrido maleico-trietilamina que no presentó resultados positivos. En el método dinámico se realizaron dos barridos de temperatura desde -80°C a 250°C; el primer barrido tenía como objetivo determinar los valores de H_{Ttotal} y el segundo determinar la temperatura de transición vítrea de los sistemas poliméricos, obteniendo mayor temperatura de transición en los sistemas anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico y anhídrido maleico en combinación con 4-dimetilaminopiridina. Por otro lado, el primer barrido tiene como finalidad encontrar qué sistema polimérico se forma más rápido, lo cual no se pudo determinar por los resultados obtenidos. La relación $\frac{H_T}{H_{Ttotal}}$ no fue la esperada, debido a que los resultados de H_T fueron mayores que H_{Ttotal} y era necesario que el cociente fuese 1, por lo que no fue posible determinar el sistema con las mejores propiedades mecánicas, pero no el de mayor velocidad de polimerización.

Palabras claves: Sistema polimérico, Temperatura de transición vítrea, Calorimetría de barrido diferencial, Agente entrecruzante, Iniciador de reacción.

ABSTRACT

A large part of the global industry makes use of polymeric systems, adapting them according to their needs; the most common applications are: the technological area, textile, pharmaceutical, and medical among others. In the field of polymers the major problem lies in the synthesis from petrochemical sources, which require many natural resources for their production and the generation of non-biodegradable polymers that can affect the environment. In addition, the polymers can also be obtained from renewable sources, mainly by vegetable oils, which can be chemically modified in order to obtain the desired results. Therefore, this would help to reduce the polymers environmental impact, not only for its method of production, but also because the majority of the resulting polymers are biodegradable. This project aims to obtain polymer systems from castor oil, which is mainly composed of triglycerides of ricinoleic acid. The triglycerides were modified by epoxidizing their double bonds in the ricinoleic and oleic acid with formic acid and hydrogen peroxide. Moreover, the polymerization was carried out using two tertiary amines as initiators (4-dimethylaminopyridine, triethylamine) and two crosslinking agents (cis-1,2-cyclohexanedicarboxylic anhydride, maleic anhydride), generating 4 different polymeric systems.

The formation of these polymeric systems was studied with the differential scanning calorimetry technique by isothermal and dynamic method. Different temperatures were evaluated in the isothermal method: 150, 160, 170, and 180 ° C obtaining values for each temperature HT and polymer system, except the maleic anhydride-triethylamine system which did not present positive results. Two temperature scannings were conducted in the dynamic method from -80 ° C to 250 ° C; the first sweep, aimed to determine the values of the second HTotal, and the second sweep determined the glass transition temperature of the polymer systems, obtaining a bigger transition temperature in cyclohexanedicarboxylic systems cis-1,2-anhydride and maleic anhydride in combination with 4-dimethylaminopyridine . Furthermore, the first sweep was used to find which polymer system was formed faster, which could not be determined by the results as it was expected. This happens because the results of HT were higher than HTotal , and it was necessary that the ratio were 1 so it was not possible to determine the system with the best mechanical properties, but not the highest rate of polymerization .

Keywords: polymeric system, glass transition temperature, differential scanning calorimetry, crosslinking agent, reaction initiator.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el uso de fuentes renovables para la obtención de polímeros está marcando una gran tendencia, dentro de estas fuentes se encuentran los aceites vegetales. La utilización de estos aceites como precursores poliméricos minimiza el impacto ambiental, ya que no es necesario el uso de agentes petroquímicos, los cuales son recursos no renovables.

Por otro lado, es necesario determinar la mejor manera de obtener estos polímeros, teniendo en cuenta la relación costo-beneficio, siendo importante estudiar los factores que influyen en dicha relación. La velocidad de producción es quizás el factor más importante, debido a que de este dependerá la cantidad de materiales a producir. El estudio de la velocidad de producción se encuentra relacionado con la velocidad de polimerización, ya que permitirá determinar en cuánto tiempo se obtendrá el polímero.

Este proyecto se centra en la obtención de sistemas poliméricos a partir del aceite de ricino, el cual fue epoxidado y posteriormente polimerizado. A la reacción de polimerización se le realizó un seguimiento detallado por la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), permitiendo analizar en cuanto tiempo se llevó a cabo la polimerización total.

Los materiales fueron sintetizados por polimerización por apertura de anillo del epóxido, mediante un ataque nucleofílico al carbono menos sustituido del anillo oxirano. (Bruice, 2008). En este proyecto se contó con dos aminas terciarias como iniciadores (4-dimetilaminopiridina y trietilamina) y con anhídrido maleico o anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico como agentes entrecruzantes. Se realizaron combinaciones anhídrido-entrecruzante obteniendo 4 sistemas poliméricos diferentes.

Una vez se obtuvieron los sistemas poliméricos se realizó un estudio de la cinética de reacción, que tenía el objetivo de identificar cual era la mejor combinación de reactivos para la polimerización: agente entrecruzante e iniciador de reacción, tanto en velocidad de polimerización como en propiedades mecánicas. Lo cual no pudo determinarse en su totalidad debido a que los resultados obtenidos no fueron los esperados, pero las propiedades mecánicas se pudieron evaluar por medio de la temperatura de transición vítrea que fue determinada por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

2. DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO

2.1 Planteamiento de la pregunta de investigación y justificación

En la actualidad, la industria ha hecho uso de diversos materiales para suplir las necesidades del mercado, dentro de estos se encuentran los sistemas poliméricos, los cuales son de fácil obtención y de amplio uso ya que cuentan con características que los hacen de gran aplicabilidad en la industria tecnológica, textil, farmacéutica, médica, entre otras. Debido a su importancia, se buscan nuevas fuentes de obtención para los sistemas poliméricos diferente a los derivados petroquímicos; ya que estos no son biodegradables y generan contaminación ambiental.

Teniendo en cuenta que Colombia es el segundo país más biodiverso del mundo, es posible la utilización de las fuentes naturales para el progreso industrial del país. Dentro de la biodiversidad colombiana se encuentran las plantas oleaginosas como la soja, el girasol, el cártamo, la colza (aceite de canola), el olivo, el nogal, el ricino, el almendro y el arroz (aceite de salvado de arroz) (Luna, 1998), cuyos frutos y semillas permiten la obtención de diferentes aceites vegetales, los cuales pueden ser utilizados a nivel gastronómico o a nivel industrial.

Además, entre las nuevas fuentes de obtención de sistemas poliméricos se encuentran los aceites vegetales los cuales se obtienen de fuentes renovables. Esta característica hace que sean los más estudiados en la actualidad, ya que el uso de estos sistemas poliméricos minimiza el impacto ambiental causado por la utilización excesiva de los recursos naturales no renovables. Además, en la actualidad se ha demostrado que la utilización de química verde incrementará la oportunidad del mercado de \$ 2.8 millones de dólares en 2011 y a \$ 98.5 mil millones en 2020 (Matharu, 2014).

Por otro lado, dentro del proyecto se evaluó la influencia de diferentes reactivos sobre la velocidad de las reacciones de polimerización, específicamente polimerización por apertura de anillo, donde es necesario un agente entrecruzante y un iniciador.

Dentro de los iniciadores más comunes y eficientes se encuentran las aminas terciarias, que resultan ser de uso limitado debido a que pueden presentar efectos en la salud, dentro de este grupo encontramos principalmente las aminas aromáticas (Consejo Estadounidense de Química, 2011). Por esta razón el estudio se realizó con dos tipos de aminas como iniciadores de reacción, una aromática (4-dimetilaminopiridina) y otra alifática (trietilamina). Con respecto a los agentes entrecruzantes, se usaron el anhídrido maleico y anhídrido cis-1,2-

ciclohexanodicarboxílico los cuales por su condición anhídrica son más reactivos y favorecen la polimerización.

Por último, el estudio de la cinética de reacción tiene un papel muy importante en diferentes áreas. Estos estudios son muy utilizados en el área farmacéutica y alimentaria. Dentro de la síntesis polimérica permite estudiar la mejor forma de obtener los polímeros, determinando cuánto tiempo podrá demorar la reacción a las condiciones de temperatura establecidas.

2.2 Marco teórico y estado del arte

2.2.1 Aceite de ricino

El Aceite de ricino (aceite de castor) es obtenido a partir de la planta *Ricinus communis*, la cual pertenece a la familia Euphorbiaceae y es nativa de la cuenca suroriental del Mediterráneo, África oriental, y la India. Algunos estudios han demostrado que las hojas y los tallos de esta planta contienen gran cantidad de ricina y ricinina, los cuales son componentes tóxicos para los seres humanos y los animales (Konda Reddy Kunduru, 2015); A pesar de esto no se ha comprobado que el aceite de ricino contenga dichos componentes, posiblemente por ser extraído del fruto.

Esta planta ha sido cultivada durante siglos debido a la alta cantidad de aceite rico en triglicéridos (Figura 1), principalmente ácido ricinoleico, el cual constituye entre un 40 y 60% de sus frutos. Además de este aceite, contiene otros tipos de triglicéridos como el ácido oleico y ácido palmítico (Tabla 1).

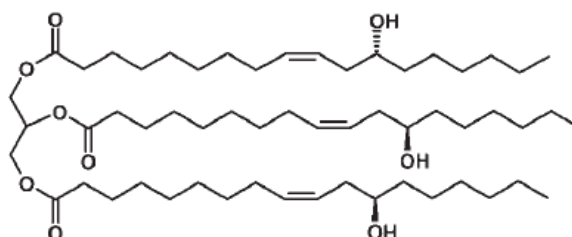


Figura 1. Estructura química del Triglicérido del ácido ricinoleico (Meier, 2010).

Tabla 1. Composición de ácidos grasos en el aceite de ricino extraído de las semillas de la *Ricinus communis* (Meier, 2010).

Ácido graso	Estructura química	Porcentaje (%)
Ácido Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	0.8– 1.1
Ácido Esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	0.7– 1.0
Ácido Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	2.2– 3.3
Ácido Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	4.1– 4.7
Ácido Linolénico	$C_{18}H_{30}O_2$	0.5– 0.7
Ácido Ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$	87.7–90.4

La cantidad de triglicéridos que pueden ser extraídos de *Ricinus communis* ha promovido el uso de esta planta con fines comerciales en todo el mundo, principalmente en Asia ya que en este continente se encuentran la mayoría de las industrias oleoquímicas del mundo. La expansión de la planta alrededor del mundo ha promovido los estudios alrededor de esta, lo que ha permitido encontrar diferentes aplicaciones y propiedades del aceite de ricino, entre ellas están: alta lubricidad, alta viscosidad a diferentes temperaturas e insolubilidad en combustibles petroquímicos y disolventes alifáticos (Tabla 2) (Ogunniyi, 2006). Todas estas propiedades hacen que el aceite de ricino sea de gran importancia en el área industrial.

Tabla 2. Propiedades del aceite de ricino extraído de las semillas de la *Ricinus communis* por solventes (Ogunniyi, 2006).

Propiedades	Valor
Densidad	80-85g/mL
Punto de fusión	(-10) – 18 °C
Índice de yodo (grado de instauración)	80–88
Índice de saponificación	177–182
Índice de acidez	10

Es importante recordar los usos más comunes del aceite de ricino: materia prima para combustibles, pinturas, recubrimientos, tintas, espumas y algunas formulaciones cosméticas (Meier, 2010). Además, es usado en la obtención de polímeros biodegradables, que es el enfoque de este trabajo. Dentro de estos polímeros se encuentran principalmente aquellos obtenidos de poliésteres y poliuretanos, donde los primeros cuentan con un grupo éster en su configuración principal, mientras que los poliuretanos contienen un grupo uretano que les da unas características distintas a las del grupo de interés para este proyecto (resinas a partir de poliésteres) (Seyednejad, Ghassemi, & Nostrum, 2011).

2.2.2 Química de polímeros

Un polímero es una macromolécula formada por la unión de pequeñas moléculas llamadas monómeros, los cuales son unidos por una reacción de polimerización (Bruice, 2008). Los polímeros pueden ser clasificados según su origen, composición, estructura y comportamiento ante el calor (Diagrama 1) (Ge, Ye, Song, Spencer, & Laurence, 2015).

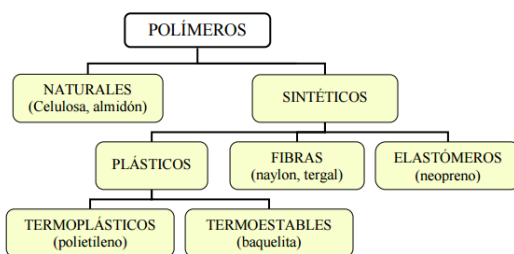
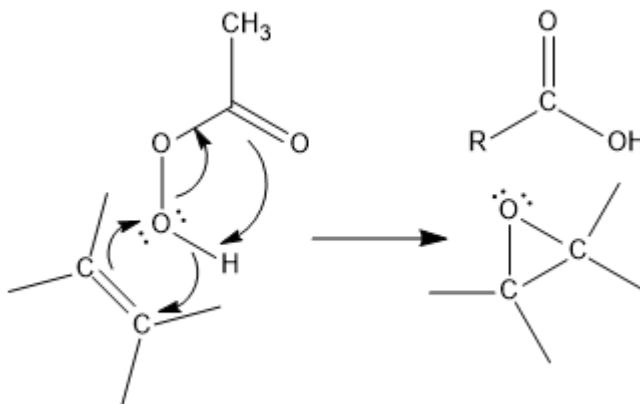


Diagrama 1. Clasificación general de los polímeros.

Este proyecto se centrará en los polímeros sintéticos, principalmente obtenidos a partir de los aceites vegetales. Los materiales poliméricos obtenidos a partir de estos aceites no muestran la rigidez, ni la resistencia necesaria para aplicaciones industriales, a diferencia de los obtenidos a partir de agentes petroquímicos, (Tsujimoto, Ohta, & Uyama, 2015); por lo tanto, es necesario realizar modificaciones estructurales que permitan fortalecer sus propiedades, como la incorporación de grupos funcionales como éteres, alcoholes, cetonas, dobles enlaces, entre otros. Para este proyecto se utilizó la epoxidación como principal ruta de modificación.

Los epóxidos de los aceites vegetales son las principales materias primas de diversos productos industriales, tales como los farmacéuticos, los cosméticos, los agroquímicos y los aditivos alimentarios. Uno de los métodos de epoxidación del aceite de ricino es utilizando peroxiácidos (Esquema 1), que se forman in situ con ácido carboxílico y peróxido de hidrogeno (Shi, Zhang, & Wang, 2005) (Bruice, 2008).

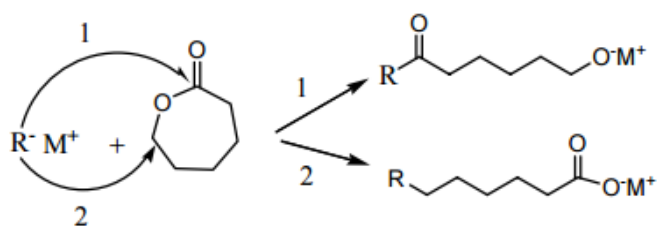


Esquema 1. Mecanismo de epoxidación de alquenos por peroxiácidos (Bruice, 2008).

Un epóxido es un éter cíclico de tres miembros y un peroxiácido es un ácido carboxílico con un átomo adicional de oxígeno. La deficiencia de electrones del grupo OH del peroxiácido lo convierte en un electrófilo, por lo que aceptará un par de electrones del enlace π del alqueno, provocando la ruptura del débil enlace peróxido (O-O) y una deslocalización electrónica en el peroxiácido, formándose el epóxido y un ácido carboxílico (Bruice, 2008).

La reacción de polimerización se puede realizar por medio de dos procesos diferentes: polimerización por condensación o por etapas y polimerización por adición o en cadena (Billmeyer, 1975). Los polímeros obtenidos por condensación se forman por reacción intermolecular de moléculas bifuncionales, con la eliminación de una molécula pequeña como agua, un alcohol o HCl (Bruice, 2008). Por otro lado, existen los polímeros obtenidos por adición o por crecimiento de cadena, en la que dependiendo del iniciador la polimerización procederá por tres diferentes mecanismos: el catiónico, el aniónico y el de inserción coordinación, u otros menos comunes como el mecanismo radical, zwitteriónico o por hidrógenos activos (Ivirico, 2008). Este tipo de polimerización consta de tres fases: un paso de iniciación que da comienzo a la polimerización, pasos de propagación que hacen crecer la cadena y pasos de terminación, que detienen el crecimiento de cadena (Bruice, 2008).

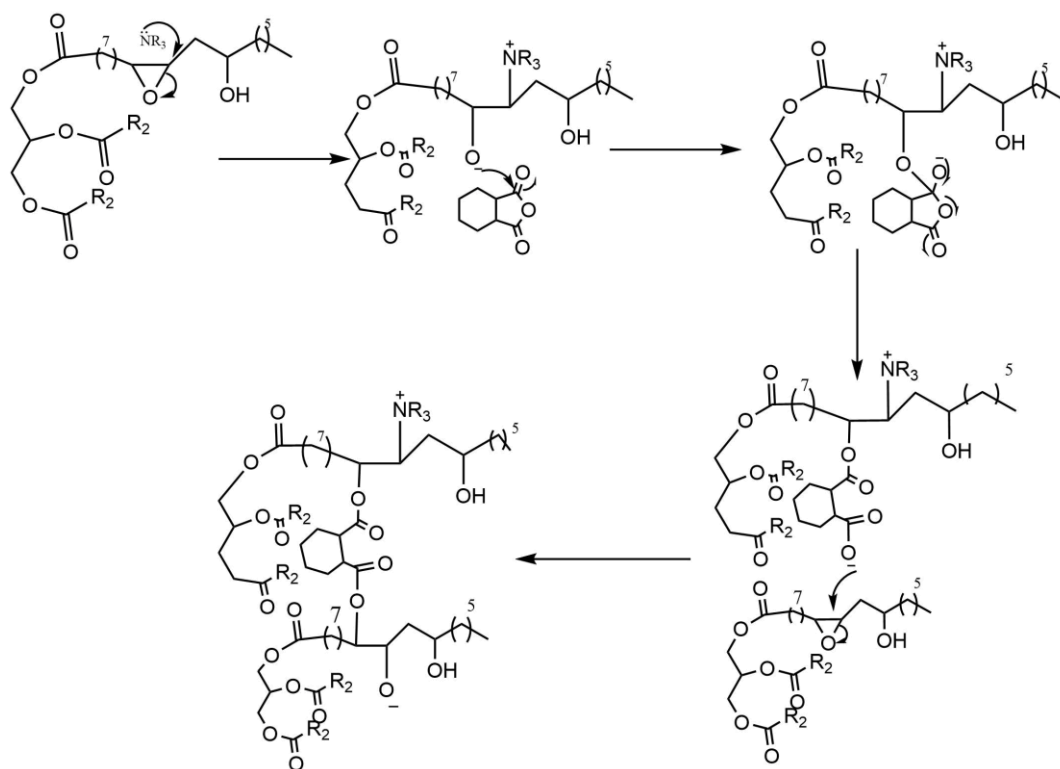
Dentro de la polimerización por adición se encuentra la polimerización por apertura de anillo, donde se podrán encontrar dos de los principales mecanismos de adición, reacciones aniónicas o catiónicas (Esquema 2).



Esquema 2. Mecanismo general de polimerización por apertura de anillo con iniciación aniónica (Ivirico, 2008)

Los iniciadores de reacción comúnmente empleados en polimerizaciones por apertura de anillo suelen ser aminas terciarias, debido a la alta densidad electrónica del nitrógeno que le permite atacar al carbono con menor impedimento estérico del epóxido, dando lugar a un oxígeno cargado negativamente, el cual será un nucleófilo de tipo aniónico que dará continuidad a la reacción, atacando nucleofílicamente al anhídrido de ácido; el ataque nucleofílico por parte del

oxígeno se repetirá sucesivamente hasta finalizar la polimerización (esquema 3) (Nicolau, Mariath, & Samios, 2009).



Esquema 3. Mecanismo general de polimerización por apertura de anillo, empleando epóxido del aceite de ricino y una amina terciaria como iniciador (Nicolau, Mariath, & Samios, 2009).

2.2.3 Propiedades térmicas de los polímeros

Los polímeros son estudiados con el objetivo de encontrar diferentes propiedades que permitan proponer usos en todas las áreas. Estos estudios siempre buscan relacionar el comportamiento del polímero con la estructura del mismo, ya que se intentan establecer generalidades que faciliten el entendimiento del comportamiento de los materiales poliméricos. Por otra parte, desde 1920 se han reconocido las propiedades singulares de los polímeros, las cuales dependen de su estructura química, longitud de sus cadenas, etc; dichas características son elasticidad, resistencia a la abrasión, flexibilidad y transparencia (Billmeyer, 1975).

Además, dependiendo de su estructura química se podrá predecir el comportamiento que tendrán estos al ser expuestos a un aumento o descenso de la temperatura. El aumento de temperatura ocasiona un aumento de la movilidad

molecular, la cual que provocará cambios en las propiedades como densidad, capacidad calorífica, propiedades eléctricas, conductividad térmica, propiedades ópticas o comportamiento reológico (Mano, 2003). Todas estas propiedades permiten clasificar a los polímeros en termoplásticos y los termoestables.

Los polímeros termoplásticos se caracterizan por el hecho de que al calentarlos se ablandan y al enfriarlos se endurecen. Este comportamiento es posible debido a que al aumentar la temperatura los enlaces secundarios se debilitan y se facilita el movimiento de las cadenas. Cabe recalcar que estos polímeros presentan conformación lineal con estructuras ramificadas y cadenas flexibles (Billmeyer, 1975).

Otro tipo de polímeros son los termoestables, que se endurecen al calentarlos. Estos polímeros tienen un entrecruzamiento formado por enlaces covalentes entre las cadenas moleculares, lo cual dificulta los movimientos vibracionales y rotacionales de las cadenas. Sólo a temperaturas extremas se da la ruptura del entrecruzamiento, lo que ocasiona la degradación del polímero. Dentro de los polímeros termoestables se encuentran el caucho vulcanizado, las resinas epoxi, fenólicas y de poliéster (Billmeyer, 1975), este último de gran interés para el proyecto.

2.2.4 Obtención de resinas de poliéster

Los poliésteres son macromoléculas que contienen un grupo funcional éster en su cadena principal, lo que les confiere propiedades excepcionales para la industria. Dentro de las aplicaciones más comunes está el uso como fibras, plásticos y pinturas.

Dentro de los principales polímeros tipo poliésteres, encontramos los poliésteres alifáticos. Dichos polímeros son reconocidos por ser la categoría más prometedora de polímeros biodegradables y materiales ambientalmente benignos. Al ser polímeros biodegradables, se han introducido el campo de la ingeniería de tejidos como materiales de andamio para soportar el crecimiento de células y tejidos (Bikiaris, 2013).

El mecanismo de degradación de estos polímeros consiste en reacciones de hidrólisis, siendo necesaria la adición de un catalizador ácido para que se lleve a cabo (Caglieri & Macaño, 2015). Una de las desventajas que presentan estos poliésteres alifáticos es que tienen bajo puntos de fusión y sus propiedades mecánicas son mínimas, lo que hace que tengan tendencia a la fractura (Armelín, 2002). Esto puede ser mejorado realizando modificaciones químicas principalmente por medio de reacciones de esterificación con ácidos orgánicos o

anhídridos de ácidos, denominados ácidos di- o poli-carboxílicos (con dos o más grupos carboxilos por molécula) o con un grupo de alcoholes denominados polioles (con dos o más grupos hidroxilos por molécula) (Billmeyer, 1975), dichas modificaciones permiten darle a los poliésteres diferentes propiedades mecánicas y convertirlos en resinas poliéster.

En especial, las resinas poliéster muestran excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y químicas, además son de bajo costo (Costaa, Fonseca, Moniz, & Godinhoa, 2016). En función de la cantidad de anhídridos, ácidos insaturados o saturados incorporados en la resina poliéster, se obtendrán materiales con grados de reactividad y propiedades finales diferentes. Dependiendo de la propiedad que se desee mejorar se podrá buscar la relación anhídrido-ácido adecuada; pudiendo ser resistencia a la flexión, resistencia a la tensión, elongación a la tensión en la ruptura, resistencia a la compresión, resistencia al impacto, absorción de agua, entre otras (España, Sanchez-Nacher, & Boronat, 2012).

2.2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) permite caracterizar diferentes materiales de manera térmica, siendo posible obtener información como temperatura de fusión y de transición vítrea, grados de cristalinidad, cinética de reacción o estabilidad ante la oxidación (Mano, 2003). Esta técnica mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y una referencia, lo que la convierte en una técnica exclusiva para medir diferencias de energía de manera cuantitativa y cualitativa (Atkins, 1999). Entre las aplicaciones cuantitativas está la determinación de los calores de fusión y el grado de cristalinidad en materiales semicristalinos.

Dentro de las características cuantitativas se encuentra la temperatura de transición vítrea, la cual se define como el punto en el que un material pasa de un estado vítreo a un estado similar al del caucho, manifestando cambios en el volumen, en el flujo de calor y en la capacidad calorífica. Otra información que muestra el equipo de calorimetría diferencial de barrido, y permite encontrar características cualitativas, es el punto de fusión (Skoog, Holler, & Crouch, 2008).

Cabe recalcar que no solo es posible determinar las propiedades descritas anteriormente, también es posible determinar cinética de reacción (la cual se describirá con más detalle en la siguiente sección) y la estabilidad oxidativa, que es evaluada principalmente en aquellos compuestos que sean susceptibles a ser oxidados por cambios de temperatura.

2.2.6 Cinética de reacción

La cinética de reacción o cinética química estudia las velocidades y los mecanismos de las reacciones químicas (Levine, 2004); para hacer posible estos estudios es necesario tener en cuenta la estequiometría de la reacción, identificar posibles reacciones colaterales y mantener la temperatura constante, ya que la mayoría de las reacciones son sensibles a esta (Atkins, 1999). Aunque también es posible estudiar la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción. Ahora bien, muchas reacciones químicas son exotérmicas lo que facilita el uso de Calorimetría Diferencial de Barrido para su seguimiento, ya que permite conocer la tasa de liberación de calor a medida que pasa el tiempo.

Es importante recordar que la formación de los polímeros puede darse por dos mecanismos distintos, arrojando cinéticas de reacción también son diferentes: condensación (donde se eliminan pequeñas moléculas) y adición (Allinger, 1984).

La cinética para reacciones de adición se puede medir por la técnica de DSC, ya que mediante la obtención de termogramas es posible determinar el valor de área bajo la curva, el cual vendría siendo directamente proporcional al grado de conversión (α) (Figura 2) (Gogoi, Barua, & Karak, 2015):

$$\alpha = \frac{H_T}{H_{total}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde H_T es el calor parcial de la reacción a la temperatura T y H_{total} es el calor total de la reacción global que se puede medir en un estudio de DSC dinámico, por lo tanto, esta ecuación indicará la tasa de entrecruzamiento del polímero (ecuación 1) (Gogoi, Barua, & Karak, 2015).

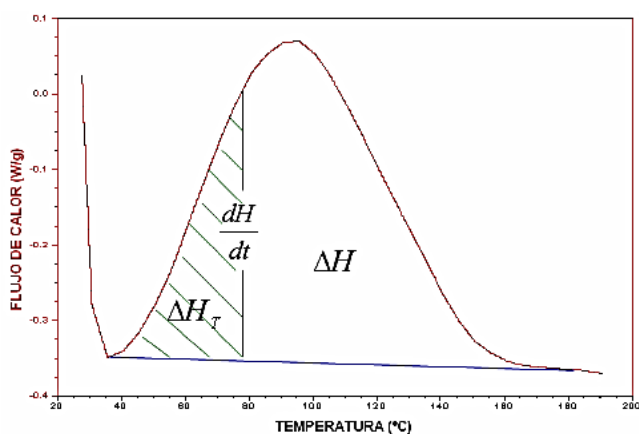


Figura 2. Área bajo la curva del termograma general, arrojado por el equipo de DSC (Hernandez & Perez, 2006).

Generalmente el entrecruzamiento de los polímeros implica reacciones competitivas con diferentes ecuaciones cinéticas y además en muchos casos es difícil medir la concentración exacta de los reactivos. Por lo tanto, se decidió seguir el modelo descrito en el artículo de Gogoi et al, 2015. Según dicho artículo la tasa de reacción es un producto de dos funciones, $k(T)$ y $f(x)$ (ecuación 2); por lo tanto, la velocidad de conversión viene dada por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(x) \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde $k(T)$ representa la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura y $f(x)$ muestra la dependencia de la velocidad de reacción con respecto a la extensión de la reacción, y están definidas por las siguientes ecuaciones 3 y 4:

$$k(T) = Z \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$f(x) = x^m(1-x)^n \quad (\text{Ecuación 4})$$

Para la ecuación 3 se tiene que el valor Z es un factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. La forma logarítmica de dicha ecuación, es decir, $\ln k(T)$ y se representa en función del inverso de la temperatura ($1/T$) debe dar una línea recta con pendiente igual a E_a/R y la intersección igual a Z .

En cuanto a los parámetros de la ecuación 4, m y n son valores que indican el orden de la reacción y x es la fracción de los reactantes participantes. La suma de m y n refleja el orden general de la reacción. Por lo que, cuando $m=0$, la reacción seguirá el orden que exprese n (Gogoi, Barua, & Karak, 2015).

Una vez definidas estas ecuaciones se deberá hallar los valores de las constantes de polimerización (K), por lo que se deberán relacionar las ecuaciones anteriores para determinar este parámetro, obteniendo la ecuación 5.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\phi} e^{-\frac{Ea}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (\text{Ecuación 5})$$

Es decir

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\phi} (1 - \alpha)^n \quad (\text{Ecuación 6})$$

Despejando k,

$$k = \frac{d\alpha}{dT} \phi (1 - \alpha)^n \quad (\text{Ecuación 7})$$

$$\ln k = \ln \frac{d\alpha}{dT} + \ln \phi - n \ln(1 - \alpha) \quad (\text{Ecuación 8})$$

Reemplazando k en la ecuación 3,

$$\ln A - \frac{Ea}{RT} = \ln \frac{d\alpha}{dT} + \ln \phi - n \ln(1 - \alpha) \quad (\text{Ecuación 9})$$

Por lo tanto, graficando el grado de reticulación con respecto a la temperatura será posible obtener una ecuación polinómica, cuya derivada con respecto a la temperatura permitirá encontrar la dependencia de la tasa de reticulación con la temperatura (Nicolau, Samios, & Piatnick, 2012).

Una vez se tengan estos valores, asumiendo n como 1 y graficando el inverso de la temperatura, se podrán obtener los valores de k, que permitirán encontrar: m, n, A y Ea.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo general

Determinar la cinética de reacción de sistemas poliméricos obtenidos a partir del aceite de ricino, utilizando al menos dos iniciadores diferentes, buscando la mejor ruta sintética para el sistema.

2.3.2 Objetivos específicos

1. Obtener sistemas poliméricos a partir del aceite de ricino, empleando dos iniciadores de reacción, 4-dimetilaminopiridina y trietilamina, y dos agentes entrecruzantes anhídrido maleico y anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico.
2. Determinar por DSC la cinética de reacción de los sistemas poliméricos preparados, empleando dos iniciadores de reacción, 4-dimetilaminopiridina y trietilamina, y dos agentes entrecruzantes anhídrido maleico y anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico.
3. Determinar las transiciones térmicas para los sistemas poliméricos obtenidos a partir del aceite de ricino por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

2.4 Metodología empleada

2.4.1 Materiales y equipos

La epoxidación se realizó con Aceite de ricino, ácido fórmico 98% de Sigma Aldrich, Peróxido de Hidrógeno 50% v/v de Deltaquímicos S.A. y Tolueno 99.8% de Aldrich Chemical. Para la polimerización se utilizaron dos agentes de iniciación (4-dimetilaminopiridina (DMAP) 99% Sigma Aldrich y trietilamina Profinas 98%) y dos agentes entrecruzantes (anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico 95% y anhídrido maleico 99%) ambos de Sigma-Aldrich.

Los equipos utilizados fueron Cabina de extracción Frontier Marca ESCO, Balanza analítica METTLER TOLEDO, Rotoevaporador Heidolph y DSC TA instruments Q2000.

2.4.1 Epoxidación del aceite de ricino

La epoxidación del aceite de ricino se realizó con ácido per fórmico el cual se generó *in situ* por medio de la reacción del ácido fórmico y peróxido de hidrógeno. Con el fin de estabilizar el epóxido se adicionó tolueno (Nicolau, Mariath, & Samios, 2009). En un erlenmeyer se adicionaron las cantidades correspondientes del aceite de ricino, ácido fórmico y tolueno. Posteriormente, se adicionó el peróxido de hidrógeno 50% v/v por medio de un goteo lento, 0.5mL cada dos minutos, hasta completar la cantidad correspondiente. Por último, la reacción se dejó trascorrir en un lapso de 24 horas con agitación constante. La relación molar para la reacción del peróxido de hidrógeno/ácido fórmico/doble enlace es de 20/2/1. (Nicolau, y otros,2012).

Una vez transcurridas las 24 horas, la mezcla resultante se lavó con soluciones de cloruro de sodio y bicarbonato de sodio al 5%, buscando eliminar impurezas. Posteriormente, se realizó la separación de la fase orgánica (tolueno, epóxido del aceite) y de la acuosa (peróxido de hidrógeno, agua), para terminar se adicionó sulfato de sodio anhidro a la fase orgánica en cantidades pequeñas con el fin de retirar las trazas de agua que se mantenían en el medio (Nicolau, y otros, 2012).

2.4.2 Polimerización del epóxido del Aceite de Ricino

Para la polimerización del epóxido del aceite de ricino se utilizaron dos aminas terciarias como iniciadores: 4-dimetilaminopiridina (DMAP) y trietilamina, las cuales se usaron en combinación con dos agentes entrecruzantes: anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico y anhídrido maleico (Diagrama 2) (Figura 3).

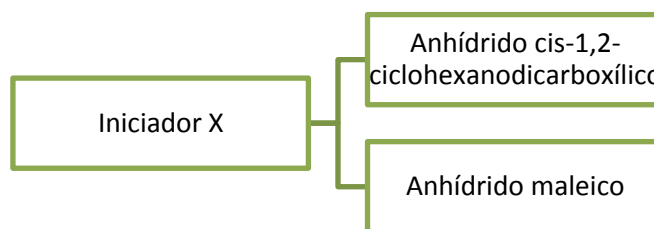


Diagrama 2. Combinación de agente entrecruzante e iniciador.

Donde x, es 4-dimetilaminopiridina o trietilamina.

Las relaciones de estos compuestos en términos de las fracciones molares son: $x_{\text{epóxido del aceite}} = 0.5$, $x_{\text{agente entrecruzante}} = 0.5$, $x_{\text{iniciador}} = 0.0085$. Es necesario recalcar que se llevaron a cabo todas las posibles combinaciones de agente entrecruzante e iniciador, obteniendo un total de 4 sistemas poliméricos. Cada combinación se adicione en un balón fondo plano, donde fueron mezcladas con ayuda de calentamiento. Para los sistemas que contenían 4-dimetilaminopiridina fue necesario llevar a cabo una condensación ya que este compuesto tiene un punto de fusión muy alto.

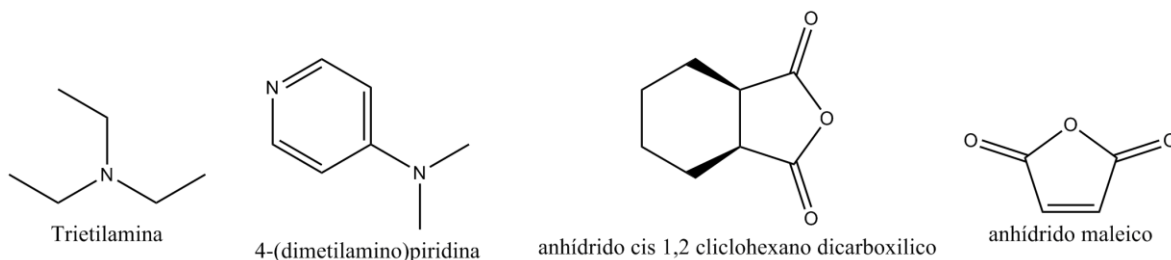


Figura 3. Estructuras químicas de los materiales utilizados en la polimerización

2.4.3 Seguimiento de la cinética de reacción por DSC

El seguimiento de la cinética de reacción por DSC implica la cuantificación del calor liberado durante el proceso de polimerización para determinar la extensión de la reacción.

El estudio de la cinética de reacción se puede realizar de dos maneras: isotérmicamente y dinámicamente. En el modo isotérmico se mantiene la temperatura constante durante el transcurso del análisis, de tal manera que la reacción de curado del sistema polimérico tiene un comportamiento cuasi-adiabático, (Gogoi, Barua, & Karak, 2015). En este caso se realizaron cuatro estudios a diferentes temperaturas: 150, 160, 170 y 180°C, lo que permitió observar el grado de reticulación del sistema polimérico según sea la temperatura.

Otra forma de realizar el estudio es por medio de un estudio dinámico, en el cual se realiza un barrido de temperaturas a una velocidad de calentamiento constante (Mahendran, Wuzella, Kandelbauer, & Aust, 2012). En este caso se realizó un barrido de temperaturas desde -80 hasta 250°C, con una temperatura de calentamiento de 10°C/min. En todos los casos se tomarán muestras de 10 a 13 mg de la mezcla homogénea descrita en el punto 2.4.3. Esta muestra se colocó en la capsula de aluminio y se ubicó en el horno del equipo, se empleó una atmósfera inerte de nitrógeno con velocidad de flujo de 50 mL / min. Una vez finalizado el primer barrido se hizo un segundo barrido de temperatura en las mismas condiciones, con el fin de determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de los materiales obtenidos. Este método se realizó para complementar la parte isotérmica, ya que los dos métodos son necesarios para determinar la cinética de reacción.

2.4.4 Matriz de marco lógico

Determinar la cinética de reacción de sistemas poliméricos obtenidos a partir del aceite de ricino, utilizando al menos dos iniciadores diferentes, buscando la mejor ruta sintética para el sistema.			
	Actividades	Supuestos	Indicador
Obtener sistemas poliméricos a partir del aceite de ricino, empleando dos iniciadores de reacción, 4-dimetilaminopiridina y trietilamina, y dos agentes entrecruzantes anhídrido maleico y anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico.	<p>Epoxidar el aceite de ricino empleando ácido fórmico y peróxido de hidrogeno.</p> <p>Polimerizar el aceite epoxidado, con anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico y anhídrido maleico como agentes entrecruzantes en combinación con mínimo dos iniciadores de reacción, en el equipo del DSC.</p> <p>Realizar una caracterización macroscópica del sistema polimérico obtenido.</p>	Disponibilidad de equipos y materiales.	Encontrar valores en los termogramas arrojados por el DSC, que permita determinar la finalización de la polimerización.
Determinar por DSC la cinética de reacción de los sistemas poliméricos preparados, empleando dos iniciadores de reacción, 4-dimetilaminopiridina y trietilamina, y dos agentes entrecruzantes anhídrido maleico y anhídrido cis-1,2-	<p>Obtención de los datos arrojados por el equipo de DSC durante los cuatro ensayos, manteniendo temperaturas constantes de 150, 160, 170 y 180°C.</p> <p>Obtención de los datos</p>	<p>Disponibilidad del equipo de calorimetría diferencial de barrido.</p> <p>Adecuada resolución de los termogramas,</p>	Calor total de reacción y calor de reacción una temperatura dada, flujo de calor y temperatura a un tiempo dado.

<p>ciclohexanodicarboxílico.</p>	<p>arrojados por el equipo de DSC durante tres ensayos, con barrido de temperatura de 25 a 250°C con velocidades de calentamiento de 10, 15 y 20°C/min.</p> <p>Análisis de los datos obtenidos.</p>	<p>arrojados por el equipo.</p>	
<p>Determinar las transiciones térmicas para los sistemas poliméricos obtenidos a partir del aceite de ricino por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).</p>	<p>Obtener los termogramas de los sistemas poliméricos sintetizados que arroje el equipo de DSC.</p> <p>Determinar las transiciones térmicas de los sistemas poliméricos, una vez terminado el seguimiento cinético.</p>	<p>Disponibilidad del equipo de calorimetría diferencial de barrido y del personal encargado de su manejo.</p> <p>Alta resolución de los termogramas.</p>	<p>Obtención de los valores de temperatura de fusión, temperatura de transición vítrea y grados de cristalinidad.</p>

2.5 Resultados y discusión

2.5.1 Caracterización térmica

La caracterización térmica de los sistemas poliméricos se realizó inmediatamente después del análisis cinético dinámico, con el fin de ahorrar reactivos y de agilizar el estudio. Esto fue posible ya que una vez transcurrido el primer barrido de temperaturas se esperaba tener la polimerización culminada, permitiendo analizar características térmicas como temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de fusión cristalina (T_m).

Según estudios realizados anteriormente, es de esperar que estos sistemas poliméricos solo cuenten con temperatura de transición vítrea (Muñoz, 2014). En las figuras 4, 5, 6 y 7 se pueden observar los termogramas obtenidos para las cuatro combinaciones de Agente entrecruzante-Iniciador.

La T_g se puede entender como aquel punto en el cual la parte amorfa de polímero cambia sus propiedades principales como densidad, dureza y rigidez. Es decir, por debajo de esta temperatura el material se comporta como un sólido rígido, sin embargo, por encima de ella sus cadenas poliméricas adquieren movimientos locales y el material gana elasticidad (Howard & Young, 1997), ya que habrá una ruptura de las fuerzas intermoleculares a medida que incremente la temperatura.

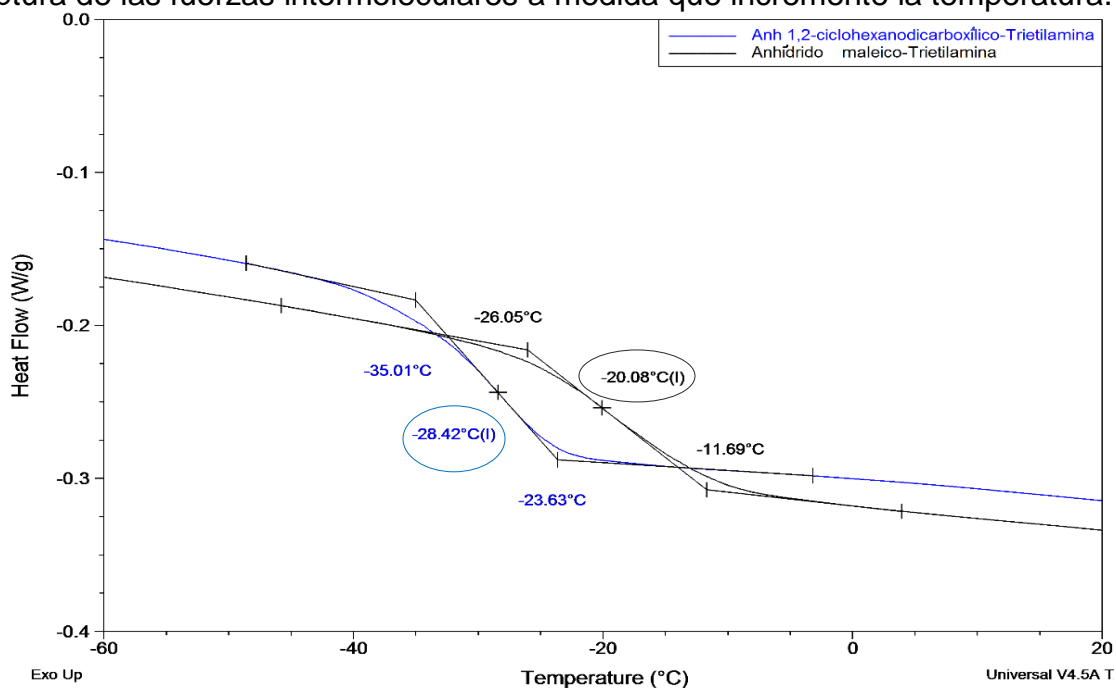


Figura 4. Termograma de los sistemas poliméricos con trietilamina como agente iniciador, donde se muestra la temperatura de transición vítrea.

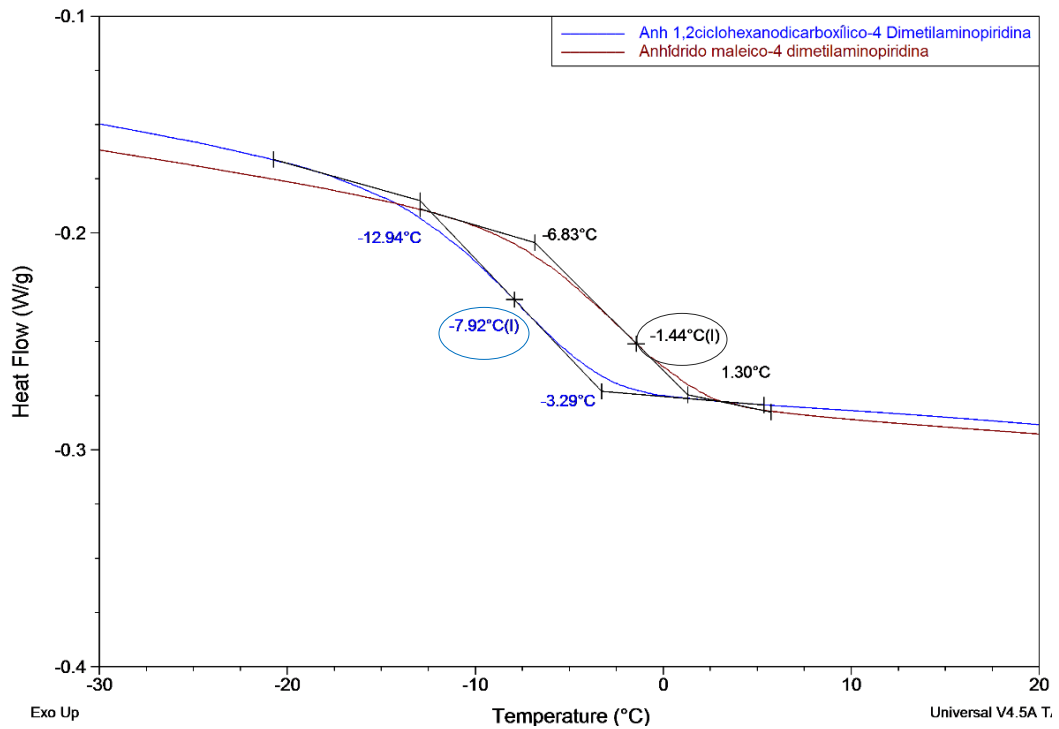


Figura 5. Termograma de los sistemas poliméricos con 4-dimetilaminopiridina como agente iniciador, donde se muestra la temperatura de transición vítrea.

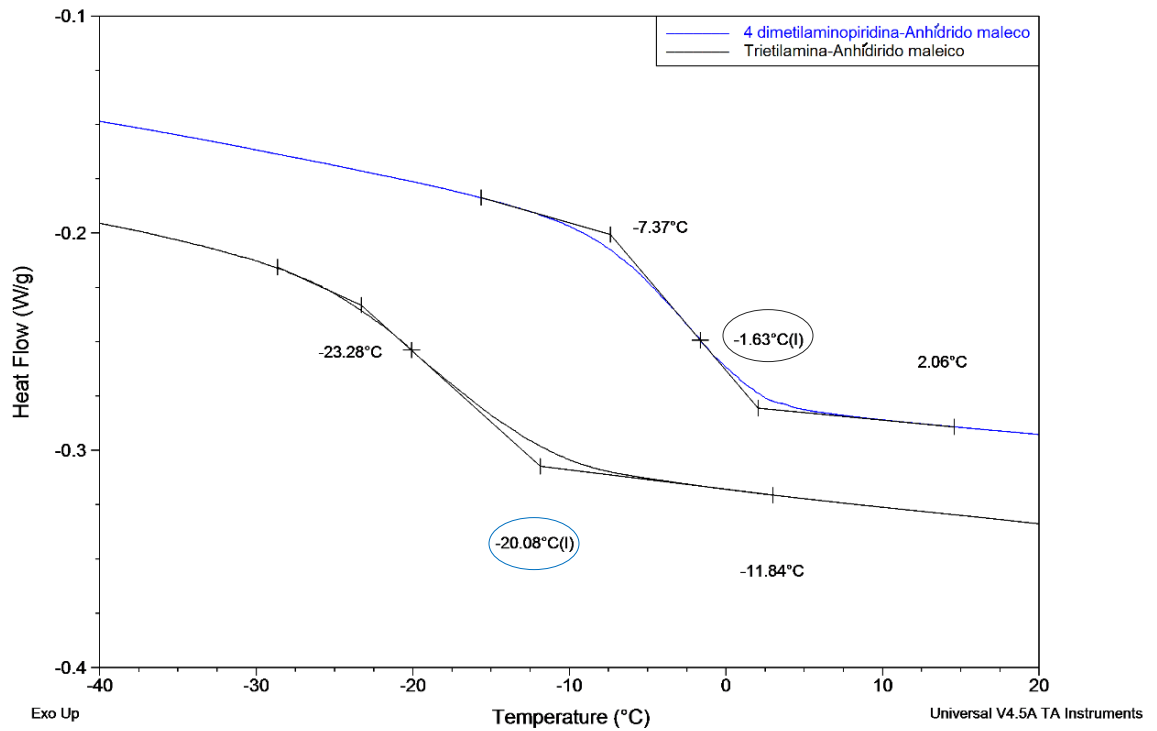


Figura 6. Termograma de los sistemas poliméricos con Anhídrido maleico como agente entrecruzante, donde se muestra la temperatura de transición vítrea.

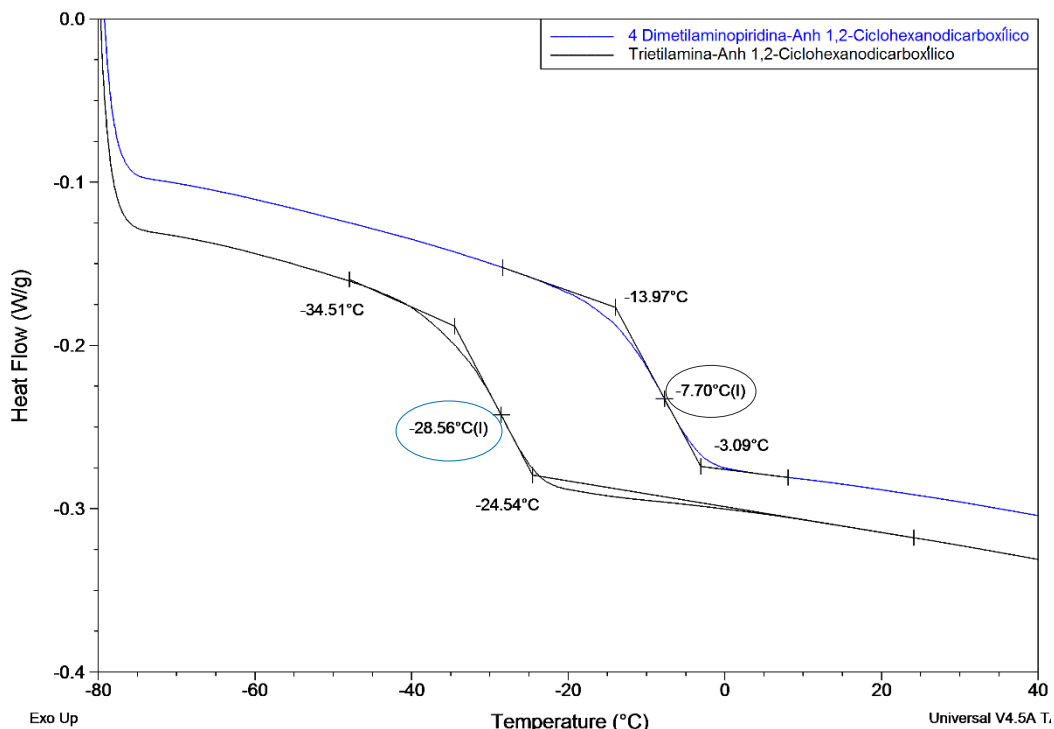


Figura 7. Termograma de los sistemas poliméricos con Anhídrido 1,2-Ciclohexanodicarboxílico como agente entrecruzante, donde se muestra la temperatura de transición vítrea.

Los materiales presentaron una Tg inferior a 0°C, puesto que la reacción de polimerización es posible a temperaturas mayores a 100°C, se puede decir que los materiales obtenidos siempre estarán por encima de su temperatura de transición vítrea y se encontrarán en el estado cauchoso o gomoso. Además de la temperatura de transición vítrea, por medio de la técnica de calorimetría de barrido diferencial se puede determinar la Tm, temperatura a la cual la fracción cristalina de un polímero o material pasa por el proceso de fusión, siendo así una temperatura exclusiva de los polímeros que tienen alguna fracción cristalina (Howard & Young, 1997). Debido a que ninguno de los sistemas poliméricos analizados presenta temperatura de fusión cristalina y al ser polímeros entrecruzados, es posible decir que los polímeros obtenidos son amorfos en su totalidad.

La temperatura de transición vítrea dependerá directamente de las interacciones intermoleculares, ya que según la fuerza de estas se darán diferentes grados de vibración y rotación entre las cadenas moleculares del sistema polimérico. Por lo tanto, aquellos factores que influyan sobre las interacciones moleculares del polímero afectarán la Tg. Dichos factores son principalmente estructurales como la flexibilidad o rigidez de la cadena, el impedimento estérico, la polaridad, las fuerzas de atracción entre-cadenas, los factores geométricos, la copolimerización,

el peso molecular, las ramificaciones, el entrecruzamiento y la cristalinidad. (Cowie & Arrighi, 2008).

Para los polímeros obtenidos no necesariamente se encontrará influencia de todos los factores anteriores. El factor de mayor influencia en la temperatura de transición vítrea para este caso en específico será la flexibilidad o rigidez de las cadenas, que se determina por la facilidad con la cual se producen rotaciones sobre los enlaces covalentes, es decir, aquellos polímeros con baja impedimento a la rotación interna tendrán valores de Tg más bajos (Cowie & Arrighi, 2008). Por lo que al ser un sistema entrecruzado estos movimientos de cadenas se reducirán aún más. Al analizar las estructuras de los agentes iniciadores y entrecruzantes (Figura 3), es de esperar que el sistema polimérico anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con 4-dimetilaminopiridina tenga la Tg más alta, ya que este agente entrecruzante presenta un anillo de 6 miembros en su estructura después de reaccionar, el cual presenta una rigidez considerable y genera una menor flexibilidad de las cadenas moleculares. Por otro lado, se está usando una amina cíclica como iniciador de reacción y aunque no es posible predecir su aporte al movimiento molecular, se espera que no sea muy notable ya que se emplea en cantidades mínimas; sin embargo, no se puede descartar un posible aporte a la escasa movilidad de las cadenas.

Debido a que la trietilamina no es cíclica y el anhídrido maleico perderá esta condición al momento de darse la polimerización, es de esperar que este sistema presente la menor temperatura de transición vítrea. La influencia del agente entrecruzante se puede ver en las figuras 4 y 5, donde se hace la comparación de los diferentes entrecruzantes con la misma amina terciaria, para la influencia de la amina terciaria se tienen las figuras 6 y 7, donde se muestra el mismo anhídrido (agente entrecruzante) pero diferente iniciador (amina terciaria).

Tabla 3. Valores de temperatura de transición vítrea según agente entrecruzante e iniciador.

Agente entrecruzante-agente iniciador	Temperatura de transición vítrea (Tg)
anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico-Trietilamina	-28.52
anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con 4-dimetilaminopiridina	-7.68°C
Anhídrido maleico - Trietilamina	-20°C
Anhídrido maleico - 4-dimetilaminopiridina	-1.96°C

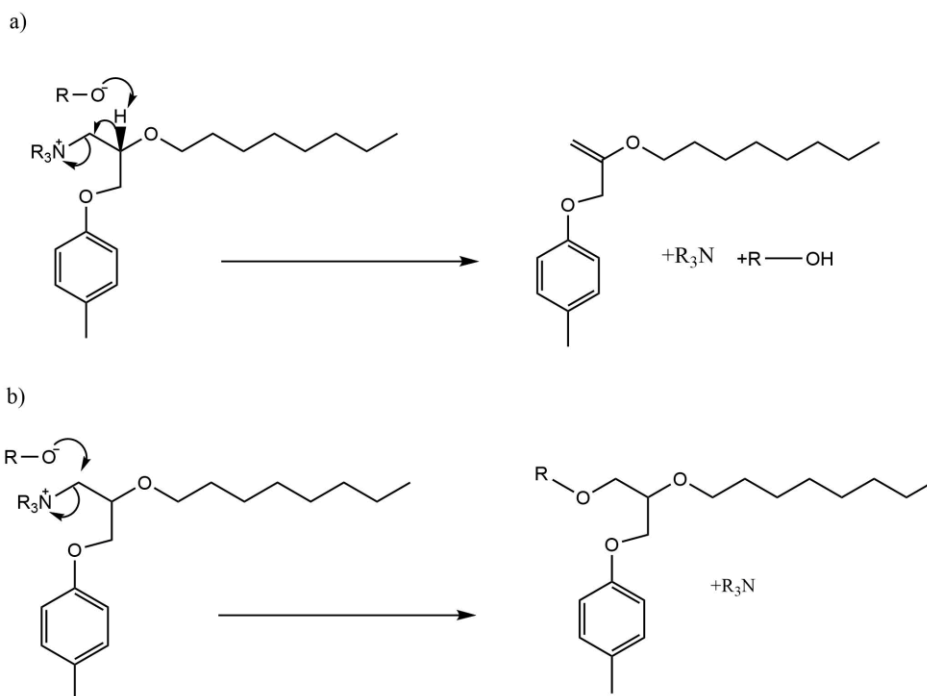
En la tabla 3, se resumen los valores de temperatura de transición vítrea de cada sistema polimérico obtenido. Se encontró que los sistemas poliméricos en los que

se usó trietilamina como agente iniciador presentan un valor de Tg muy bajo, -28.52 para anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico y -20°C para anhídrido maleico (Figura 4), mientras que los sistemas con 4-dimetilaminopiridina presentaron valores más cercanos a 0°C, -1.96 para el agente entrecruzante anhídrido maleico y -7.68°C para el anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico (Figura 5). Lo anterior indica que estos polímeros a temperatura ambiente presentan una baja rigidez y dureza. Según lo observado en las figuras 6 y 7 es posible afirmar que existe una mayor influencia de las aminas terciarias que de los agentes entrecruzantes sobre el valor de la Tg. La trietilamina presentó valores muy bajos y se alejó mucho de los resultados obtenidos con la 4-dimetilaminopiridina.

Los resultados muestran que los sistemas poliméricos con trietilamina no presentan buena rigidez y dureza. Aunque las aminas terciarias son un grupo excelente para dar inicio a diferentes tipos de reacciones debido a la alta densidad electrónica del nitrógeno, algunos estudios han mostrado que el mecanismo de iniciación puede depender del tipo de amina terciaria utilizada para el curado (John & Georcz, 1994). Las principales diferencias entre los dos agentes iniciadores son la aromaticidad y la basicidad, ya que la trietilamina es alifática y la 4-dimetilaminopiridina es aromática. Estos factores podrían ser los más influyentes a la hora de polimerizar los diferentes sistemas, ya que la aromaticidad de la 4-dimetilaminopiridina puede ayudar a estabilizarla una vez empieza la reacción con el epóxido. Como se puede observar en el esquema 3 el agente iniciador queda cargado positivamente al atacar al epóxido, sin importar el tipo de amina terciaria empleada. Siendo la 4-Dimetilaminopiridina una amina aromática puede deslocalizar la carga en el anillo aromático. Además, la 4-dimetilaminopiridina cuenta con una piridina, por lo que la iniciación de la reacción se puede dar tanto por el lado de la amina terciaria como por el de la piridina (Spivey & Arseniyadis, 2004). Debido a que el par de electrones no enlazantes de la piridina ocupan un orbital con hibridación sp^2 , mientras que en la amina terciaria ocupan un orbital con hibridación sp^3 y, cuanto mayor es el carácter s de un orbital mayor es la atracción que ejerce el núcleo sobre los electrones, se espera que el par libre de la piridina este menos disponible para unirse al protón (Usó, Ventura, & Ventura, 2012). Esto explicaría la gran efectividad que tiene la 4-dimetilaminopiridina como iniciador de reacciones de polimerización.

Para el caso de la basicidad se encuentran registros de que la 4-dimetilaminopiridina es más fuerte que la trietilamina, por lo que será mejor nucleófilo que la trietilamina, ya que la 4-dimetilaminopiridina tiene un pKa de 9.7, mientras que la trietilamina de 10.8 (Carey, 2006).

Este proceso es posible dependiendo de la amina terciaria utilizada, ya que todavía no se encuentra estipulado cuales aminas pueden sufrirlo, se plantea como una posible respuesta a los resultados obtenidos. Dicho proceso se podrá llevar a cabo por dos vías, las cuales permitirán obtener la amina sin ninguna modificación, ver esquema 4 (Francos, 2014). Todo esto puede ser de gran influencia en el momento de la polimerización, debido a que puede mejorar la velocidad o grado de entrecruzamiento.



Esquema 4. Mecanismo general de regeneración de aminas terciarias (a) eliminación (b) sustitución (Francos, 2014).

El esquema 4a muestra la regeneración de la amina terciaria mediante una eliminación de Hofmann, donde el carbono α (donde está unida la amina) y un carbono β (carbono adyacente) formarán un enlace doble por medio de la eliminación del protón del C β y de la amina terciaria del C α (Bruice, 2008). Por otro lado, la regeneración también se puede dar por sustitución nucleofílica S_N2 , donde simplemente el oxígeno cargado negativamente actúa como nucleófilo y desplaza la amina.

La principal diferencia entre estos mecanismos de regeneración de aminas es el efecto sobre la estructura de la red durante el curado. La eliminación simplemente detiene el crecimiento de la cadena, reduciendo así la longitud de cadena primaria y el grado de reticulación. La sustitución conduce a un acoplamiento de cadenas,

lo que resulta en un aumento de la longitud de cadena, es decir, se une el grupo R que acompaña al nucleófilo (oxígeno) aumentando la reticulación (Francos, 2014). Aunque no se encontraron estudios que indiquen el tipo de mecanismo que presenta cada amina, este podría ser un factor importante a la hora de explicar las diferencias encontradas entre las aminas usadas en este proyecto. Si alguna de las dos aminas presenta regeneración esto ayudará a la polimerización, ya que aumentará la cantidad de amina disponible para abrir el anillo del epóxido o del anhídrido y agilizará el proceso. Como se muestra en la sección 2.2.2 existen dos posibilidades de llevar a cabo la iniciación de la polimerización: la adición nucleófila de la amina terciaria al anillo epoxi o la adición en el anillo del agente entrecruzante, por lo que es posible que la amina actué en ambos compuestos; en caso de que esto ocurra se obtendrá el anión alcóxido mostrado en el esquema 4 y así ocurrirá la regeneración.

Al encontrar valores tan bajos de temperatura de transición vítrea en el primer calentamiento es posible pensar que estos resultados pueden deberse a una polimerización previa al ingreso de la mezcla de reacción al equipo, ya que fue necesario calentar los reactivos para fundirlos y obtener una mezcla homogénea (sección 2.4.2), lo que pudo dar lugar a la polimerización en este paso. En las figuras 8, 9 y 10 se muestran los dos procesos de calentamiento realizados a los diferentes materiales; el calentamiento número 1 hace referencia a la etapa de polimerización y el número 2 a la determinación de la temperatura de transición vítrea. Los tres sistemas poliméricos presentan cambios en los dos procesos; la transición observada en el primer calentamiento podría deberse a la polimerización previa del sistema, aunque los bajos valores de Tg (-41.04, -45.23 y -53.21°C respectivamente), indican la formación de cadenas pequeñas debido a un proceso de polimerización muy corto. Por otro lado, el calentamiento 1 completó la reacción de polimerización y por esto se observan valores de Tg mayores en el segundo calentamiento. Para el sistema polimérico Anhídrido maleico con Trietilamina se presentaron resultados particulares que serán analizados en la sección de cinética de reacción (2.5.2). Por todo lo anterior es posible inferir que los sistemas con 4-dimetilaminopiridina presentan mayor rigidez y dureza, ya que siempre presenta mayores valores de temperatura de transición vítrea por tanto existe una menor movilidad de las cadenas moleculares debido a mayor grado de entrecruzamiento.

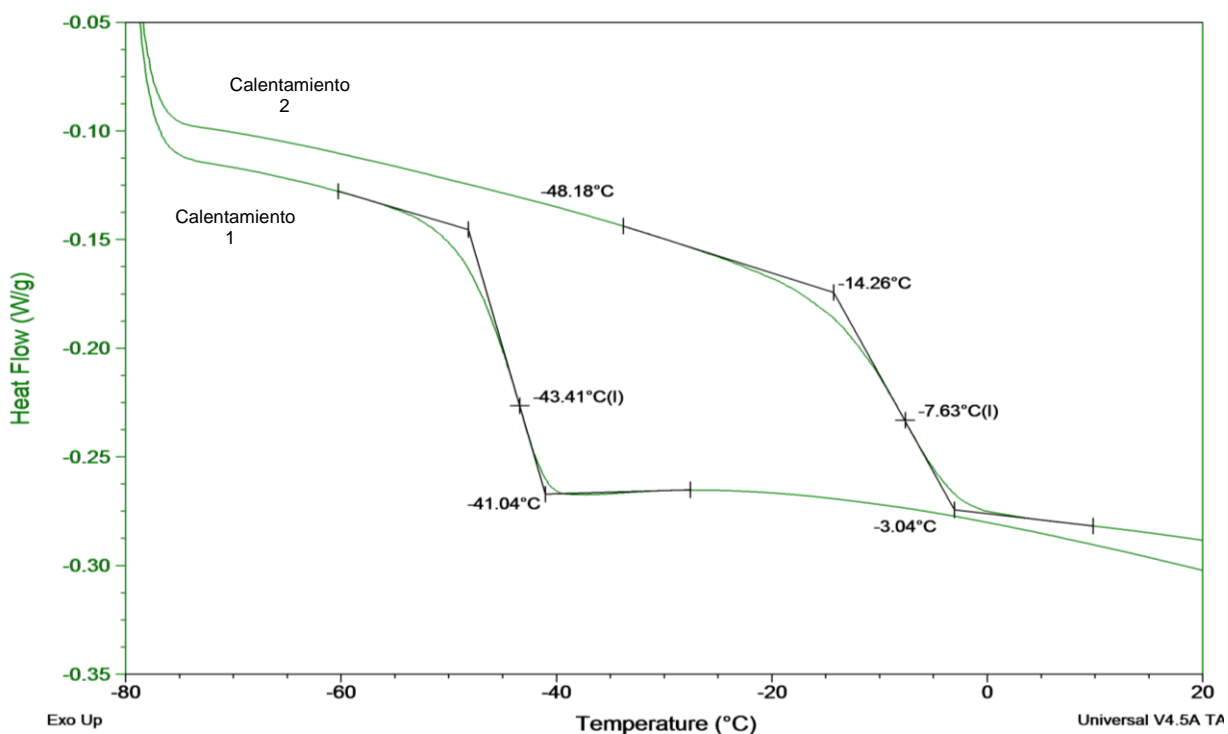


Figura 8. Termograma del sistema polimérico anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con 4-dimetilaminopiridina, calentamiento 1 y 3.

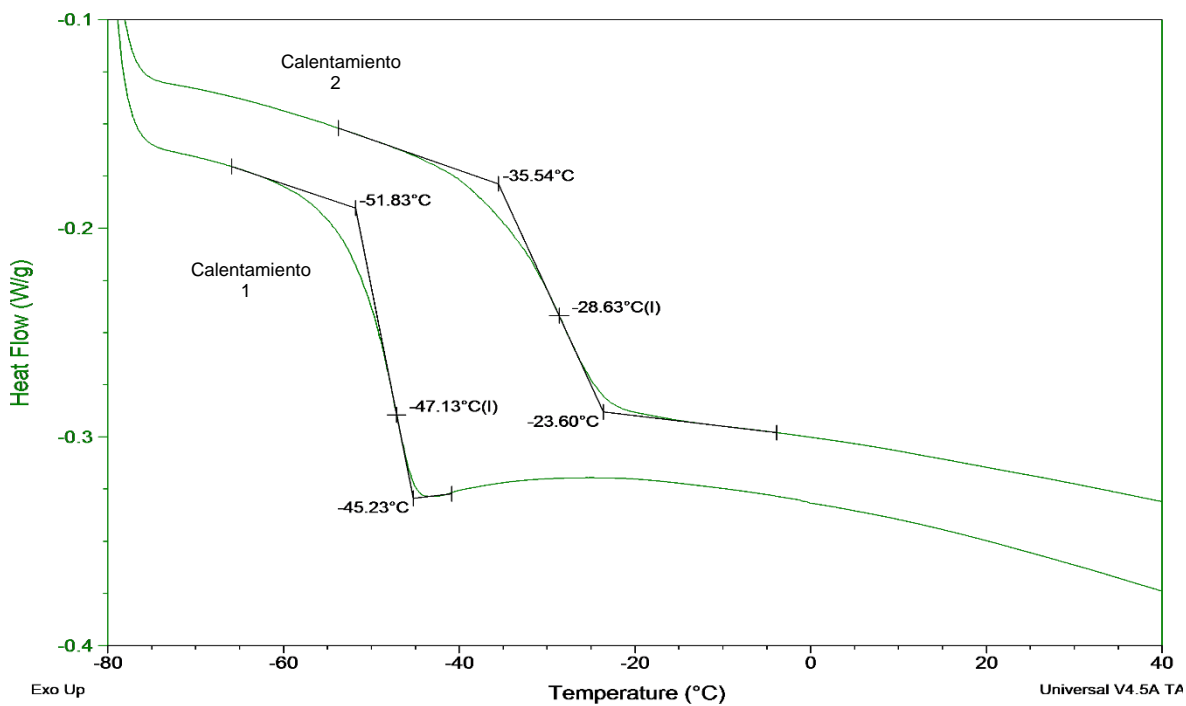


Figura 9. Termograma del sistema polimérico anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con trietilamina, calentamiento 1 y 3.

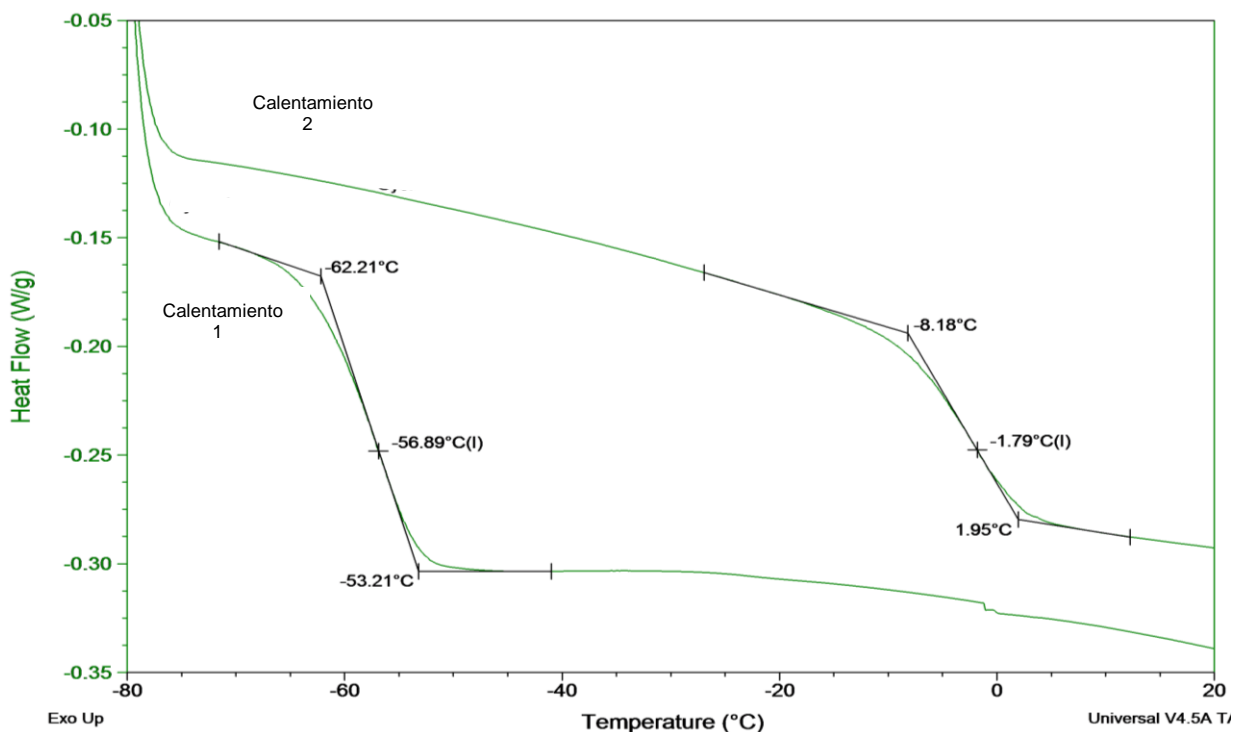


Figura 10. Termograma del sistema polimérico anhídrido malehico con 4-dimetilaminopiridina, calentamiento 1 y 3.

2.5.2 Cinética de reacción

El estudio de la cinética de reacción se llevó a cabo para cada uno de los sistemas poliméricos, realizándose una evaluación isotérmica a 4 temperaturas diferentes: 150, 160, 170 y 180 °C durante 120 minutos en el equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido, obteniendo valores de flujo de calor con respecto al tiempo. El objetivo de un estudio de cinética de reacción es determinar las constantes cinéticas que rigen a cada sistema polimérico, ya que estas serán directamente proporcionales a la velocidad de reacción, velocidad de polimerización o velocidad de reticulación (Ecuación 2). Svante August Arrhenius en 1889 demostró que los valores de las constantes de velocidad dependían de la temperatura y podrían ajustarse a la ecuación 3 (Levine, 2004). Sin embargo, como se puede observar en la ecuación 2 la velocidad de polimerización no solo dependerá de este factor, también se encuentra la influencia del factor $f(x)$, el cual nos muestra la relación que tiene la velocidad de reticulación con la extensión de la reacción y cuenta con diferentes variables (Ecuación 4).

Para poder obtener las constantes cinéticas es necesario encontrar el grado de reticulación el cual se expresa en la ecuación 1, esta ecuación cuenta con dos factores entálpicos: H_T que es el calor parcial de la reacción a la temperatura T y H_{total} que es el calor total de la reacción medido por un estudio de DSC dinámico. Estos factores implican la cantidad de energía absorbida o cedida por el sistema (Juarez & Morales, 2015), para este caso en específico se tomará como la energía o calor cedido por el sistema, lo que permitirá usar la técnica de calorimetría diferencial de barrido.

En las figuras 11, 12 y 13 es posible ver los valores de H_T para cada sistema a la temperatura correspondiente. Además, es posible observar de manera general la influencia de la temperatura con respecto al calor parcial.

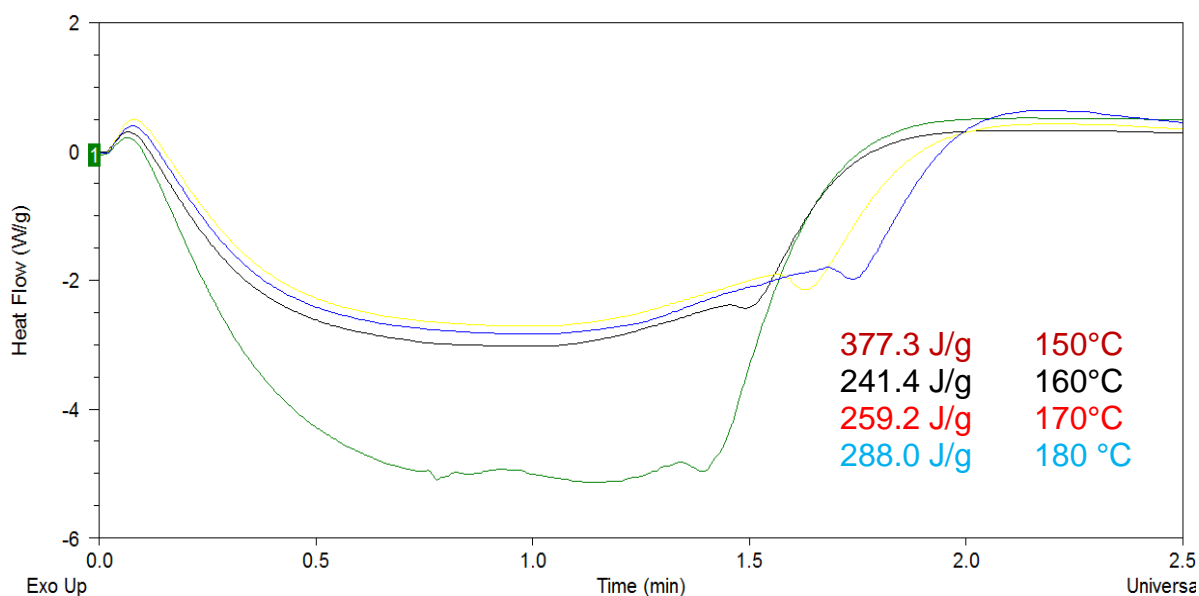


Figura 11. Termograma del sistema polimérico anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con 4-dimetilaminopiridina, donde muestra H_T para cada temperatura.

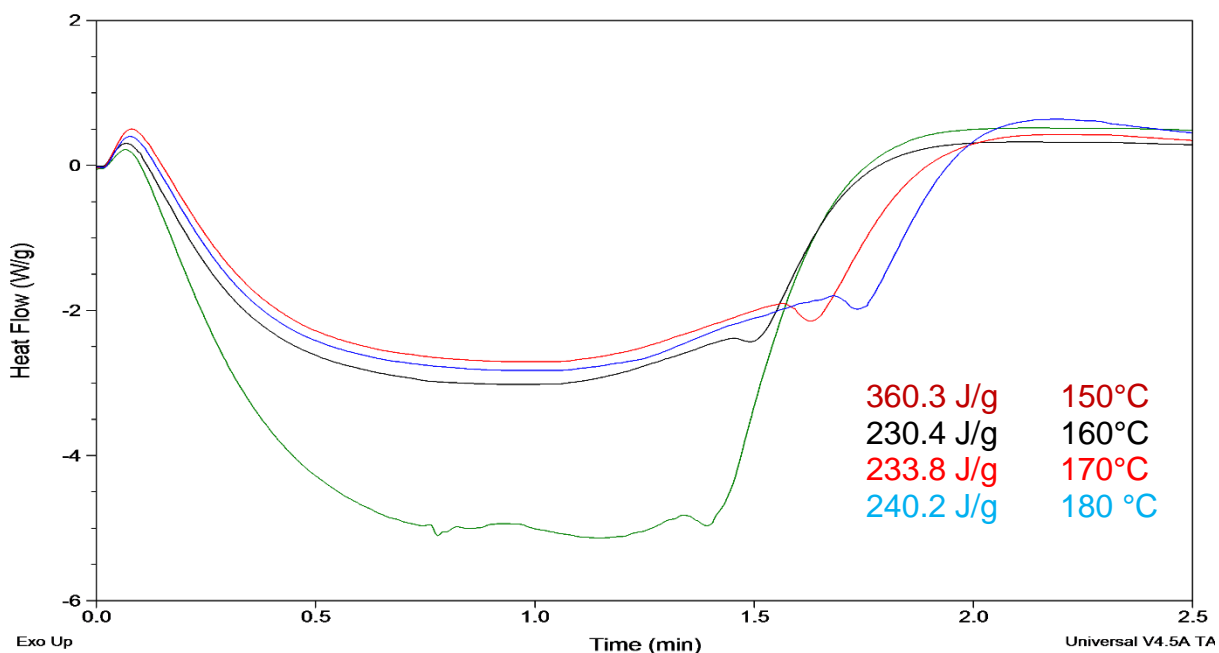


Figura 12. Termograma del sistema polimérico anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con Trietilamina, donde muestra H_T para cada temperatura.

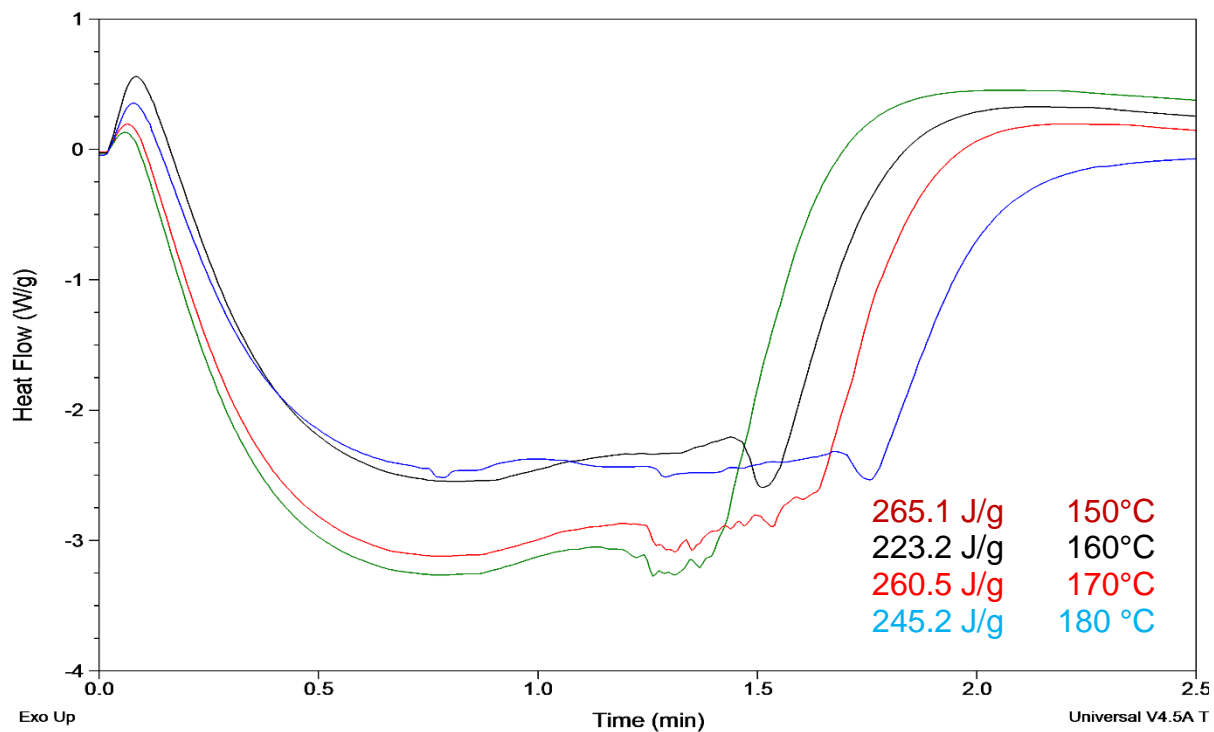


Figura 13. Termograma del sistema polimérico anhídrido maleico con 4-dimetilaminopiridina, donde muestra H_T para cada temperatura.

Los valores de H_T están expresados en Julios por unidad de masa, donde Julios es una unidad derivada del sistema internacional para medir energía, trabajo y calor, definida como como la cantidad de trabajo realizado por una fuerza constante de un newton durante un metro de longitud en la misma dirección de la fuerza (Española, 2016). Por tanto, los valores de H_T nos indican la fuerza necesaria para que ocurra por completo la polimerización, es decir, entre mayor sea este valor es necesario aplicar mayor fuerza, calor o energía para llevar a cabo el proceso. Por lo que según los resultados obtenidos es más difícil llevar a cabo la polimerización a una temperatura de 150°C, ya que en todos los casos esta presenta un mayor valor de H_T . Esta tendencia es más significativa para los sistemas anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con Trietilamina y 4-dimetilaminopiridina, por el hecho de que los valores de H_T a 150°C difieren en aproximadamente 100 unidades con respecto a las otras temperaturas (Figura 11 y 12) y para el sistema anhídrido maleico con 4-dimetilaminopiridina solo varia unas 20 unidades aproximadamente(Figura 13). Por último, para el sistema anhídrido maleico con trietilamina se observó que para 160, 170 y 180°C no se registró una diferencia marcada entre los valores de H_T de cada temperatura, por lo que no se puede mostrar que exista una influencia importante de este parámetro sobre la reacción de polimerización.

Aunque el estudio isotérmico se realizó durante 120 minutos en las figuras 11, 12 y 13 solo se muestran los primeros minutos de la reacción, ya que los cambios más importantes se presentaron en este intervalo de temperatura, por lo que en los tres sistemas poliméricos mencionados anteriormente el tiempo de reticulación estuvo en 2.5 minutos aproximadamente.

En caso de H_{Total} es necesario evaluar los 4 sistemas poliméricos de manera dinámica, para esto se realiza un barrido de temperaturas a una tasa de calentamiento constante. En este caso se hizo el barrido de -80°C a 250°C con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto, para obtener estos valores se deberá integrar el área bajo la curva que se forma en el termograma, donde el inicio de la curva expresará el inicio de la reticulación y el final su terminación. En las figuras 14, 15 y 16 se observan los termogramas correspondientes a los sistemas poliméricos anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con 4-dimetilaminopiridina, anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con Trietilamina y anhídrido maleico con 4-dimetilaminopiridina respectivamente, se disminuyó el rango de temperatura para mejor entendimiento y representación de los termogramas.

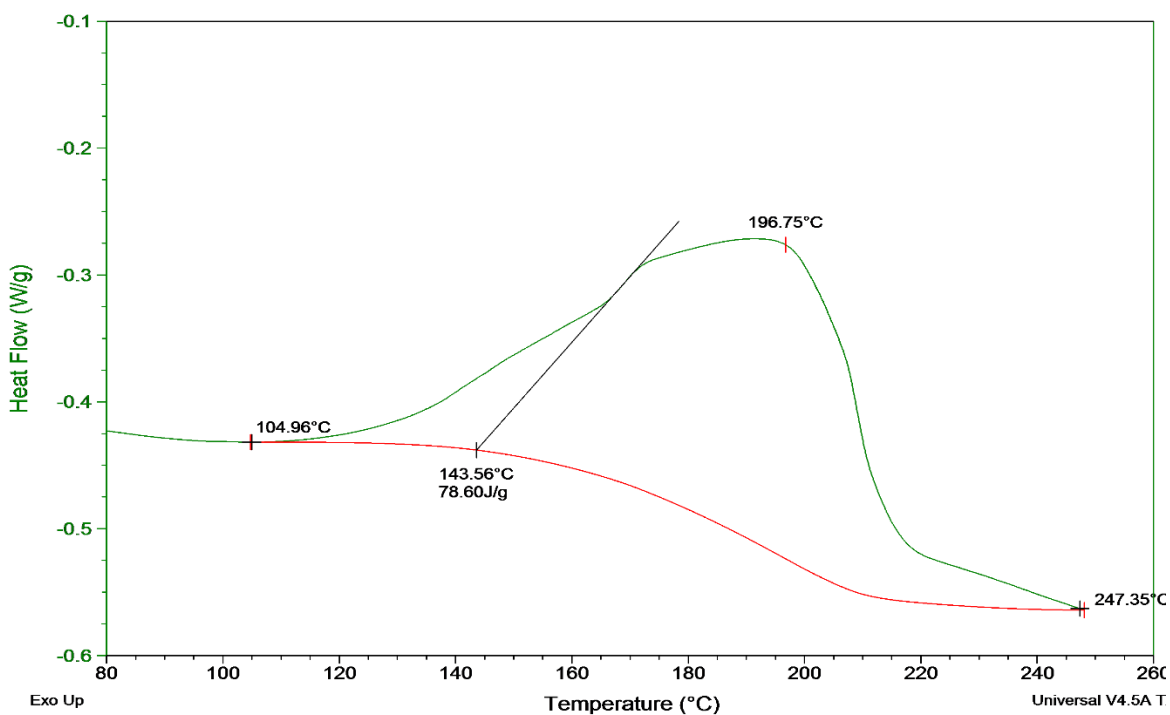


Figura 14. Termograma del sistema polimérico anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con 4-dimetilaminopiridina, donde muestra H_{total} expresada como la integración del área bajo la curva por las línea roja y verde.

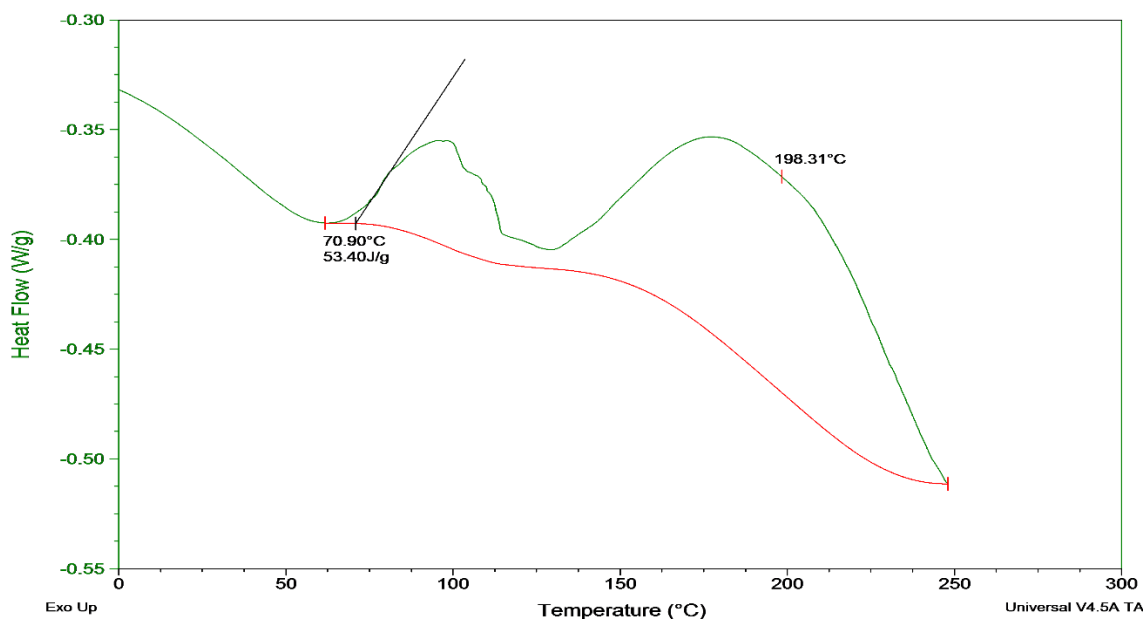


Figura 15. Termograma del sistema polimérico anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con Trietilamina, donde muestra H_{Total} expresada como la integración del área bajo la curva por las línea roja y verde.

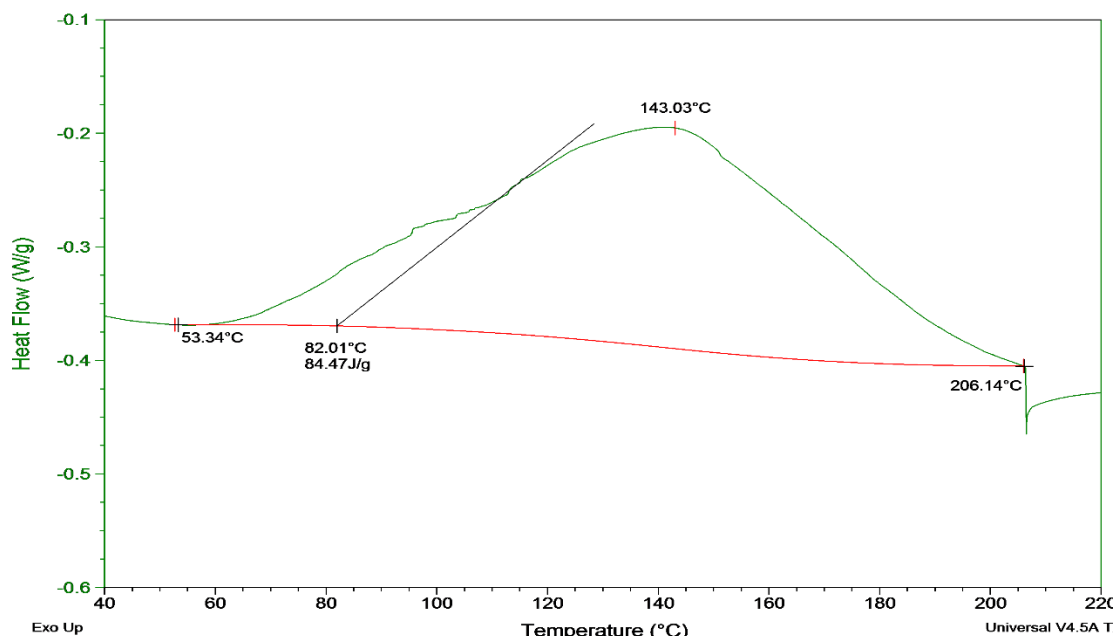


Figura 16. Termograma del sistema polimérico anhídrido maleico con 4-dimetilaminopiridina, donde muestra H_{Total} expresada como la integración del área bajo la curva por las línea roja y verde.

En las figuras anteriores se pueden observar los valores de H_{total} para cada sistema, las temperaturas de iniciación y terminación de la reacción y la temperatura máxima de reticulación, además del valor de calor total de reacción. Un dato importante es la temperatura de iniciación, que nos indica desde que punto es posible llevar a cabo la polimerización de cada sistema (Roudsari, Mohanty, & Misra, 2014). Las temperaturas de iniciación y terminación fueron 104.96 y 247.35°C para el sistema anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con 4-dimetilaminopiridina, 53.34 y 206°C para anhídrido maleico con 4-dimetilaminopiridina y 70.9 y 250°C para anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico con Trietilamina, en este sistema se encuentran dos señales posiblemente atribuibles a dos procesos diferentes, pero no se tienen referencias bibliográficas que puedan dar explicación de estas dos señales, por lo que se podría hacer un estudio dinámico, donde se evaluarán las temperaturas de cada señal, es decir, de 60 a 100°C y de 120 a 250°C y luego evaluar las propiedades térmicas de cada rango de temperaturas para ver sus propiedades.

Existen varios reportes que indican que entre mayor sea el valor de H_{Total} mayor será el grado de curado del sistema, ya que al generarse el entrecruzamiento se requiere más energía para superar el movimiento entre las cadenas de moléculas, permitiéndose solamente movimientos locales de las mismas. Por lo tanto, se requiere un mayor trabajo para que exista un movimiento de traslación de las cadenas y que se siga dando el entrecruzamiento (Cai, Li, Sui, & Li, 2008). Al relacionar los valores obtenidos por el método dinámico con los analizados en la

sección anterior, es posible ver que a mayores valores de H_{Total} mayores son los valores de T_g , lo que aporta a la hipótesis de que los sistemas con mayor T_g tienen mejor entrecruzamiento.

Aunque podría ser una hipótesis acertada esta solo nos indicaría cual sistema polimérico muestra mejor entrecruzamiento. Sin embargo, los datos obtenidos no nos permiten determinar qué sistema polimérico se forma con mayor rapidez o que temperatura es la más apropiada, para esto es necesario conocer las constantes de velocidad que pueden ser determinadas por medio del tratamiento matemático presentado en la sección 2.2.6, para esto se necesita encontrar el grado de entrecruzamiento empleando la ecuación 1 que utiliza los dos tipos de calores de reacción, el parcial (H_T) y el total (H_{Total}). Los valores del calor parcial deben ser menores que los del calor total, ya que la relación entre ellos debe ser menor a 1, lo que indicaría un 100% de reticulación (Gogoi, Barua, & Karak, 2015). Sin embargo, para este proyecto no se obtuvieron estos resultados, por lo que no es posible determinar constantes cinéticas, por ende, velocidad de polimerización.

No se tiene muy claro el porqué de estos resultados; sin embargo, se podría asumir que los valores de H_{Total} fueron tan bajos debido al calentamiento previo que se realizó para mezclar todos los componentes (Sección 2.4.2) y al calentamiento gradual realizado en el equipo de DSC (Sección 2.4.3), generándose un sistema polimérico con un grado de entrecruzamiento mínimo, el cual no fuese detectable por el equipo. Por consiguiente, los valores obtenidos (Figuras 14, 15 y 16) son menores a lo esperado, ya que no se estaría registrando el cambio de entalpía de la polimerización completa. Algunos estudios encontrados emplean iniciadores con puntos de fusión menores y la mezcla homogénea se obtuvo en condiciones controladas de presión (Gogoi, Barua, & Karak, 2015) (Mahendran, Wuzella, Kandelbauer, & Aust, 2012). Además, en el caso de que otros materiales necesitaran calentamiento, el iniciador se adicionaba al final. Para este proyecto no se contaba con un entorno de presión controlada y el iniciador de reacción presenta temperatura de fusión muy elevada (4-dimetilaminopiridina con 115°C).

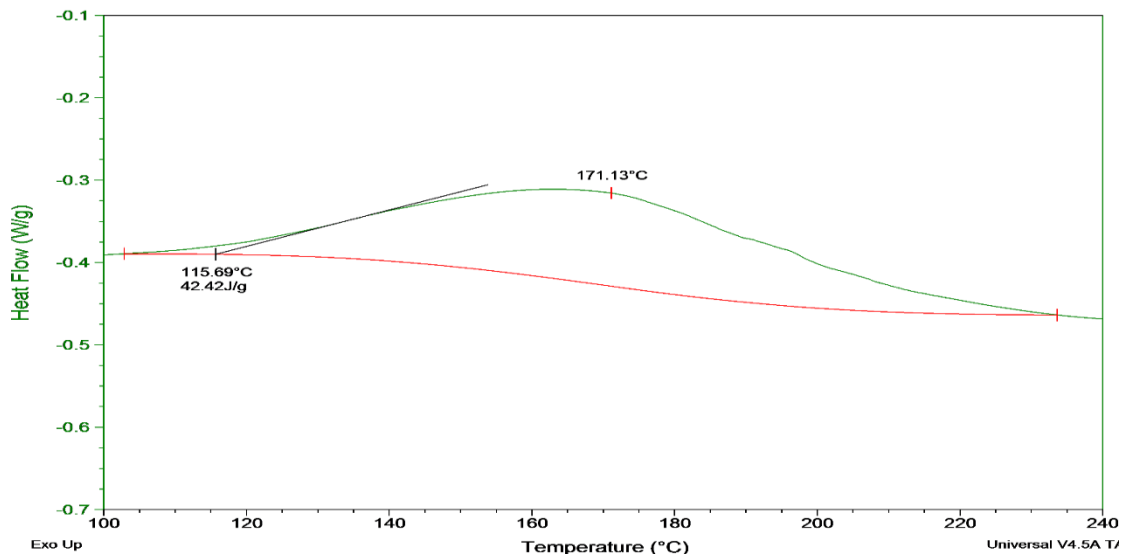


Figura 17. Termograma del sistema polimérico anhídrido maleico con trietilamina, donde muestra H_{Total} .

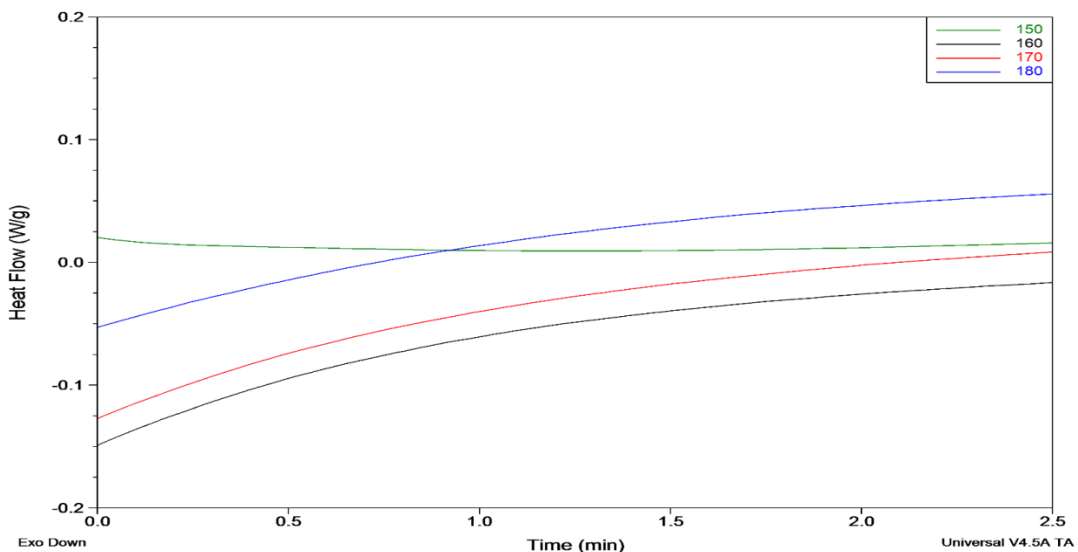


Figura 18. Termograma del sistema polimérico anhídrido maleico con trietilamina, representando el rango de 0 a 2.5 minutos donde se esperaría ver los valores de H_T por cada temperatura.

Debido a los resultados obtenidos para el sistema polimérico anhídrido maleico con trietilamina no se ha tenido en cuenta este sistema polimérico, ver figura 17 y 18. Por un lado, se observan valores mínimos en el termograma dinámico (Figura 17), lo que pone en duda que haya existido una buena polimerización, además en el estudio para determinar los valores de H_T no existió un cambio significativo que permitiera determinarlo, como si lo presentaron los demás sistemas poliméricos. Por tanto, no es posible hacer un análisis adecuado para este sistema.

2.6 Conclusiones

Se lograron obtener los 4 sistemas poliméricos y se encontró que los materiales que contaban con 4-dimetilaminopiridina como iniciador presentaron mejores propiedades térmicas.

Por medio de Calorimetría diferencial de barrido se pudo determinar, de manera general, que la 4-dimetilaminopiridina es el iniciador apropiado para llevar a cabo la polimerización, pero no se pudo evaluar cuál de los sistemas presenta mayor velocidad de polimerización.

Se determinó por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido las transiciones térmicas de los sistemas poliméricos, obteniendo exclusivamente temperatura de transición vítrea, lo cual era esperado al tratarse de materiales entrecruzados y los valores más altos de T_g se presentaron en los sistemas que contenían 4-dimetilaminopiridina.

Se realizó un estudio de la cinética de reacción de 4 sistemas poliméricos diferentes, con 4-dimetilaminopiridina y trietilamina como iniciadores de reacción y dos agentes entrecruzantes anhídrido maleico y anhídrido cis-1,2-ciclohexanodicarboxílico, para los cuales se obtuvieron valores de calor total de reacción (H_{Total}) y calor parcial de reacción (H_T), esperando encontrar una relación de $\frac{H_T}{H_{Total}}$ menor o igual a 1, la cual no se obtuvo. Por lo que no fue posible determinar los valores de constantes de velocidad que indica la velocidad de reacción.

2.7 Recomendaciones

Para realizar el estudio de cinética de reacción se recomienda:

1. Realizar estudios isotérmicos de cinética de reacción con valores de temperatura más bajos, para así obtener termogramas menos pronunciados en el eje Y pero más prolongados en tiempo, haciendo más fácil su análisis.
2. Hacer estudios de cinética con otro tipo de amina terciaria diferente a la trietilamina, ya que esta no presenta resultados positivos para el uso de este tipo de sistemas poliméricos.
3. Evaluar temperaturas desde 25 a 270°C en el método dinámico, la primera para ver si existe influencia del cambio de estado del polímero con respecto a los valores de calor total de reacción y hasta 270°C debido a que en algunos sistemas poliméricos a 250°C todavía no han estabilizado los valores de flujo de calor. Aunque existe la posibilidad de que ocurra una degradación del material, por lo que es necesario hacer un estudio previo por medio de TGA.
4. Minimizar el efecto de la temperatura al momento de fundir los reactivos, con el objetivo de obtener una mezcla homogénea, pudiendo usar una atmósfera con presión controlada.

2.8 Bibliografía

- Allinger, N. L. (1984). *Química Organica*. Barcelona: Reverté.
- Armelín, E. (2002). *Tesis doctoral: Síntesis y caracterización de nuevas poliésteramidas: estudio de sus propiedades*. Cataluña: Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria Química.
- Atkins, P. (1999). *Química Física*. Barcelona: Omega, S.A.
- Billmeyer, F. W. (1975). *Ciencia de los polimeros*. Barcelona: REVERTÉ.
- Bruice, P. Y. (2008). *Química organica*. Naucalpan de Juárez, México: Pearson.
- Caglieri, S. C., & Macaño, H. R. (12 de Noviembre de 2015). *Estudio Teórico de la Hidrólisis de Ésteres Alifáticos y Aromáticos*. Obtenido de ScieLo: http://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0718-07642010000400009&script=sci_arttext
- Cai, H., Li, P., Sui, G., & Li, G. (2008). Curing kinetics study of epoxy resin/flexible amine toughness systems by dynamic and isothermal DSC. *Thermochimica Acta*, 101-105.
- Consejo Estadounidense de Química. (2011). Catalizadores de amina para poliuretano: Pautas de manipulación segura American Chemistry Council. *Center for the Polyurethanes Industry*, 1-19.
- Costaa, C. S., Fonseca, A. C., Moniz, J., & Godinhoa, M. (2016). Soybean and coconut oil based unsaturated polyester resins: Thermomechanical characterization. *Industrial Crops and Products*, 403–411.
- Cowie, J., & Arrighi, V. (2008). Polyemers: Chemistry physics of modern amterials. En J. Cowie, & V. Arrighi, *The glassy State and GlassTransition* (págs. 321-330). CRC Press.
- Escobar Ivirico, J. L. (2008). *Tesis doctoral: Síntesis, caracterización y aplicaciones bioédicas de redes de copolímeros basados en poliésteres*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.
- España, J., Sanchez-Nacher, L., & Boronat, T. (2012). Properties of Biobased Epoxy Resins from Epoxidized Soybean Oil (ESBO) Cured with Maleic Anhydride (MA). *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2067–2075.
- Española, R. A. (2016). *Real Academia Española*. Obtenido de Diccionario de la Real Academia Española: <http://dle.rae.es/?w=diccionario>

- Francos, X. F. (2014). Theoretical modeling of the effect of proton donors and regeneration reactions in the network build-up of epoxy thermosets using tertiary amines as initiators. *European Polymer Journal*, 35-47.
- Gogoi, S., Barua, S., & Karak, N. (2015). Cross-linking kinetics of hyperbranched epoxy cured hyperbranched polyurethane and optimization of reaction conversion by central composite design. *Chemical Engineering Science*, 230–238.
- Hernandez, R. C., & Perez, Y. M. (2006). Determinacion de la cinetica de reaccion de poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera modificado con pentaeritritol mas almidon de yuca glucoxilado, mediante calorimetria de barrido diferencial (DSC). *Trabajo de grado, Universidad industrial de santander*, 2-65.
- Howard, R., & Young, R. (1997). *The Physics of Glassy Polymers*. Springer Science & Business Media.
- Ivirico, J. L. (2008). Síntesis, caracterización y aplicaciones biomédicas de redes de copolímeros basados en poliésteres. *Tesis para la obtencion de título de Doctor por la universidad politécnica de valencia*, 1-211.
- John, N. A., & Georcz, G. A. (1994). DIGLYCIDYL AMINE EPOXY RESIN NETWORKS: KINETICS AND MECHANISMS OF CURE. *Progress in Polymer Science*, 755-795.
- Juarez, M. C., & Morales, M. P. (2015). *Termodinámica Técnica*. Barcelona, España: Paraninfo.
- Konda Reddy Kunduru, A. B. (2015). Castor Oil-Based Biodegradable Polyesters. *American Chemical Society*, 2572–2587.
- Levine, I. N. (2004). *Fisicoquímica*. España: McGRAW-HILL.
- Luna, D. R. (Junio de 1998). COMPETITIVIDAD DE LA CADENA DE OLEAGINOSAS, ACEITES Y GRASAS VEGETALES Y ANIMALES. *Aspectos relevantes del diagnóstico*. Colombia: Colección de documentos IICA 8.
- Mahendran, A. R., Wuzella, G., Kandelbauer, A., & Aust, N. (2012). Thermal cure kinetics of epoxidized linseed oil with anhydride hardener. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 989–998.
- Mano, J. F. (2003). PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS POLÍMEROS EN LA ENSEÑANZA DE LA CIENCIA DE MATERIALES E INGENIERÍA –

- ESTUDIOS DSC SOBRE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO). *Journal of Materials Education*, 155-170.
- Matharu, C. D. (2014). Recent Developments on Biobased Curing Agents: A Review of Their Preparation and Use. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2217–2236.
- Meier, H. M. (2010). Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 10-30.
- Muñoz, G. V. (2014). OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS A PARTIR DE ACEITE DE RICINO. *Proyecto de grado, universidad Icesi*, 1-27.
- Nicolau, A., Mariath, R. M., & Samios, D. (2009). Study of the properties of polymers obtained from vegetable oil derivatives by light scattering techniques. *Materials Science and Engineering*, 452-457.
- Nicolau, A., Samios, D., & Piatnick, C. M. (2012). On the polymerisation of the epoxidised biodiesel: The importance of the epoxy rings position, the process and the products. *European Polymer Journal*, 1266–1278.
- Ogunniyi, D. (2006). Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology*, 1086-1091.
- Roudsari, G. M., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2014). Study of the Curing Kinetics of Epoxy Resins with Biobased Hardener and Epoxidized Soybean Oil. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2111–2116.
- Seyednejad, H., Ghassemi, A. H., & Nostrum, C. F. (2011). Functional aliphatic polyesters for biomedical and pharmaceutical applications. *Journal of Controlled Release*, 168–176.
- Shi, H., Zhang, Z., & Wang, Y. (2005). Mechanism on epoxidation of alkenes by peracids: A protonation-promoted pathway and its quantum chemical elucidation. *Molecular Catalysis A: Chemical*, 13-25.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. México, D.F.: Cengage Learning.
- Tian, H., Tang, Z., Zhuang, X., Chen, X., & Jing, X. (2012). Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application. *Progress in Polymer Science*, 237–280.
- Usó, M. C., Ventura, E. F., & Ventura, J. A. (2012). *Química orgánica general: reactividad de los grupos principales*. Low Cost Books.

Valencia, J. S. (2014). Obtencion y caracterizacion de materiales poliméricos a partir de Aceite de Chontaduro (*Bactris gasipaes*). *Proyecto de grado, universidad Icesi*, 1-76.