CONACYT

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 7 de septiembre de 2020

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **ALAN ISAAC HERNÁNDEZ JIMÉNEZ** titulado Síntesis de Nuevos Monómeros Epóxicos Fotocurables Derivados del Nopol y Estudio de sus Propiedades Térmicas y Mecánicas, el cual fue presentado el día 4 de septiembre de 2020, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

Sinodales

Dr. José Francisco Hernández Gámez
Presidente

M.C. Gladys de los Santos Villarreal
Secretario

M.C. Hortensia Maldonado Textle
Vocal

Vo. Bo. de los Asesores

Dr. Ricardo Acosta Ortiz

M.C. Aida Esmeralda García Valdez

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: ALAN ISAAC HERNÁNDEZ JIMÉNEZ FIRMA

TITULO: Síntesis de Nuevos Monómeros Epóxicos Fotocurables Derivados del Nopol y Estudio de sus Propiedades Térmicas y Mecánicas.

ASESORES: Dr. Ricardo Acosta Ortiz FIRMA

M.C. Alda Esmeralda García Valdez FIRMA

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 4 de Septiembre de 2020

Sello de la Institución

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Síntesis de Nuevos Monómeros Epóxicos Fotocurables Derivados del Nopol y Estudio de sus Propiedades Térmicas y Mecánicas

Presentada por:

ALAN ISAAC HERNÁNDEZ JIMÉNEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

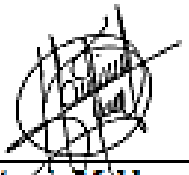
Asesorado por:

Dr. Ricardo Acosta Ortiz
M.C. Aida Esmeralda García Valdez

SINODALES

Dr. José Francisco Hernández Gámez
Presidente

M.C. Gladys de los Santos Villarreal
Secretario



M.C. Hortensia Maldonado Textle
Vocal

Saltillo, Coahuila **Septiembre, 2020**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Síntesis de Nuevos Monómeros Epóxicos Fotocurables Derivados del Nopol y Estudio de sus Propiedades Térmicas y Mecánicas

Presentada por:

ALAN ISAAC HERNÁNDEZ JIMÉNEZ

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Ricardo Acosta Ortiz
M.C. Aida Esmeralda García Valdez

Saltillo, Coahuila **Septiembre, 2020**

DECLARACIÓN

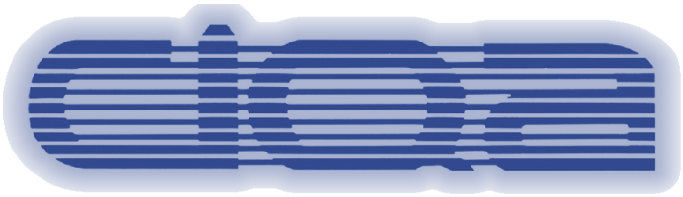
Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 4 de septiembre de 2020

ALAN ISAAC HERNÁNDEZ JIMÉNEZ

Nombre y Firma

Centro de Investigación en Química Aplicada



PROGRAMA DE MAESTRIA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

SÍNTESIS DE POLÍMEROS

TESIS

"SÍNTESIS DE NUEVOS MONÓMEROS EPÓXICOS FOTOCURABLES DERIVADOS DEL NOPOL Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS."

PRESENTADO POR:

ALAN ISAAC HERNÁNDEZ JIMÉNEZ

ASESORES:

DR. RICARDO ACOSTA ORTIZ

M.C. AIDA ESMERALDA GARCÍA VALDEZ

SALTILLO, COAHUILA 4 DE SEPTIEMBRE DE 2020

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) y al departamento de Síntesis de Polímeros por facilitar el uso de sus instalaciones y equipos para el desarrollo de esta tesis.

Agradezco plenamente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado a través de la beca 809888, asi como por el financiamiento del proyecto 282882 de ciencia básica.

Agradezco infinitamente a mis asesores, el Dr. Ricardo Acosta Ortiz y a la Mtra. Aida Esmeralda García Valdez por su gran apoyo, guía, disposición en todo momento y su confianza en mi persona para poder desarrollar este trabajo, quiero expresar que gracias a ustedes siento un gran amor hacía el laboratorio y la síntesis.

A mis sinodales: el Dr. José Francisco Hernández Gámez, a la M.C. Gladys de los Santos Villareal y a la M.C. Hortensia Maldonado Textle, por haber aceptado ser sinodales de este trabajo de tesis y por sus valiosas sugerencias que aportaron a lo largo de toda esta investigación.

A mis padres Noé (Q.E.P.D.) y Obdulia, mis hermanas Eva y Grey por todo su apoyo incondicional que me brindan siempre.

Agradezco al Mtro. Guadalupe Téllez asi como a la L.C.Q. Judith Cabello Romero por su ayuda en la obtención de los espectros de RMN.

Agradezco también al personal del Laboratorio Central por el apoyo en la caracterización de muestras: a la L.C.Q. María Guadalupe Méndez y a la Lic. Blanca Huerta para la obtención de los diagramas de DMA y DSC. Así mismo a la M.C. Maria de Lourdes Guillen Cisneros, por el apoyo en caracterización por Cromatografía de Gases-Masas.

A la Dra. Odilia Pérez Camacho por sus consejos, apoyo y enseñanzas en las clases de química.

Agradezco a mis queridos amigos del posgrado: *Ely*, *Carolina Hunter, Carmen, Edith, Adri y Osvaldo*, gracias por todo su apoyo en las clases, todas las risas y los momentos que pasamos juntos ustedes son mis hermanos de la ciencia. También a Karlita e Ilse mis queridas amigas quienes fueron el grupo de clase más ameno y unido que pude tener.

A mi querida amiga Elizabeth, gracias por ser una de las mas grandes amigas que he conocido, por las vivencias y aprendizajes que compartimos a lo largo de estos dos años, también por las frustraciones y por los buenos momentos que pasamos juntos y sobre todo por la ayuda que nos brindamos siempre.

A Marisol Gálvez (Mari), eres una de las personas más importantes que pude conocer, eres una gran amiga y tu amistad es invaluable.

A Yuli, Saira y Valery mis amigas de Veracruz que conocí desde la tesis de Lic. Gracias a CIQA que nos hizo muy buenos amigos.

A Mayky A. por su apoyo y su amistad, esos momentos de estudio que pasamos a lo largo de 2 años fueron muy gratos para mí compartirlos contigo.

A Jorge A. un gran amigo que sigo conservando del ITM por las conversaciones que teníamos y las risas en cualquier momento del día.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 1, Jefferson Reynosa, Esmeralda, Memo, Nadia, Diego, Nallely Hdz, Angel, Nallely E; Estefan Andre, Irvin, Vania, Rebeca, Alejandra y Jairo Aldair.

A todos: *¡Muchas gracias!*

ÍNDICE DE CONTENIDO.

I.- INTRODUCCIÓN. 1

II.- ANTECEDENTES 3

2.1 Las resinas epóxicas 3

2.2 Curado de las resinas epóxicas 5

2.3 Sustitución del bisfenol A (BPA) en la preparación de resinas epóxicas 10

2.4 Polímeros epóxicos biobasados. 13

2.5 Polímeros epóxicos cicloalifáticos 24

2.6 El nopol 25

2.7 Las fotopolimerizaciones 27

2.8 Fotopolimerizaciones de tipo radical 28

2.9 Fotopolimerización catiónica 30

2.10 Fotopolimerización catiónica de resinas epóxicas 31

2.11 Reacciones de fotopolimerización tiol-ene. 32

2.12 Fotopolimerizaciones híbridas de resinas epóxicas 34

III.- HIPÓTESIS Y OBJETIVOS 39

3.1 Hipótesis 39

3.2 Objetivos 39

3.2.1 Objetivo general 39

3.2.2 Objetivos particulares 39

IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL 40

4.1 Materiales 40

4.2 Equipos 41

4.3 Metodología Experimental. 41

4.3.1 Síntesis del compuesto 2,4,6-tris (2-(6,6-dimetilbiciclo [3.1.1] hept-2-en-2-il)etoxi)-1,3,5-triazina (I-M1). 42

4.3.2 Síntesis del compuesto (2R)-2-((2-(6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)etoxi)metil) oxirano (I-M2). 44

4.3.3 Oxidación de los precursores epóxicos I-M1 y I-M2 para obtener los monómeros 2,4,6-tris(2-(7,7-dimetil-3-oxatriciclo[4.1.1.$0^{2,4}$]octan-2-il)etoxi)-1,3,5,-triazina (M1) y 7,7,-dimetil-2-(2-oxiran-2-ilmetoxi)etil)3-oxatriciclo[4.1.1.$0^{2,4}$]octano(M2). 45

4.3.4 Síntesis de N^1, N^1, N^6, N^6-tetraalilhexano -1,6- diamina (ALA4). 46

4.3.5 Síntesis de la amina alílica 4,4´ metilenbis (N, N´-dialil ciclohexilamina) (CALA4). 47

4.3.6 Síntesis de 2-(dialilamino) etano-1-tiol (THDA). 48

4.3.7 Síntesis de la amina alílica N, N´-(disulfanodiilbis (etano-2,1diil)) bis(N-alilprop-2-en-1-amina) (DSALA4). 49

4.3.8 Determinación de las cinéticas de polimerización de los sistemas epoxi-amina/tiol-ene por medio de la técnica de infrarrojo en tiempo real (RT-FTIR). 50

4.3.9 Polimerización en masa de los sistemas híbridos epoxi/tiol-ene para la determinación de las propiedades Térmicas y Viscoelásticas. 55

4.3.9.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC). 57

4.3.9.2 Análisis Dinámico Mecánico (DMA). 57

V.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS. 58

5.1 Síntesis del monómero M1 58

5.1.1 Caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) 61

5.1.2 Caracterización mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

..... 63

5.2 Síntesis del monómero M2. 65

5.2.1 Caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR). 66

5.2.2 Caracterización mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). 68

5.2.3 Caracterización del monómero M2 por GC-MS 70

5.3 Síntesis de ALA4 Y CALA4 72

5.3.1 Caracterización mediante espectroscopia de FTIR de los agentes de curado ALA4 Y CALA4. 74

5.3.2 Caracterización mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). 75

5.4 Síntesis de DSALA4 79

5.4.1 Caracterización mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) 80

5.5 Estudio de las cinéticas de polimerización 83

5.5.1 Estudio de las cinéticas de polimerización de los sistemas con el monómero M1 mediante RT-FTIR. 83

5.5.2 Estudio de las cinéticas de polimerización de los sistemas con el monómero M2 mediante RT-FTIR. 89

5.6 Caracterización térmica mediante DSC. 92

5.7 Caracterización de las propiedades viscoelásticas en DMA. 94

VI.- CONCLUSIONES 98

VII.- TRABAJO A FUTURO RELACIONADO CON ESTA INVESTIGACIÓN 99

VIII.- PUBLICACIONES RELACIONADAS A ESTA INVESTIGACION 100

8.1 Articulo JCR 100

8.2 Solicitud de Patente 100

IX.- REFERENCIAS. 101

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1.-Diferentes tipos de resinas epoxícas comerciales..... 4
Figura 2.-Metodología de síntesis para la obtención de a) Bisfenol A b) Epiclorhidrina y c) Diglicidil éter de bisfenol A..... 5
Figura 3.-Curado con aminas primarias, las adiciones de las aminas proceden mediante las reacciones 1 y 2 cuando se excluye la reacción 3.[20] 6
Figura 4.-Curado del DGEBA con ácido ftálico.[21] 7
Figura 5.-Polimerización catiónica de los grupos epóxido mediante la acción catalítica de BF_3 y agua como co-catalizador. 8
Figura 6.-Polimerización aniónica de los grupos epóxido mediante la acción catalítica de una amina terciaria. [24] 8
Figura 7.-Reacción de los grupos epoxi con tioles en presencia de aminas terciarias. ... 9
Figura 8.-Algunos Bisfenoles estudiados para el reemplazo del Bisfenol A. 11
Figura 9.-Estructura química del (R, S) -1,1-bis (4-hidroxifenil) -3,3,5-trimetilciclohexano TMC..... 11
Figura 10.-Estructura química de algunos aceites vegetales utilizados para preparar compuestos epóxicos. 15
Figura 11.-Estructura química de la catequina (tanino condensado) y algunos derivados. 16
Figura 12.-Estructura química de terpenos utilizados en la preparación de resinas epóxicas. 17
Figura 13.-Estructura química del compuesto epóxico derivado del limoneno y naftol. 17
Figura 14.-Estructura química de monómeros epóxicos utilizando óxido de limoneno y distintos mercaptanos multifuncionales a partir de reacciones tiol-ene. 18
Figura 15.-Estructura química del eugenol y otros derivados utilizados en la preparación de resinas epóxicas. 19
Figura 16.-Estructura química del éster etílico de difenolato de éter diglicidílico derivado de la lignina. 20
Figura 17.-Síntesis de Isosorbide a partir de D-sorbitol. 21

Figura 18.-Estructura química de algunos compuestos ácidos utilizados en la preparación de resinas epóxicas. 23
Figura 19.-Estructura química de algunos monómeros epóxicos cicloalifáticos. 24
Figura 20.-Preparación del nopol a partir del β-pineno.[84] 26
Figura 21.-Representación general de la polimerización fotoiniciada. 27
Figura 22.-Mecanismo de la fotopolimerización radicálica. 28
Figura 23.-FotoIniciación del Dimetoxifenil acetofenona DMPA iniciador Tipo I. 29
Figura 24.-FotoIniciación de la Benzofenona iniciador Tipo II. 29
Figura 25.-Esquema general de la polimerización catiónica fotoiniciada. 30
Figura 26.-Mecanismo de la fotopolimerización catiónica de apertura de anillo de monómeros epóxicos. 32
Figura 27.-Mecanismo step-growth de las polimerizaciones del tipo tiol-ene. 33
Figura 28.-Esquema representativo de las fotopolimerizaciones híbridas. 35
Figura 29.-Mecanismo de fotopolimerización del sistema aniónico epoxi/tiol-ene.[109] 38
Figura 30.-Metodología experimental de este estudio. 42
Figura 31.-Metodología sintética para preparar el monómero epóxico M1. 43
Figura 32.-Metodología sintética para preparar el monómero epóxico M2. 44
Figura 33.-Metodología sintética para preparar el agente de curado ALA4. 46
Figura 34.-Metodología sintética para preparar el agente de curado CALA4. 47
Figura 35.-Metodología sintética para preparar el precursor THDA del agente de curado DSALA4. 48
Figura 36.-Metodología sintética para la oxidación del precursor THDA para la obtención del agente de curado DSALA4 con enlaces disulfuro. 49
Figura 37.-Reactivos utilizados para las formulaciones en el estudio de las cinéticas de fotopolimerización. 50
Figura 38.-Esquema de la configuración del equipo para la determinación de cinéticas de polimerización en RT-FTIR. 53
Figura 39.-Representación gráfica de cómo obtener la velocidad de fotopolimerización. 54
Figura 40.-Mecanismo de reacción del intermediario I-M1. 58
Figura 41.-Formación de ácido cianúrico como subproducto. 59

Figura 42.-Reacción de formación del dimetil dioxirano usando Oxone y acetona. 60
Figura 43.-Reacción de epoxidación de dobles enlaces por medio del dimetil dioxirano. 60
Figura 44.-Mecanismo de reacción en la epoxidación de los dobles enlaces en un sistema bifásico. 61
Figura 45.-Comparación de espectros de FT-IR de a) nopol, b) compuesto I-M1, c) compuesto M1. 62
Figura 46.-Comparación de espectros de ^{1}H-RMN de: a) nopol, b) compuesto I-M1, c) compuesto M1. 64
Figura 47.-Espectros ^{13}C-RMN del compuesto M1. 65
Figura 48.-Mecanismo de reacción del intermediario I-M2 y formación del compuesto oxidado M2. 66
Figura 49.-Espectros FT-IR comparación de a) nopol, b) compuesto I-M2, c) compuesto M2. 67
Figura 50.-Espectros de ^{1}H-RMN comparación entre a) nopol, b) compuesto I-M2, c) compuesto M2. 69
Figura 51.-Espectros ^{13}C-RMN del compuesto M2. 70
Figura 52.-Caracterización de M2 por GC-MS: a) Cromatograma de M2 y b) espectro de masas de M2 y c) acercamiento en la zona del ión molecular y fragmentos adyacentes. 71
Figura 53.-Mecanismo de reacción de aminas terciarias con bromuro de alilo. 73
Figura 54.-Mecanismo de intercambio de haluros de Finkelstein y reacción con aminas terciarias. 74
Figura 55.-Comparación de los espectros de FTIR de: a) ALA4 y b) CALA4. 75
Figura 56.-Comparación de espectros de ^{1}H-RMN entre a) ALA4 y b) CALA 4. 76
Figura 57.-Acercamiento de la región vinílica de los espectros de protón de: a) ALA4 y b) CALA4. 77
Figura 58.-Estructura de los protones vinílicos y alílicos. 77
Figura 59.-Espectros de ^{13}C-RMN del CALA 4. 78
Figura 60.-Mecanismo de reacción para la obtención del THDA. 79
Figura 61.-Espectros de ^{1}H-RMN de a) THDA y b) DSALA4. 81

Figura 62.-Espectros de ^{13}C-RMN de a) THDA y b) DSALA4. 82
Figura 63.-Análisis de la reactividad de los sistemas fotopolimerizables mediante la técnica de RTFT-IR, de los grupos epóxido (a); de los dobles enlaces (b) y de los grupos tiol (c) en los sistemas híbridos epoxi/tiol-ene utilizando el monómero M1. 84
Figura 64.-Reacción de intercambio de disulfuros y grupos tiol. 86
Figura 65.-Reacciones del doble enlace a) homopolimerización y b) ciclación en las aminas alílicas. 87
Figura 66.-Reacción tiol-epóxido. 88
Figura 67.-Análisis de la reactividad de los sistemas fotopolimerizables mediante la técnica de RTFT-IR: a) de los grupos epóxido del monómero M2; b) de los dobles enlaces de los agentes de curado y c) de los grupos tiol del PTKMP, en los sistemas híbridos epoxi. 89
Figura 68.-Termogramas de DSC de las mezclas formuladas. 92
Figura 69.-Gráficos de módulo de almacenamiento Vs temperatura de los sistemas formulados. 95
Figura 70.-Gráficos de módulo de pérdida Vs temperatura para los polímeros derivados de los sistemas formulados. 97

INDICE DE TABLAS.

Tabla 1.Reactivos utilizados en la preparación de monómeros, endurecedores y tiol para fotopolimerizaciones tiol-ene. 40
Tabla 2.-Formulaciones para el estudio de RT-FTIR del monómero M1 y los distintos agentes de curado. 51
Tabla 3.-Formulaciones para el estudio de RT-FTIR del monómero M2 y los distintos agentes de curado. 51
Tabla 4.-Formulaciones para la fotopolimerización en masa del monómero M1. 55
Tabla 5.-Formulaciones para la fotopolimerización en masa del monómero M2. 56
Tabla 6.-Velocidades de fotopolimerización de los grupos epóxido del monómero M1 en el sistema epoxi/tiol-ene en conjunto con el PTKMP (40 % molar) y DMPA (1 % molar). 85

Tabla 7.-Velocidades de fotopolimerización de los grupos doble enlace de los agentes de curado en el sistema epoxi/tiol-ene en conjunto con el monómero M1 y PTKMP (40 % molar) y DMPA (1 % molar)..... 87
Tabla 8.-Velocidades de fotopolimerización de los grupos tiol del PTKMP en el sistema epoxi/tiol-ene en conjunto con el monómero M1 y agentes de curado (40 % molar) y DMPA (1 % molar)..... 88
Tabla 9.-Velocidades de fotopolimerización de los grupos epóxido del monómero M2 en el sistema epoxi/tiol-ene en conjunto con los agentes de curado y el PTKMP ambos en una concentración 40 % molar y DMPA al 1 % molar. 90
Tabla 10.-Velocidades de fotopolimerización de los grupos doble enlace de los agentes de curado en el sistema epoxi/tiol-ene en conjunto con el monómero M2 y PTKMP (40 % molar) y DMPA (1 % molar)..... 91
Tabla 11.-Velocidades de fotopolimerización de los grupos tiol del PTKMP en el sistema epoxi/tiol-ene en conjunto con el monómero M2 y agentes de curado (40 % molar) y DMPA (1 % molar)..... 91
Tabla 12.-Resumen de los datos obtenidos del análisis de DMA..... 97

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIMBOLOGÍA.

1-MI	1-metilimidazol
1,3 PDT	1,3 ditiolpropano
1,6-HDT	1,6-ditiolhexano
3,4-EP	3,4-epoxiciclohexil metil 3´,4´epoxiciclohexano carboxilato
4VCHDO	4-vinil-1-ciclohexeno diepóxido
^{1}H-RMN	Resonancia magnética de protón ^{1}H
^{13}C-RMN	Resonancia magnética de carbono ^{13}C
AIBN	Azobisisobutironitrilo
ALA4	N^1, N^1, N^6, N^6-tetraalilhexano -1,6- diamina
BDMA	Bencildimetilamina
BF_3	Trifluoruro de boro

BME	Benzoin éter
BMP	3-mercaptopropionato
BPA	Bisfenol A
$CaCO_3$	Carbonato de sodio anhidro
CALA4	4.4´-metilenbis(N, N-dialilciclohexilamina)
CHO	Óxido de ciclohexeno
CN	Trialilcianurato
CQ	Canforoquinonas
DEAP	Dialcoxiacetofenonas
DEU-EP	Resina epóxica dieugenol
DGEBA	Diglicidil éter del bisfenol A
DGEDP-etilo	Resina epóxica a partir del éster etílico de difenolato de éter diglicidílico
DHE	Resina epóxica a base de 2-metoxi-4-propilfenol (dihidroeugenol)
DMA	Análisis dinámico mecánico (Dynamic Mechanical Analysis)
DMPA	2,2-Dimetoxif-2-fenil acetofenona
DMSO	Dimetilsulfóxido
DPPI	(4-deciloxifenil) feniliodonio hexafluoroantimonato
DSALA4	N, N´-(disulfandiilbis(etan-2,1-diil)) bis (N-alilprop-2-en-1-amina)
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimeter)
E'	Módulo de almacenamiento
E''	Módulo de pérdida
FT-IR	Infrarrojo de transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografía de gases-masas
GEC	Monómero epóxico a base de la catequina
HAP	Hidroxilalquilo fenil acetofenona
HDDA	1,6-haxanodioldiacrilato
I-M1	2,4,6-tris (2-(6,6-dimetilbiciclo [3.1.1] hept-2-en-2-il)etoxi)-1,3,5-triazina
I-M2	(2R)-2-((2-(6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)etoxi)metil) oxirano
IS-EPO	Resina epóxica a base de isosorbide
KH_2PO_4	Fosfato monopotásico
K_2HPO_4	Fosfato dipotásico

KOH	Hidróxido de potasio
MHHPA	Anhídrido hexahidro-4-metilftálico
MIR	Zona media del espectro de infrarrojo
MNA	Anhídrido de metilo nádico
MPA	Ácido maleopímico
M1	2,4,6-tris(2-(7,7-dimetil-3-oxatriciclo[4.1.1.$0^{2,4}$]octan-2-il)etoxi)-1,3,5,-triazina
M2	7,7-dimetil-2-(2-oxiran-2-il-metoxi) etil)-3-oxatriciclo [4.1.1.0 ^{2,4}] octano
Na_2SO_4	Sulfato de sodio anhidro
PGE	Fenilglicidiléter
PGrGe	Resina epóxica a base de ácido gálico
PTKMP	Pentaeritritol tetrakis (3-mercaptopropionato)
RMN	Resonancia magnética nuclear
RT-FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en tiempo real
TAC	Pentaeritritoltriacrilato
TBAB	Bromuro de tetrabutilamonio
TEU-EP	Monómero epóxico basado en eugenol con estructura ramificada
T_g	Temperatura de transición vítrea
THDA	2-(dialilamino) etano-1-tiol
TMA	Terpeno maléico anhídrido
TME	Resina epóxica de tipo éster terpeno maléico
TMPTMP	Trimetilolpropano trimercaptopropionato
TPEU-EP	Resina epóxica derivada del eugenol de estructura ramificada
TPO	Óxido de fosfina
TPU-EP	Resina epóxica derivada del eugenol de tipo éster aromático
TRIET	Trietilenglicol diviniléter

RESUMEN

En esta investigación se prepararon dos monómeros epóxicos biobasados a partir del nopol, terpenoide derivado del β-pineno. Este compuesto se usó como materia prima para preparar los siguientes compuestos: a) 2,4,6,-tris (2-(7,7-dimetil-3-oxatriciclo [4.1.1.0 ^{2,4}] octan-2-il) etoxi)1,3,5.triazina (M1) y b) 7,7-dimetil-2-(2-oxiran-2-il-metoxi) etil)-3-oxatriciclo [4.1.1.0 ^{2,4}] octano (M2). El compuesto M1 se preparó mediante una reacción de sustitución nucleofílica aromática entre el alcóxido del nopol y el cloruro cianúrico para obtener un intermediario insaturado que fue posteriormente epoxidado usando dimetil dioxirano como agente oxidante. Para obtener el monómero M2 se utilizó igualmente el alcóxido del nopol en conjunto con la epiclorhidrina, para obtener el compuesto intermediario insaturado que fue epoxidado en una segunda etapa usando el mismo agente oxidante. También se prepararon dos agentes de curado de tipo diamina terciaria alilada el 4.4´-metilenbis(N, N-dialilciclohexilamina) [CALA4] y el N, N´-(disulfandiilbis(etan-2,1-diil)) bis (N-alilprop-2-en-1-amina) [DSALA4]. Los monómeros se fotopolimerizaron mediante la técnica epoxi/tiol-ene en la cual se combina la polimerización aniónica del monómero epóxico con la fotopolimerización tiol-ene, para producir una co-red entrecruzada de tipo poliéter-polisulfuro. Al combinar los dos monómeros con los dos agentes de curado se encontró que el sistema con el M1, CALA4 y el pentaeritritol tetrakis 3-mercaptopropionato (PTKMP) mostró las mejores propiedades de reactividad, así como de módulo de almacenamiento y temperatura de transición vítrea (T_g). Al combinar ambos monómeros se observó un efecto sinergístico en el cual los polímeros obtenidos mostraron un mejor módulo de almacenamiento que los monómeros por separado.

I.- INTRODUCCIÓN.

En los últimos años se ha incrementado enormemente el interés en el desarrollo de materiales de base biológica [1], en parte, debido al agotamiento gradual de los recursos naturales no renovables como el petróleo, que es la materia prima principal para preparar los plásticos convencionales, y por otro lado, al interés de tener materiales más ecológicos y sustentables. Este interés ha propiciado que en la actualidad más investigadores estén interesados en sintetizar nuevos compuestos químicos que tengan su origen en alguna fuente natural renovable.[2] Se han preparado biopolímeros a partir de diferentes tipos de fuentes naturales como lo son la celulosa, lignina, terpenos ,taninos, etc.[3] Sin embargo, la principal desventaja de estos materiales frente a los polímeros convencionales es que, en general, presentan propiedades mecánicas inferiores, lo cual ha incentivado el desarrollo de nuevos biopolímeros que presenten propiedades comparables o superiores a los obtenidos a partir de petroquímica.

En la actualidad, el diglicidil éter del bisfenol A (DGEBA) representa el 90 % del consumo de las resinas epóxicas a nivel mundial. [4] Este compuesto se produce a partir del bisfenol A y de la epiclorhidrina, las cuales son materias primas obtenidas de la petroquímica, y que presentan problemas toxicológicos. Es por esta razón que, aunque el DGEBA es muy barato y los polímeros derivados de éste presentan excelentes propiedades mecánicas, se han buscado compuestos biobasados que pueden ser una alternativa más ecológica a este compuesto.

En los últimos años se ha reportado la síntesis de resinas epóxicas cicloalifáticas [5–7] principalmente, debido a la toxicidad reportada del bisfenol A,[8–10] que ya se mencionó es una de las materias primas para preparar el DGEBA. Las resinas epóxicas cicloalifáticas presentan ventajas sobre las resinas epóxicas aromáticas tales como una alta resistencia a la degradación UV, bajas constantes dieléctricas, temperaturas de transición vítrea (T_g) relativamente altas y menor viscosidad que las resinas epóxicas aromáticas, lo cual las hacen también adecuadas para aplicaciones como recubrimientos en las que el polímero está expuesto a la intemperie, así como también en la preparación de componentes para transformadores eléctricos.

En este documento se reporta el empleo de nopol -el cual es un terpenoide derivado de del β-pineno- como materia prima para obtener dos monómeros epóxicos cicloalifáticos biobasados: a) 2,4,6,-tris(2-(7,7-dimetil-3-oxatriciclo [4.1.1.$0^{2,4}$] octan-2-il) etoxi)1,3,5.triazina (**M1**) y b) 7,7-dimetil-2-(2-oxiran-2-il metoxi) etil)-3-oxatriciclo [4.1.1.0 ^{2,4}] octano (**M2**). El nopol posee una estructura bicíclica cicloalifática conectada a un grupo hidroxietilo. El grupo hidroxilo en su estructura permite introducir grupos fotopolimerizables como acrilatos o grupos epóxido.

En este estudio también se sintetizaron dos agentes de curado de tipo amina terciaria alílica para la fotopolimerización epoxi/tiol-ene de las resinas epóxicas preparadas: a) N, N´-(disulfanediilbis(etan-2,1-diil))bis (N-alil prop-2-en-1 amina) **(DSALA4)** y b) 4, 4´metilen bis(N, N´-dialilciclohexilamina) **(CALA4)** y se comparó su eficiencia contra la del agente de curado ALA4. Estos monómeros y agentes de curado se fotopolimerizaron por medio del sistema epoxi/tiol-ene y se determinó su reactividad mediante la técnica de espectroscopia de FTIR. Las propiedades térmicas y viscoelásticas de estos sistemas se determinaron usando la técnica de análisis diferencial de barrido (DSC) y análisis dinámico mecánico (DMA).

II.- ANTECEDENTES.

2.1 Las resinas epóxicas.

Las resinas epóxicas fueron descubiertas en 1909 por Prileschajew permaneciendo disponibles comercialmente por más de medio siglo. Son materiales de alto desempeño para aplicaciones en donde se requieren excelentes propiedades mecánicas, térmicas, de superficie, o de resistencia química.[11,12] Pertenecen a la familia de los polímeros termoestables, y son importantes como matriz polimérica para la fabricación de materiales compuestos, ya sea utilizando fibras de vidrio o fibras de carbono. Las resinas epóxicas son monómeros o pre-polímeros de bajo peso molecular que poseen más de un grupo funcional reactivo de tipo epóxido u oxirano en su estructura. La química y tecnología involucrada en el curado y aplicación de estos compuestos han sido discutidas en varios reportes.[13–16]

Las resinas epóxicas son líquidos o sólidos que se tornan duros e infusibles, cuando se someten a un proceso de entrecruzamiento, mediante la acción de un agente de curado, los cuales son compuestos químicos que tienen en su estructura grupos amino, hidroxilo, carboxilo o ácidos inorgánicos. Todos estos grupos pueden llevar a cabo reacciones de apertura de anillo de los grupos oxirano, ya sea de tipo catiónica o aniónica. Es necesario que estos compuestos presenten una funcionalidad de dos o más de tales grupos, por molécula en la resina epóxica precursora, con la finalidad de obtener polímeros con una estructura química entrecruzada.

Tomando en cuenta el origen de los grupos epóxido, la familia de las resinas epóxicas se divide en seis grupos fundamentales: éteres glicídicos, ésteres glicídicos, aminas glicídicas, alifáticas lineales, ciclo alifáticas y resina epoxícas de tipo novolac.[11,17] cuyas estructuras químicas se muestran en la Figura 1.

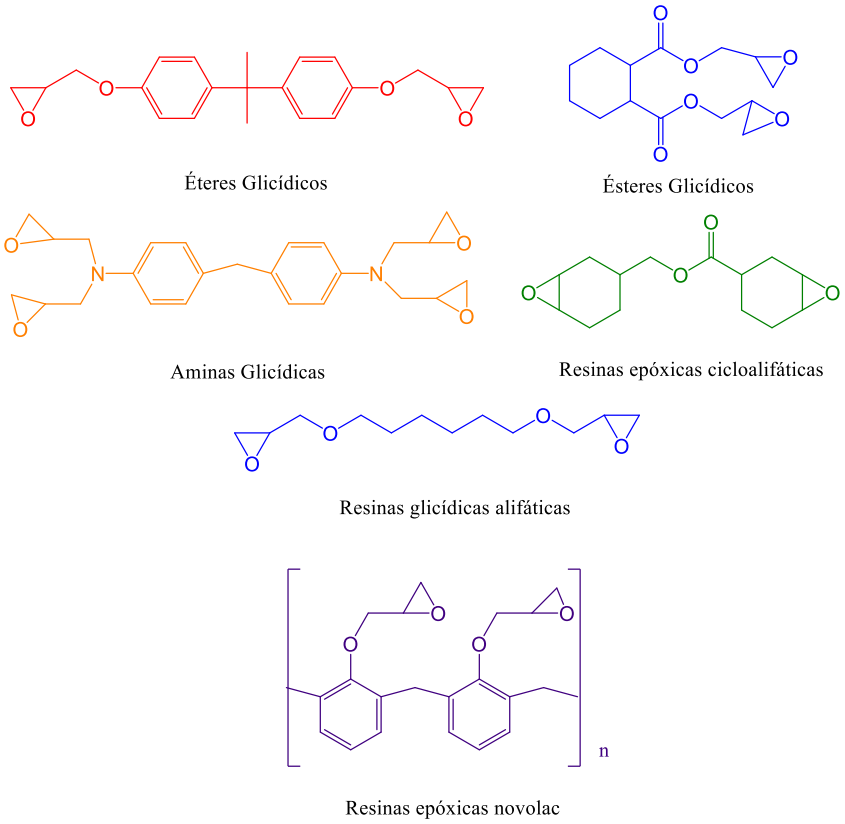


Figura 1.-Diferentes tipos de resinas epoxícas comerciales.

Hoy en día los éteres glicídicos son los más utilizados en la industria y representan el 90% de las resinas epóxicas comerciales. El DGEBA es el compuesto más importante de este grupo y esto se debe a su alta reactividad y bajo costo, así como a su fácil obtención mediante el uso de compuestos derivados de la petroquímica. El DGEBA se prepara mediante la reacción de alquilación de bisfenol A con epiclorhidrina. Además, cabe mencionar que el bisfenol A es relativamente barato, ya que se prepara a partir de acetona y fenol. En contraparte el compuesto más caro en la producción de DGEBA es la epiclorhidrina, la cual se prepara a partir del propileno. La metodología involucrada para su obtención son mostrados en la siguiente Figura 2.[17,18]

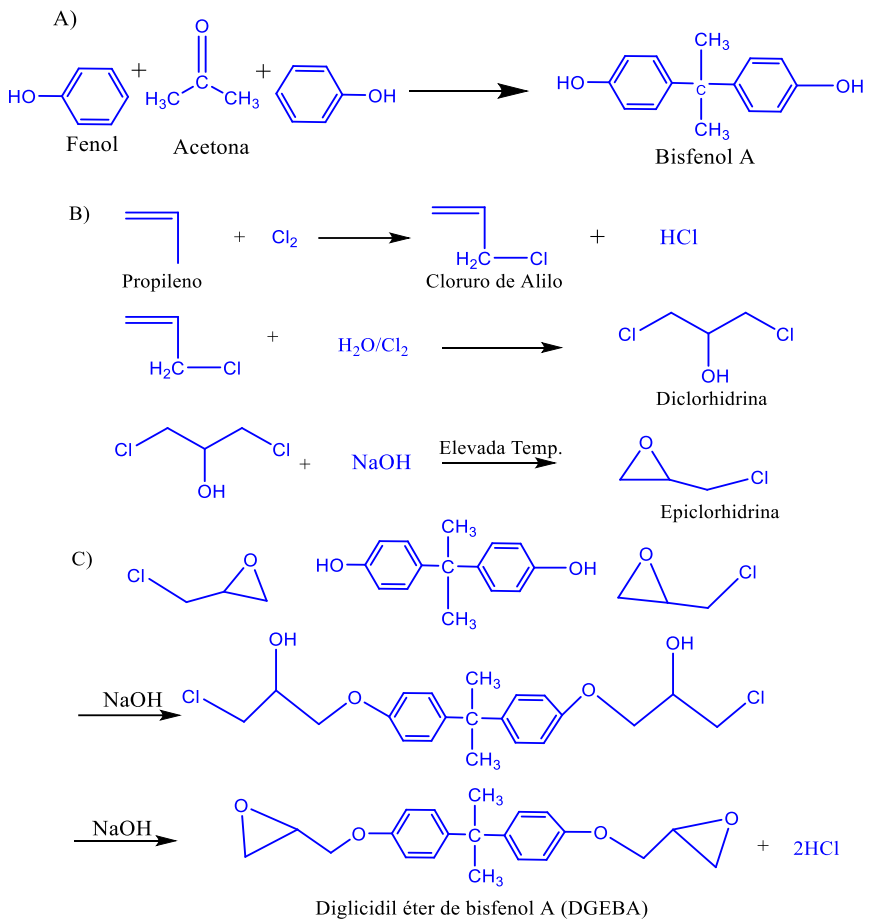


Figura 2.-Metodología de síntesis para la obtención de a) Bisfenol A b) Epiclorhidrina y c) Diglicidil éter de bisfenol A.

2.2 Curado de las resinas epóxicas.

Las resinas epóxicas por sí mismas no presentan ninguna propiedad técnica útil hasta que son sometidas al proceso de curado. El curado de una resina epóxica involucra la formación de una red tridimensional rígida a partir de la reacción con un agente de curado o endurecedor. Estas reacciones químicas permiten la formación de enlaces covalentes en todas las direcciones sin liberación de subproductos. Los agentes de curado o endurecedores más utilizados pueden ser clasificados como agentes de reticulación polifuncionales (co-reactivos) ó como agentes catalíticos.[19] Los agentes de curado catalítico generalmente son aminas terciarias que inician la homopolimerización de la resina epóxica, mientras que los agentes de reticulación polifuncionales unen las

moléculas de resina epoxi entre sí actuando como co-monómero. En algunos sistemas utilizados se pueden involucrar ambos tipos de mecanismos.

Una característica distintiva de la química del curado de las resinas epóxicas es que la reacción implica la apertura del anillo epóxido, mediante reacciones de adición de moléculas nucleófilas, en condiciones básicas o ácidas. Las reacciones de apertura de anillo involucran ya sea el ataque de especies nucleofílicas en uno de los átomos de carbono del epóxido, como en el caso de un agente de curado de amina, o el ataque de especies ácidas en el átomo de oxígeno, como es el caso de la polimerización catiónica de las resinas epóxicas. Estas reacciones de apertura de anillo de los epóxidos se llevan a cabo mediante mecanismos iónicos. El enlace que se rompe es el enlace altamente polar carbono-oxígeno y estas reacciones pueden llevarse a cabo en ausencia de disolvente o en su defecto en disolventes polares.

Algunas reacciones de curado son las siguientes:

1.- Reacción con aminas primarias.

Las aminas primarias alifáticas y aromáticas, pueden reaccionar con el grupo epóxido mediante una reacción de adición, sin formación de subproductos. Shechter et al., [20] sugirió que la adición de las reacciones de amina, procede como se describe en la Figura 3:

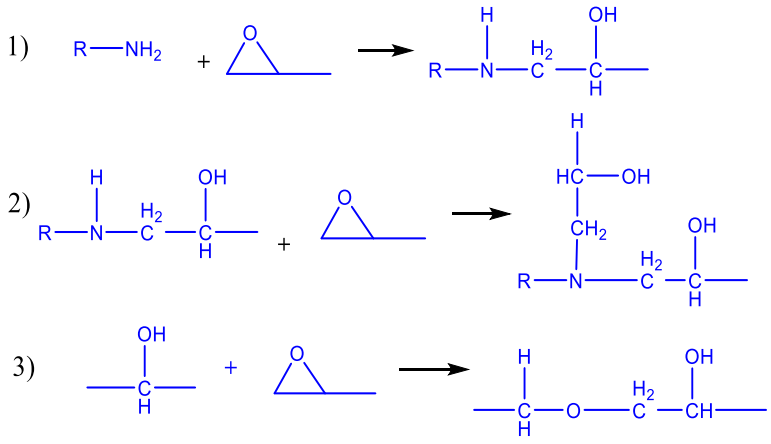


Figura 3.-Curado con aminas primarias, las adiciones de las aminas proceden mediante las reacciones 1 y 2 cuando se excluye la reacción 3.[20]

2.- *Reacción con anhídridos ácidos*.

La reacción de curado con anhídridos ácidos se lleva a cabo mediante la reacción del grupo oxhidrilo del oligómero de la resina epóxica, al esterificarse con compuestos de tipo anhídrido ácido. Es necesario el uso de un agente de curado catalítico como son los imidazoles con la finalidad de que generen grupos hidroxilo, los cuales a su vez reaccionaran con el anhídrido para generar el polímero entrecruzado. Los polímeros epóxicos derivados de estos procesos de curado generalmente exhiben mejor estabilidad térmica y resistencia a la radiación que los sistemas curados con aminas.[21,22]

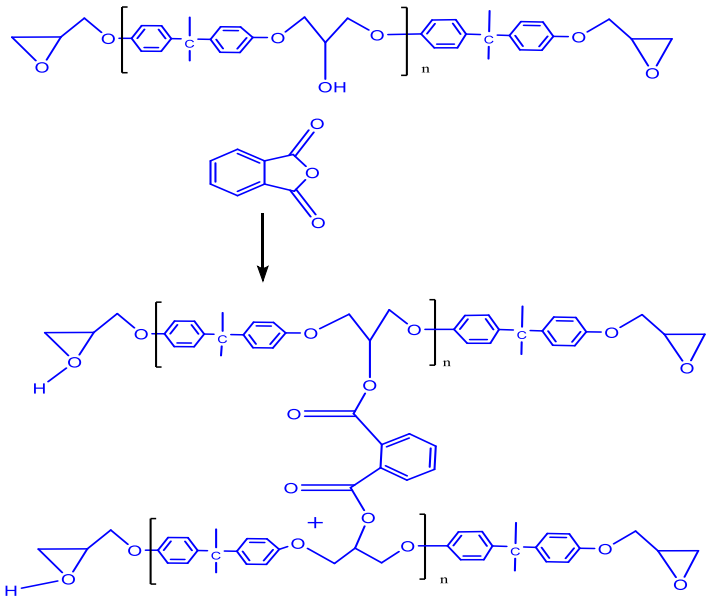


Figura 4.-Curado del DGEBA con ácido ftálico.[21]

3.- *Reacciones Catalíticas.*

Las reacciones catalíticas se caracterizan por la reacción de homopolimerización del propio grupo epóxido. Tanto las bases como los ácidos de Lewis pueden catalizar la homopolimerización al inducir propagación aniónica y catiónica, respectivamente, generando de esta manera un poliéter. La polimerización catalítica de los monoepóxidos da como resultado polímeros lineales, mientras que los diepóxidos dan una red reticulada:

a) Polimerización catiónica de los grupos epoxi:

Esta reacción se ve facilitada por la acción catalítica de ácidos de Lewis; en la práctica comercial el tipo más importante de iniciador para curar epóxidos es el trifluoruro de boro

($BF_{3)}$, generalmente en forma de complejos BF_3. Los ácidos de Lewis inician la polimerización a través de la formación de iones de oxonio-carbonio. Es necesario un iniciador adecuado para producir dichos iones. Se ha propuesto que el mecanismo de inicio de la homopolimerización de resinas epoxi por los complejos BF_3 proceda de la siguiente manera:[17]

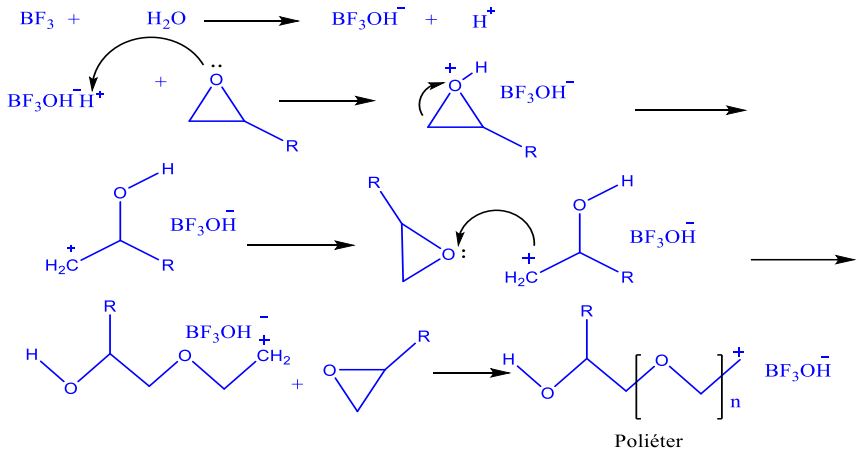


Figura 5.-Polimerización catiónica de los grupos epóxido mediante la acción catalítica de BF_3 y agua como co-catalizador.

b) Polimerización aniónica de los grupos epoxi:

Esta reacción se lleva a cabo por la acción catalítica de las aminas terciarias, es decir, son aminas que no poseen hidrógenos unidos directamente al átomo de nitrógeno. Así mismo, puede llevarse a cabo por hidróxidos metálicos. Narracott y Newey[23,24] propusieron un mecanismo de iniciación de la polimerización aniónica de los epóxidos como resultado del ataque de la amina terciaria sobre el epóxido, siendo la especie propagante el zwiterion amina terciaria- alcóxido resultante.

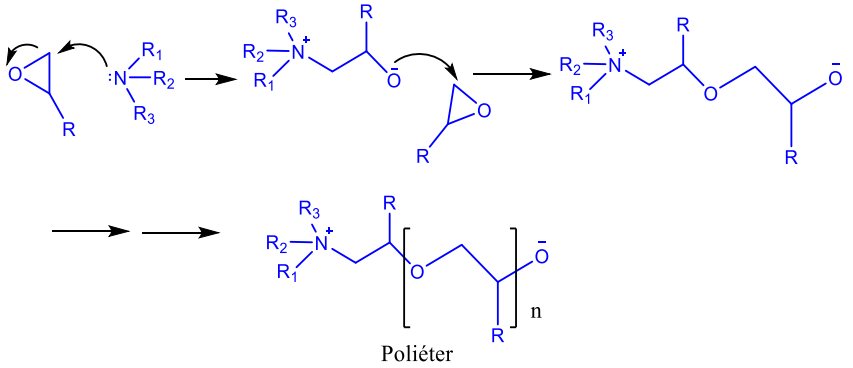


Figura 6.-Polimerización aniónica de los grupos epóxido mediante la acción catalítica de una amina terciaria. [24]

4) Reacción con tioles en presencia de aminas terciarias en relación catalítica:

Las resinas epóxicas pueden entrecruzarse utilizando mercaptanos mediante una adición nucleofílica de grupos tiolato sobre el anillo epóxido. En presencia de bases suficientemente fuertes, sucede un intercambio de protones ácido-base lo que conduce a la desprotonación del tiol, produciendo un anión tiolato que es lo suficientemente nucleófilo para atacar el anillo epóxico. La reacción tiolato-epóxido es autocatalítica debido a la formación de grupos hidroxilo que facilitan la apertura del anillo del grupo epóxido.[25] El mecanismo de reacción se vuelve más complejo cuando se trata de catalizadores del tipo amina terciaria nucleofílica (Figura 7). Loureiro *y col.*[26] estudiaron la cinética de este tipo de curado tiol-epoxi catalizada por una amina terciaria, utilizando bencildimetilamina (BDMA) con baja basicidad, pero con una característica nucleofílica en el curado de compuestos modelo, utilizando 3-mercaptopropionato (BMP) y fenilglicidiléter (PGE). Ellos encontraron que la reacción inicia muy lentamente, seguido de una autoaceleración que termina con la finalización del proceso de curado.

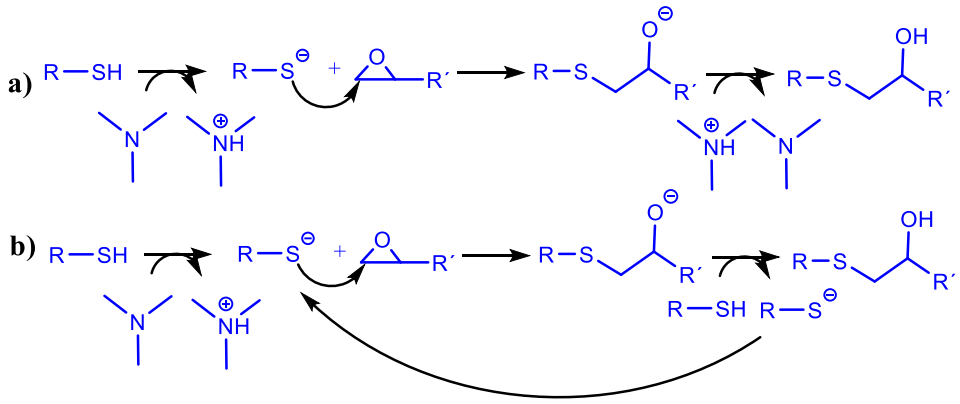


Figura 7.-Reacción de los grupos epoxi con tioles en presencia de aminas terciarias.

Las reacciones de curado de los grupos epóxido son altamente exotérmicas, por lo que resulta necesario el control de la temperatura para evitar que el material se degrade durante la reacción de curado. Algunas de estas reacciones de curado pueden realizarse a temperatura ambiente, pero la gran mayoría requieren de aplicación de calor para que reaccionen adecuadamente los grupos epóxido e hidroxilo.[21,24] Existen agentes de

curado que actúan a temperatura ambiente, aunque algunos en forma tan lenta que el entrecruzamiento efectivo podrían requerir periodos muy largos de tiempo.

2.3 Sustitución del bisfenol A (BPA) en la preparación de resinas epóxicas.

Actualmente las resinas epóxicas comprenden uno de los polímeros termoestables más importantes y que ocupan el 70% del mercado actual de termofijos.[27,28]Estas resinas se caracterizan por poseer una excelente combinación de propiedades entre ellas excelente estabilidad dimensional y resistencia química las cuales lo hacen útiles para diversas aplicaciones industriales.[27] Las resinas epóxicas consumidas en el mundo en su mayoría son derivadas del diglicidil éter de bisfenol A[3] (DGEBA) y constituyen el 90% de las resinas epóxicas en el mercado, debido a como se mencionó anteriormente, que esta se prepara a partir de materias primas derivadas del petróleo que son baratas y se caracterizan por tener excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, recientemente se ha investigado a detalle al bisfenol A (BPA), ya que este se utiliza para la fabricación de materiales que están en contacto con los alimentos, y ha sido prohibido su uso en varios países. Se ha determinado que induce efectos a largo plazo, similares a los que provoca el estrógeno en los organismos vivos.[29]

De la misma manera se ha suscitado un impacto negativo después de encontrarse que la epiclorhidrina presenta propiedades carcinogénicas.[30] Como consecuencia ha surgido la urgencia de encontrar alternativas a las resinas derivadas del bisfenol A en la preparación de resinas epóxicas. En este sentido, se han implementado principalmente tres estrategias: 1) reemplazar el bisfenol A con otros tipos de bisfenol; 2) desarrollo de nuevos compuestos epóxicos de distinta naturaleza y por último 3) mediante mezclas con otros tipos de resina, las cuales puedan competir con las propiedades de la resina de bisfenol A y de esa forma poder cubrir los distintos ámbitos en los que se utiliza.

Como se menciona, los primeros candidatos más obvios a sustituir al bisfenol A fueron otros tipos de bisfenoles como lo son el Bisfenol C, el Bisfenol S y el Bisfenol F, los cuales estructuralmente (Figura 8) sugerían no tener algún efecto endocrino, sin embargo, a la fecha se han estudiado sus efectos a la salud y algunos aún siguen en discusión por lo tanto resultaron no ser una alternativa segura como sustituyentes del BPA.[31,32]

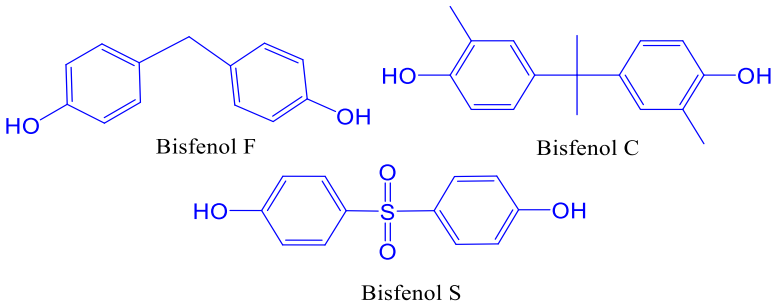


Figura 8.-Algunos Bisfenoles estudiados para el reemplazo del Bisfenol A.

Por el contrario, se ha estudiado también el monómero (R, S) -1,1-bis (4-hidroxifenil) -3,3,5-trimetilciclohexano (TMC) un tipo de bisfenol cuya estructura se muestra en la Figura 9. Keminer et al. [33] reportaron que este bisfenol tiene un mayor potencial como reemplazo del BPA .

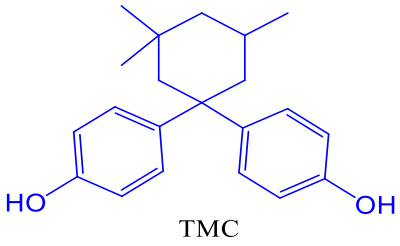


Figura 9.-Estructura química del (R, S) -1,1-bis (4-hidroxifenil) -3,3,5-trimetilciclohexano TMC.

La segunda alternativa para reemplazar al BPA es el desarrollo de nuevos monómeros epóxicos. Se propone la búsqueda de nuevos dioles o alcoholes multifuncionales, del tipo no-bisfenol,[34,35] con estructuras aromáticas, alifáticas y cicloalifáticas, que pueden alquilarse con epiclorhidrina, para formar diglicidiléteres. Este es un método muy práctico para poder obtener compuestos epóxicos. Sin embargo, la búsqueda de igual manera se ve limitada a compuestos que no presenten toxicidad, o algún efecto endocrino. Además, la resina resultante debe cumplir con un perfil de propiedades similares o superiores al de las resinas que contienen BPA. Es por esto que se ha propiciado un gran interés por la preparación de compuestos epóxicos derivados de productos naturales, los cuales teóricamente no debieran presentar toxicidad alguna, sin embargo, el principal reto es que estas resinas puedan competir en cuanto a propiedades mecánicas con el DGEBA.

Como última alternativa al remplazo del DGEBA, se tiene la búsqueda de nuevas mezclas de resinas que compitan con las propiedades de las resinas a base de bisfenol A, lo cual no implica dejar completamente de producir el DGEBA. Más bien el enfoque es a realizar mezclas de polímeros obteniendo una nueva resina que pueda tener mejores propiedades que las de cada uno de los componentes utilizados por separado, es decir, se espera obtener un efecto sinergístico al incorporar las propiedades de ambas resinas en la formulación. Un ejemplo de esto lo encontramos en el ámbito de los recubrimientos en donde se han ensayado mezclas de resinas de poliésteres con poliacrilatos o poliésteres con poliuretanos, así como mezclas un poco más complejas como las de poliacrilatos con polivinilos y poliésteres.[36] Sin embargo, estos ensayos no han logrado el reemplazo potencial del uso del DGEBA para la misma aplicación.

Como resultado de estas estrategias para reemplazar el DGEBA, las tendencias y perspectivas recaen en conocer el perfil de propiedad requerido para cierta aplicación, y en base a estudios lograr reducir el contenido de DGEBA en las formulaciones, es decir, lograr el perfil de propiedades requerido mediante el uso de mezclas con resinas DGEBA. Estos estudios centran su investigación en el efecto que tiene la variación de la mezcla de resinas, en donde recientemente se han incorporado resinas de base biológica.

A partir de estos estudios se ha reportado las proporciones de ambas resinas en las que la propiedad requerida no se ve demeritada. En este sentido podemos mencionar los estudios llevados a cabo por Mantzaridis y col.[37] quienes desarrollaron una resina epóxica a base de ácido gálico (PGrGe) los cuales mezclaron con la resina del DGEBA, ellos estudiaron como variaba la T_g de las mezclas, y como resultado, se pudo remplazar un 60% de DGEBA dentro de la formulación obteniendo buenas propiedades mecánicas. Por otro lado, un estudio similar llevado a cabo por Nouailhas y colaboradores,[38] se enfocó en la síntesis de un monómero epóxico (GEC) a base de la catequina, la cual alquilaron con epiclorhidrina. Basados en este estudio se pudieron conocer las propiedades mecánicas de la mezcla de DGEBA con GEC estudiados en dos distintas proporciones 75/25 y 50/50 respectivamente. Las temperaturas de transición vítrea y el módulo de almacenamiento de dichas mezclas fueron comparados con respecto a las del DGEBA comercial al 100%. Ellos concluyeron que las formulaciones de la mezcla con

GEC resultaron en mejores propiedades térmicas comparadas con el DGEBA comercial pudiendo sustituir hasta un 50% de este.

2.4 Polímeros epóxicos biobasados.

En los últimos años se ha incrementado la conciencia ambiental y de sustentabilidad, en la que los materiales de base biológica han ganado un gran interés debido al agotamiento de los recursos no renovables. Como consecuencia, se ha empezado a investigar la preparación de diversos polímeros utilizando diversas materias primas derivadas de recursos naturales, como los carbohidratos, el almidón, las proteínas, las grasas y los aceites vegetales, los cuales son atractivos por su bajo costo y biodegradabilidad.[13]

Es importante aclarar que un material biobasado no siempre tiene la característica de ser biodegradable ya que esta es una funcionalidad especial conferida al material sea o no de base biológica. Los materiales biodegradables no son fabricados obligatoriamente con materias primas renovables; también pueden producirse por medio de petroquímica. Por lo tanto, la biodegradabilidad de un material no depende de la materia prima, sino de la estructura química y la capacidad que tiene de fragmentarse y descomponerse.

La gran importancia del uso de productos biobasados radica en la necesidad de producir materiales biodegradables y no biodegradables, pero el principal objetivo es que puedan ser sintetizados a partir de recursos renovables [2] y que durante el proceso de elaboración se utilice y genere una menor cantidad de reactivos y subproductos contaminantes o de difícil disposición o confinamiento.

Como ya se mencionó, la problemática de las resinas epoxícas a base de BPA ha derivado en la investigación de nuevos monómeros epóxicos. Actualmente las investigaciones en este tópico se centran en compuestos que tengan su origen en alguna fuente natural. Por ejemplo, se ha propuesto que resinas epóxicas obtenidas a partir de biomasa pudiera ser una alternativa a dicha problemática.

A continuación, se enlistan algunas fuentes de origen natural que se han usado como materias primas para preparar nuevas resinas epóxicas:

1.- Aceites vegetales.

Los aceites vegetales representan un recurso renovable que puede usarse como material de partida para generar nuevos compuestos epóxicos, debido a que presentan grupos funcionales como grupos éster, dobles enlaces y grupos hidroxilos. Dependiendo de la fuente de origen, algunos estudios en que se usaron los aceites vegetales y su modificación química por transesterificación,[39] epoxidación[40] y acrilación,[41] encontraron que la epoxidación resultó ser una de las rutas más viables y en particular la enzimática, fue muy efectiva y respetuosa con el medio ambiente con una conversión de oxirano cerca del 90%.

Es así como los aceites vegetales y su gama de variaciones estructurales aunado a su disponibilidad y su costo relativamente bajo, hacen de estos una materia prima atractiva para preparar resinas epóxicas biobasadas, incluso a nivel industrial.[42] Estos triglicéridos y los ácidos grasos derivados, son materias primas importantes en la preparación de materiales poliméricos de base biológica. Kadam et al. [43] realizaron un estudio para la obtención de resinas epóxicas en el que se sintetizaron dos monómeros epóxicos a partir de aceite de karanja. Este aceite epoxidado se hizo reaccionar con ácidos de base biológica, tales como ácido cítrico y ácido tartárico, lo que resultó en materiales totalmente de base biológica. Los datos del análisis termogravimétrico revelaron que la estabilidad térmica de esas resinas era comparable con las de las resinas epóxicas comerciales. Además se llevaron a cabo pruebas de biodegradabilidad utilizando una cepa bacteriana que reveló que las resinas preparadas se degradaron hasta un 82% en 69 días, en uno de los casos, mientras que la otra se degradó en un 95% en 259 días. Por otro lado también se estudió la propiedad larvicida de las resinas bio-epóxicas contra larvas de mosquitos. Los ensayos revelaron 100% de mortalidad en 24 h en uno de los casos y de 34% de mortalidad en 72 h en el otro caso.

Otros aceites que se han utilizado para producir monómeros epóxicos son el aceite de canola, aceite de ricino, aceite de cáñamo, aceite de semilla de algodón, aceite de colza y el aceite de palma. [40,44,45] Sin embargo, existe una variedad de estudios donde el aceite de linaza y el aceite de soja son los aceites vegetales epoxidados más populares.[40,46–49]

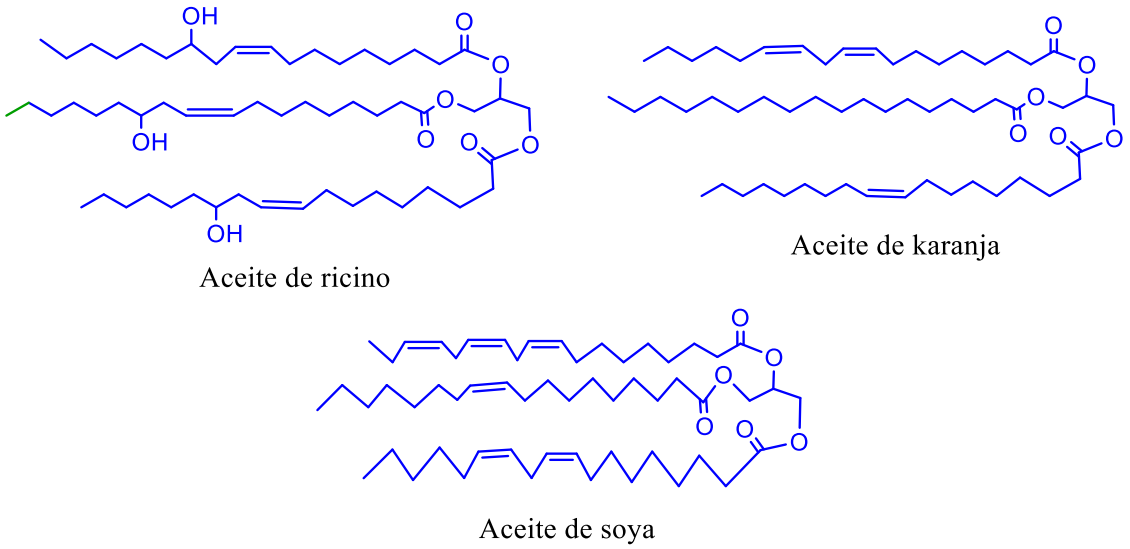


Figura 10.-Estructura química de algunos aceites vegetales utilizados para preparar compuestos epóxicos.

2.- Taninos.

Los taninos son un grupo de metabolitos secundarios de tipo fenólico, derivados de algunas plantas, que tienen la capacidad de broncear o convertir la piel de los animales en cuero. Los taninos se encuentran en muchas partes de las plantas principalmente en la corteza, madera, hojas, frutos, raíces y semillas. Estos le proporcionan protección contra infecciones biológicas.[50]

La división clásica de los taninos está basaba en su resistencia a la hidrólisis en presencia de agua caliente o enzimas (que catalizan reacciones de hidrólisis). Como resultado, los taninos se agruparon como: hidrolizable y no hidrolizable/condensado. [51]

Dado a que los taninos cuentan con grupos hidroxilos, estos han sido utilizados en la preparación de compuestos epóxicos mediante la alquilación con epiclorhidrina Nouailhas *et al* [38] sintetizaron tres resinas epóxicas a partir de una molécula de catequina la cual es una de las unidades repetitivas de los flavonoides (taninos condensados). Se obtuvieron el resorcinol, el 4-metilcatecol a partir de la catequina (Figura 11) y sus correspondientes derivados de glicidiléter. Estas moléculas modelo mostraron diferencias en la reactividad en la reacción de glicidilación. Por otra parte, las propiedades

térmicas mostraron que estas nuevas resinas epóxicas sintetizadas exhibían propiedades interesantes en comparación con el DGEBA.

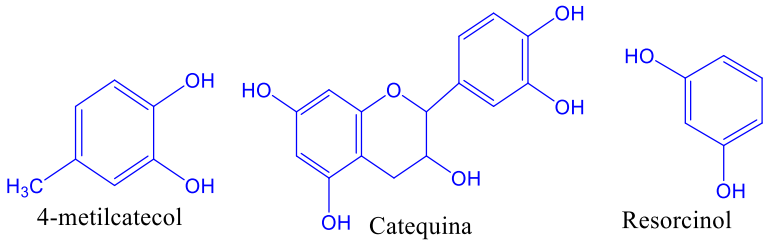


Figura 11.-Estructura química de la catequina (tanino condensado) y algunos derivados.

Basnet et al.[52]reportó otro estudio a base de catequina. Esta se extrajo del té verde y se usó para la síntesis de una resina epóxica. La catequina se epóxido y curó con lignina soluble en metanol extraída de eucalipto, como agente de curado natural. Las resinas curadas resultantes mostraron una buena estabilidad térmica con temperaturas resistentes al calor (T_gs) de aproximadamente 169.8 ° C, idénticas a las resinas DGEBA curadas con lignina. Este trabajo mostró ser un sistema biobasado al utilizar tanto una resina epóxica como un agente de curado a partir de productos naturales como se menciona.

3.-Terpenos.

Los terpenos son hidrocarburos naturales producidos por una variedad de plantas (particularmente coníferas) e insectos. Estos compuestos han encontrado una gran variedad de usos y son explotados comercialmente debido al fuerte olor y actividad biológica. Se usan a menudo como fragancias en perfumería y como materias primas en algunos fármacos, aunque también encuentran aplicación como aditivos para alimentos o pesticidas agrícolas.

Particularmente el terpeno más estudiado para elaborar compuestos epóxicos es el limoneno. Al contener dos dobles enlaces uno en posición exo y otro en posición endo en su estructura química, estos han sido aprovechados para obtener óxido de limoneno y dióxido de limoneno (Figura 12).

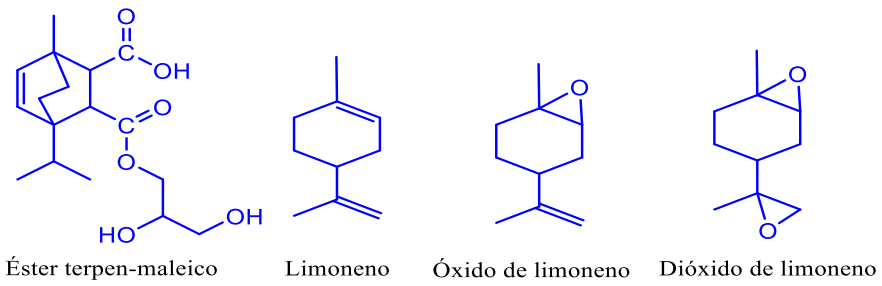


Figura 12.-Estructura química de terpenos utilizados en la preparación de resinas epóxicas.

El grupo de trabajo de Wiemann y col.[53] utilizó un método de oxidación mediante enzimas lipasas. Sin embargo, este grupo de investigación no reportó la polimerización de las resinas obtenidas. Otros estudios que si han reportado la actividad en la polimerización de resinas epóxicas a base de limoneno han sido los llevados a cabo por Xu y col.[54] quienes incorporaron la estructura cicloalifática del limoneno junto al del naftol, en una primera etapa, seguido de la glicidilación con epiclorhidrina de los hidroxilos en el naftol (Figura 13). El polímero curado de la nueva resina epoxi mostró una temperatura de transición vítrea notablemente alta, menor coeficiente de expansión térmica, mayor estabilidad térmica, mejor resistencia a la humedad y propiedades dieléctricas en comparación con el DGEBA.

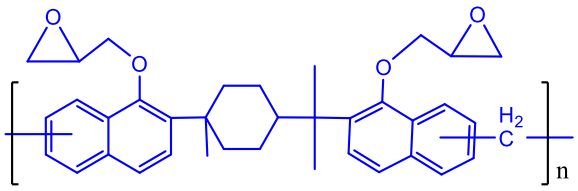


Figura 13.-Estructura química del compuesto epóxico derivado del limoneno y naftol.

Otra estrategia utilizada para obtener compuestos epóxicos a base de limoneno, es mediante reacciones tipo tiol-ene (Figura 14), entre tioles multifuncionales y el óxido de limoneno, como en el caso de los estudios realizados por Morinaga et al.[55] quienes obtuvieron monómeros epóxicos haciendo reaccionar óxido de limoneno con el pentaeritritol tetrakis 3-mercaptopropionato (PTKMP), 1,2-ditioletano y el trimetilolpropano trimercaptopropionato (TMPTMP) en presencia de AIBN. Los polímeros resultantes mostraron una resistencia térmica relativamente alta, así como altos rendimientos en la reticulación. Couture y col.[56] también utilizaron el óxido de limoneno, obteniendo un monómero bifuncional al hacerlo reaccionar con bis 2-mercaptoetiléter

utilizando AIBN para la reacción tiol-ene. En este estudio se encontró que la estabilidad térmica del compuesto preparado al ser curado con un agente tipo anhidro, no resultó ser mejor que la del DGEBA, sin embargo, permitió conocer la influencia del grupo metilo en las funciones epoxi con el uso de compuestos modelos. Además, se estudió la influencia de la estequiometría de epóxido: anhídrido y la cantidad de iniciador.

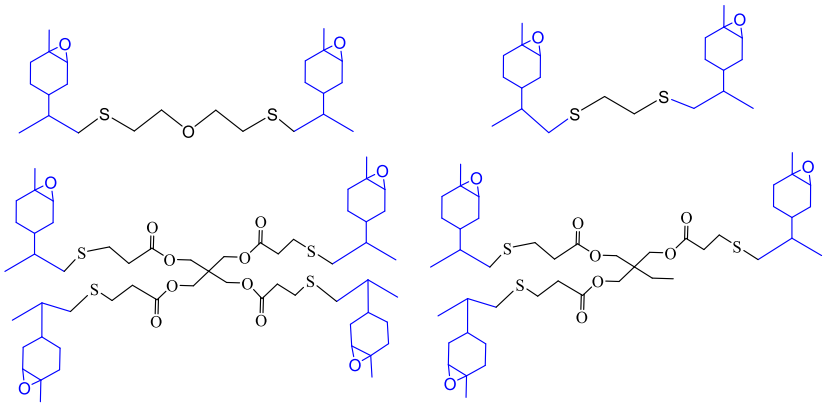


Figura 14.-Estructura química de monómeros epóxicos utilizando óxido de limoneno y distintos mercaptanos multifuncionales a partir de reacciones tiol-ene.

Otro estudio más en cuanto a terpenos es el llevado a cabo por Wu y col. [57] En este estudio se preparó una resina epóxica de tipo éster terpeno maléico (TME). Se sintetizó a partir de trementina y se usó para preparar un recubrimiento de resina compuesta de poliuretano / epoxi reticulado. La película resultante era transparente flexible y tenía una buena estabilidad térmica con pérdida de peso del 50% por encima de 400 ° C.

4.- Eugenol.

El eugenol es un líquido aceitoso incoloro ó amarillo pálido que se extrae de varios aceites esenciales de plantas como clavo, nuez moscada, canela, albahaca y laurel. Se ha demostrado que el eugenol es un importante fitoquímico bioactivo, que exhibe diversas actividades farmacológicas como anticancerígeno, antiinflamatorio, analgésico, anestésico, antioxidante y antimicrobiano.[58] Es un material renovable con un costo relativamente bajo y posee un anillo fenólico sustituido por un grupo metoxi, hidroxilo y un grupo alilo reactivo, y se ha utilizado como una buena alternativa para la síntesis de resinas epóxicas. Por ejemplo, Zhao y col.[59] sintetizaron resinas epóxicas a base de 2-metoxi-4-propilfenol (dihidroeugenol, DHE). El epoxi DHEO se endureció con

octadecilamina y fue modificado con nano-montmorillonita. Este material exhibió módulo de almacenamiento y estabilidad térmica mejorados, según se determinó a partir del análisis mecánico dinámico y el análisis termo gravimétrico.

Así mismo, Wan y col. desarrollaron una variedad de monómeros epóxicos basados en Eugenol, con estructura ramificada[60] (TEU-EP) y de tipo éster aromático[61] (TPU-EP) ambos curados con 3,3'-diaminodifenil sulfona y otro más dieugenol (DEU-EP) curado bajo un sistema con un agente auto-catalítico[62] el 4,4'-diaminodifenil metano, todos con alto contenido de base biológica. Estos polímeros presentaron buenas propiedades mecánicas comparadas con el DGEBA bajo las mismas condiciones de curado. En ambos casos se obtuvieron buenas propiedades tales como: excelente resistencia a la fluencia y la estabilidad dimensional, mayor temperatura de reblandecimiento y menor permitividad y factor de pérdida dieléctrica para el TEU-EP, así como una mejor estabilidad térmica, un módulo de Young y dureza más altos para el caso del TPEU-EP.

Por su parte Guzman y col.[63] también sintetizaron un dímero a base de eugenol (bis-eugenol) de estructura rígida y compacta en donde se obtuvieron termofijos utilizando reacciones tipo tiol-ene y tiol-epóxido. Ellos concluyeron que los materiales derivados del sistema tiol-epoxi mostraron un mejor rendimiento mecánico que los termoestables fotocurados mediante reacciones tiol-ene.

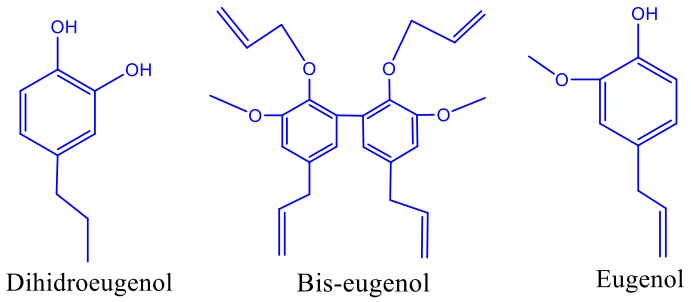


Figura 15.-Estructura química del eugenol y otros derivados utilizados en la preparación de resinas epóxicas.

5.-Lignina.

La lignina es el segundo polímero natural más abundante en el planeta, después de la celulosa. Es uno de los tres componentes principales en la pared celular de los materiales de lignocelulosas naturales junto con las hemicelulosas y la celulosa.[64] La lignina muestra

algunas características atractivas, como por ejemplo, es ecológica y biodegradable, además presenta una estructura aromática con grupos hidroxilos, carboxílicos y fenólicos que pueden reaccionar para poder obtener resinas epóxicas. En este sentido se han obtenido monómeros epóxicos a base de lignina. Xu y col.[65] discutieron el tipo de preparación, propiedades y reactividad de resinas epóxicas derivadas de lignina, así como la influencia del origen de la lignina a partir de distintas fuentes como biomasa, cedro, eucalipto y bambú. Asada y col.[66] reportaron la preparación de resinas epóxicas derivadas de lignina que fueron curados con un endurecedor igualmente basado en lignina, obteniendo un polímero basado en lignina casi en su totalidad para su aplicación en placas de circuito impreso. Sin embargo, en este estudio se encontró que las temperaturas de descomposición térmica de las redes entrecruzadas resultantes, eran ligeramente más bajas que las de la resina DGEBA curadas con el mismo endurecedor.

Yue y col.[67] recientemente desarrollaron una resina epóxica a partir del éster etílico de difenolato de éter diglicidílico (DGEDP-etilo) derivado de la lignina (Figura16), con el objetivo de solucionar el problema de las propiedades ligeramente inferiores de resinas a base de este recurso natural. Este trabajo aporta y destaca el potencial para utilizar matrices de celulosa bacterial prefabricadas producidas por fermentación microbiana para proporcionar compuestos epóxicos a base de lignina de alto rendimiento. Se estudió el efecto del porcentaje de incorporación del nano refuerzo de celulosa bacterial en la matriz polimérica, curada con anhídrido hexahidro-4-metilftálico (MHHPA) como agente de curado y 1-metilimidazol (1-MI) como catalizador de agente de curado, obteniendo excelentes resultados al incorporar hasta un 30% de refuerzo.

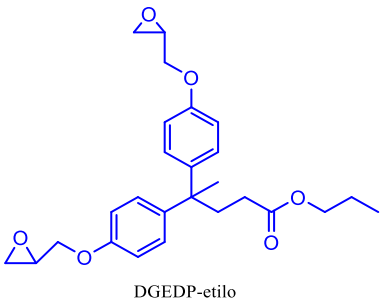


Figura 16.-Estructura química del éster etílico de difenolato de éter diglicidílico derivado de la lignina.

6.- Isosorbide.

El Isosorbide es un compuesto obtenido por la deshidratación de sorbitol de azúcar (Figura 17), un poliol el cual en la naturaleza es producido por la fotosíntesis en las hojas adultas de ciertas plantas. El Isosorbide es un compuesto no tóxico y quiral y su estructura cicloalifática ha sido utilizada para preparar algunos polímeros, entre ellos compuestos epóxicos, poliésteres, policarbonatos y poliuretanos debido a que esta aporta rigidez a las cadenas poliméricas.[68]

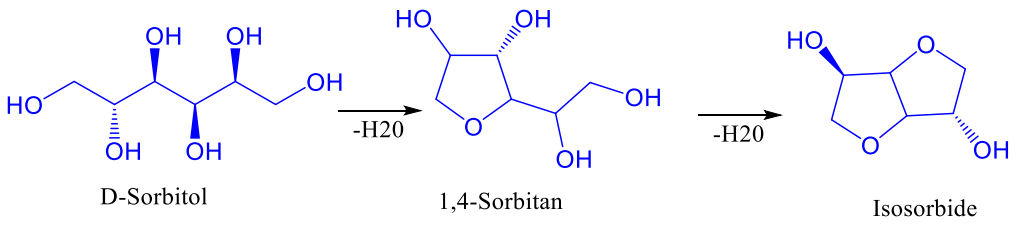


Figura 17.-Síntesis de Isosorbide a partir de D-sorbitol.

En cuanto a la preparación de compuestos epóxicos se conocen particularmente cuatro métodos de preparación.[3,69] El primer método es la alquilación de los grupos hidroxilos del isosorbide con epiclorhidrina utilizando una base fuerte en medio acuoso, en donde se obtienen oligómeros y especies cloradas. El segundo método resulta ser más selectivo y se lleva a cabo mediante la alquilación con epiclorhidrina en medio anhidro o en medio alcalino, resultando en la formación de un alcoholato o un disodioalcoholato y en una segunda etapa se obtiene el compuesto epóxico. El tercer método consiste en alquilar el isosorbide con bromuro de alilo para obtener isosorbide dialil éter en donde los dobles enlaces se epoxidan con ácido m-cloroperbenzoico. Por último, el cuarto método consiste en la alquilación con epiclorhidrina en presencia de catálisis de un ácido de Lewis.

Algunos trabajos que reportan la actividad de compuestos epóxicos a base del isosorbide muestran que puede ser un candidato para poder reemplazar el monómero del DGEBA. En este sentido Lukaszczyk y col. [70] sintetizaron una resina epóxica a base de isosorbide (IS-EPO) sintetizada en una sola etapa con epiclorhidrina, en presencia de solución acuosa concentrada de hidróxido de sodio. Esta resina se preparó y después se entrecruzó con endurecedores típicos como el anhídrido ftálico y se evaluaron las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales resultantes y se comparó con la

resina epoxi comercialmente disponible Epidian 5. Ellos concluyeron que IS-EPO mostró un rendimiento mecánico relativamente bueno, lo que hace que el isosorbide sea un candidato prometedor para reemplazar el bisfenol A. Igualmente Chang y col [71] prepararon el diglicidil éter del isosorbide el cual polimerizaron con una variedad de agentes de curado de base biológica de terpeno maléico anhídrido (TMA) y ácido maleopímico (MPA). También se compararon las propiedades de los polímeros obtenidos con los del polímero derivado del DGEBA, usando el anhídrido de metilo nádico (MNA) encontrando que la resina epóxica totalmente biobasada tiene propiedades mecánicas muy similares o incluso mejores que el DGEBA.

7.- Compuestos Ácidos.

También podemos encontrar una variedad de compuestos ácidos derivados de fuentes biológicas que se han utilizado en la preparación de compuestos epóxicos (Figura 18) Aouf y col. [72] reportaron el uso del ácido gálico cuya estructura aromática aporta una alta rigidez a los polímeros entrecruzados que mostraron redes con alta densidad de reticulación.

Así mismo la colofonia la cual es un compuesto natural abundante derivado de los árboles de pino y coníferas, se ha utilizado para preparar resinas epóxicas biobasadas. También es posible obtenerla como desecho de las industrias de fabricación de pulpa y papel [73]. Huang y col. [74] utilizaron este compuesto para preparar resinas epóxicas con buenas propiedades mecánicas y térmicas al ser curadas con metil-5-norborneno-2,3-dicarboxil anhídrido. Se encontró que la T_g, el módulo de almacenamiento y la estabilidad térmica de la resina curada aumentaron con el contenido de grupos epóxidos derivados de la colofonia.

Por otro lado, Ma y col. [75] utilizaron el ácido itacónico como otra opción para obtener compuestos epóxicos con propiedades térmicas y mecánicas adecuadas debido a la presencia de dos grupos carboxílicos, un doble enlace y una cadena molecular corta y sin enlaces flexibles. Se obtuvieron resultados muy prometedores en cuanto a la temperatura de transición vítrea, la resistencia a la tracción, la resistencia a la flexión y el módulo.

Yang y col. [76] aprovecharon otras dos moléculas de base biológica para preparar compuestos epóxicos: el ácido salicílico y el ácido 4-hidroxibenzoico. Al ser entrecruzados dieron lugar a polímeros entrecruzados con buenas propiedades mecánicas atribuidos a la estructura aromática en ambos compuestos.

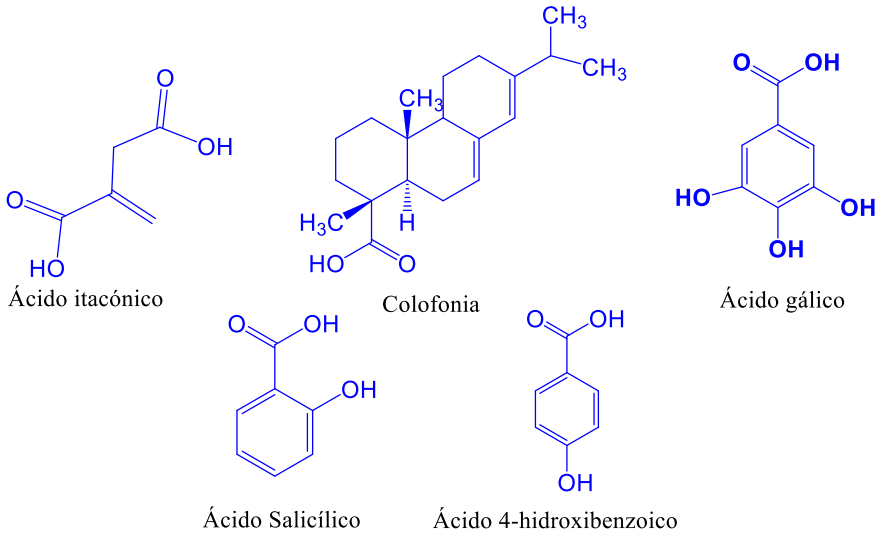


Figura 18.-Estructura química de algunos compuestos ácidos utilizados en la preparación de resinas epóxicas.

Como se puede observar, los precursores de los monómeros epóxicos estudiados son en general, especies químicas con dobles enlaces y grupos hidroxilos en su estructura. Los dobles enlaces pueden epoxidarse para obtener compuestos epóxicos, mientras que los grupos hidroxilos pueden alquilarse con epiclorhidrina. Derivados de los ensayos de la influencia del tipo de agente de curado de estos compuestos se encontró que en algunos casos los polímeros entrecruzados derivados de estos compuestos biobasados presentaron propiedades térmicas y mecánicas que fueron comparables e incluso mejores que las presentaron los polímeros de las resinas DGEBA bajo las mismas condiciones experimentales.

Actualmente a pesar del gran interés y del gran potencial de sustentabilidad, los polímeros derivados de fuentes naturales en su mayoría, no presentan propiedades mecánicas adecuadas por sí solas (baja T_g, bajo módulo y pobres propiedades térmicas) por lo que el estudio de nuevos monómeros u oligómeros, así como el mejoramiento de sus propiedades resulta un tópico de gran interés.

2.5 Polímeros epóxicos cicloalifáticos.

Las resinas epóxicas cicloalifáticas son una clase única de materiales que se caracterizan por poseer anillos saturados no aromáticos en sus estructuras químicas. Algunos ejemplos típicos de resinas epóxicas cicloalifáticas son: la 3´,4 ´ epoxiciclohexil-metil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, el dióxido del vinil ciclohexeno, el dióxido de diciclopentadieno, y los compuestos derivados del ácido hexahidroftálico, como el éster diglicídico, y el bis (3,4epoxiciclohexil-metil) éster (Figura 19) .[18,35]

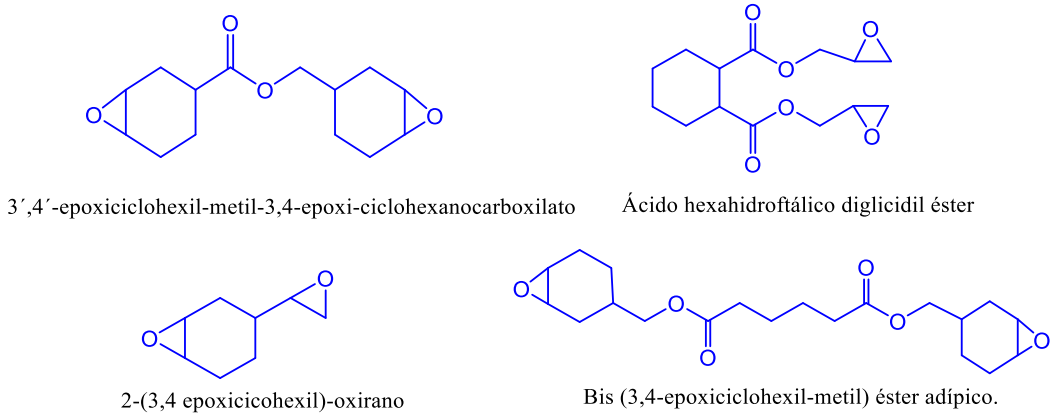


Figura 19.-Estructura química de algunos monómeros epóxicos cicloalifáticos.

Las resinas epóxicas cicloalifáticas presentan algunas características y ventajas que las hacen sobresalientes sobre las resinas epóxicas aromáticas. En comparación con las resinas de éter diglicídico aromático estándar (DGEBA), las resinas alifáticas cíclicas líquidas son de color más tenue y tienen una viscosidad mucho menor, así como una alta resistencia a la degradación UV, presentan bajas constantes dieléctrica y altas temperaturas de transición vítrea (T_g), lo cual las hace más adecuadas para aplicaciones como recubrimientos cuando el polímero está expuesto a la intemperie (aunque la resistencia al envejecimiento por calor de las resinas epóxicas cicloalifáticas es inferior comparada con el epóxido de bisfenol A), así como también en la preparación de componentes para transformadores eléctricos.[77,78]

Debido a la estructura compacta de las resinas cicloalifáticas, el nivel de reticulación que ocurre después del curado es mayor que con los éteres diglicidílicos estándar. La falta

de flexibilidad de las moléculas también conduce a segmentos más rígidos entre los enlaces cruzados.[18] Además, su baja viscosidad, bajo color y alta resistencia al amarillamiento, las convierten en una mejor opción para ciertas aplicaciones[79] como la fabricación de circuitos electrónicos, transformadores eléctricos como se mencionó anteriormente y materiales compuestos epóxicos de fibras de vidrio, de carbono o naturales incluso también son diluyentes muy útiles para las resinas de glicidil éter estándar. A pesar de ello, para conservar todas estas características de las resinas epoxícas cicloalifáticas, es necesario usarlas en conjunto con agentes de curado de tipo cicloalifático como anhídridos hexahidroftálicos o aminas primarias cicloalifáticas.[80]

2.6 El nopol.

El nopol [2- (7,7-dimetil-4-biciclo [3.1.1] hept-3-enil) etanol] es un terpenoide derivado del β-pineno. Este último proviene de la trementina el cual es un aceite líquido incoloro obtenido por destilación de la resina extraída de los árboles de pino. Este ha encontrado aplicación en la industria de las fragancias de jabón así como en las industrias agroquímicas para la síntesis de plaguicidas y productos para el hogar.[81]

A pesar de su disponibilidad en la naturaleza, el nopol se obtiene mayoritariamente mediante rutas sintéticas a través de la denominada reacción de Prins. Siendo la primera síntesis del nopol reportada en 1944.[82] La reacción de Prins involucra la adición de un aldehído a un compuesto insaturado mediante una reacción de condensación entre estos. En el caso de la síntesis de nopol dichos compuestos corresponden al β-pineno y el paraformaldehído, respectivamente.[83] En medio acuoso el paraformaldehído promueve la formación de m–dioxanos y glicoles; en ausencia de agua la reacción favorece la producción de un alcohol α, β- insaturado. Para favorecer la formación de nopol se requieren temperaturas altas o catalizadores ácidos tipo Lewis.

Los métodos generales para obtener nopol son:

1. La reacción de β-pineno con paraformaldehído en presencia de una pequeña cantidad de catalizador homogéneo como el cloruro de zinc, a 115–120 ° C durante varias horas, produce aproximadamente 57 % nopol.

2. Haciendo reaccionar una mezcla de β-pineno y paraformaldehído en una solución de ácido acético a 120ºC, el cual produce acetato de nopilo, que luego se saponifica a nopol.
3. Mediante paraformaldehído y β-pineno a 150-230 °C en un reactor autoclave, durante varias horas produce cantidades cuantitativas de nopol puro.

Cabe mencionar que isómeros monocíclicos y otros productos secundarios se forman junto con nopol en todos los métodos mencionados anteriormente. Además, la necesidad actual de catalizadores heterogéneos en el procesamiento de hidrocarburos con altos pesos moleculares ha llevado a los investigadores a buscar mejores sistemas de catalizadores. Existen referencias tan recientes como del 2016 en las cuales se reporta el desarrollo de nuevos catalizadores para llevar a cabo la reacción de formulación del β-pineno.[84] En la Figura 20 se muestra la reacción química de formación del nopol:

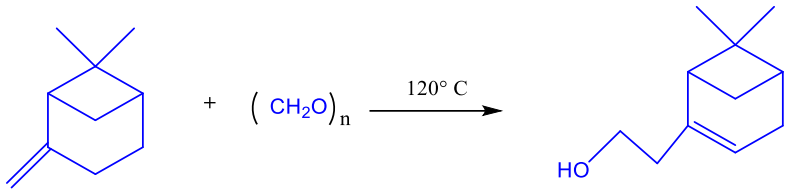


Figura 20.-Preparación del nopol a partir del β-pineno.[84]

El nopol resulta ser una materia prima barata, ópticamente activa que se obtiene como el isómero levo (desvía hacia la izquierda el plano de polarización de la luz al ser atravesado por ella) que contiene en su estructura un grupo hidroxilo y un doble enlace en una estructura bicíclica, lo que hace posible funcionalizar esta molécula con grupos polimerizables. Recientemente se ha incrementado el interés en este compuesto como posible sustituto de monómeros derivados del petróleo.

En la literatura solo existen tres reportes en la cual se utilizó el nopol como materia prima para preparar monómeros: Crivello y Liu[85] alquilaron el grupo hidroxilo del nopol con bromuro de alilo y después, el grupo alílico se isomerizó a un grupo propenil éter y posteriormente se polimerizó catiónicamente. Este estudio solo se enfocó en la determinación de la velocidad de polimerización del monómero derivado del nopol mediante espectroscopía infrarroja en tiempo real (RT-FTIR). Los otros dos reportes son

dos patentes que corresponden a la misma compañía Rhodia operations[86,87] en las cuales el grupo hidroxilo se etoxiló y posteriormente se introdujo un grupo acrilato, mismo que se polimerizó por medio de radicales libres para obtener polímeros modificadores de reología. Sin embargo, en ninguno de estos tres reportes se realizó un estudio profundo en el cual se reporten las propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros.

2.7 Las fotopolimerizaciones.

Las fotopolimerizaciones son reacciones de polimerización que se llevan a cabo bajo estímulos específicos de la luz, en un proceso en el cual una resina líquida viscosa se transforma en un polímero sólido en segundos o fracciones de segundos. La principal ventaja de las fotopolimerizaciones es que solo requiere de una fracción de la energía usada en el curado térmico convencional, lo cual garantiza el ahorro de energía. Además, estos sistemas se realizan generalmente en ausencia de solventes, por lo tanto, no hay necesidad de reciclarlos o recuperarlos y es por ello que no existe contaminación derivada de estos compuestos. Las fotopolimerizaciones se llevan a cabo al irradiar con luz UV, visible y en algunos casos por haz de electrones (electron beam), la formulación fotocurable ya sea de tipo acrílico, vinílica o epóxica. La radiación más utilizada a nivel industrial es la luz UV ya que este tipo de radiación es lo suficientemente energética para generar especies reactivas capaces de inducir la polimerización radicálica en el intervalo de microsegundos.[88] La Figura 21 muestra una representación general de un proceso de fotopolimerización.

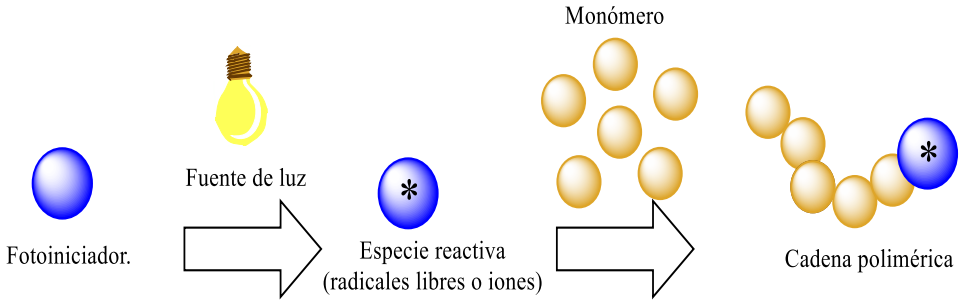


Figura 21.-Representación general de la polimerización fotoiniciada.

2.8 Fotopolimerizaciones de tipo radical.

La fotopolimerización de tipo radical es uno los procesos más estudiados, sin embargo, esta clase de polimerización presenta la desventaja de un número limitado de monómeros que pueden fotopolimerizarse, a aquellos con grupos acrilato y metacrilato.

El mecanismo mediante el cual proceden este tipo de reacciones es análogo al mecanismo de polimerización radicálica tradicional,[89] e implica los mismos pasos de iniciación, propagación y terminación. Por ejemplo, durante el paso de iniciación se generan radicales primarios R* en donde su concentración depende de la eficiencia de formación a partir de los iniciadores y de la fuente de estímulo (generalmente luz UV). En un siguiente paso estos radicales primarios reaccionan con los dobles enlaces de una molécula de monómero. Después sucede la etapa de propagación en donde el crecimiento de la cadena polimérica se da a partir de la adición sucesiva de moléculas de monómero al centro activo radical. Por último, el crecimiento del polímero se ve interrumpida en la etapa de terminación por una variedad de reacciones de terminación, como son la terminación monomolecular y bimolecular de los macro-radicales. La Figura 22 muestra el mecanismo de fotopolimerización radicálica.

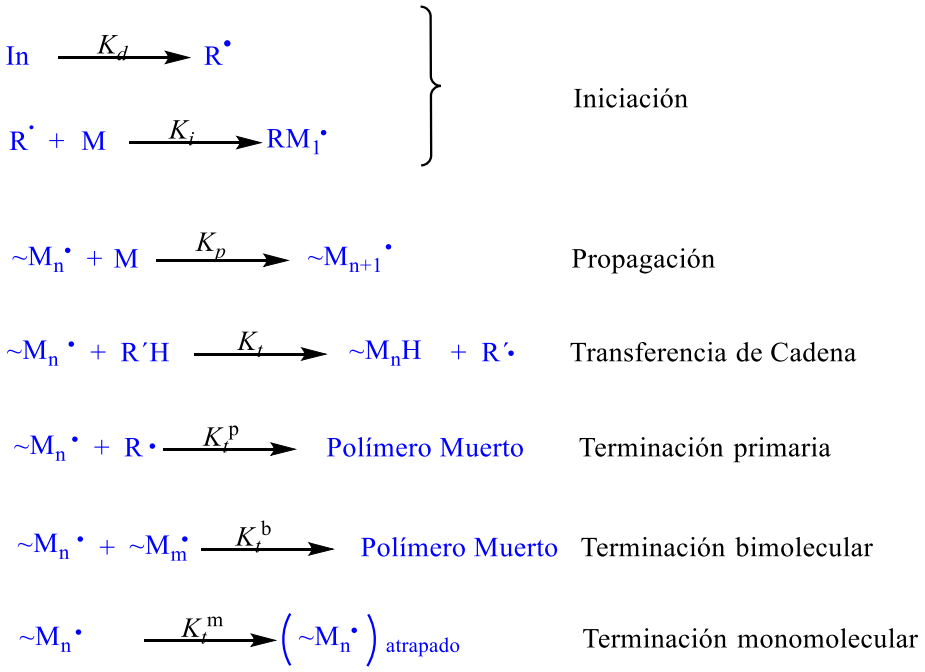


Figura 22.-Mecanismo de la fotopolimerización radicálica.

Los fotoiniciadores de tipo radical se dividen en Tipo I y Tipo II,[90] en base a los mecanismos mediante los cuales se forman los radicales libres iniciantes de una fotopolimerización. Los primeros se caracterizan por ser fotoiniciadores que sufren una división unimolecular de enlace. Estos fotoiniciadores son aril cetonas en las cuales, el enlace que sufre la homólisis es el enlace α al carbonilo, generando un radical benzoilo (Figura 23). Algunos fotoiniciadores Tipo I incluyen principalmente dimetoxifenil acetofenona (DMPA), benzoin éter (BME), hidroxilalquilo fenil acetofenona (HAP), dialcoxiacetofenonas (DEAP) y derivados de óxido de fosfina (TPO).

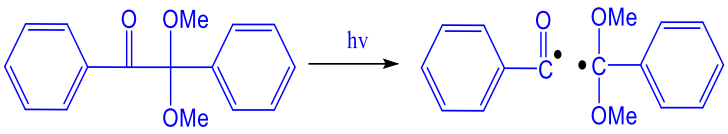


Figura 23.-FotoIniciación del Dimetoxifenil acetofenona DMPA iniciador Tipo I.

Por otro lado, los iniciadores Tipo II son fotoiniciadores que sufren una reacción bimolecular. Algunos ejemplos de este tipo de fotoiniciadores incluyen benzofenonas, tioxantonas, bencilos, canforoquinonas (CQ) y cetocumarinas. Estos se utilizan en presencia de compuestos donadores de protones (alcoholes, THF y tioles) o donadores de electrones (como las aminas). En la Figura 24 se muestra el mecanismo de iniciación de este tipo de fotoiniciadores, primeramente al irradiar con Luz UV se genera un radical cetilo, que es una especie reactiva capaz de extraer hidrógenos de una segunda especie donante, seguidamente se produce un radical secundario que es la especie encargada de iniciar la polimerización radicálica.[91]

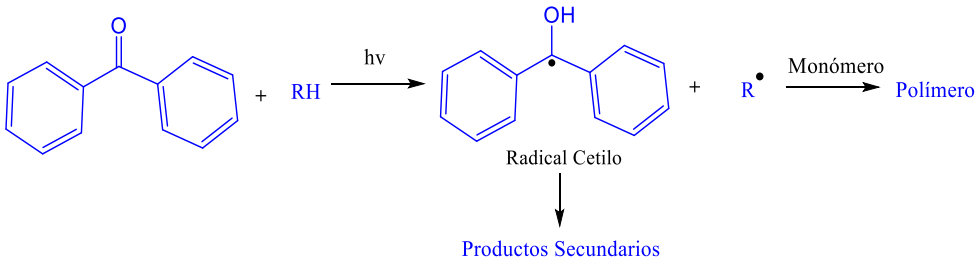


Figura 24.-FotoIniciación de la Benzofenona iniciador Tipo II.

Uno de los principales inconvenientes de la polimerización por radicales libres generados por luz UV, está relacionado con la inhibición debida al oxígeno. Varias especies reactivas que juegan un papel crucial en las fotopolimerizaciones radicales, reaccionan con el oxígeno. Por ejemplo, los estados excitados de los fotoiniciadores que se forman al absorber la luz UV, reaccionan con el oxígeno singulete, desactivando aquellos y formando a su vez el oxígeno triplete, lo que resulta en la desactivación de estos estados excitados que conducirán a la formación de radicales libres iniciantes. Así mismo, el oxígeno singulete puede reaccionar con los radicales libres formados, tanto primarios como secundarios, para formar peroxiradicales. Estos radicales son menos activos que los alquil radicales propagantes y de esta manera se ralentiza la polimerización hasta que se detiene totalmente, si existe suficiente oxígeno en el medio de reacción. Debido a este inconveniente de inhibición por oxígeno, se han desarrollado estrategias para poder remediarlo, entre ellos el desarrollo de lámparas de alta intensidad, sistemas con atmósferas inertes y la incorporación de aditivos como aminas y tioles.[92]

2.9 Fotopolimerización catiónica.

Otro tipo de fotopolimerización es el que se lleva a cabo mediante iniciadores catiónicos. Crivello[93] reportó en 1999 que ciertas sales de onio, pueden promover la polimerización catiónica tanto de monómeros heterocíclicos como de vinil éteres. Estas sales de onio son altamente eficientes gracias a que poseen una excelente reactividad, y pueden ser de tipo diariliodonio y triarilsulfonio con aniones débiles o no nucleofílicos como BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^- o SbF_6^-. En la Figura 25 se muestra el mecanismo general de este tipo de fotopolimerización.[11,91]

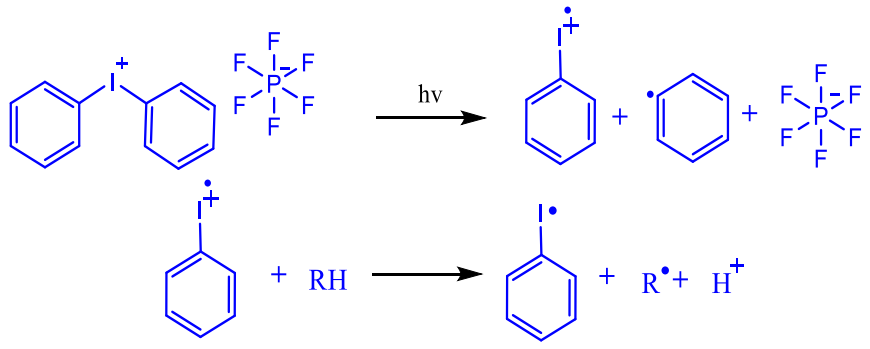


Figura 25.-Esquema general de la polimerización catiónica fotoiniciada.

En comparación con la fotopolimerización radicálica, la fotopolimerización catiónica muestra algunos beneficios particulares: a) estos sistemas son insensibles a la inhibición por el oxígeno, por lo tanto el uso de atmosfera inerte no es necesario; b) los fotoiniciadores catiónicos generalmente se usan en una menor proporción; c) utilizando este sistema puede llevarse a cabo eficientemente la polimerización de una variedad de compuestos que no son curables con iniciadores radicálicos, como la mayoría de los compuestos heterocíclicos polimerizables; d) la polimerización catiónica puede continuar aun cuando se haya apagado la fuente de luz (dark polymerization), ya que los iniciadores catiónicos formadas a partir de las especies básicas tienen una vida relativamente larga, además de que se forman especies vivientes las cuales si no hay una especie aniónica que las desactive, podrían permanecer indefinidamente en el medio, sin necesidad de la luz para continuar la polimerización. Esto en contraste con la fotopolimerización radicálica en donde las especies en propagación se van extinguiendo debido a una variedad de reacciones de terminación, aunado a que no se producen nuevas especies reactivas a partir del fotoiniciador debido a la ausencia de luz.[89,91] El desarrollo de estos sistemas basados en sales de onio como fotoiniciadores eficientes para la polimerización catiónica actualmente ha incrementado su uso en un número cada vez mayor de aplicaciones comerciales.[94]

2.10 Fotopolimerización catiónica de resinas epóxicas.

En el caso de las resinas epóxicas el desarrollo de sistemas fotocurables catiónicamente depende de la disponibilidad de un fotoiniciador adecuado. Se conocen varios compuestos hasta la fecha, incluyendo nitrosaminas insaturadas; sales de diazonio con contraiones tales como fluoroboratos, percloratos, perfluorocarboxilatos, difluorofosfatos, fosfotungstatos y tungstogermanatos;[11] compuestos de tricarbonilo de ciclopentadienilmanganeso; sales metálicas de ácidos alcanosulfónicos fluorados; sales de ariliodonio; y sales de tiopirilo.[11,90,95]

La fotopolimerización catiónica de resinas epóxicas se lleva a cabo a partir de un mecanismo de apertura de anillo del grupo oxirano. La etapa de iniciación comienza al irradiar la formulación fotocurable de la resina epóxica y la sal de onio, con luz UV. En esta etapa la sal de onio pasa a un estado excitado al absorber la luz UV, a partir del cual

se producen cationes, radicales catiónicos y radicales arilo, debidos tanto a la heterólisis así como por la homólisis del iniciador, produciendo como resultado ácidos fuertes de Bronsted (Ec.1), los cuales son las especies iniciantes responsables de la polimerización catiónica.[96]

El ácido de Bronsted generado ($HMtX_n$) (Ec 1), protona el monómero epóxico para dar un ion oxonio primario (Ec.2). Seguidamente se produce un ion oxonio secundario debido al ataque de una molécula de monómero en el medio, sobre el ion ioxonio primario (Ec.3). Una vez que se forma el oxonio secundario, el crecimiento del polímero tiene lugar mediante la adición sucesiva de monómeros los cuales se van adicionando al extremo de la cadena (Ec.4). Este mecanismo de la polimerización catiónica de monómeros epóxicos se muestra a continuación en la Figura 26.

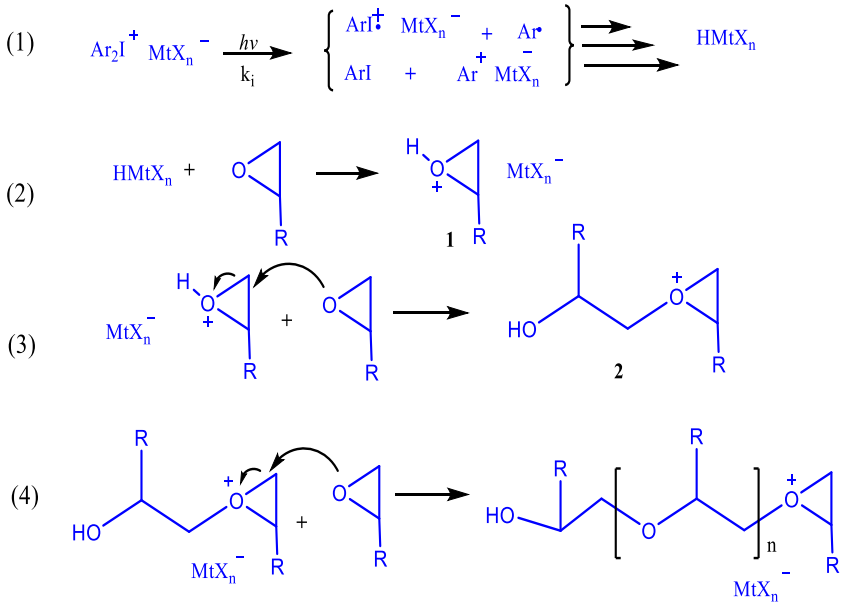


Figura 26.-Mecanismo de la fotopolimerización catiónica de apertura de anillo de monómeros epóxicos.

2.11 Reacciones de fotopolimerización tiol-ene.

Las fotopolimerizaciones tiol-ene son una clase especial de fotopolimerizaciones radicálicas, las cuales se basan en la reacción de olefinas y tioles multifuncionales, en proporción estequiométrica. Estas reacciones se inducen fotoquímicamente a través de la radiación de luz UV o de radiación de haz de electrones.[95] Este proceso se diferencia de la fotopolimerización radicálica convencional en que no se ve inhibida por el oxígeno

o la humedad,[97] y se obtiene una estructura reticulada altamente uniforme. Así mismo se lleva a cabo en altos rendimientos, sin formación de subproductos. Este tipo de fotopolimerización se lleva a cabo en cuestiones de segundos y a temperatura ambiente.

Generalmente, las reacciones tiol-ene se producen mediante un mecanismo de reacción en cadena bajo condiciones radicálicas. En estas condiciones la reacción ocurre típicamente con los pasos de iniciación, propagación y terminación. El primer paso (iniciación) involucra la reacción de un tiol con un fotoiniciador. Al irradiar el fotoiniciador con luz UV se generan radicales libres, los cuales arrancan un átomo de hidrógeno del tiol, formando un radical tiil R-S*. En el segundo paso ocurre una adición directa del radical tiil al doble enlace proveniente de una segunda molécula funcional con doble enlace (moléculas enes), para crear un radical secundario centrado en el átomo de carbono (propagación 1). Este radical secundario arranca un átomo de hidrógeno de una segunda molécula de tiol, generando un nuevo radical tiil, lo cual produce una reacción de crecimiento en cadena, (propagación 2). Finalmente la terminación puede darse por acoplamiento entre radicales.[98,99]El mecanismo tiol- ene se presenta en la Figura 27.

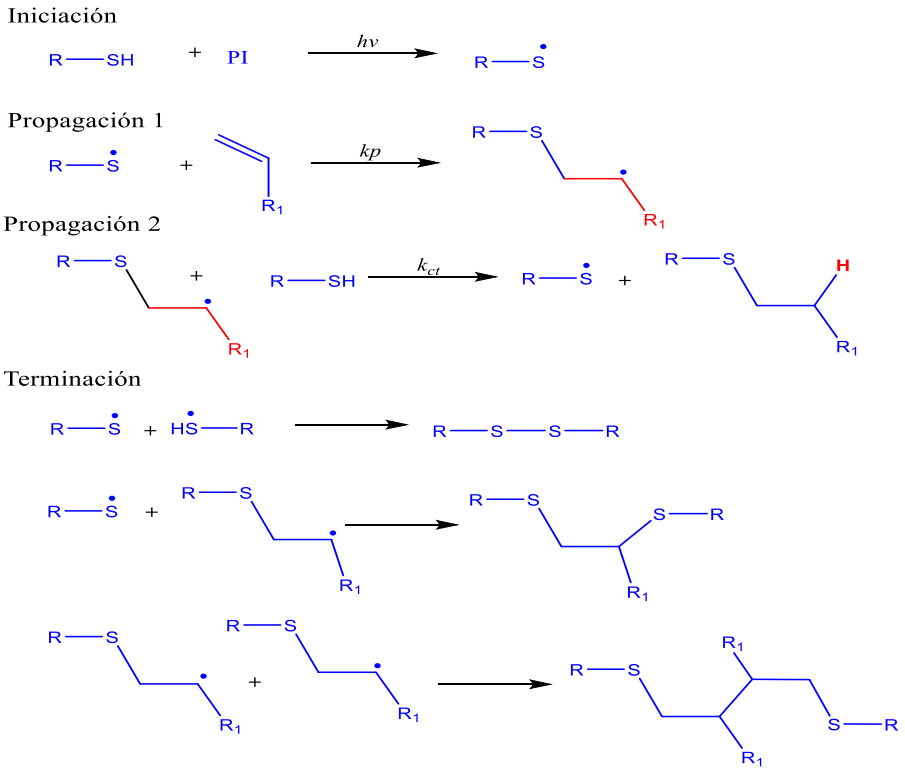


Figura 27.-Mecanismo step-growth de las polimerizaciones del tipo tiol-ene.

Este tipo de mecanismo se conoce también como polimerización en pasos o step-growth [97] y esto implica que las cadenas de polímero poseen un mayor orden estructural respecto a los que se obtienen mediante polimerización radicálica de monómeros vinílicos, en los cuales se obtiene una red molecular heterogénea. En contraste, en las fotopolimerizaciones tiol-ene, al tener una red entrecruzada más homogénea se tiene una ventaja para ciertas aplicaciones específicas en las que se requiere de una determinada regularidad estructural.

Una de las grandes ventajas de los sistemas tiol-ene es que casi cualquier tipo de alqueno puede sufrir este tipo de polimerización. Se ha encontrado que entre mayor densidad electrónica presente el doble enlace del alqueno, éste reaccionará más rápidamente con el tiol. La funcionalidad del tiol también influye sobre la velocidad de polimerización. Se conoce que los mercaptopropionatos reaccionan más rápido que los mercaptoacetatos y estos, más rápido que los alquiltioles simples.[100]

2.12 Fotopolimerizaciones híbridas de resinas epóxicas.

Los politioéteres generados en las fotopolimerizaciones tiol-ene muestran generalmente una temperatura de transición vítrea (T_g) relativamente baja y un módulo de almacenamiento bajo, lo que limita sus aplicaciones. Para mejorar el comportamiento térmico y las propiedades mecánicas dinámicas de estos politioéteres, se han realizado análisis exhaustivos y modificaciones sintéticas en los últimos años.[101] Ciertos estudios muestran que una estrategia para mejorar las propiedades térmicas de los politioéteres es mediante la preparación de materiales híbridos a través de la combinación de monómeros que se polimerizan por diferentes tipos de mecanismos.[102]

En la técnica de fotocurado híbrido se mezclan dos monómeros u oligómeros que polimerizan por químicas diferentes de polimerización por ejemplo aniónica, catiónica o radicálica. Así mismo esto puede llevarse a cabo por compuestos que puedan sufrir más de un tipo de polimerización como los grupos vinilos (Figura 28). Por ejemplo el estudio llevado a cabo por Wei y col.[103] mostraron un proceso de fotopolimerización híbrida de dos pasos radical tiol-ene y catiónico en el que el tiol copolimerizó con los grupos funcionales de éter vinílico en un proceso de crecimiento rápido de etapas radicales, seguido de homopolimerización catiónica del éter vinílico.

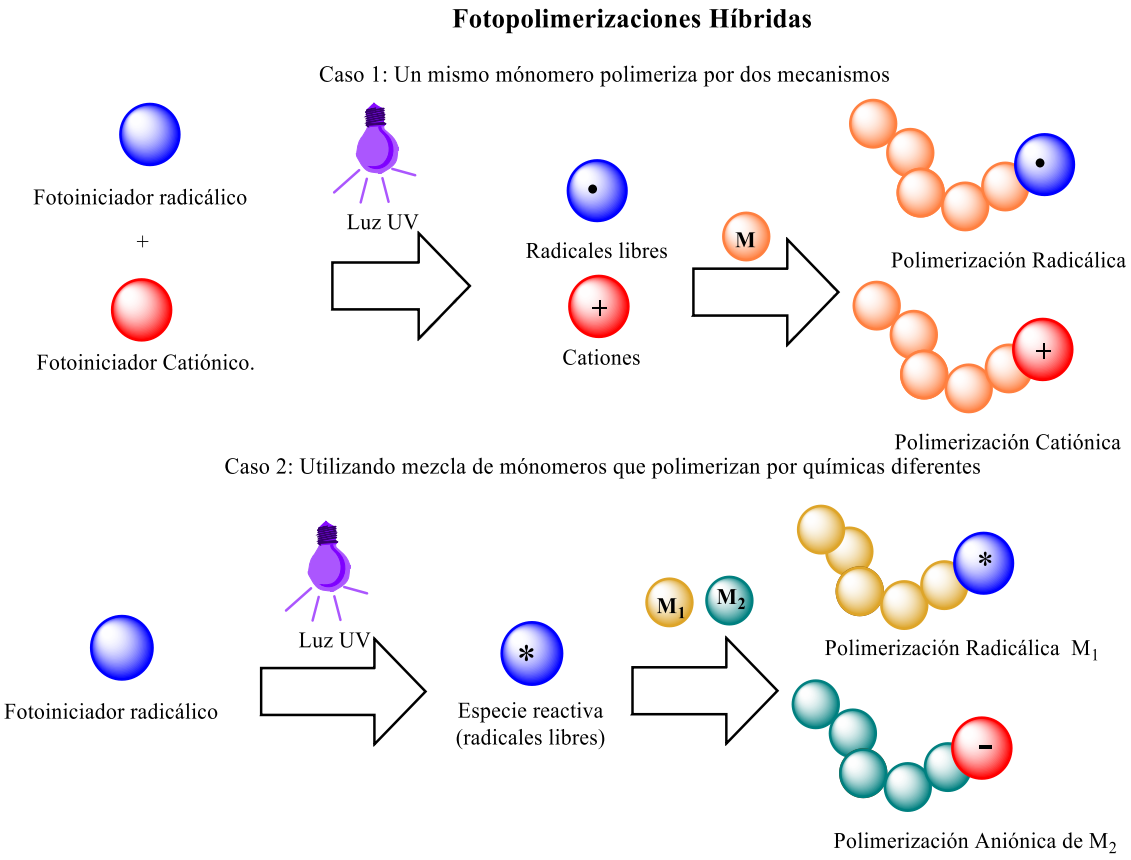


Figura 28.-Esquema representativo de las fotopolimerizaciones híbridas.

Fotopolimerizaciones híbridas catiónicas/epoxi-tiol/ene.

Estudios recientes reportan la polimerización catiónica de resinas epóxicas en combinación con una fotopolimerización de tipo tiol-ene, siguiendo la misma estrategia de combinar dos técnicas diferentes de polimerización, Acosta y colaboradores,[104] reportaron el efecto de introducir un sistema tiol-ene, al sistema de fotopolimerización catiónico de resinas epóxicas, usando una sal de ariliodonio como fotoiniciador, para obtener materiales híbridos curados concurrentemente por ambos tipos de polimerizaciones. El estudio consistió en polimerizar distintos tipos de resinas epóxicas comerciales, entre ellos la resina DGEBA, óxido de ciclohexeno (CHO); el 3,4-epoxiciclohexil metil 3´,4´epoxiciclohexano carboxilato (3,4-EP) y el 4-vinil-1-ciclohexeno

diepóxido (4VCHDO) junto con tioles multifuncionales como el pentaeritritol tetrakis (3-mercaptopropionato) (PTKMP), 1,6-ditiolhexano (1,6-HDT), 1,3 ditiolpropano (1,3 PDT) y el trimetilolpropano trimercaptopropionato (TMPTMP), los cuales participaron dentro de la polimerización tiol-ene en conjunto con compuestos insaturados como trialilcianurato (CN), acrilatos como el 1,6-haxanodioldiacrilato (HDDA) y el pentaeritritoltriacrilato (TAC) así como también vinil éteres como el trietilenglicol diviniléter (TRIET). Las formulaciones incluyeron un fotoiniciador radicálico como lo fue la dimetoxifenil acetofenona (DMPA) y como fonoiniciador catiónico el (4-deciloxifenil) feniliodonio hexafluoroantimonato (DPPI). Se encontró que los sistemas fotocurables catiónicos y tiol-ene iniciaron simultáneamente la fotopolimerización. Sin embargo, después de iniciada la fotopolimerización de ambos sistemas, las interacciones entre sus componentes, inhibieron el desarrollo del sistema catiónico. Se encontró que la mayor parte del monómero epóxico permaneció sin reaccionar debido a la presencia de los polisulfuros, derivados de la fotopolimerización de tiol-ene, cuya naturaleza básica inhibe la propagación de la fotopolimerización catiónica del monómero epóxico. Además, los grupos epóxidos son susceptibles de reaccionar también con los grupos tiol, mediante una reacción de adición al grupo oxirano, catalizada por los superácidos producidos durante la fotólisis de las sales de onio, formando así nuevos grupos sulfuros diferentes de los polisulfuros de la reacción tiol-ene, en la mezcla de reacción. La basicidad de estos grupos sulfuros también inhibe la polimerización catiónica de la resina epóxica, terminando las cadenas de poliéter en crecimiento al reaccionar con los iones oxonio terminales, formando de esta manera sales de trialquilsulfonio.[105] Sin embargo, se encontró que estas sales son especies latentes que pueden promover la polimerización térmica del monómero epóxico, en una segunda etapa, calentando la mezcla a 120 °C, produciendo así, materiales duros y transparentes. Por lo que al final este proceso se convirtió en un sistema de polimerización dual: una primera etapa fotoquímica en la que se forman los polisulfuros derivados de la fotopolimerización tiol-ene y una segunda etapa térmica, en la que se forma una red interpenetrada con los poliéteres originados en la polimerización térmica de la resina epóxica. De acuerdo a la literatura este sistema también ha sido utilizado en la preparación de recubrimientos a base de resina epóxica,[106] así como para la elaboración de polímeros hiperramificados.[107]

Fotopolimerizaciones híbridas aniónica/epoxi-tiol/ene.

Acosta y col. desarrollaron un nuevo método para fotopolimerizar resinas epóxicas aromáticas comerciales como el diglicidil éter del bisfenol A (DGEBA) el 3,4-epoxiciclohexilmetil 3´, 4´-epoxiciclohexano carboxilato y resinas epoxi novolac, de forma rápida y cuantitativa, usando como iniciador un sistema tiol-ene.[108–111]. En este sistema se combinó la fotopolimerización tiol-ene con la polimerización aniónica de una resina epóxica, irradiando con luz UV de una intensidad de 40 mW/cm^2. La temperatura dentro de la cámara de luz UV subió a 85 °C durante la irradiación debido al calor que desprende la lámpara UV. Se usó una diamina terciaria funcionalizada con grupos alilo, como agente de curado, un tiol tetrafuncional y un fotoiniciador radicálico. El carácter básico de la diamina terciaria promueve la homopolimerización aniónica de la resina epóxica y al mismo tiempo, los grupos alílicos del agente de curado reaccionaron con el tiol multifuncional generando polisulfuros. Se encontró que al aumentar la concentración del sistema de tiol-ene en la formulación epóxica, esto resultaba en una mayor conversión de los grupos epóxido logrando polimerizar cuantitativamente el sistema epoxi/tiol-ene en un tiempo de solo 7 minutos para generar una co-red entrecruzada de tipo poliéter-polisulfuro. Esta alta reactividad se atribuyó a la presencia de varias especies iniciantes en la formulación, como son las aminas terciarias y grupos tiolato que se forman simultáneamente durante la etapa de iniciación, y a la basicidad de los polisulfuros formados durante la fotopolimerización tiol-ene. Los polisulfuros son lo suficientemente básicos para iniciar también la polimerización aniónica por apertura de anillo de los grupos epóxidos que quedaron atrapados durante la primera etapa de la fotopolimerización. En la Figura 29 se muestra el mecanismo propuesto para estos sistemas.

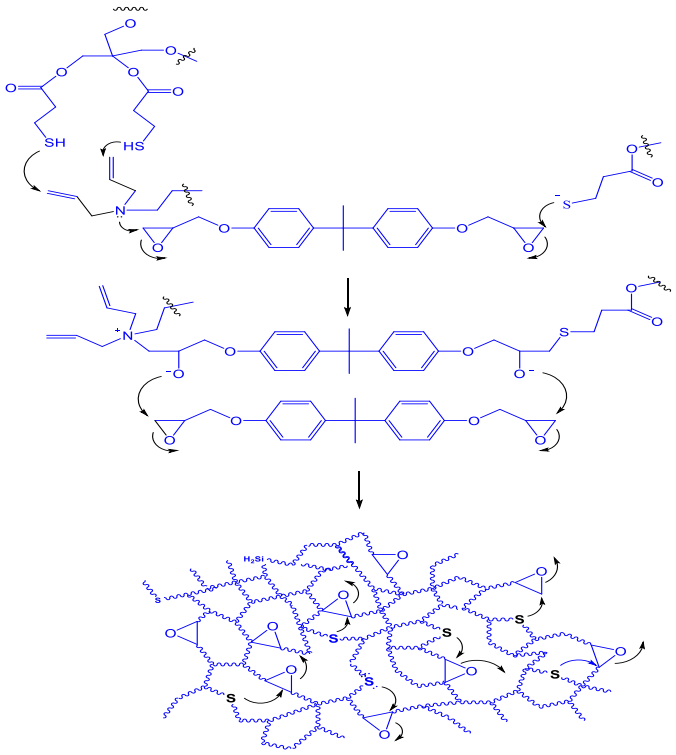


Figura 29.-Mecanismo de fotopolimerización del sistema aniónico epoxi/tiol-ene.[109]

En este estudio se reportó que los módulos de los polímeros resultantes (poliéter-polisulfuro) de este sistema epoxi/tiol-ene, fueron ligeramente más bajos comparados con los de un polímero entrecruzado derivado de la resina epóxica DGEBA curada con dietilentriamina, el cual es un agente de curado convencional. Esto se debe a la presencia de los polisulfuros derivados de la fotopolimerización concurrente tiol-ene, del método descrito, los cuales son especies flexibles y de baja T_g, lo que le confiere una mayor movilidad a la red polimérica de tipo poliéter-polisulfuro lo que resulta en que el módulo elástico sea menor en comparación con una red puramente de poliéteres. Sin embargo, la flexibilidad de los polisulfuros en la red entrecruzada poliéter-polisulfuro derivada del sistema epoxi/tiol-ene, mejora excelentemente las propiedades de tenacidad de los copolímeros obtenidos, haciéndolos más resistentes tanto a la flexión como al impacto. Cabe señalar que la alta reactividad y versatilidad de este sistema epoxi/tiol-ene ha permitido desarrollar nuevas aplicaciones como compositos epóxicos de fibra de vidrio, [112] resinas epóxicas espumadas fotocurables,[113] y resinas epóxicas inteligentes con memoria de forma.[114]

III.- HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.

3.1 Hipótesis.

La naturaleza tricíclica de los monómeros epóxicos biobasados derivados del nopol inducirá una alta tensión en el anillo epoxídico que resultará en una alta velocidad de fotopolimerización. Además, la naturaleza cicloalifática de los monómeros proporcionará buenas propiedades mecánicas a los polímeros resultantes.

3.2 Objetivos.

3.2.1 Objetivo general.

Sintetizar nuevos monómeros epóxicos ciclo-alifáticos derivados del nopol y su fotopolimerización mediante un sistema epoxi/tiol-ene.

3.2.2 Objetivos particulares.

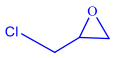
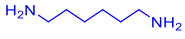
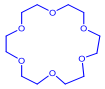
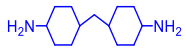
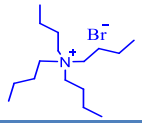
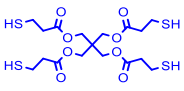
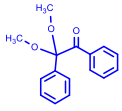
a) Síntesis de dos nuevos monómeros derivados del nopol.
b) Síntesis de dos agentes de curado alifático, uno de ellos de tipo diamina terciaria con enlaces disulfuro dentro de su estructura interna (DSALA4) y otro de tipo diamina terciaria con anillos cicloalifáticos (CALA4).
c) Fotopolimerización de los monómeros epóxicos a base de nopol mediante el sistema epoxi/tiol/ene con distintos agentes de curado, alifáticos y cicloalifáticos y determinación sus cinéticas de fotopolimerización mediante la técnica de espectroscopia de FTIR en tiempo real (RT-FTIR).
d) Análisis de las propiedades térmicas y mecánicas de las resinas entrecruzadas obtenidas mediante DSC y DMA.

IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 Materiales.

Los reactivos utilizados en este estudio se presentan a continuación en las Tablas 1.

Tabla 1.Reactivos utilizados en la preparación de monómeros, endurecedores y tiol para fotopolimerizaciones tiol-ene.

Reactivos utilizados en la preparación de Monómeros.					
Nombre	**Estructura Química**	**Propiedades Físicas**	**Nombre**	**Estructura Química**	**Propiedades Físicas**
(1R)-(-)-Nopol		PM: 166.26 g/mol ρ:0.973 g/mL T_b: 98°C	**Hidróxido de sodio**	NaOH	PM: 40 g/mol ρ: 2.13 g/mL T_b:1390°C
Cloruro cianúrico		PM: 184.41 g/mol T_f: 154°C T_b: >200°C	**Hidróxido de potasio**	KOH	PM:56.1 g/mol ρ: 2.4 g/mL Tb:1320°C
Epiclorhidrina		PM: 92.52 g/mol ρ:1.18 g/mL T_b:32°C	**Oxone**	$KHSO_5$*0.5$KHSO_4$*0.5$KHSO_4$	PM: 307.38 g/mol
Dimetilsulfóxido		PM:78.13 g/mol ρ: 1.1 g/mL T_b:189°C	**Acetona (Reactivo)**		PM: 58.08 g/mol ρ: 0.791 g/mL T_b:56°C
1,6-Hexanodiamina		PM:116.21g/mol T_f:42°C T_b:205°C	**18-corona-6-éter**		PM: 264.32 g/mol T_f: 36-39°C T_b: 42-45°C
4,4´-Metilenbis (ciclohexilamina)		PM: 210.36 g/mol ρ: 0.95 g/mL T_b :159°C	**Fosfato Monopotásico**	KH_2PO_4	PM: 136.086 g/mol ρ: 2.34 g/mL T_b:400°C
Bromuro de alilo		PM:120.98 g/mol ρ: 1.4 g/mL T_b:70-71°C	**Fosfato Dipotásico**	K_2HPO_4	PM: 174.2 g/mol ρ: 2.44 g/mL T_b:465°C
Sulfuro de etileno		PM:60.11 g/mol ρ: 1.01g/mL T_b:56°C	**Yoduro de potasio**	KI	PM: 166 g/mol T_f: 681°C T_b:1330°C
Dialilamina		PM: 97.15 g/mol ρ: 0.79 g/mL T_b: 111°C	**Bromuro de tetrabutilamonio (TBAB)**		PM: 322.32 g/mol T_f: 102-104°C T_b: Ind
Pentaeritritol tetrakis (3-mercaptopropionato)		PM: 488.66 g/mol ρ: 1.28 g/mL T_b:275°C	**2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona**		PM: 256.3 g/mol T_f:66-70°C

Por otra parte, los solventes utilizados fueron: hexano, cloroformo, diclorometano, éter etílico, tolueno, acetato de etilo y acetona, todos de grado analítico. También se utilizó sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4), carbonato de sodio anhidro ($CaCO_3$), sílica gel con tamaño de partícula de 70 a 230 mallas y nitrógeno de ultra alta pureza de Infra ®.

4.2 Equipos.

La caracterización en infrarrojo para los monómeros sintetizados, se realizaron mediante infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) en un equipo Thermofisher Scientific Nicolet 6700 (Franklin, MA, USA), el cual fue el mismo equipo que se usó para determinar las cinéticas de polimerización en tiempo real RT-FTIR con ayuda de una lampara de luz UV marca UVEXS, la cual cuenta con una guía de fibra óptica como transporte de luz, el cual se acopló al equipo de infrarrojo. Así mismo se utilizó un equipo AVANCE III 500 MHz espectrómetro de resonancia magnética nuclear (RMN) de Bruker (Billerica, MA), para caracterizar los compuestos sintetizados en este trabajo, mediante la elucidación de las señales de RMN en ^{1}H y ^{13}C. También se utilizó una cámara de luz ultravioleta para la polimerización en masa de las mezclas formuladas, provista de una lámpara FUSION UV F300 System Inc. de 300W.

Por otro lado, las propiedades termomecánicas de los compuestos poliméricos formulados entrecruzados fueron determinadas utilizando un equipo TA Instruments Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) Q800 (New Castle, DE, USA). Así mismo se utilizó un equipo TA Q 200 Differential Scanning Calorimeter (DSC) (New Castle, DE, USA) para caracterizar la temperatura de transición vítrea (T_g).

4.3 Metodología Experimental.

En la Figura 30 se describe la metodología experimental planteada en el proyecto para el cumplimiento del objetivo principal: se desarrollaron dos monómeros biobasados derivados del nopol uno de ellos bifuncional y otro trifuncional, así como tres agentes de curado de tipo diaminas terciarias alílicas para la polimerización aniónica de los monómeros epóxicos mediante el sistema epoxi//tiol/ene, dos de ellos alifáticos y una más cicloalifático. También se determinaron las cinéticas de polimerización de los compuestos obtenidos en donde cada monómero se polimerizó con cada uno de los

agentes de curado desarrollados, utilizando la técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier en tiempo real (RT-FTIR).

Por último, se polimerizaron en masa las mezclas obtenidas entre cada monómero y los 3 agentes de curado (6 mezclas en total), para poder caracterizar las propiedades térmicas y viscoelásticas de los polímeros obtenidos.

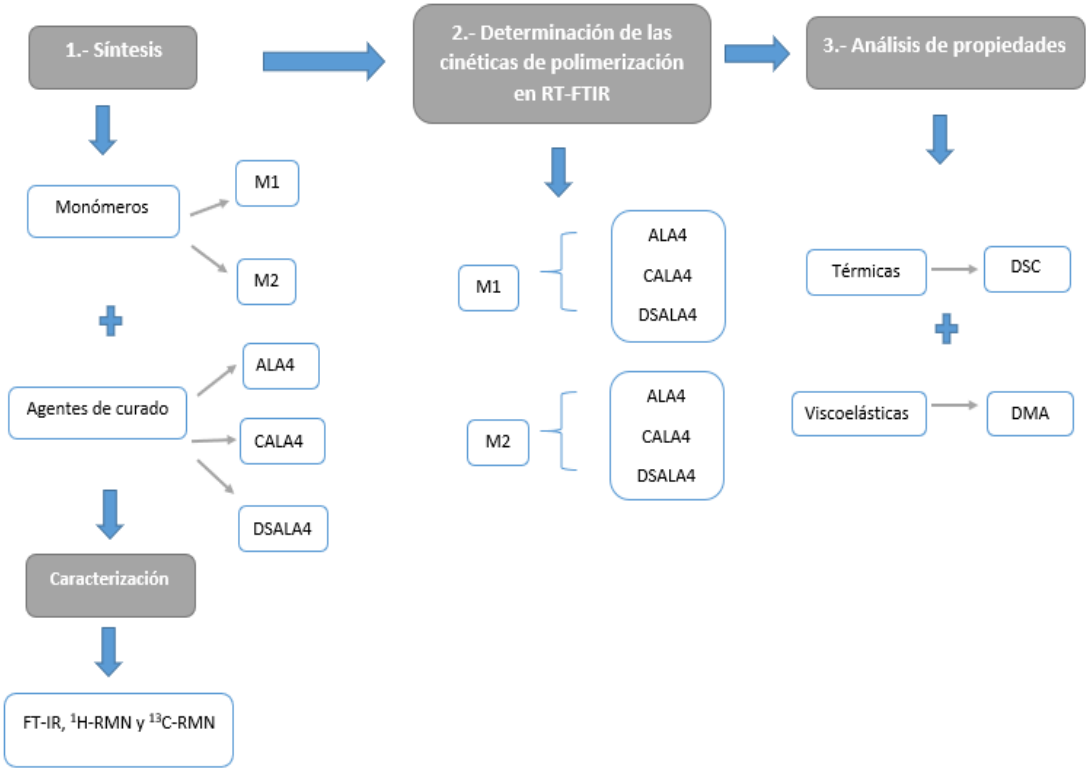


Figura 30.-Metodología experimental de este estudio.

4.3.1 Síntesis del compuesto 2,4,6-tris (2-(6,6-dimetilbiciclo [3.1.1] hept-2-en-2-il)etoxi)-1,3,5-triazina (I-M1).

El monómero epóxico M1 fue preparado de acuerdo con la metodología descrita en la Figura 31. Primeramente, se realizó la síntesis de un intermediario el compuesto I-M1 y este se epoxidó posteriormente en una segunda etapa, la obtención del intermediario se describe a continuación.

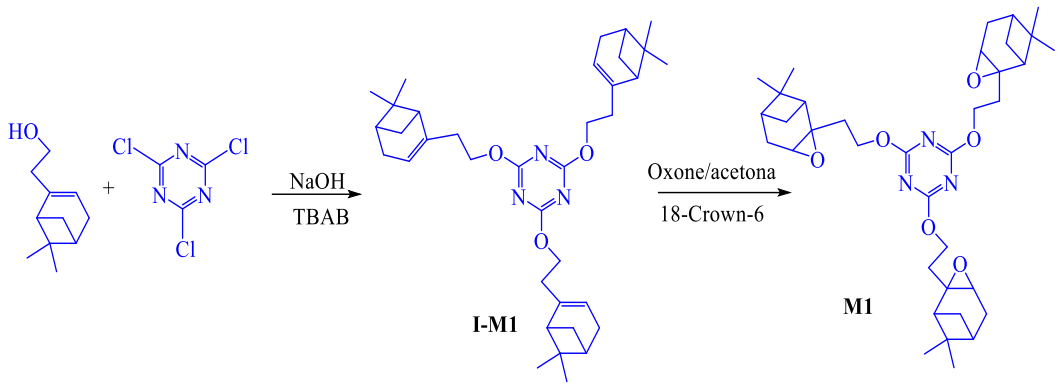


Figura 31.-Metodología sintética para preparar el monómero epóxico M1.

En un matraz de tres bocas provisto de termómetro, condensador y agitación magnética se añadieron 42.60 g (0.256 moles) de nopol y 10.24 g (0.256 moles) de hidróxido de sodio. La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 20 minutos, y posteriormente se añadieron 15.0 g (0.0813 moles) de cloruro cianúrico en pequeñas porciones. Al final se agregaron 1.30 g (0.004 moles) de TBAB (8.6 % p/p respecto al cloruro cianúrico) como catalizador.

La mezcla de reacción resultante se colocó en un baño de hielo durante 1 hora. Enseguida se calentó a 75°C con ayuda de una manta de calentamiento y reóstato por 24 h. Pasado este tiempo, el producto de reacción se extrajo tres veces, añadiendo 50 ml de hexano directamente en el matraz de reacción y manteniendo a reflujo por 1 h, luego se juntaron los extractos. A continuación, se hicieron tres lavados con una solución de hidróxido de sodio al 10%. Se separaron las fases y la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se filtró para eliminar sólidos y posteriormente el solvente hexano se eliminó por medio de rotaevaporación. El residuo se purificó por cromatografía en columna usando sílica gel, utilizando una mezcla de hexano/acetato de etilo en proporciones 98:2 como eluyente y aumentando gradualmente la proporción de acetato de etilo hasta una relación de 90:10. El producto puro I-M1 se obtuvo como un líquido viscoso y transparente en la primera fracción de la columna con un rendimiento del 75%.

Por último, se caracterizó el producto mediante espectroscopias de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) y de resonancia magnética de protón (^{1}H-RMN) y carbono (^{13}C-RMN). Posteriormente I-M1 fue epoxidado en una segunda etapa.

4.3.2 Síntesis del compuesto (2R)-2-((2-(6,6-dimetilbiciclo[3.1.1]hept-2-en-2-il)etoxi)metil) oxirano (I-M2).

El monómero epóxico M2 fue preparado de acuerdo con la metodología descrita en la Figura 32. Primeramente, se realizó la síntesis del compuesto intermediario I-M2 y posteriormente se llevó a cabo la epoxidación usando Oxone como agente oxidante. La metodología para la preparación del compuesto intermediario se describe a continuación:

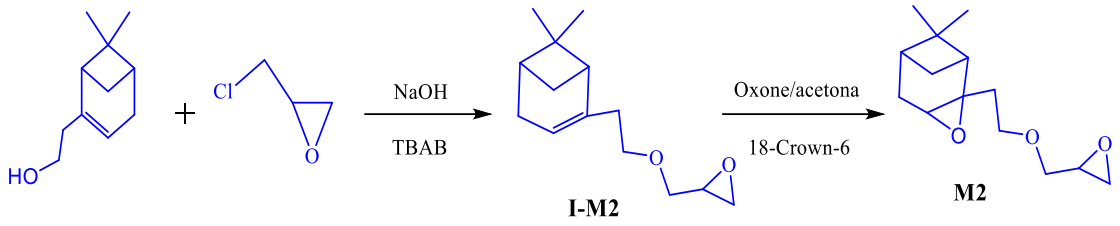


Figura 32.-Metodología sintética para preparar el monómero epóxico M2.

En un matraz de tres bocas provisto de termómetro, condensador y agitación magnética se añadieron 20 g (0.1202 moles) de nopol y 12 g (0.3 moles) de hidróxido de sodio, la mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 1 hora. Luego se añadieron 27.82 g (0.30 moles) de epiclorhidrina gota agota con ayuda de un embudo de adición mientras el sistema se enfriaba por una hora con un baño de hielo. A continuación, se añadieron 2.208 g (0.0068 moles) de TBAB (al 11% p/p respecto al nopol) como catalizador.

Posterior al enfriamiento, la mezcla de reacción se calentó gradualmente hasta llegar a 50°C por 24 h. Al finalizar este tiempo la mezcla se dejó enfriar y luego se adicionó un equivalente extra de hidróxido de sodio es decir 4.8 g (0.12 moles) disueltos en 50 ml de agua y se dejó reaccionar el sistema a temperatura ambiente por 3 horas más. Después, la mezcla de reacción se extrajo con tres porciones de 30 ml de cloroformo y se filtró para eliminar los sólidos (hidróxido de sodio sin reaccionar) y extraer la fracción soluble. Después la fase orgánica se lavó con una solución de NaCl al 10% en 20 ml de agua, separando las fases, y la parte orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se filtró. El filtrado se rotaevaporó para eliminar el solvente, y una vez finalizado este proceso, se eliminó totalmente con ayuda de una bomba de vacío.

La obtención del producto se confirmó mediante espectroscopia de FTIR y RMN. Cabe mencionar que este intermediario se encontró totalmente puro. Posteriormente el doble enlace del compuesto I-M2 fue epoxidado en una segunda etapa. El producto se obtuvo como un líquido incoloro con un punto de ebullición de 103°C a 2 mmHg y con un rendimiento del 90%.

4.3.3 Oxidación de los precursores epóxicos I-M1 y I-M2 para obtener los monómeros 2,4,6-tris(2-(7,7-dimetil-3-oxatriciclo[4.1.1.$0^{2,4}$]octan-2-il)etoxi)-1,3,5,-triazina (M1) y 7,7,-dimetil-2-(2-oxiran-2-il-metoxi)etil)3-oxatriciclo[4.1.1.$0^{2,4}$]octano(M2).

Los monómeros epóxicos M1 y M2 se obtuvieron en una segunda etapa en el que se epoxidaron los dobles enlaces de los compuestos intermediarios I-M1 y I-M2, utilizando Oxone como agente oxidante. El proceso fue el mismo en ambos casos, el cual se describe a continuación:

En un matraz de fondo redondo de tres bocas con capacidad de 2 L equipado con un agitador mecánico, se añadió primeramente el precursor epóxico (10 g (0.017 moles) de I-M1 o 10 g (0.045 moles) de I-M2) disueltos en 50 ml de diclorometano. Después se cargaron 100 ml de acetona y 100 ml de una solución buffer de fosfatos: fosfato monopotásico (KH_2PO_4) y fosfato dipotásico (K_2HPO_4) de pH=7, y como catalizador se agregaron 1% (p/p) del éter 18-corona-6.

El matraz se enfrió a 4°C utilizando un baño de hielo, posteriormente se añadió Oxone (26.127 g (0.085 moles) de Oxone para el caso de I-M1 o 69.16 g (0.2250 moles) de Oxone para el caso de I-M2) como una solución acuosa. Se utilizaron 5 equivalentes de Oxone por cada equivalente del compuesto insaturado en ambos eventos. Esta solución acuosa se añadió gota a gota al matraz de reacción. Además, simultáneamente se añadió también una solución de hidróxido de sodio al 10 % en 50 ml de agua, de igual manera gota a gota, para mantener el pH neutro. Una vez completada la adición de Oxone, la mezcla se mantuvo con agitación a 300 rpm, conservando la temperatura a 5 °C, durante 24 h. La mezcla resultante se filtró y se extrajo con tres porciones de 30 ml de diclorometano, la fase acuosa se descartó mientras que la orgánica se lavó con tres porciones de 30 ml de agua destilada. Después se secó la mezcla de reacción sobre

sulfato de sodio anhidro y se filtró. Luego se eliminó el solvente con el rotavapor y después con una bomba de vacío. Los compuestos epoxidados M1 y M2 con pesos moleculares de 621.82 g/mol y 238.33 g/mol respectivamente, se obtuvieron en esta última etapa con rendimientos del 100% y se identificaron mediante espectroscopias de FTIR y RMN.

4.3.4 Síntesis de N^1, N^1, N^6, N^6-tetraalilhexano -1,6- diamina (ALA4).

En la Figura 33 se muestra la metodología sintética para la preparación del agente de curado alifático ALA4, dicha metodología fue reportada por Acosta y colaboradores.[109]

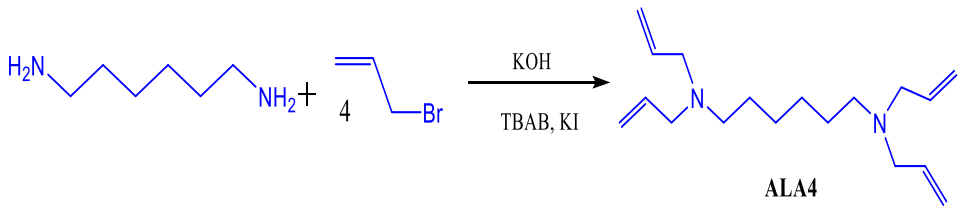


Figura 33.-Metodología sintética para preparar el agente de curado ALA4.

En un matraz de tres bocas de 2 L provisto de condensador, termómetro y agitación magnética, se colocaron 150 ml de una solución saturada de hidróxido de potasio (KOH), seguido de la adición de 9 g (0.077 moles) de 1,6-hexanodiamina. Después se mantuvo el sistema en agitación por 3.5 h. Transcurrido este tiempo se añadieron 37.48 g (0.3098 moles) de bromuro de alilo, con ayuda de un embudo de adición, adicionando lentamente gota a gota y con el sistema a reflujo con ayuda de un refrigerante para evitar la pérdida de bromuro de alilo. La relación estequiométrica fue de 4:1 de bromuro de alilo en relación a la amina. Terminada la adición, se agregaron los catalizadores: 0.6 g (0.00189 moles) de bromuro de tetrabutilamonio y 0.6 g (0.00361 moles) de yoduro de potasio. La mezcla de reacción se calentó a 70 °C durante 30 h en un baño de aceite de silicón manteniendo el reflujo. Después de terminada la reacción, se dejó enfriar la solución y se procedió a extraerla con éter etílico. La fase orgánica se lavó con una solución de cloruro de sodio al 10% y se secó sobre carbonato de sodio anhidro con ayuda de agitación magnética.

Luego se continuó con el filtrado de la fase orgánica y se retiró el solvente con ayuda del rotavapor. La mezcla obtenida se purificó mediante destilación a vacío y en la tercera fracción se obtuvo el producto puro a 120°C en un rendimiento del 80% este compuesto

tiene un peso molecular de 276.47 g/mol. La caracterización se llevó a cabo por FTIR, ^{1}H-RMN y ^{13}C-RMN.

4.3.5 Síntesis de la amina alílica 4,4´ metilenbis (N, N´-dialil ciclohexilamina) (CALA4).

En la Figura 34 se muestra la metodología sintética para la obtención del agente de curado cicloalifático CALA4, el cual fue sintetizado similarmente al agente de curado ALA4, su preparación se describe a continuación.

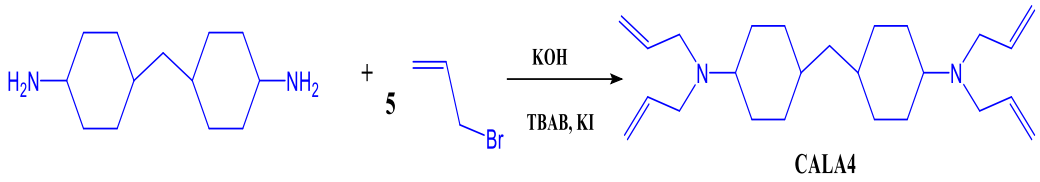


Figura 34.-Metodología sintética para preparar el agente de curado CALA4.

En un matraz de tres bocas de 2L provisto de condensador, termómetro y agitación magnética, se colocaron 150 ml de una solución sobresaturada de hidróxido de potasio (KOH), seguido de la adición de 9 g (0.0427 moles) de 4,4´-metilenbis (ciclohexilamina) y se dejó en agitación por 6 horas. Luego se añadieron 25.2 g (0.2082 moles) de bromuro de alilo en relación estequiométrica 5:1 con respecto a la amina con ayuda de un embudo de adición, adicionando lentamente gota a gota y con el sistema a reflujo con ayuda de un refrigerante para evitar la pérdida de bromuro de alilo. Terminada la adición, se agregaron los catalizadores: 0.6 g (0.0018 moles) de bromuro de tetrabutilamonio y 0.6 g (0.0036 moles) de yoduro de potasio. La mezcla de reacción se calentó a 70 °C durante 30 h en un baño de aceite de silicón, manteniendo el reflujo. Después de terminada la reacción la mezcla se dejó enfriar y se procedió a extraerla con éter etílico. La fase orgánica se lavó con una solución de cloruro de sodio al 10% y se secó sobre carbonato de sodio anhidro con ayuda de agitación magnética. Luego se continuó con el filtrado de la fase orgánica y se retiró el solvente con ayuda del rotavapor.

La mezcla obtenida se purificó mediante destilación a vacío obteniendo el CALA4 puro con un rendimiento del 70% en la tercera fracción a una temperatura de 184°C, el cual tiene un peso molecular de 370 .63 g/mol La caracterización se llevó acabo por ^{1}H-RMN y ^{13}C-RMN.

4.3.6 Síntesis de 2-(dialilamino) etano-1-tiol (THDA).

En la Figura 35 se muestra la metodología sintética para la obtención del precursor del agente de curado alifático DSALA4, una amina terciaria sustituida por grupos alílicos en un extremo y con funcionalidad tiol en el otro. A continuación, se detalla el proceso de obtención.

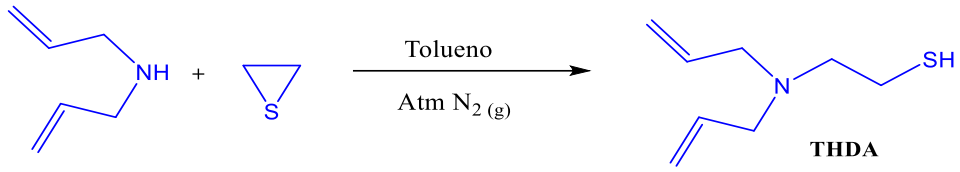


Figura 35.-Metodología sintética para preparar el precursor THDA del agente de curado DSALA4.

En un matraz de 3 bocas de 250 ml provisto de condensador, termómetro y agitación magnética se añadieron primeramente 40 ml de tolueno, 16.15 g (0.1662 moles) de dialilamina y 5 g (0.0831 moles) de sulfuro de etileno, todo en atmósfera de nitrógeno. La relación de equivalentes de amina fue de 2:1 respecto al sulfuro de etileno. La mezcla de reacción se calentó a 95°C con ayuda de una manta de calentamiento y reóstato, manteniendo la atmósfera de nitrógeno durante 6 h.

Después de terminada la reacción, se dejó enfriar la solución y se procedió a extraerla con tres lavados de una solución básica de hidróxido de sodio, calculado en una relación equivalente de 1.1:1 de NaOH con respecto al producto esperado, disuelto en 60 ml de agua. A continuación, la fase orgánica se descartó y la fase acuosa que contenía el producto se neutralizó mediante una reacción ácido-base utilizando ácido clorhídrico grado analítico y adicionando gota a gota hasta obtener un pH neutro. El producto se extrajo con cloroformo (3 lavados de 20 ml cada uno) y la fase acuosa resultante se descartó mientras que la orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro, luego se filtró y se rotaevaporó para poder eliminar el solvente. Se obtuvo un compuesto con un rendimiento del 65% y un peso molecular de 157.28 g/mol. La caracterización del producto se llevó acabo por espectroscopia de RMN en ^{1}H-RMN y ^{13}C-RMN.

4.3.7 Síntesis de la amina alílica N, N´-(disulfanodiilbis (etano-2,1diil)) bis(N-alilprop-2-en-1-amina) (DSALA4).

La Figura 36 muestra la metodología sintética para la obtención del agente de curado alifático DSALA4, este se obtuvo mediante la oxidación del THDA con DMSO. Este nuevo agente de curado fue diseñado intencionalmente para contener en su estructura interna enlaces disulfuros.

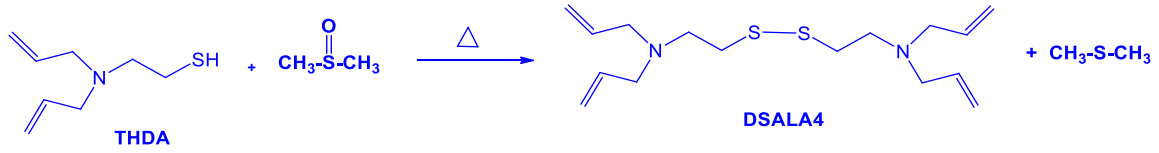


Figura 36.-Metodología sintética para la oxidación del precursor THDA para la obtención del agente de curado DSALA4 con enlaces disulfuro.

En un matraz de 10 mL provisto de agitación magnética, sistema de calentamiento y reflujo, se agregaron, 10 g (0.06358 moles) de THDA y 4.96g (0.06358 moles) de DMSO. Se utilizo una relación estequiométrica de equivalentes de tiol: DMSO (1:1). Después de la adición del DMSO se calentó el sistema a 60°C durante 8 h. El curso de la reacción se monitoreo mediante cromatografía en capa fina y se terminó cuando se observó la desaparición del tiol. Después se dejó enfriar la solución y se procedió a extraer el producto primero rotaevaporando la mezcla de reacción, de esta manera también se eliminó el dimetilsulfuro formado en la reacción, mientras que el DMSO remanente se eliminó mediante tres lavados con agua destilada en porciones de 20 ml. Después se extrajo el producto con tres porciones de 20 ml de cloroformo, y de nuevo se rotaevaporó el solvente asegurando la remoción total con ayuda de una bomba de vacío. Por último, el residuo se purificó por cromatografía en columna usando sílica gel, utilizando una mezcla de hexano/acetato de etilo en proporciones 98:2 como eluyente y aumentando gradualmente la proporción de acetato de etilo hasta una relación de 85:15. El producto se encontró totalmente puro en la cuarta fracción con un rendimiento del 95% con un peso molecular de 312.53 g/mol. La caracterización de este se llevó a cabo mediante espectroscopias de RMN ^{1}H y ^{13}C.

4.3.8 Determinación de las cinéticas de polimerización de los sistemas epoxi-amina/tiol-ene por medio de la técnica de infrarrojo en tiempo real (RT-FTIR).

Una vez que los monómeros fueron sintetizados, así como los tres distintos agentes de curado, se procedió a realizar el estudio de las cinéticas de fotopolimerización por medio de la técnica de infrarrojo en tiempo real (RT-FTIR) del sistema epoxi-amina/tiol-ene. Éste es un sistema de polimerización hibrido ya que combina el mecanismo de polimerización por pasos o step-growth de la fotopolimerización tiol/ene junto con la polimerización aniónica de los grupos epóxicos inducida por aminas terciarias.

El estudio consistió en polimerizar cada uno de los monómeros epóxicos M1 y M2 junto a cada una de las aminas terciarias alílicas tetrasubstituidas por separado, obteniendo un total de 6 mezclas, en conjunto con un tiol tetrafuncional como el pentaeritritoltetrakis 3-mercaptopropionato (PTKMP). Se usó también un fotoiniciador radicálico Tipo I como la 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA). Los compuestos utilizados en este estudio se muestran en la Figura 37.

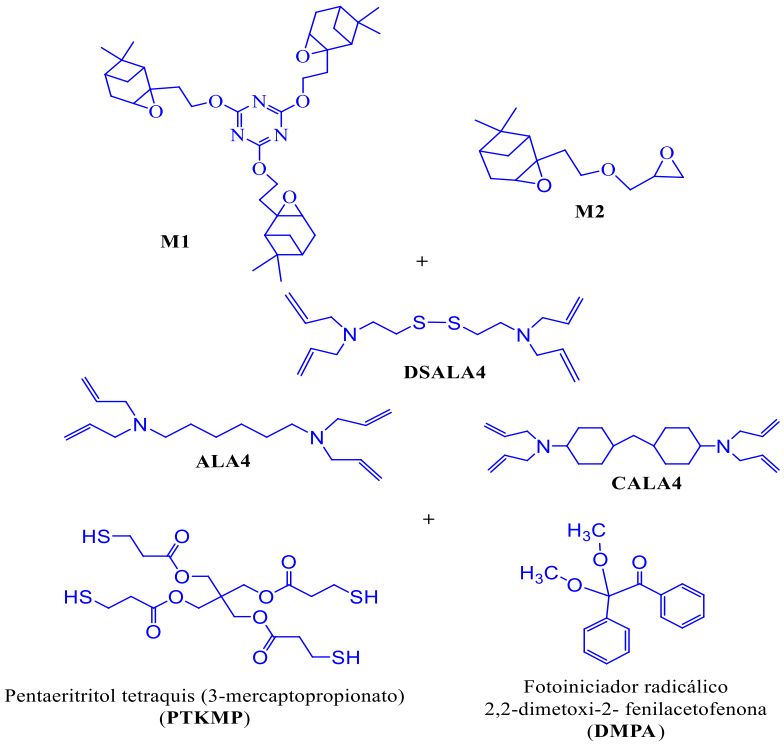


Figura 37.-Reactivos utilizados para las formulaciones en el estudio de las cinéticas de fotopolimerización.

Para llevar acabo los cálculos de cada formulación se tomó en cuenta una relación equivalente de 1:0.4 de monómero epóxico con respecto a la amina, y de 1:1 entre la amina y el PTKMP es decir se utilizaron 0.4 equivalentes de amina y 0.4 equivalentes de PTKMP. Los cálculos de las formulaciones se muestran resumidas a continuación en las Tabla 2 y 3.

Tabla 2.-Formulaciones para el estudio de RT-FTIR del monómero M1 y los distintos agentes de curado.

Monómero M1				
	Monómero M1	***ALA4***	***PTKMP***	***DMPA***
Masa molar (g/mol)	621.8	276.4	488	256
Equivalentes.	1	0.4	0.4	0.01
Moles	0.00016093	0.000064	0.000064	0.0000016
Gramos	0.1	0.0178	0.0314	0.00041
	Monómero M1	***CALA4***	***PTKMP***	***DMPA***
Masa molar (g/mol)	621.8	370.6	488	256
Equivalentes	1	0.4	0.4	0.01
Moles	0.00016093	0.000064	0.000064	0.0000016
Gramos	0.1	0.0238	0.0314	0.00041
	Monómero M1	***DSALA4***	***PTKMP***	***DMPA***
Masa molar (g/mol)	621.8	312.5	488	256
Equivalentes	1	0.4	0.4	0.01
Moles	0.00016093	0.000064	0.000064	0.0000016
Gramos	0.1	0.0201	0.0314	0.00041

Tabla 3.-Formulaciones para el estudio de RT-FTIR del monómero M2 y los distintos agentes de curado.

Monómero M2				
	Monómero M2	***ALA4***	***PTKMP***	***DMPA***
Masa molar (g/mol)	238.33	276.4	488	256
Equivalentes	1	0.4	0.4	0.01
Moles	0.00041971	0.000168	0.000168	0.000004
Gramos	0.1	0.0464	0.0819	0.001
	Monómero M2	***CALA4***	***PTKMP***	***DMPA***
Masa molar (g/mol)	238.33	370.6	488	256
Equivalentes	1	0.4	0.4	0.01
Moles	0.00041971	0.000168	0.000168	0.000004
Gramos	0.1	0.0621	0.0819	0.001
	Monómero M2	***DSALA4***	***PTKMP***	***DMPA***
Masa molar (g/mol)	238.33	312.53	488	256
Equivalentes	1	0.4	0.4	0.01
Moles	0.00041971	0.000168	0.000168	0.000004
Gramos	0.1	0.0524	0.0819	0.001

Una vez calculadas las formulaciones, el procedimiento para llevar acabo el estudio se describe a continuación:

En un vial de 4 mL envuelto con papel aluminio, fueron pesados separadamente los gramos de cada una de las formulaciones, agregando el PTKMP hasta el final. A continuación, se agregaron 10 mg de la formulación fotocurable en una película de polipropileno con tratamiento corona con una dimensión de 2 cm x 2 cm y luego fue cubierta con otra película de las mismas dimensiones. Este sándwich fue colocado en una celda de transmisión de calor especial para calentar las muestras durante el análisis por FTIR (Pike Technologies). Esta celda de transmisión de calor esta provista de una chaqueta de enfriamiento acoplada a una bomba de agua con recirculación para poder controlar la temperatura. La temperatura al interior de la porta-muestras se programó a 85°C con la finalidad de lograr la misma temperatura que se alcanza dentro de la cámara UV de curado cuando se fotopolimerizan en masa las formulaciones fotocurables de los monómeros epóxicos derivados del nopol.

Mediante el uso del software *Series* del espectrómetro de FT-IR Nicolet 6700, fue posible realizar escaneos sucesivos en un tiempo determinado, lo que permitió determinar las cinéticas de fotopolimerización, al irradiar las muestras y analizarlas simultáneamente en el equipo FTIR. Se programaron las corridas con la configuración de 1 escaneo/s mientras que la zona de IR se acotó a la zona del infrarrojo medio entre 2800 y 400 cm^{-1}. Se utilizó una lámpara de luz UV marca UVEXS, la cual cuenta con una guía de fibra óptica como transporte de luz, la cual se acopló al equipo de infrarrojo. Esta se colocó sobre el espectrómetro con la punta de la fibra óptica enfocada para poder irradiar el portamuestras en el compartimiento de muestras del equipo. La punta de la fibra óptica se posicionó a un ángulo de 45° con respecto al láser del equipo de infrarrojo, manteniendo el foco del haz de luz UV centrado en la muestra. Este estudio se realizó con luz ultravioleta sin filtrar, utilizando toda la gama de longitudes de onda desde 200 nm hasta 408 nm. La intensidad de la luz UV se ajustó a 40 mW/cm^2 con ayuda de un radiómetro tipo UV Process Supply Inc. (Control cure radiometer). El sistema montado para el estudio se esquematiza en la Figura 38.

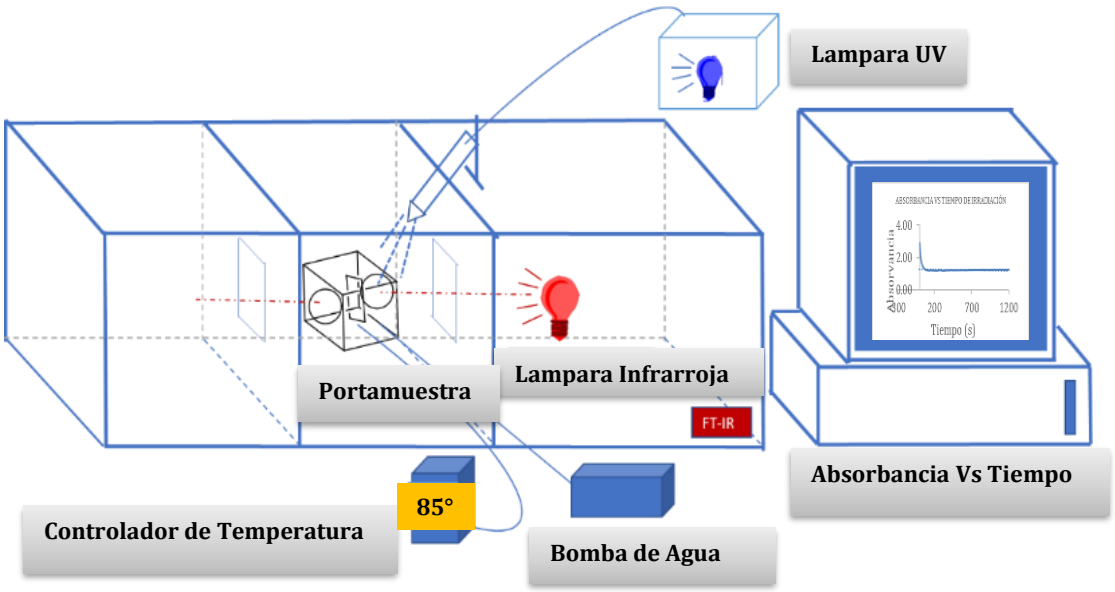


Figura 38.-Esquema de la configuración del equipo para la determinación de cinéticas de polimerización en RT-FTIR.

Una vez montado el sistema, la lámpara de luz UV se encendió al mismo tiempo que se inició el escaneo de la muestra por el equipo de IR. El tiempo de irradiación se programó en 1200 s. Para comprobar la reproducibilidad del método cada una de las formulaciones se corrió tres veces. Como resultado se obtuvieron perfiles de decaimiento de la absorbancia de las bandas del grupo tiol (2550 cm^{-1}), los dobles enlaces (1640 cm^{-1}) y el grupo oxirano (930 cm^{-1}) con respecto al tiempo de irradiación. Estos perfiles de decaimiento fueron posteriormente transformados en gráficas de conversión contra tiempo utilizando la Ecuación 5.

$$Conversión(x) = \left[\frac{A_0 - A(x)}{A_0}\right] * 100 \qquad \text{(Ec. 5)}$$

En donde:

$Conversión(x)$= Es la conversión del grupo funcional en un tiempo determinado (x)

A_0 = Es la absorbancia inicial de la banda correspondiente al grupo funcional, en este estudio 2550 cm^{-1}, 1640 cm^{-1} y 930 cm^{-1} correspondiente al grupo tiol, al doble enlace o al grupo epóxico respectivamente.

$A(x)$= Corresponde a la absorbancia de la banda del grupo funcional de interés a un tiempo determinado (x).

La velocidad de polimerización se calculó en la parte lineal inicial de las curvas de conversión contra tiempo usando la formula siguiente:

$$R_p = [M]_0 \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$$

En donde la R_p es la velocidad de polimerización, M_0 es la concentración molar inicial del compuesto, x_1 es la conversión calculada en el tiempo 1 (t_1) y x_2 la conversión calculada en el tiempo 2 (t_2). Si observamos esta fórmula nos daremos cuenta que tiene la forma de la pendiente de una recta (dy/dx) que multiplica a una constante (M_0). Podemos analizar la velocidad de polimerización, simplificando la fórmula para obtener R_p/M_0 a través del cálculo de la pendiente entre dos puntos consecutivos de la gráfica respectiva a la conversión en función del tiempo. A partir de este cálculo podremos observar que tan rápido avanza la reacción de un momento a otro. La representación gráfica de cómo se obtiene la velocidad de fotopolimerización ($Rp/[M]_0$) se muestra en la Figura 39.

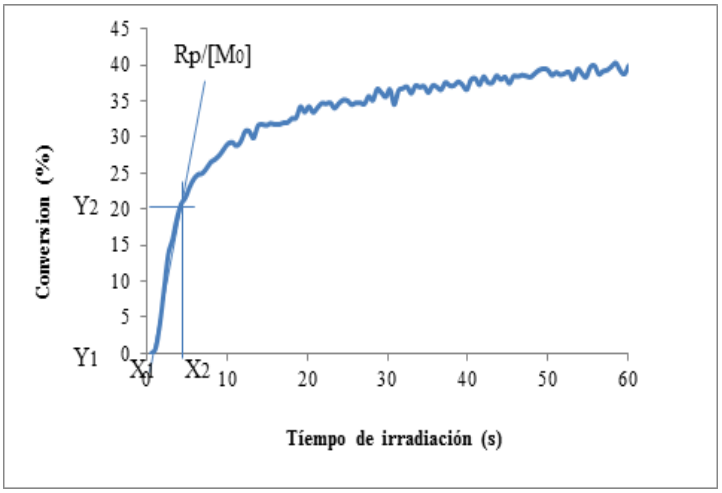


Figura 39.-Representación gráfica de cómo obtener la velocidad de fotopolimerización.

4.3.9 Polimerización en masa de los sistemas híbridos epoxi/tiol-ene para la determinación de las propiedades Térmicas y Viscoelásticas.

Con la finalidad de obtener los especímenes de prueba para los análisis de DSC y DMA, se prepararon las formulaciones de los monómeros con cada uno de los agentes de curado desarrollados. Las formulaciones fotocurables incluyeron (al igual que el estudio de las cinéticas de polimerización): el monómero epóxico (M1 o M2), la amina terciaria (ALA4, CALA4 o DSALA4), el tiol tetrafuncional (PTKMP), y el fotoiniciador radicálico (DMPA), para un total de seis mezclas, los cuales fueron fotopolimerizados en un molde de silicón con una cavidad de dimensiones de 35 mm x 10 mm x 2 mm (largo, ancho y espesor respectivamente). Para preparar las formulaciones se tomaron como referencia 2 g de monómero epóxico como base y se calcularon las cantidades de los demás reactivos los cuales se pesaron por separado en un vial de 4 mL, además se tomaron las mismas condiciones entre los equivalentes de los componentes en la formulación del estudio de la cinética de polimerización. Las formulaciones se muestran resumidas a continuación en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4.-Formulaciones para la fotopolimerización en masa del monómero M1.

Monómero M1				
	Monómero M1	***ALA4***	***PTKMP***	***DMPA***
Masa molar (g/mol)	621.8	276.4	488	256
Equivalentes.	1	0.4	0.4	0.01
Moles	0.003218	0.001287	0.001287	0.000032
Gramos	2	0.3556	0.6283	0.0082
	Monómero M1	***CALA4***	***PTKMP***	***DMPA***
Masa molar (g/mol)	621.8	370.6	488	256
Equivalentes	1	0.4	0.4	0.01
Moles	0.003218	0.001287	0.001287	0.000032
Gramos	2	0.4763	0.6283	0.0082
	Monómero M1	***DSALA4***	***PTKMP***	***DMPA***
Masa molar (g/mol)	621.8	312.53	488	256
Equivalentes	1	0.4	0.4	0.01
Moles	0.003218	0.001287	0.000064	0.000032
Gramos	2	0.4017	0.6283	0.0082

Tabla 5.-Formulaciones para la fotopolimerización en masa del monómero M2.

Monómero M2				
	Monómero M2	***ALA4***	***PTKMP***	***DMPA***
Masa molar (g/mol)	238.33	276.4	488	256
Equivalentes	1	0.4	0.4	0.01
Moles	0.008391	0.003358	0.003358	0.000083
Gramos	2	0.9274	1.6385	0.0214
	Monómero M2	***CALA4***	***PTKMP***	***DMPA***
Masa molar (g/mol)	238.33	370.6	488	256
Equivalentes	1	0.4	0.4	0.01
Moles	0.008391	0.003358	0.000168	0.000083
Gramos	0.1	1.2423	1.6385	0.0214
	Monómero M2	***DSALA4***	***PTKMP***	***DMPA***
Masa molar (g/mol)	238.33	312.53	488	256
Equivalentes	1	0.4	0.4	0.01
Moles	0.008391	0.003358	0.003358	0.000083
Gramos	0.1	1.0476	1.6385	0.0214

Cabe mencionar que antes de vertir las formulaciones en el molde, el vial con la mezcla que contenía el monómero M1 fue calentado en un baño maría a 40 °C. Este se agitó cuidadosamente para poder obtener una mezcla homogénea, evitando la formación de burbujas.

Después la formulación de M1 o M2 se vació en el molde de silicón y luego se introdujo éste en la cámara de luz UV provista con una lámpara de 300 W cuya intensidad al interior de la cámara es de 40 mW/cm^2, por 25 min para las muestras con el agente ALA4, 35 min para las muestras con CALA4 y 50 min para las muestras que contenían DSALA4. A todas las formulaciones se les dio un tratamiento de post-curado, 5 minutos a cada lado de la placa obtenida, para lo cual fue necesario introducir el molde de nuevo dentro de la cámara UV y pasado los primeros 5 minutos fue necesario voltear la placa, esto para asegurarnos de que ambos lados recibieran el mismo tratamiento y con la intensión de poder polimerizar cualquier posible monómero no entrecruzado debido a la profundidad del molde, por lo que el tratamiento de post-curado tuvo un lapso de 10 minutos. Finalmente, al terminar el tiempo de irradiación se dejó enfriar la formulación y se desmoldaron las probetas obtenidas para caracterizarlas.

4.3.9.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los polímeros obtenidos fueron analizados mediante DSC para poder caracterizar la temperatura de transición vítrea (T_g). Para ello se introdujeron de 8 a 10 mg de muestra pesados con precisión y se colocaron dentro de contenedores de aluminio con tapas perforadas. El equipo fue programado desde -50 °C hasta 150 °C con una rampa de temperatura a una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. La T_g fue determinada a partir de la segunda curva de calentamiento.

4.3.9.2 Análisis Dinámico Mecánico (DMA).

Las propiedades viscoelásticas de los polímeros obtenidos tales como el módulo de almacenamiento (*E'*), el módulo de pérdida (*E''*), y el parámetro Tan delta de las muestras, se obtuvieron mediante análisis dinámico mecánico (DMA), en modo cantiléver, con una rampa de temperatura de 10 °C/min, utilizando una frecuencia de 1 Hz, en un rango de temperaturas de -50 hasta 80 °C.

V.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

5.1 Síntesis del monómero M1.

El monómero M1 se preparó en dos etapas. En la primera se obtuvo el compuesto I-M1 mediante una reacción de sustitución nucleofílica aromática, al hacer reaccionar el nopol y el cloruro cianúrico, en medio básico con hidróxido de sodio (Figura 40). Este compuesto es del tipo triazina aromática trifuncional insaturado. En una segunda etapa el compuesto I-M1 se epóxido utilizando el oxidante Oxone. Este tipo de compuestos de tipo triazina aromática no son muy comunes debido a la dificultad que implica la reacción de sustitución nucleofílica aromática de los grupos cloro del cloruro cianúrico, con compuestos nucleófilos, debido a la presencia de los tres átomos de nitrógeno en el anillo aromático del cloruro cianúrico lo cual hace este anillo rico en electrones por lo que se dificulta el ataque de agentes nucleófilos.

Generalmente este tipo de reacciones se llevan a cabo cuando se tienen sustituyentes electro-atractores en el anillo aromático, por ejemplo, grupos nitro, ya que estos activan al anillo aromático hacia la sustitución nucleofílica, por lo que es difícil llevarlas a cabo cuando no hay por lo menos un grupo electroatractor fuerte. Es necesario así contar con este tipo de grupos electroatractores que faciliten el ataque de grupos nucleófilos para estas reacciones.[115]

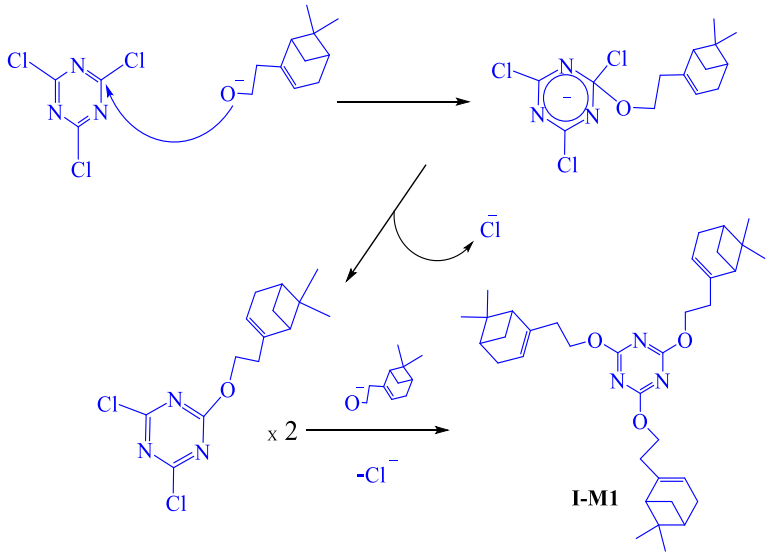


Figura 40.-Mecanismo de reacción del intermediario I-M1.

Sin embargo, en base a la experimentación, en este estudio se encontraron las condiciones adecuadas para obtener el compuesto deseado I-M1, en rendimientos hasta del 75 %. Por ejemplo, se realizaron diversos experimentos en los que se varió la cantidad de equivalentes de nopol en relación con el número de equivalentes de cloruro cianúrico, con el fin de incrementar el rendimiento de la reacción de sustitución nucleofílica aromática. Se probaron desde 3 equivalentes hasta 5 equivalentes de nopol, manteniendo una misma cantidad de equivalentes de hidróxido de sodio. Sin embargo, también se encontró que al aumentar los equivalentes de hidróxido de sodio se disminuye el rendimiento de la reacción debido a la formación preferente de ácido cianúrico, al atacar el hidróxido de sodio al átomo de cloro del cloruro cianúrico (Figura 41), razón por la cual se decidió añadir solo un 15 % de exceso de nopol y de hidróxido de sodio sobre la cantidad estequiométrica de tres equivalentes requerida.

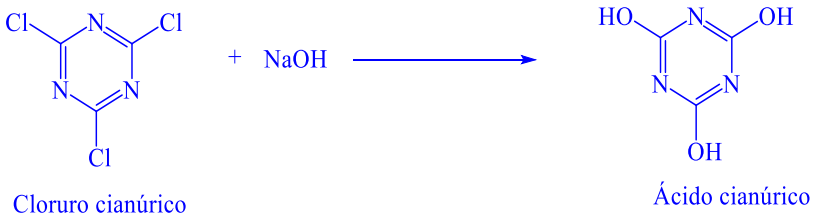


Figura 41.-Formación de ácido cianúrico como subproducto.

Igualmente se probó el uso de diferentes solventes para llevar a cabo la reacción tales como tolueno, tetrahidrofurano, cloroformo, diclorometano y sistemas bifásicos como cloroformo-agua. Todos estos solventes se probaron en la presencia de un catalizador de transferencia de fase como el TBAB. Sin embargo, se encontró que la reacción en presencia de solventes o sistema bifásicos era muy lenta y de bajo rendimiento. Fue por esta razón que se intentó la reacción en ausencia de solventes, y se encontró que era necesario preformar el alcóxido del nopol antes de la adición del cloruro cianúrico lo que resultó en una reacción más rápida y alcanzando hasta un 75% de rendimiento.

En una segunda etapa se obtuvo el compuesto M1 mediante la epoxidación del doble enlace del compuesto intermediario I-M. Debido a la naturaleza básica del intermediario I-M1 no era conveniente usar un agente epoxidante como el ácido m-cloroperbenzoico, por lo que se decidió llevar a cabo la epoxidación con un agente epoxidante que actuara en medio neutro. Entonces se decidió llevar a cabo la reacción de epoxidación de I-M1

utilizando el agente oxidante Oxone. Este compuesto es una sal compleja de potasio ($KHSO_5 \cdot 0.5\ KHSO_4 \cdot 0.5K_2SO_4$) la cual reacciona con la acetona para formar un compuesto transiente conocido como dimetil dioxirano (ver Figura 42). Este compuesto solo es estable a temperaturas debajo de 10 °C por lo que la reacción de epoxidación se llevó a cabo en un baño de hielo a 4 °C

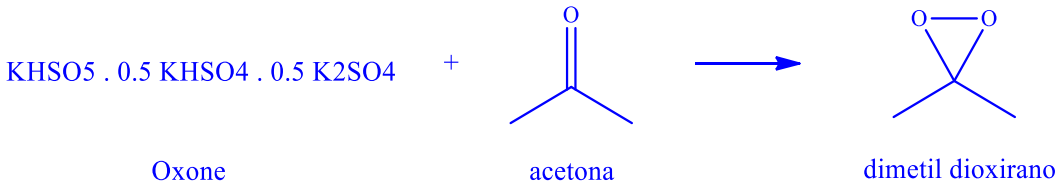


Figura 42.-Reacción de formación del dimetil dioxirano usando Oxone y acetona.

Una vez que se forma in-situ este agente epoxidante, reacciona con los dobles enlaces del compuesto cicloalifático formando un estado transiente mediante el cual se cede uno de los oxígenos del dimetil dioxirano regenerando en esta forma la acetona y epoxidando el compuesto insaturado como se muestra en la Figura 43.

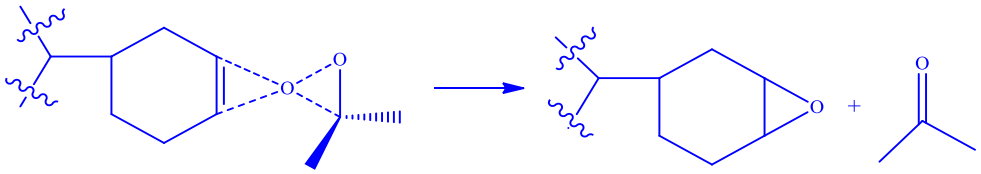


Figura 43.-Reacción de epoxidación de dobles enlaces por medio del dimetil dioxirano.

Previos estudios han reportado el uso del dimetil dioxirano a partir de Oxone y acetona, como un compuesto altamente limpio y potencialmente reactivo, que ha sido aplicado a una variedad de oxidaciones,[116] entre ellas la oxidación de alquenos a sus correspondientes compuestos epóxicos. El uso de medios bifásicos ha resultado en excelentes rendimientos cuando se utiliza un exceso del generador de la especie oxidante en este caso el Oxone. [117,118]

Generalmente, estos sistemas bifásicos necesitan el uso de un catalizador de transferencia de fase. Para evitar la oxidación del catalizador de transferencia de fase es necesaria la adición gota a gota de una la solución básica, en un periodo de tiempo prolongado bajo condiciones estrictas de pH en nuestro caso bajo condiciones neutrales y se monitoreó durante el transcurso de la reacción. Actualmente el uso de Oxone como

medio oxidante es más factible debido a que se encuentra comercialmente accesible en grandes cantidades y también a su estabilidad química. Los estudios llevados a cabo por Hashimoto y col.[119] permitieron conocer el comportamiento del Oxone utilizando un sistema acuoso/orgánico, en donde demostraron que el uso de diclorometano y acetato de etilo permiten buenas conversiones de olefinas, aun sin el uso de un catalizador de transferencia de fase, al llevar a cabo la epoxidación de los dobles enlaces. Este resulta ser un método práctico y amigable con el ambiente, por lo que este método de epoxidación resulta muy atractivo para poder obtener compuestos epóxicos de manera cuantitativa, accesible y rápida.

En la Figura 44 se muestra el comportamiento del proceso de epoxidación de dobles enlace por dimetil dioxirano en un sistema bifásico propuesto por Hashimoto.

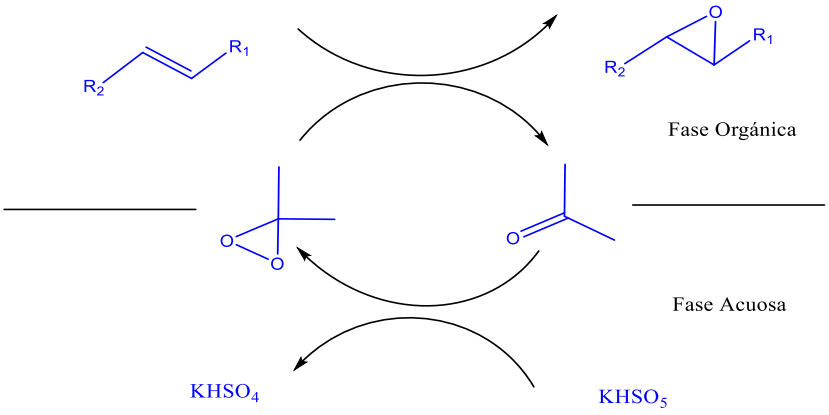


Figura 44.-Mecanismo de reacción en la epoxidación de los dobles enlaces en un sistema bifásico.

En nuestro caso, después de llevar a cabo estas reacciones de epoxidación, se encontró que usando una relación estequiométrica de Oxone de 3:1, aún permanecían las señales de los dobles enlaces por lo que se aumentaron los equivalentes de Oxone hasta una relación de 5:1 del compuesto I-M1, logrando de esta forma un rendimiento cuantitativo de la reacción de epoxidación de I-M1.

5.1.1 Caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).

En la Figura 45 se muestran los espectros de FT-IR del nopol, del compuesto I-MI y de MI. En la Figura 45a se muestra el espectro del nopol en donde se observan las bandas características del grupo OH (3343 cm^{-1}), C=C (3027 cm^{-1} y 1646 cm^{-1}) y C-O (1050 cm^{-}

[1]). En la Figura 45b se observa el espectro del intermediario I-M1, en él que es evidente la desaparición de la banda del grupo hidroxilo, mientras que una nueva banda característica del enlace C-N (1565 cm^{-1}) aparece debida al anillo de la triazina. También se observa que el enlace C=C de la funcionalidad del nopol, así como el enlace C-O muestran un ligero desplazamiento hipsocrómico para el enlace C-O, pasando de 1050 para el nopol a 1138 cm^{-1} en I-M1. Por último, en la Figura 45c se muestra el espectro del compuesto oxidado, en donde se observan nuevas bandas en 916 y 861 cm^{-1} del enlace C-O-C característicos del grupo epóxido, mientras que las bandas en 3027 y 1646 cm^{-1} de los dobles enlaces desaparecieron por completo.

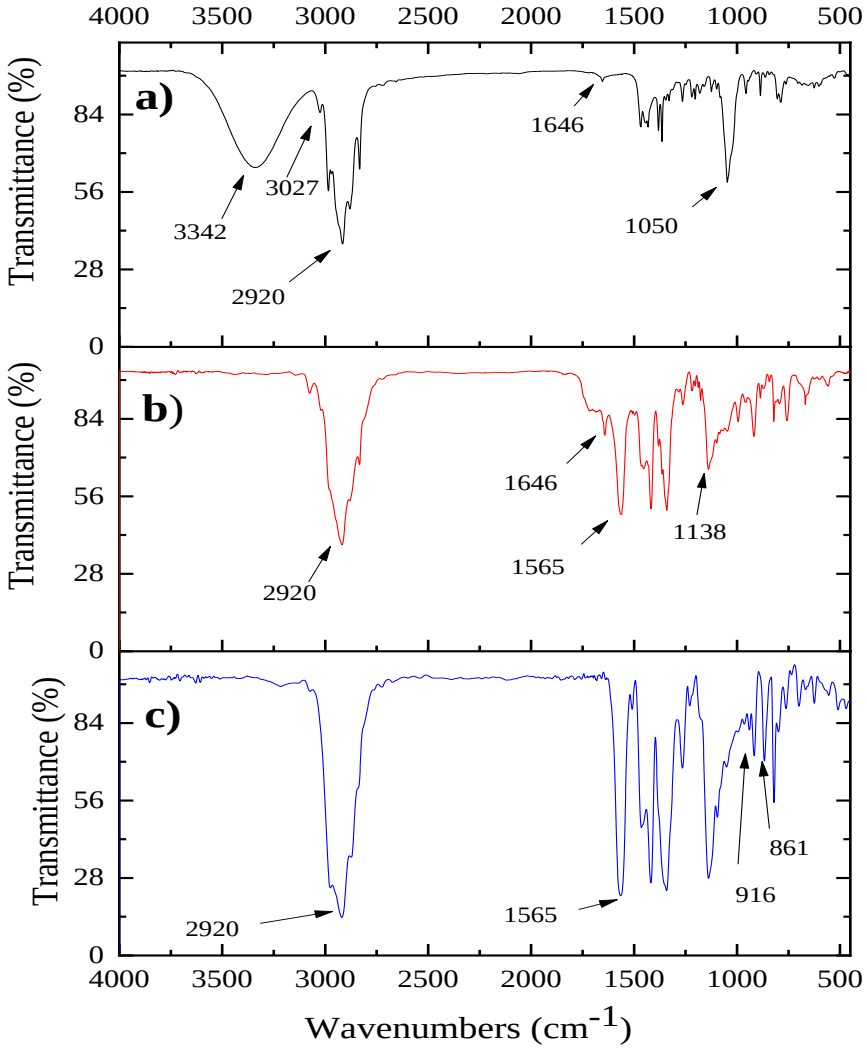


Figura 45.-Comparación de espectros de FT-IR de a) nopol, b) compuesto I-M1, c) compuesto M1.

5.1.2 Caracterización mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

En la Figura 46 se muestra la comparación entre los espectros de ^{1}H-RMN de: a) nopol, b) I-M1 y c) M1. En las Figuras 46a y 46b se observa el protón del doble enlace (a) tanto del nopol como del intermediario I-M1 en 5.29 ppm. También se encuentra un triplete correspondiente a los protones adyacentes al oxígeno (i) en 3.56 ppm para el caso del nopol mientras que estos mismos protones en I-M1 aparecen como un triplete en 4.40 ppm, debido al enlace formado entre la triazina aromática y el nopol.

Los protones alílicos tanto en el nopol como en el I-M1, se encuentran localizados en el intervalo de 2.5-2.0 ppm (b, c, e, h). Los protones de los grupos metilos están localizados en 1.29 y 0.84 ppm (f, g), mientras que los protones correspondientes al puente metileno se encuentran en 1.2 ppm (d).

En la Figura 46c puede observarse claramente que el pico correspondiente a los dobles enlaces mostrados en I-M1, desaparece, y se observa la aparición de un nuevo pico en 3.2 ppm (a) correspondiente a los protones del grupo oxirano. Los protones del carbono enlazado al oxígeno se desdoblan como un multiplete en 4.45 ppm (i), mientras que los protones correspondientes al metileno puente se ven desplazados a campos bajos observándose en 1.55 ppm (d). Este desplazamiento de los protones del puente de carbono se puede atribuir a los cambios configuracionales en la estéreo conformación del compuesto M1 después de la oxidación de I-M1.

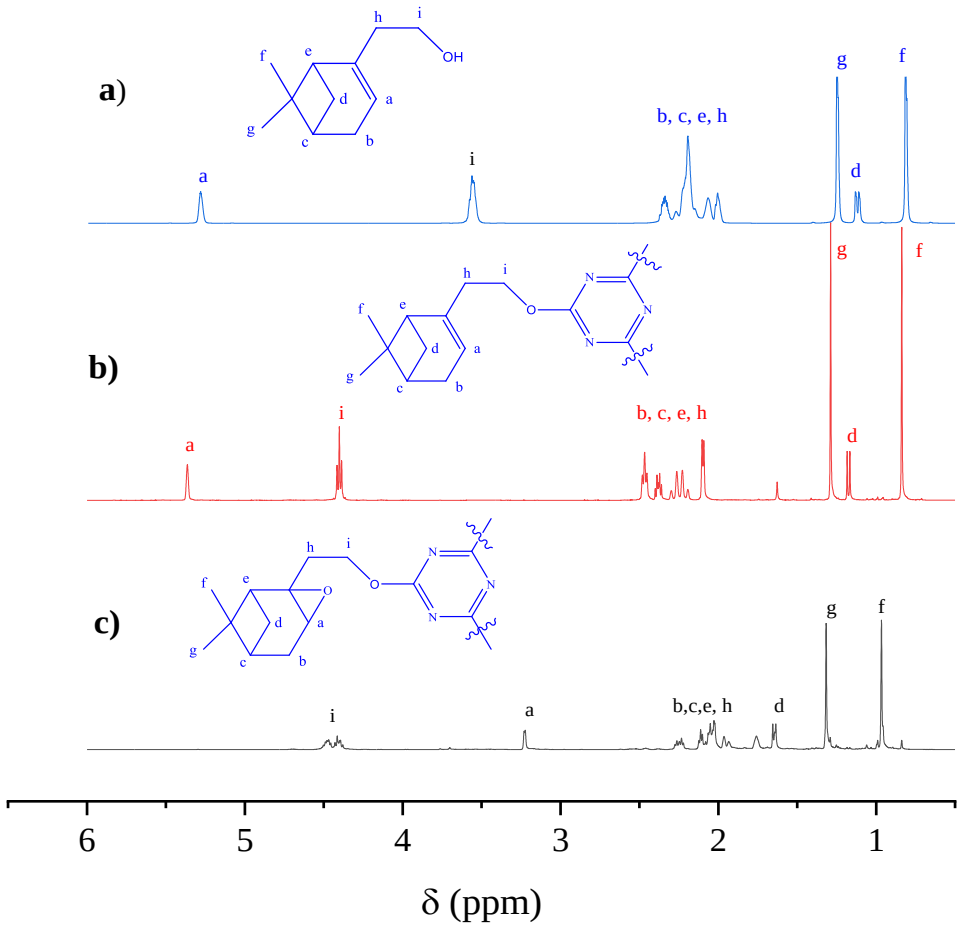


Figura 46.-Comparación de espectros de ^{1}H-RMN de: a) nopol, b) compuesto I-M1, c) compuesto M1.

En la Figura 47 se muestra el espectro de ^{13}C-RMN del monómero M1, para el cual se tienen 12 señales: el carbono adyacente al oxígeno derivado de la reacción entre la triazina aromática y el nopol (1) se localiza en 173 ppm; el carbono del metileno (2) adyacente al oxígeno en 65 ppm. Los carbonos unidos al oxígeno oxiranico (4,5) se encuentran en 60 ppm y en 55 ppm respectivamente. Los carbonos de los grupos metilos (11,12) se localizan en 20 y 25 ppm, mientras que el carbono secundario del puente metileno (10) corresponde a la señal en 26 ppm. Los carbonos unidos al puente (9,7) se observan en 33 ppm y 27 ppm respectivamente. Los carbonos 3, 6, 8 y 9 se encuentran en el intervalo de 39 a 44 ppm. La presencia de un solo pico en la región aromática (1) confirma que se obtuvo el compuesto trifuncional. De haberse obtenido el compuesto monofuncional o el bifuncional se tendría dos tipos diferentes de carbono, uno unido al átomo de cloro en el anillo aromático de la triazina y el otro del átomo de carbono unido

al oxígeno. Dado que solo se observa un solo pico podemos confirmar que solo se obtuvo el compuesto trifuncional después de la purificación en columna.

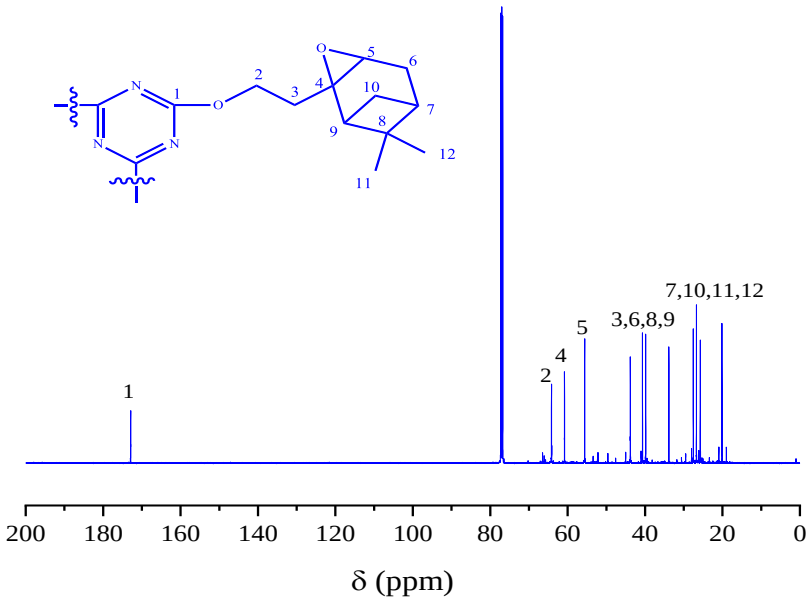


Figura 47.-Espectros ^{13}C-RMN del compuesto M1.

5.2 Síntesis del monómero M2.

Para preparar el monómero M2 se llevó a cabo una reacción de sustitución nucleofílica alifática del ion alcóxido del nopol sobre la epiclorhidrina, para obtener un compuesto intermediario insaturado monoepóxico (I-M2), en donde el doble enlace perteneciente a la estructura cicloalifática del nopol se epóxido en una segunda etapa, con el oxidante Oxone. Este tipo de reacción entre el nopol y la epiclorhidrina en medio básico resultó ser una reacción muy exotérmica, por lo que el control de la temperatura mediante un baño de hielo fue muy importante para obtener buenos rendimientos.

En la preparación de I-M2 las condiciones de reacción fueron optimizadas para reducir la cantidad de subproductos, oligómeros y especies cloradas. En esta reacción, el hidróxido de sodio reacciona con el grupo hidroxilo del nopol para formar un ion alcóxido, el cual puede reaccionar de dos formas como se muestra en la Figura 48, a) atacando al carbono

adyacente al cloro, o b) el alcóxido ataque el anillo oxirano, generando una halohidrina, siendo la opción a) la más deseable.

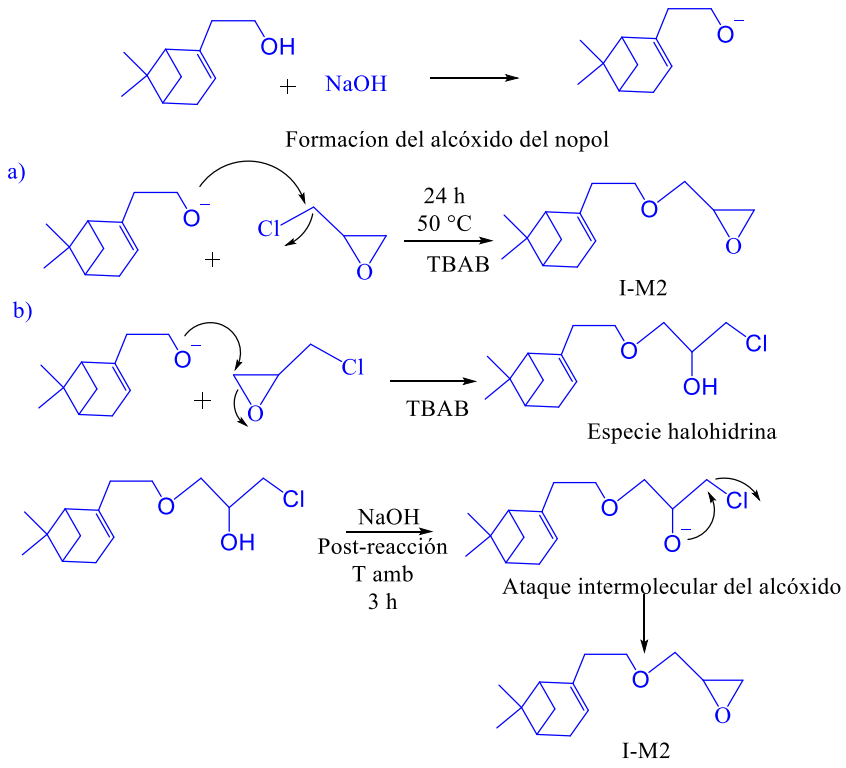


Figura 48.-Mecanismo de reacción del intermediario I-M2 y formación del compuesto oxidado M2.

Debido a la presencia de la especie halohidrina (que no se aisló) se optó por añadir un equivalente de hidróxido de sodio extra, dejando que la reacción se llevara a cabo a temperatura ambiente después de la reacción a 50°C, con la finalidad de que ocurra la sustitución nucleofílica intermolecular entre el cloro y el grupo hidroxilo, para de esta forma regenerar el grupo epóxido. Añadiendo este último equivalente extra de hidróxido de sodio se encontró que el rendimiento fue de 90% en comparación a 70 % cuando no se añadió.

5.2.1 Caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR).

En la Figura 49 se muestran la comparación de espectros de FT-IR de: a) nopol, b) I-M2 y c) M2. En la Figura 49a se observan las bandas características presentes en el nopol: el grupo OH (3344 cm^{-1}), C-H (2919), C=C (3027 y 1646 cm^{-1}), C-O (1050 cm^{-1}). En la Figura 49b se observa la desaparición de la banda del grupo hidroxilo, mientras que el pico correspondiente al doble enlace C=C, aparece en 1646 cm^{-1}. Por otro lado, se

observa un desplazamiento hipsocrómico para el enlace C-O hacía 1108 cm^{-1} debido a la reacción de alquilación con epiclorhidrina.

Las bandas del enlace C-O-C del grupo epóxico se observan en 912 cm^{-1} y 846 cm^{-1}. Por último, en la Figura 49c se muestra el espectro del compuesto oxidado, en donde se observa la desaparición de la banda del doble enlace C=C (1646 cm^{-1}) proveniente de la estructura cicloalifática del nopol, mientras que aparecen nuevas bandas en 867 y 858 cm^{-1} del nuevo grupo epóxico.

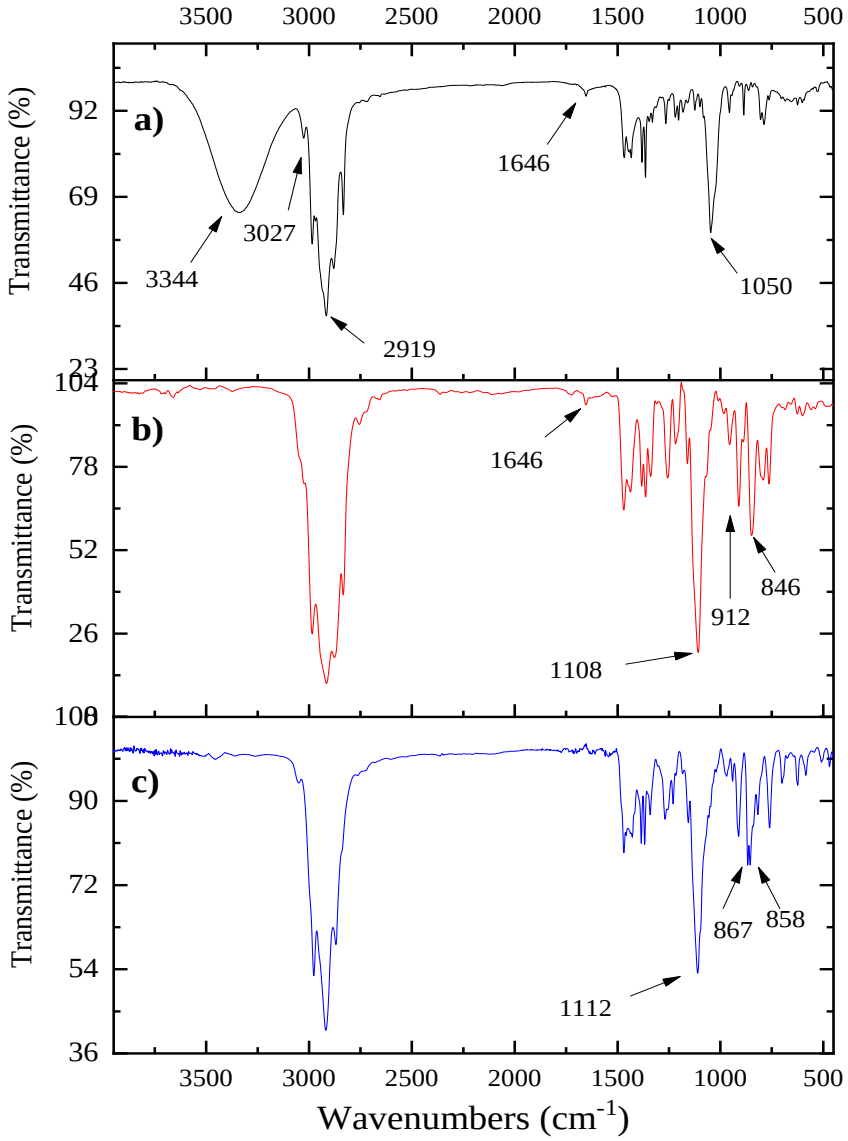


Figura 49.-Espectros FT-IR comparación de a) nopol, b) compuesto I-M2, c) compuesto M2.

5.2.2 Caracterización mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

En la Figura 50 se muestra la comparación de los espectros de ^{1}H-RMN del nopol (a), y de los compuestos I-M2 (b) y M2 (c). En la Figura 50a se observa un pico a 5.29 ppm debido al protón del doble enlace en la estructura cicloalifatica del nopol. También se observa un triplete en 3.56 correspondientes a los protones del metileno unido al oxígeno. Los protones alílicos (*b, e, y h*) así como el protón *c* se encuentran en el intervalo de 2.5-1.9 ppm. Los protones del gem-dimetilo del nopol se observan como singulete a 1.24 ppm y 0.8 ppm mientras que los protones del metileno puente se encuentran en 1.12 ppm.

El espectro del compuesto I-M2 (Figura 50b) muestra un pico a 5.29 ppm correspondiente al doble enlace (*a*) de la estructura cicloalifática del compuesto I-M2. Los picos en 2.63, 2.82 y 3.15 ppm son asignados a los protones del grupo epóxico (*m, l, k*). Los protones de los dos carbonos adyacentes al oxigeno del éter formado están localizados en 3.71, 3.53 y 3.40 ppm (*j, i*).Los protones alílicos (*b, c, e, h*) se localizaron en el intervalo de 2.5-1.9 ppm, mientras que los protones de los grupos gem dimetilos (f, g) se localizan como singuletes en 1.29 y 0.86 ppm; los protones del puente metileno se encontraron en 1.16 ppm.

La Figura 50c muestra el espectro del compuesto M2, en el cual se observa la desaparición de la señal para el protón del doble enlace del anillo cicloalifático del nopol en 5.29 ppm, mientras que una nueva señal (*a*) aparece en 3.15 ppm debido al nuevo grupo epóxico.

También es evidente el desplazamiento de las señales alílicas (*b, c, e, h*) ubicadas en el intervalo de 2.5-1.9 a campos más altos entre 2 -1.65 ppm como resultado del cambio de hibridación de sp2 a sp3 del carbono del doble enlace. Otro cambio adicional en el espectro de RMN es el desplazamiento de los protones del puente de carbono (*d*) de 1.16 a 1.61 ppm, debido a los cambios configuracionales en la estéreo conformación del compuesto M2 después de la oxidación de I-M2.

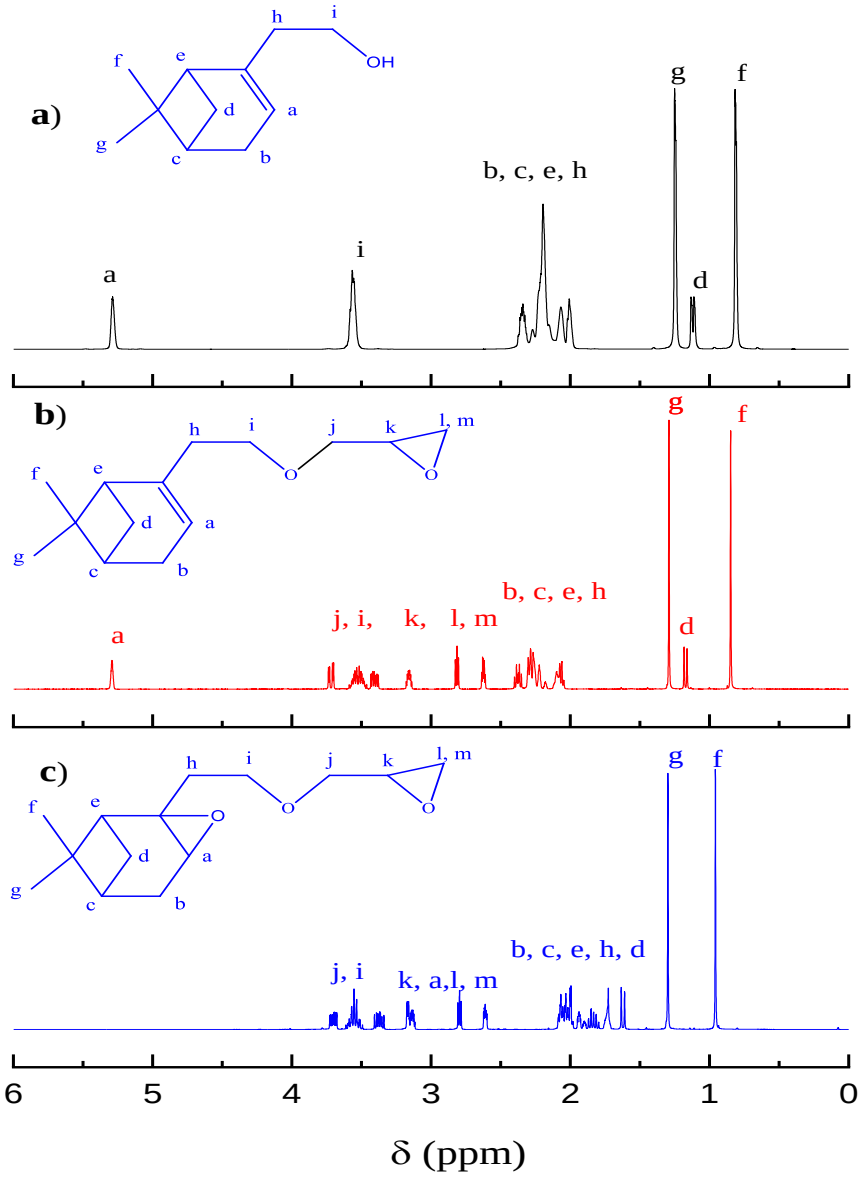


Figura 50.-Espectros de ^{1}H-RMN comparación entre a) nopol, b) compuesto I-M2, c) compuesto M2.

La Figura 51 muestra el espectro de ^{13}C-RMN para el mismo compuesto M2, y en el que se observan 14 señales, las señales de los carbonos alifáticos (10, 6, 5, 4, 3) corresponden a las señales entre 43-27.5 ppm, mientras que la señal en 27 ppm corresponde al puente metileno (7). Las señales en 20 ppm y 25 ppm se asignaron a los carbonos de los grupos metilos (8,9). Las señales que aparecen en 67 y 72 ppm corresponden a los carbonos metilenos adyacentes al oxigeno (11,12), y por último las señales entre 61 y 45 ppm corresponden a los grupos epoxi del compuesto.

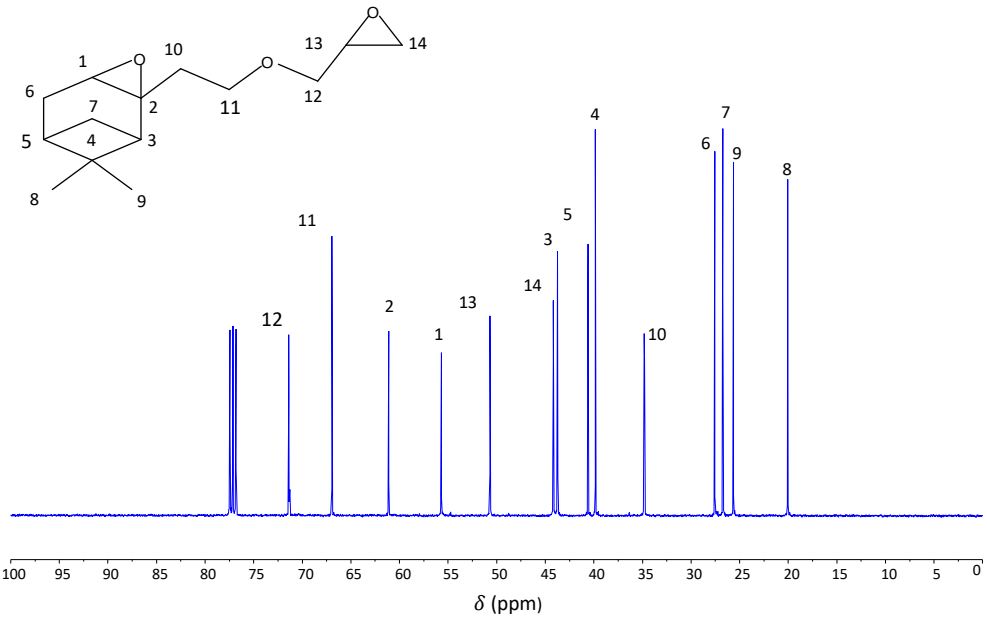


Figura 51.-Espectros ^{13}C-RMN del compuesto M2.

5.2.3 Caracterización del monómero M2 por cromatografía de gases- masas (GC-MS).

El monómero M2 mostró ser un líquido de alto punto de ebullición, sin embargo, pudo destilarse al vacío, lo cual permitió caracterizar este compuesto por cromatografía de gases-masas (GC-MS). El compuesto se inyectó en un equipo de GC-MS Agilent Technologies 7890B con detector selectivo de masas. Se obtuvieron tres fracciones de la destilación a vacío de la mezcla cruda de M2, siendo la fracción 3 que destiló a 103 °C a 2 mmHg, la cual se alimentó al cromatógrafo para conocer su espectro de masas. La Figura 52a muestra el cromatograma de esta fracción mientras que la Figura 52b muestra el espectro de masas del mismo. Al inyectar esta fracción al equipo se observa un solo pico con un tiempo de retención de 14.36 min, lo que confirma su alta pureza. En la Figura 52c podemos observar un acercamiento del espectro de masas, el cual muestra un pico a 238 u.m. que concuerda con el peso molecular de M2, con la formula molecular de $C_{14}H_{22}O_3$ cuyo peso molecular es 238. También se observa un pico a 223 u.m. que indica la pérdida de uno de los grupos metilo de la funcionalidad del nopol. Además, se observa un pico a 195 u.m. derivado de la pérdida del grupo epóxido, así como otros dos picos en

149 u.m. y 121 u.m. debido a la pérdida del grupo oxirano en la estructura cicloalifática del nopol y parte de la cadena alifática para el primer caso, mientras que el segundo caso es debido a la pérdida del mismo grupo oxirano y toda la cadena alifática en el compuesto M2.

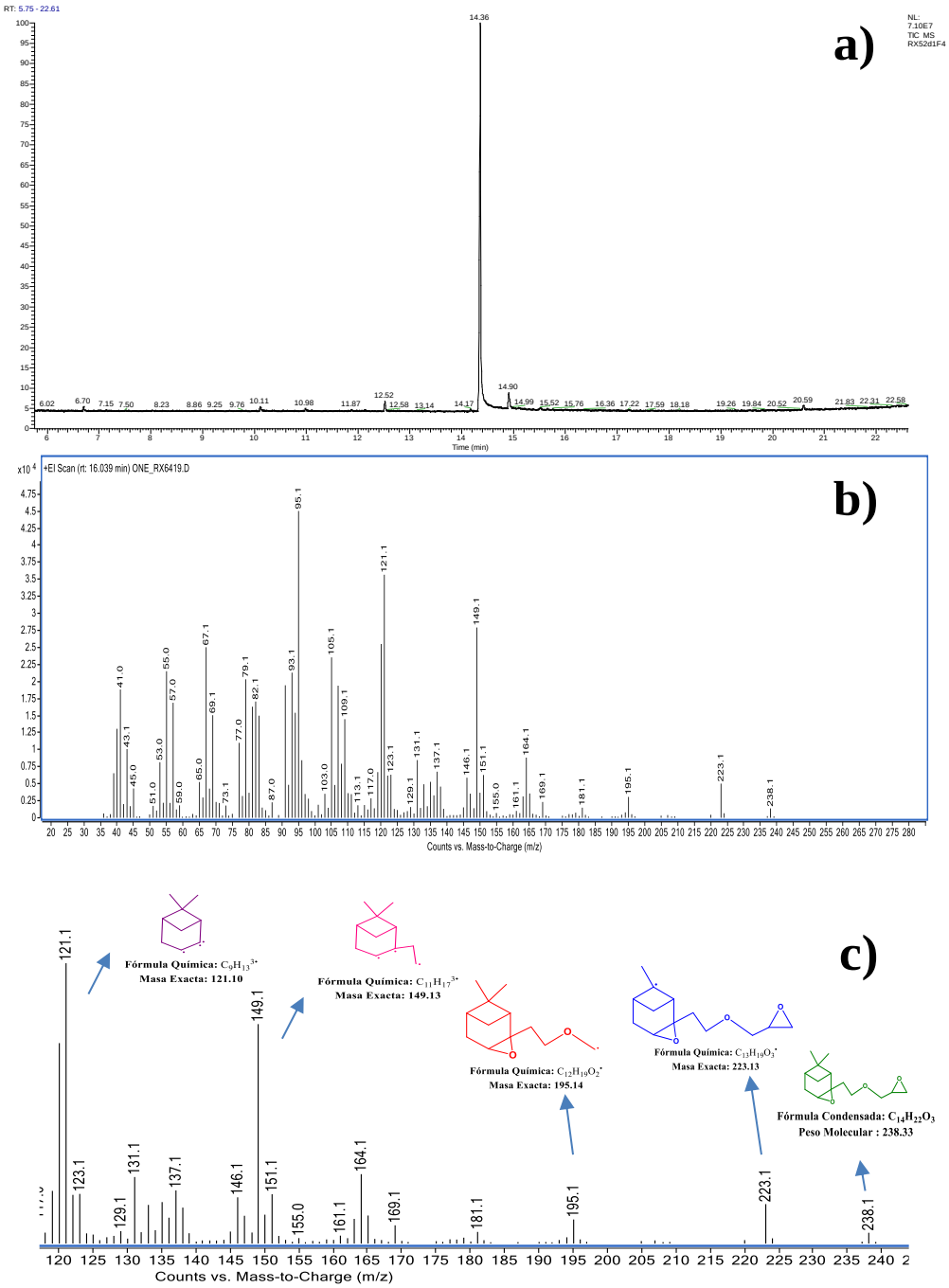


Figura 52.-Caracterización de M2 por GC-MS: a) Cromatograma de M2 y b) espectro de masas de M2 y c) acercamiento en la zona del ión molecular y fragmentos adyacentes.

5.3 Síntesis de ALA4 Y CALA4.

La síntesis de los compuestos ALA4 y CALA4, se llevaron a cabo utilizando la misma ruta de síntesis desarrollado por Acosta y colaboradores.[109] Para preparar el agente de curado ALA4 se usó una relación estequiométrica de 1:4 de 1,6-hexanodiamina: bromuro de alilo, mientras que para el CALA4 la reacción ocurre con una relación estequiométrica de 1:5 de 4,4´-metilenbis (ciclohexilamina): bromuro de alilo. La reacción de alquilación entre las aminas y el bromuro de alilo ocurre mediante un mecanismo tipo S_N2 en donde el par de electrones de la amina ataca nucleofílicamente al átomo de bromo del bromuro de alilo, para formar una amina secundaria y una vez formada esta especie, la cual es más nucleofílica que la amina primaria, esta ataca de nuevo al bromuro de alilo, para así formar la amina terciaria tetrasubstituida. El mecanismo de esta reacción de sustitución nucleofílica se muestra en la Figura 53. Ambos compuestos fueron purificados mediante destilación al vacío, el ALA4 se obtuvo a 120°C, mientras que el CALA4 destilo a 180°C, recuperando un 80% de ALA4 y un 70% para el CALA4.

El principal objetivo de preparar estos dos agentes de curado, fue el de estudiar la diferencia en reactividades, así como las propiedades finales de los polímeros resultantes, al polimerizarse con los monómeros derivados del nopol, considerando que el ALA4 es alifático, mientras que el CALA4 es cicloalifático. La idea de utilizar el CALA4 surgió de la necesidad de usar un agente de curado de tipo diamina cicloalifática, para lograr las características de un polímero epóxico con características totalmente cicloalifáticas, tal como se menciona en el apartado 2.5 de los antecedentes.

En estudios previos del grupo de fotopolimerizaciones del CIQA, relacionados con el desarrollo de materiales compuestos fotocurables de fibra de carbono, se usó el agente de curado Ancamina 2489, el cual indujo el curado de la resina epóxica DGEBA, observándose una alta reactividad del mismo y polímeros con excelentes propiedades. Al ser analizado por ^{1}H-RMN, este agente de curado resultó ser la 4,4´metilenbis (ciclohexilamina), por lo que se consideró conveniente realizar la alquilación de ésta con bromuro de alilo y así poder usarlo como agente de curado en las fotopolimerizaciones tiol-ene. Aunque cabe mencionar que este endurecedor ya fue reportado en el 2019 en una patente china por Yang Ji.[120]

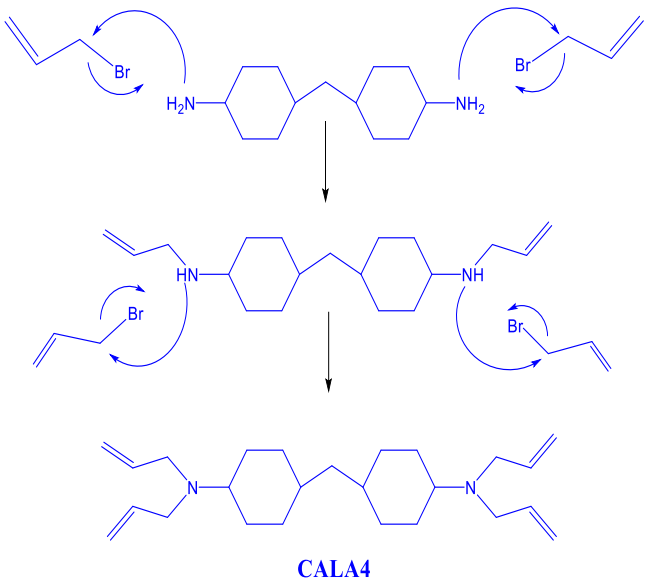


Figura 53.-Mecanismo de reacción de aminas terciarias con bromuro de alilo.

Las reacciones se llevaron a cabo utilizando un sistema bifásico heterogéneo. La fase acuosa consistió en una solución saturada de hidróxido de potasio, mientras que la orgánica, estuvo compuesta por el bromuro de alilo y la amina. Se utilizó un catalizador de transferencia de fase como lo es el TBAB a fin de mejorar el contacto entre las fases. También se añadió un acelerador de la reacción de alquilación como el yoduro de potasio, cuya función es la llevar a cabo una reacción de sustitución nucleofílica del átomo de bromo en el bromuro de alilo, por el de yodo, con el yoduro de potasio (Reacción de intercambio de halógenos) lo que acelera la reacción ya que el yoduro es mejor grupo saliente que el bromuro. El intercambio llevado a cabo permite que se favorezca el mecanismo de reacción entre el par de electrones de la amina primaria y el yoduro de alilo. Este mecanismo es conocido como intercambio de haluros de Finkelstein[121] (Figura 54), en donde se conoce que el intercambio de halógenos se encuentra determinado por la solubilidad y el carácter nucleofílico del anión. En este caso el yodo, al ser menos electronegativo que el bromo, tiende a ser un mejor grupo saliente.

Por otro lado, la reacción se ve favorecida al llevarse a cabo en presencia del hidróxido de potasio y al estar en un medio básico se evita la formación de aminas cuaternarias. La reacción entre la amina primaria y el haluro de alquilo descrita anteriormente, y el proceso de intercambio de halógenos se vuelve a repetir hasta haberse formado la amina

terciaria deseada. Este proceso resulta ser muy eficiente en la preparación de una variedad de aminas aliladas con distintos grados de substitución, desarrollados dentro del grupo de trabajo, obteniendo endurecedores de tipo aminas terciarias, con buenos rendimientos en periodos de reacción de 30 horas. En este caso, las reacciones para obtener tanto el ALA4 como el CALA4 se llevaron a cabo eficientemente logrando rendimientos del 80% y del 70% respectivamente.

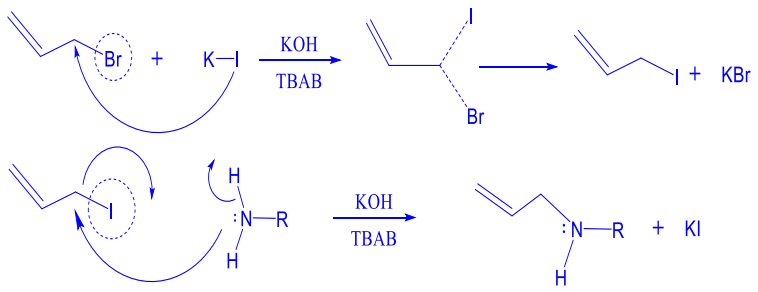


Figura 54.-Mecanismo de intercambio de haluros de Finkelstein y reacción con aminas terciarias.

5.3.1 Caracterización mediante espectroscopia de FTIR de los agentes de curado ALA4 Y CALA4.

En la Figura 55 se muestran los espectros de FTIR de los agentes de curado ALA4 (a) y CALA4 (b). En ambos casos se ven muy marcadas las bandas características de los dobles enlaces tanto en 3075 cm^{-1} como en 1646 cm^{-1}. Así mismo se ve una banda ancha en el intervalo de 2800 cm^{-1} a 2990 cm^{-1} que corresponden a los enlaces C-H alifáticos, en conjunto con bandas en 1450 cm^{-1} que corresponden a los grupos metilenos CH_2 de ambos compuestos.

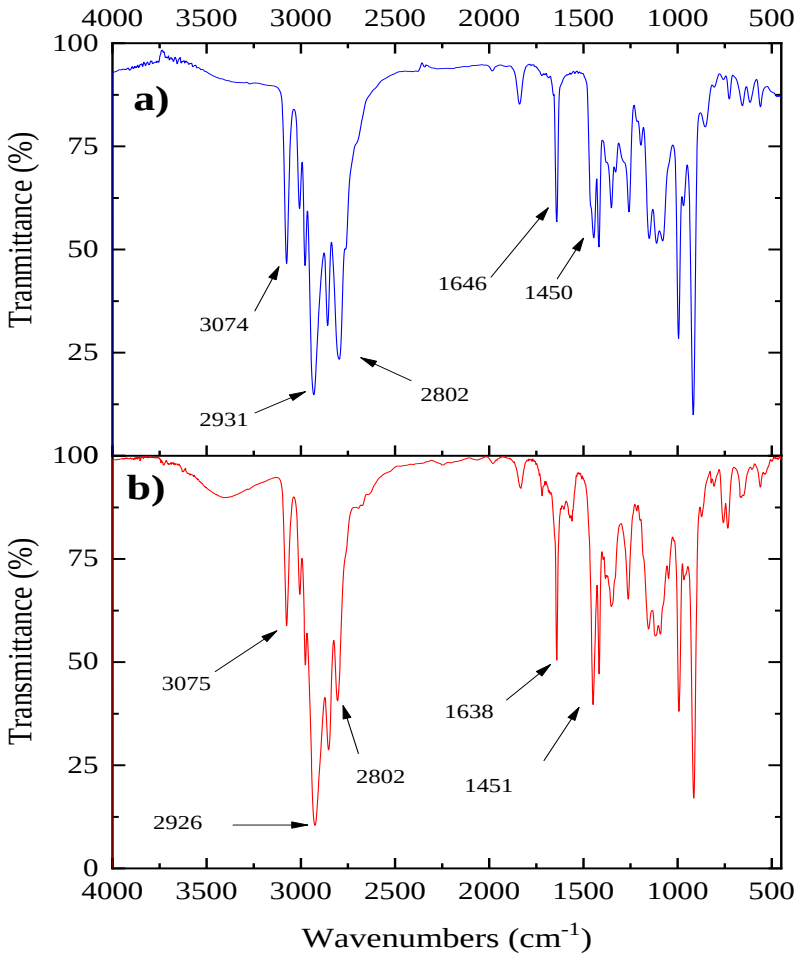


Figura 55.-Comparación de los espectros de FTIR de: a) ALA4 y b) CALA4.

5.3.2 Caracterización mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

En la Figura 56 se muestra el espectro de ^{1}H-RMN donde se comparó el espectro del ALA4 y CALA4. Se observan las señales entre 5 y 6 ppm característicos de los protones de los dobles enlaces (a, b). Las señales alílicas correspondientes a los protones del carbono adyacente a los dobles enlaces (c) se localizan en 3.05 ppm, para ambos compuestos. En la Figura 56a las señales de la cadena alifática de los 6 carbonos para el ALA4 se encuentran entre 1.0 y 2.4 ppm (d, e, f), mientras en la Figura 56b los carbonos de la estructura cicloalifática en el CALA4 (e, f, g) corresponden a los picos en el intervalo

de 1.0 y 2.5 ppm. También se observa una señal (h) en 0.75 ppm correspondiente al puente metileno.

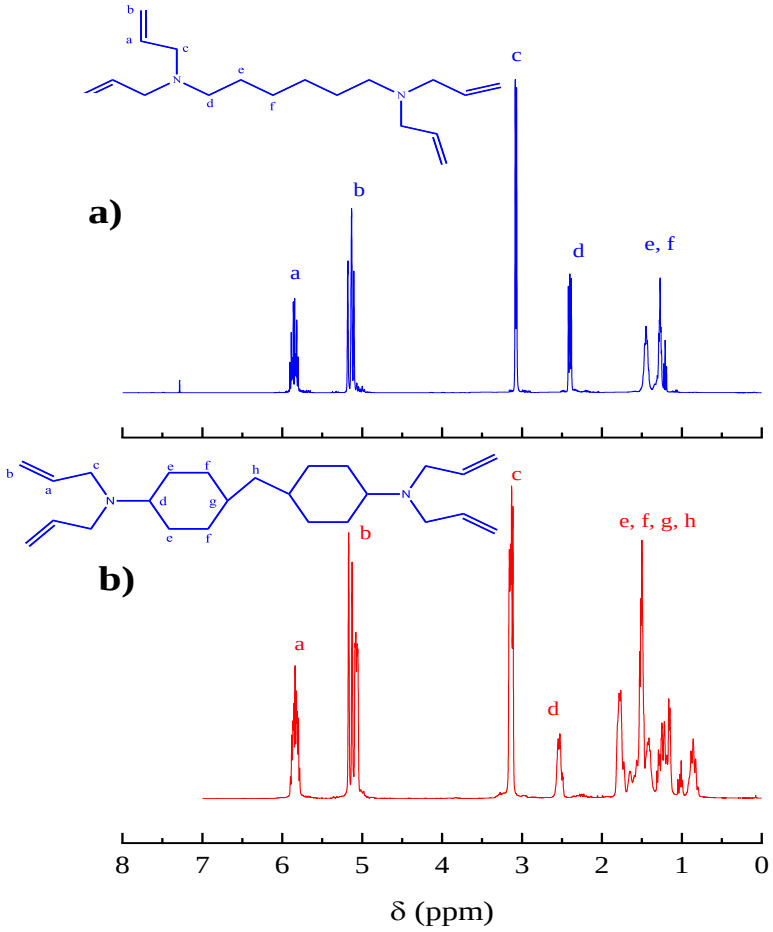


Figura 56.-Comparación de espectros de ^{1}H-RMN entre a) ALA4 y b) CALA 4.

En la Figura 57 se realizó un acercamiento a la región vinílica de los espectros de protón de a) ALA4 y b) CALA4. Se pueden ver en ambos espectros dos señales: una señal compleja centrada a 5.80 ppm y otra centrada en 5.10 ppm. En el caso del compuesto ALA4 esta señal compleja se identificó como un doblete de dobletes de tripletes con una distancia entre picos de 1 Hz, mientras que la señal a 5.10 ppm se observa como una especie de triplete, sin embargo, corresponde a dos dobletes en la cual los picos adyacentes en ambos dobletes esta sobrelapada. En el caso del espectro de CALA4 se observa la misma señal compleja de doblete de doblete de tripletes, mientras que la señal

en 5.10 ppm, se observa como un doblete de dobletes en la cual uno de los dobletes esta a su vez desdoblada en dobletes.

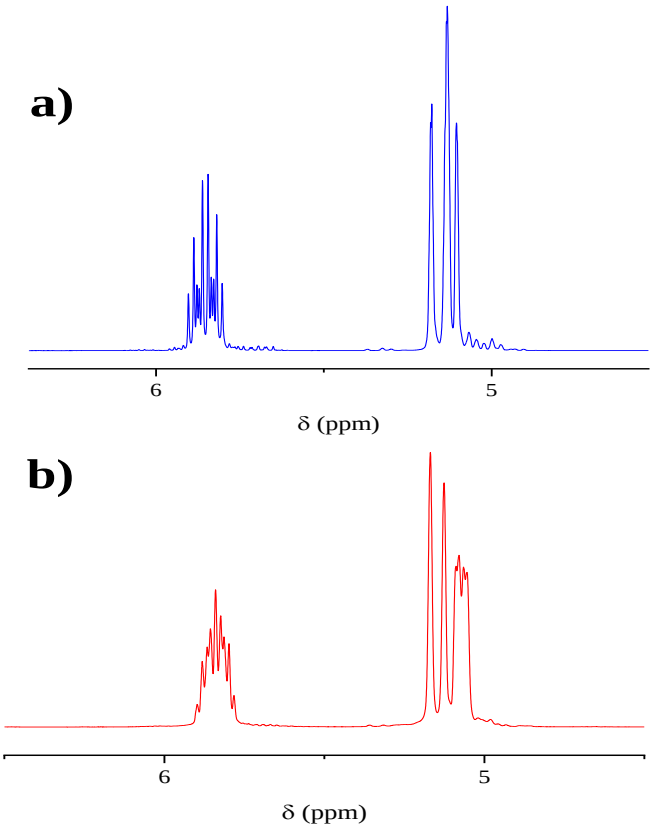


Figura 57.-Acercamiento de la región vinílica de los espectros de protón de: a) ALA4 y b) CALA4.

Este patrón se puede explicar en base a la estructura de los protones vinílicos y alílicos que se muestran en la Figura 58:

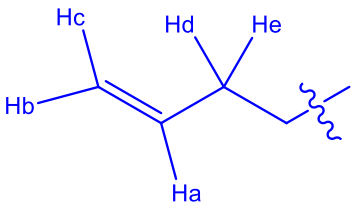


Figura 58.-Estructura de los protones vinílicos y alílicos.

El protón *Ha* localizado en 5.80 ppm muestra una multiplicidad compleja debido a que tiene de vecinos a los protones *Hb* y *Hc* así como también a los protones *Hd* y *He*. Al acoplarse a los dos protones *Hd* y *He* debe de dar un triplete, pero también se acopla a los protones en cis *Hb* y trans y *Hc*, lo cual debería de dar un doblete de dobletes. De

esta manera la multiplicidad total del protón H*a* es un doblete de doblete de tripletes. H*b* y H*c* se observan como un doblete de dobletes. Esta situación se mantiene tanto en el espectro de protón de ALA4 como en el de CALA4. Pero en el caso de ALA4 ambos dobletes se solapan resultando en una especie de triplete la constante de acoplamiento de ambos dobletes es de 3 Hz. En el espectro de CALA4 se observa una mejor definición de los dobletes de dobletes, observándose un posterior desdoblamiento del doblete centrado en 5.07 ppm para dar un doblete de dobletes con una separación de 1 Hz entre ellos. Este nuevo desdoblamiento podría atribuirse a un acoplamiento a distancia con los protones alílicos o con alguno de los protones del anillo cicloalifático debido a las configuraciones espaciales del mismo. Esto se puede justificar debido a que en el doblete de dobletes del ALA4 no se observa este desdoblamiento.

En la Figura 59 se muestra también el espectro ^{13}C-RMN del CALA4. Se observaron ocho señales: las dos que se encuentran a campos más bajos 137 y 116 ppm corresponden a los carbonos vinílicos (1 y 2); a su vez el carbono alílico adyacente (3) se observa en 53 ppm, mientras el carbono adyacente al nitrógeno (4) corresponde a la señal en 58 ppm. La señal correspondiente al puente metileno (8) se encuentra en 32 ppm, por otro lado, los demás carbonos correspondientes a la estructura cicloalifática se observaron en el intervalo de 29 a 24 ppm.

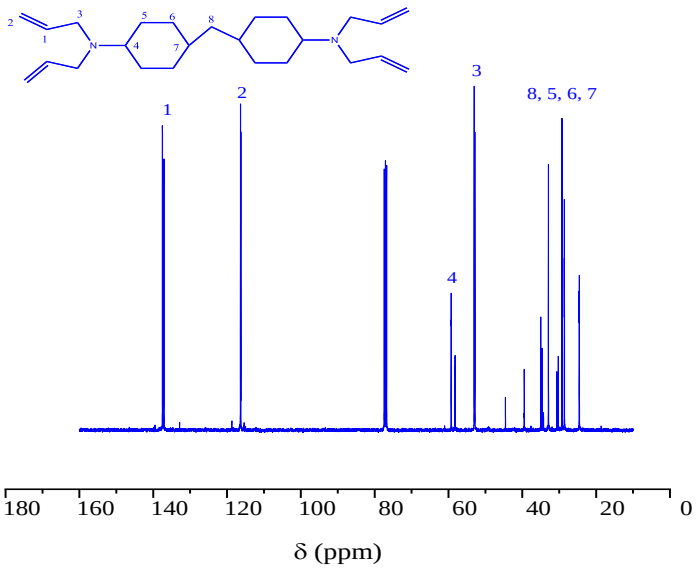


Figura 59.-Espectros de ^{13}C-RMN del CALA 4.

5.4 Síntesis de DSALA4.

Este agente de curado se diseñó para tener una estructura similar a la del agente de curado ALA4, pero con un grupo disulfuro en la cadena alifática con la finalidad de conferir propiedades de auto reparación a los polímeros derivados del nopol. La síntesis de este agente de curado consistió en dos etapas: en la primera se sintetizó un compuesto bifuncional con un grupo tiol terminal y una amina terciaria dialilada, el 2- (dialilamino) etanotiol (THDA). En la segunda etapa se obtuvo el compuesto con el grupo disulfuro mediante una reacción de oxidación del THDA, utilizando DMSO como agente oxidante.

La obtención del THDA se llevó a cabo mediante una reacción de mercaptoetilación o tioletilación entre la dialilamina y el sulfuro de etileno bajo atmósfera de nitrógeno. Esta reacción se lleva a cabo por una reacción de apertura del anillo del sulfuro de etileno mediante un mecanismo tipo S_N2. Primero sucede el ataque nucleofílico de la amina en el átomo de carbono del sulfuro de etileno, seguido de un rápido intercambio de protones entre los átomos de azufre y nitrógeno. Dicho mecanismo se observa en la Figura 60. Las aminas fuertemente básicas por lo regular reaccionan más rápidamente, pero en este tipo de reacciones la alta basicidad promueve la polimerización del sulfuro de etileno. Esta última puede evitarse utilizando solventes no polares como tolueno o benceno y un exceso de la amina.[122] El calentamiento de este tipo de reacciones también favorece la reacción de mercaptoetilación y disminuye la polimerización.[123] Este compuesto se obtuvo como un líquido incoloro en rendimientos del 65%.

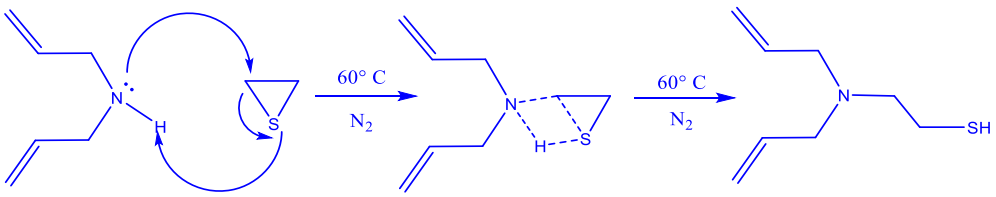


Figura 60.-Mecanismo de reacción para la obtención del THDA.

Por otro lado, la conversión de tioles como el THDA a disulfuros, implica la oxidación de estos mediante el uso de oxidantes o catalizadores que contienen metales. También se han implementado métodos de oxidación sin metales, utilizando halógenos (I_2 o Br_2), peróxidos de hidrógeno, y reactivos azo.[124] Sin embargo, la alta toxicidad y el costo de reactivos, que aunados a altas temperaturas y tiempos de reacción prolongados, así

como riesgos de sobre oxidación, resultan en desventajas significativas, por lo que en la síntesis de disulfuros es un desafío sintético el desarrollo de un método sin metales y que puedan realizarse en condiciones suaves.[124,125]

Recientemente Bettanin y col.[126]estudiaron la oxidación selectiva de tioles a disulfuros utilizando cantidades estequiométricas de DMSO y yodo como catalizador, en un proceso simple libre de solventes, rápido y económico. En ese estudio se probó la oxidación de tioles tanto aromáticos como alifáticos logrando tiempos de reacción cortos a temperatura ambiente.

Basados en este estudio se llevó acabo la oxidación de THDA con DMSO. Para ello se realizaron diversos experimentos, en los que se variaron los equivalentes de DMSO, desde 0.5 a 1 equivalente con respecto al THDA, encontrándose que las mejores condiciones para la oxidación del THDA fue mediante el uso de un equivalente de DMSO. También se probó un exceso de 1.1 equivalentes, pero este no mostró mejores resultados con respecto a cuándo se añadió 1 equivalente de DMSO, todos ellos a temperatura ambiente, durante 24 h. Así mismo, se estudió el efecto de la temperatura, variando desde la temperatura ambiente hasta 70°C, en el que se obtuvieron resultados óptimos de la reacción de oxidación a una temperatura de 60 ° C, logrando tiempos de reacción comparativamente más cortos en lapsos de 8 h. También se intentó oxidar el THDA utilizando DMSO en presencia de yodo como catalizador. Se encontró que aun y cuando la reacción ocurría en tiempos de reacción cortos, de hasta tres horas, se presentaron resultados desfavorables, debido a que los grupos alílicos del DSALA4 se halogenaron debido a la presencia del yodo en el medio.

Resultado de ello se establecieron las condiciones de reacción, llevándose a cabo la oxidación utilizando 1 equivalente de DMSO, a 60°C, durante 8 h, obteniendo rendimientos del 95%.

5.4.1 Caracterización mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

En la Figura 61 se muestra la comparación de los espectros de RMN de protón de THDA y del DSALA4, En la Figura 60a se muestra el espectro de ^{1}H-RMN del precursor THDA

donde se observan las señales entre 5 y 6 ppm característicos de los protones de los dobles enlaces (*e, f*). Las señales alílicas correspondientes a los protones del carbono adyacente a los dobles enlaces (*d*) se muestra en 3.05 ppm. Las señales de la cadena alifática (*b, c*) corresponden a dos tripletes, una en 2.6 ppm correspondiente a los protones vecinos al tiol, y la otra señal en 2.7 ppm corresponde a los protones adyacentes al nitrógeno, mientras que la señal del protón del tiol (a) se observó como un pico en 1.7 ppm.

En la Figura 61b, correspondiente al DSALA4 se muestra la desaparición de la señal correspondiente al protón del tiol en 1.7 ppm, así como un desplazamiento de los protones adyacentes al grupo disulfuro y al grupo amino entre 2.95 y 2.85 ppm debido a la formación del disulfuro en el DSALA4.

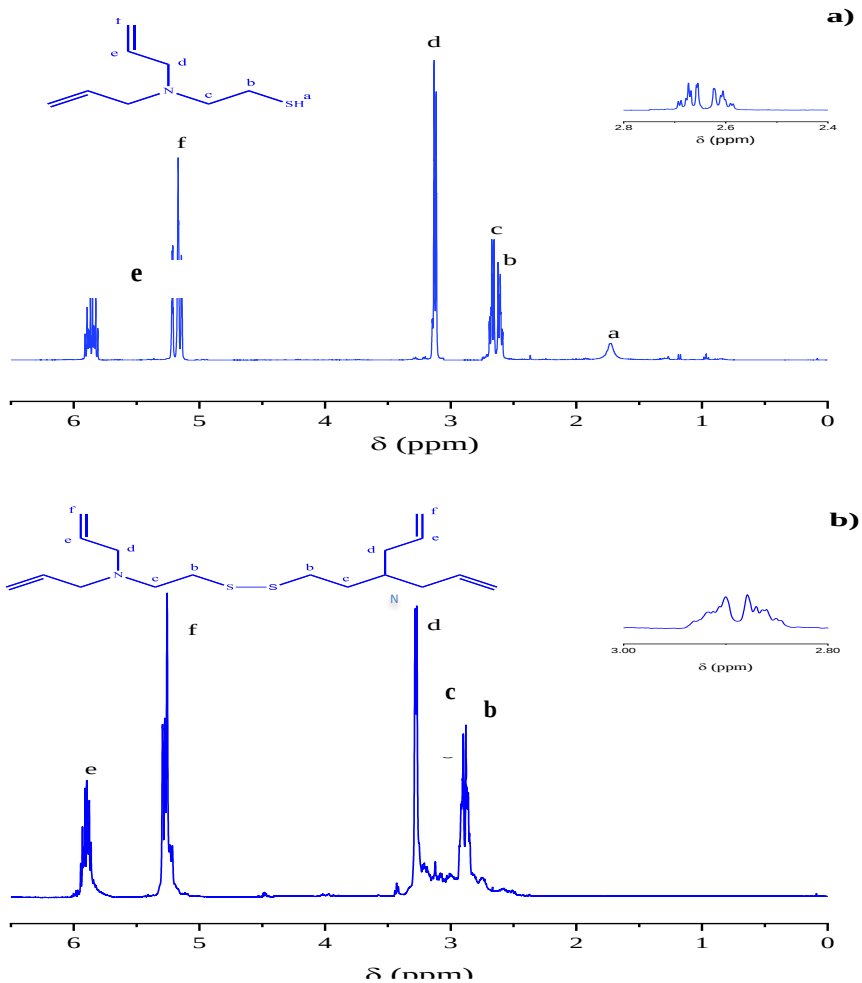


Figura 61.-Espectros de ^{1}H-RMN de a) THDA y b) DSALA4.

En la Figura 62, se compara el espectro de ^{13}C-RMN del THDA (a) y del DSALA4 (b). En la Figura 62a se puede observar que para el THDA la señal correspondiente al carbono adyacente al tiol (1) se localiza en 22 ppm, y mientras que en la Figura 62b se observa que para el DSALA4, el carbono adyacente al grupo disulfuro (1) aparece en 38 ppm.

De esta manera es fácil distinguir entre el tiol y el disulfuro ya que se puede observar que en el espectro del DSALA4 no se encuentra la señal a 22 ppm lo que confirma que la reacción de oxidación del tiol se llevó a cabo exitosamente. Las otras señales elucidadas en ambas figuras fueron dos señales que se encuentran a campos más bajos 137 y 116 ppm que corresponden a los carbonos vinílicos (5, 4), a su vez el carbono alílico adyacente (3) se observa en 58 ppm, mientras el carbono adyacente al nitrógeno (2) corresponde a la señal en 53 ppm.

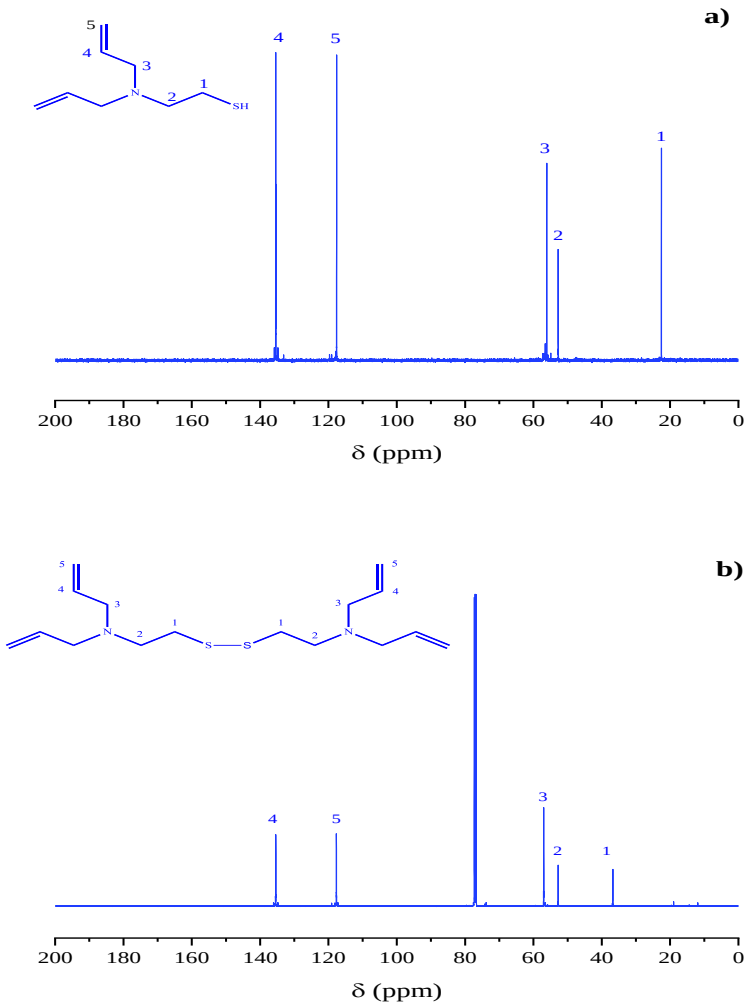


Figura 62.-Espectros de ^{13}C-RMN de a) THDA y b) DSALA4.

5.5 Estudio de las cinéticas de polimerización.

5.5.1 Estudio de las cinéticas de polimerización de los sistemas con el monómero M1 mediante RT-FTIR.

Las cinéticas de fotopolimerización de los dos monómeros epóxicos derivados del nopol, en el sistema hibrido epoxi/tiol-ene, fueron determinadas mediante la técnica de espectroscopia RT-FTIR, en donde cada monómero se polimerizó en conjunto con los tres diferentes agentes de curado el ALA4, CALA4 y DSALA4 por separado. Utilizando esta técnica es posible analizar el comportamiento simultáneo de cada uno de los componentes presentes en el sistema durante la polimerización, mediante el análisis de la disminución de la absorbancia de un determinado grupo funcional, en función del tiempo, al irradiar simultáneamente la muestra con luz UV y monitorear con el láser infrarrojo del equipo. En este caso los grupos funcionales de interés fueron los grupos epóxidos de los monómeros del nopol, los dobles enlaces de los agentes de curado y los grupos tiol del PTKMP.

Posteriormente al terminar el escaneo, los datos obtenidos del perfil de decaimiento fueron procesados matemáticamente para obtener las respectivas gráficas de conversión contra tiempo de irradiación como se describe en la sección 4.3.8. La determinación se realizó en la zona media del espectro de infrarrojo (MIR), en donde las bandas de interés fueron las del tiol en 2550 cm^{-1}, los dobles enlaces en 1640 cm^{-1} y 930 cm^{-1} para el grupo epóxido.

Las mediciones de cada una de las pruebas se realizaron con una intensidad de la lámpara UV de 40 mW/cm^2 y a una temperatura de 85°C ya que estas son las condiciones que alcanza la cámara de UV para las polimerizaciones en masa. Cabe mencionar que en este tipo de polimerizaciones la temperatura juega un papel muy importante, ya que a pesar de que la reacción tiol-ene entre los grupos alílicos de las aminas terciarias y los grupos tiol del PTKMP ocurre sin ningún problema a temperatura ambiente, la reacción de apertura de anillo del grupo epóxico no se ve favorecida a estas temperaturas, presentando bajas conversiones, en comparación a cuando los experimentos se realizan a 85°C, en donde la conversión de dichos grupos presenta una alta reactividad[109] al mejorarse la energía de activación y favorecer la reacción de polimerización aniónica del

anillo oxirano al ser atacado por las aminas terciarias, esto aunado a la generación de varias especies dentro la polimerización híbrida como son los tiolatos y los politioéteres, cuyo mecanismo de polimerización fue discutido en el apartado 2.12 de los antecedentes.

En la Figura 63 se observan las gráficas de conversión vs tiempo de irradiación del Monómero M1 con los tres distintos agentes de curado.

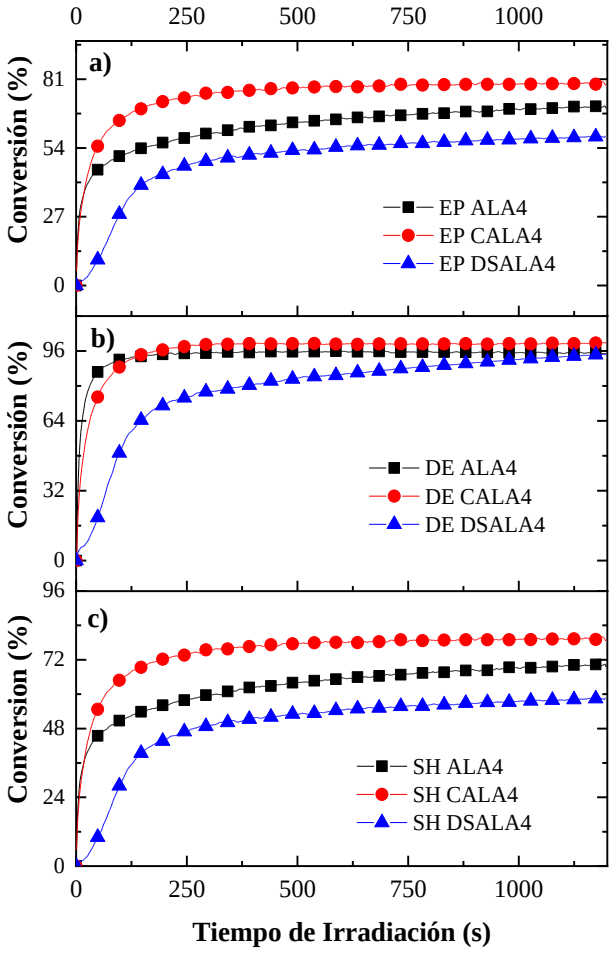


Figura 63.-Análisis de la reactividad de los sistemas fotopolimerizables mediante la técnica de RTFT-IR, de los grupos epóxido (a); de los dobles enlaces (b) y de los grupos tiol (c) en los sistemas híbridos epoxi/tiol-ene utilizando el monómero M1.

En general se puede notar que los tres sistemas fotopolimerizables con el monómero M1 presentaron una alta reactividad. Esta puede atribuirse en primer lugar a la alta tensión del compuesto tricíclico del nopol epoxidado en el monómero M1, por lo cual la energía

de activación para la reacción de polimerización por apertura de anillo en teoría debe de ser baja, lo que se confirma con estos datos de alta reactividad. En segundo lugar, esta alta reactividad se debe a la trifuncionalidad del monómero M1. Al aumentar el número de grupos funcionales capaces de reaccionar, se aumenta también la velocidad de polimerización. En la Figura 61a se puede observar que la conversión de los grupos epóxido tanto en el sistema con el agente de curado ALA4 como en el que incluyó el CALA4, procedió rápidamente.

Las velocidades de fotopolimerización de los grupos epóxido de M1 se reportan en la Tabla 6. Se encontró que el sistema fotopolimerizable con el agente de curado CALA4 fue el más reactivo mostrando una velocidad de 0.4799 s^{-1} con una conversión del 83%, en 1200 s. El ALA4 exhibió una velocidad de fotopolimerización de 0.3849 s^{-1} alcanzando una conversión del 70 % después de 1200 s. El agente de curado DSALA4 exhibió la menor reactividad de los tres agentes de curado preparados, con una velocidad de fotopolimerización de 0.2916 s^{-1} y una conversión final de 59 %.

Tabla 6.-Velocidades de fotopolimerización de los grupos epóxido del monómero M1 en el sistema epoxi/tiol-ene en conjunto con el PTKMP (40 % molar) y DMPA (1 % molar).

Grupo Epoxi		
Agente de curado usado en la formulación (40% molar)	***Rp/[M]₀ (s-1)***	***Conversión Final***
CALA4	0.7488	83%
ALA4	0.6622	70%
DSALA4	0.2770	59%

La polimerización de estos grupos epóxido se llevó a cabo por medio de un mecanismo de polimerización aniónica por apertura de anillo, inducida tanto por los grupos amina terciaria de los agentes de curado, como por los grupos tiolato del PTKMP. La polimerización de los grupos epóxido empezó inmediatamente después de encender la lámpara, sin que se observara periodo de inducción en ninguno de los casos. La alta reactividad de estos sistemas fotopolimerizables epoxi/tiol-ene puede explicarse considerando la naturaleza trifuncional del monómero M1. Esto se podría atribuir a la regularidad característica de los polisulfuros derivados del sistema tiol-ene, el cual al polimerizar por medio del mecanismo step-growth o en pasos, permite obtener una red entrecruzada más ordenada que ayuda a obtener mayores conversiones.

El compuesto DSALA4 mostró una menor reactividad que los otros dos agentes de curado, esto podría atribuirse a las interacciones que puede tener los grupos disulfuro presentes en su estructura, con los grupos tiolato generados en el PTKMP, lo cual reduciría la concentración puntual de los grupos tiol disponibles para reaccionar tanto con los grupos epóxido, como con los dobles enlaces. Lafont y colaboradores[127] realizaron un estudio con compuestos modelo que contenían grupos disulfuro y grupos tiol, encontrando que se observaba un proceso de autoreparación, el cual se atribuyó al equilibrio dinámico que se establece entre los grupos tiol y los grupos disulfuro. Al atacar el tiol al disulfuro se forma un complejo aniónico en el cual el protón está en equilibrio. La Figura 64 muestra este intercambio de disulfuros al cual los autores atribuyen el proceso de auto-reparación.

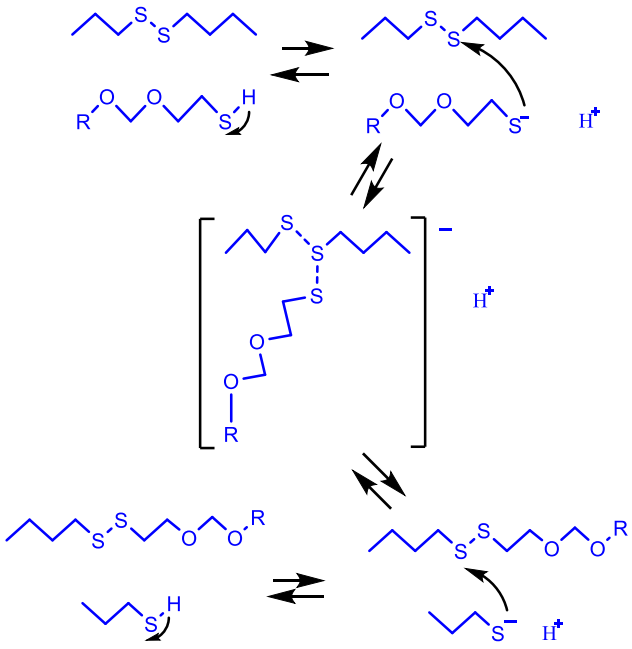


Figura 64.-Reacción de intercambio de disulfuros y grupos tiol.

En la Figura 63b se muestran las gráficas de conversión contra tiempo de los dobles enlaces de los diferentes agentes de curado. De igual manera que los grupos epóxido, los dobles enlaces de ALA4 y CALA4 reaccionaron rápidamente mientras que los dobles enlaces del DSALA4 mostraron una menor reactividad. Estos resultados se resumen en la Tabla 7. Se puede observar que los dobles enlace reaccionan más rápidamente que los grupos epóxidos. La conversión de los dobles enlaces de CALA4 se llevó a cabo a

una velocidad de 1.2551 s^{-1} y se alcanzó una conversión cuantitativa de los dobles enlaces. En el caso del ALA4 se observó la mayor velocidad de polimerización de los tres agentes de curado (1.6490 s^{-1}) y una conversión de 95 %, mientras que el agente DSALA4 exhibió la menor velocidad de fotopolimerización (0.4373 s^{-1}) y una conversión de 94% después de 1200 s.

Tabla 7.-Velocidades de fotopolimerización de los grupos doble enlace de los agentes de curado en el sistema epoxi/tiol-ene en conjunto con el monómero M1 y PTKMP (40 % molar) y DMPA (1 % molar).

Grupo Doble Enlace		
Agente de curado usado en la formulación (40% molar)	***Rp/[M]$_0$ (s-1)***	***Conversión Final***
CALA4	1.2551	100%
ALA4	1.6490	95%
DSALA4	0.4373	94%

En teoría los dobles enlaces del agente de curado deberían de reaccionar a la misma velocidad y al mismo nivel de conversión que los grupos tiol, si se considera que reaccionan mediante un mecanismo de polimerización en pasos o step-growth. Sin embargo, es evidente que los grupos tiol reaccionan a una velocidad diferente a la de los dobles enlaces. Esta alta reactividad de los dobles enlaces se puede atribuir en primer lugar a las reacciones tiol-ene y en segundo lugar a reacciones secundarias de homopolimerización y reacciones de ciclopolimerización (Figura 63).

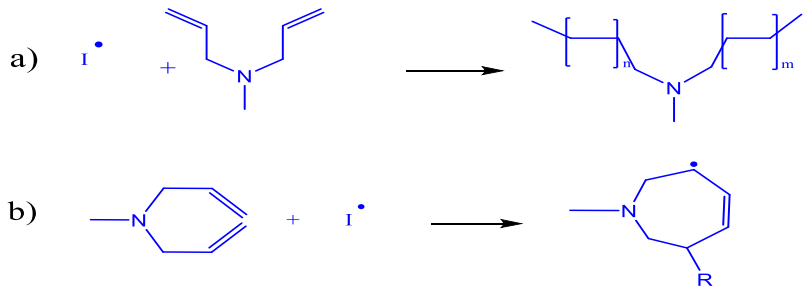


Figura 65.-Reacciones del doble enlace a) homopolimerización y b) ciclación en las aminas alílicas.

Se puede observar que las curvas de los dobles enlaces presentan una rápida conversión y con valores superiores a las del tiol y el grupo oxirano, logrando conversiones superiores al 90% en tiempos de irradiaciones cortos, mientras que los grupos tiol muestra un comportamiento diferente donde se observa que reaccionan ligeramente más lento y con una menor conversión que los dobles enlaces.

En la Figura 63c se observa la comparación de las curvas de conversión contra tiempo de los grupos tiol del PTKMP para los diferentes sistemas fotocurables. Se observa que los grupos tiol siguieron el mismo patrón de alta reactividad encontrada tanto para los grupos epóxido y dobles enlaces. En la Tabla 8 se muestran las velocidades de reacción de los grupos tiol. Se encontró que los grupos tiol reaccionan más rápidamente en el sistema fotopolimerizable con el agente de curado CALA4, seguido del sistema con ALA4 y por último el sistema con DSALA4.

Tabla 8.-Velocidades de fotopolimerización de los grupos tiol del PTKMP en el sistema epoxi/tiol-ene en conjunto con el monómero M1 y agentes de curado (40 % molar) y DMPA (1 % molar).

Grupo Tiol		
Agente de curado usado en la formulación (40% molar)	***$Rp/[M]_0$ (s-1)***	***Conversión Final***
CALA4	0.8700	79%
ALA4	0.5840	70%
DSALA4	0.2633	58%

La explicación de este fenómeno de la alta reactividad de los grupos tiol se puede atribuir de la misma manera que los dobles enlaces, a que estos pueden participar en reacciones secundarias distintas a las tiol-ene ya que también están involucrados en la polimerización aniónica por apertura del grupo epoxi al formarse grupos tiolato formados por la acción de los grupos aminas terciarias de los agentes de curado utilizados.[109] Estos grupo tiolato pueden reaccionar con los grupos epóxido mediante reacciones nucleofílicas de apertura de anillo. Estas reacciones se conocen comúnmente como reacciones tiol-epóxido que se ejemplifican en la Figura 66.

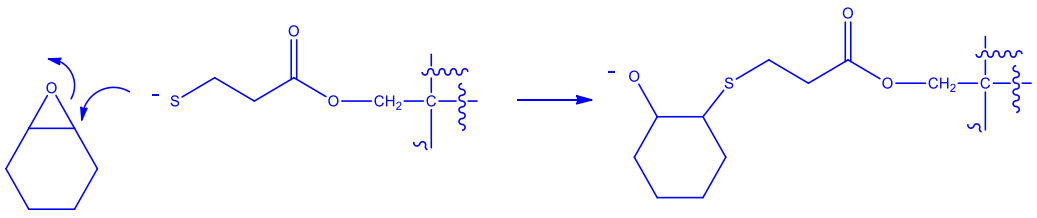


Figura 66.-Reacción tiol-epóxido.

5.5.2 Estudio de las cinéticas de polimerización de los sistemas con el monómero M2 mediante RT-FTIR.

En la Figura 67 se muestra la comparación de las gráficas de conversión contra tiempo de los grupos epóxido del monómero M2, de los dobles enlaces de los agentes de curado y de los grupos tiol del PTKMP para cada uno de los sistemas fotopolimerizables epoxi/tiol-ene.

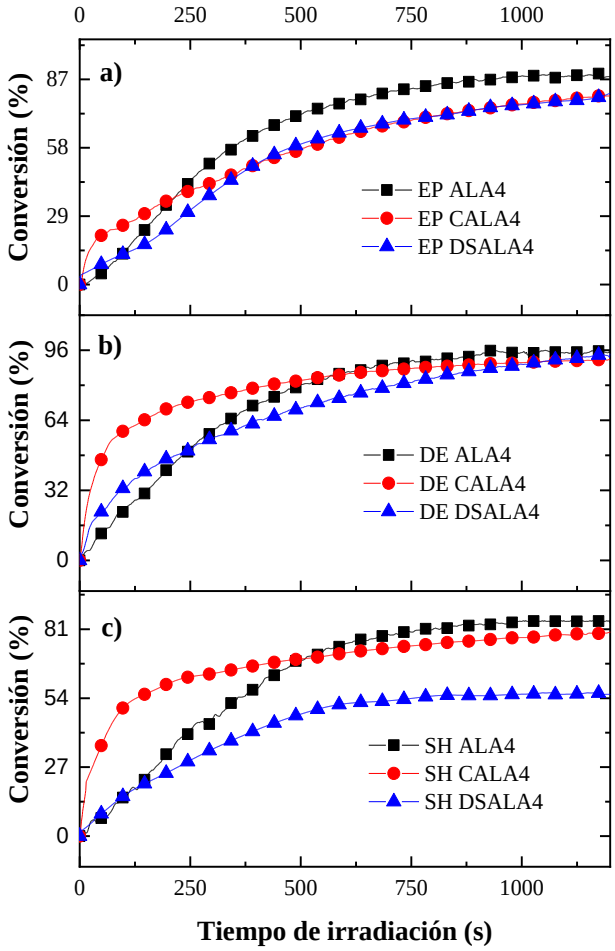


Figura 67.-Análisis de la reactividad de los sistemas fotopolimerizables mediante la técnica de RTFT-IR: a) de los grupos epóxido del monómero M2; b) de los dobles enlaces de los agentes de curado y c) de los grupos tiol del PTKMP, en los sistemas híbridos epoxi.

En la Figura 67a se puede observar que los grupos epóxido del monómero M2 reaccionan a una velocidad menor que los del monómero M1. Esto puede atribuirse a dos factores:

en primer lugar, a que el monómero M2 contiene en su estructura un grupo epóxido de tipo glicídico y un grupo epóxido cicloalifático, mientras que el monómero M1 contiene tres grupos epóxido cicloalifáticos. Se conoce que los grupos epóxicos cicloalifáticos reaccionan a una velocidad mayor que los compuestos glicídicos debido a la mayor tensión del grupo epóxido al formar parte de un sistema bicíclico.[85] En segundo lugar la menor reactividad del monómero M2 se puede atribuir a que este es bifuncional, mientras que el monómero M1 es trifuncional.

En la Tabla 9 se muestran las velocidades de fotopolimerización de los grupos epóxido del monómero M2 en conjunto con los tres agentes de curado y del PTKMP, ambos al 40 % molar, asi como las conversiones finales alcanzadas después de 1200 s.

Tabla 9.-Velocidades de fotopolimerización de los grupos epóxido del monómero M2 en el sistema epoxi/tiol-ene en conjunto con los agentes de curado y el PTKMP ambos en una concentración 40 % molar y DMPA al 1 % molar.

Grupo Epoxi		
Agente de curado usado en la formulación (40% molar)	***$Rp/[M]_0$ (s^{-1})***	***Conversión Final***
CALA4	0.2583	80%
ALA4	0.1754	88%
DSALA4	0.1295	81%

Se encontró que el sistema fotopolimerizable más reactivo en esta serie fue el que incluyó el monómero M2, el agente de curado CALA4 y el tiol PTKMP el cual exhibió una velocidad de fotopolimerización de los grupos epóxido de 0.2583 s^{-1} y una conversión final de 80 %. Aunque el sistema con ALA4 fue el segundo más reactivo, con una velocidad de polimerización de 0.1745 s^{-1}, mostró un mayor nivel de conversión, alcanzando un 88% en el mismo tiempo. Por último, el sistema fotopolimerizable con el monómero M2, el agente de curado DSALA4 y el PTKMP polimerizó a una velocidad de 0.1295 s^{-1} y una conversión final de 81%.

En la Tabla 10 se presentan las velocidades de fotopolimerización de los dobles enlaces de los tres agentes de curado. Se encontró que los dobles enlaces del agente de curado CALA4 mostraron la mayor reactividad con una velocidad de fotopolimerización 0.6026 s-1, y una conversión de 91.67 % después de 1200 s, mientras que tanto el ALA4 como el DSALA4 mostraron velocidades de fotopolimerización y conversiones semejantes, de

0.2187 s^{-1} y 0.2086 s^{-1}, y de 94.89 % y 94.39% respectivamente, en el mismo tiempo de irradiación.

Tabla 10.-Velocidades de fotopolimerización de los grupos doble enlace de los agentes de curado en el sistema epoxi/tiol-ene en conjunto con el monómero M2 y PTKMP (40 % molar) y DMPA (1 % molar).

Grupo Doble Enlace		
Agente de curado usado en la formulación (40% molar)	***$Rp/[M]_0$ (s-1)***	***Conversión Final***
CALA4	0.6026	91.67%
ALA4	0.2187	94.89%
DSALA4	0.2086	94.39%

La velocidad de fotopolimerización de los grupos tiol determinada de la pendiente de las gráficas de conversión contra tiempo, se muestra en la Tabla 11. Se puede observar que los grupos tiol del PTKMP mostraron el mismo patrón de comportamiento que los dobles enlaces del agente de curado CALA4, lo que implica que en este sistema epoxi/tiol-ene predominó la reacción tiol-ene entre ambas especies. La velocidad de polimerización de estos grupos tiol en conjunto con el agente de curado CALA4 fue de 0.5248 s^{-1} con una conversión final de 79.77%.

Tabla 11.-Velocidades de fotopolimerización de los grupos tiol del PTKMP en el sistema epoxi/tiol-ene en conjunto con el monómero M2 y agentes de curado (40 % molar) y DMPA (1 % molar).

Grupo Tiol		
Agente de curado usado en la formulación (40% molar)	***$Rp/[M]_0$ (s-1)***	***Conversión Final***
CALA4	0.5248	79.77%
ALA4	0.1587	83.45%
DSALA4	0.0962	55.53%

Los sistemas fotopolimerizables con los agentes de curado ALA4 y DSALA4 mostraron la más baja reactividad de los sistemas estudiados, especialmente el DSALA4 que con una velocidad de fotopolimerización de 0.0962 s^{-1} alcanzó una conversión de 55.53 %, mientras que el ALA4 exhibió una velocidad de fotopolimerización de 0.1587 s^{-1} pero con una conversión de 83.45 %.

Derivado de estos datos se puede concluir que el sistema epoxi/tiol-ene con el monómero M1, el agente de curado CALA4 y el co-monómero PTKMP, mostró la más alta reactividad

de todos sus componentes, seguido del sistema con el agente ALA4. Esto se puede atribuir al grupo epóxido altamente tensionado en la funcionalidad tricíclica del nopol epoxidado en el monómero M1, así como a la presencia de tres grupos epóxido en esta molécula triazínica.

5.6 Caracterización térmica mediante DSC.

Los monómeros preparados fueron polimerizados en masa y se analizaron mediante DSC, obteniéndose la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada uno de estos sistemas, seis en total al mezclar cada monómero M1 o M2 con los tres agentes de curado igualmente sintetizados ALA4, CALA4 y DSALA4 los cuales difieren en su naturaleza química. La Figura 68 muestra los termogramas obtenidos de cada sistema, en donde el análisis de la T_g se realizó sobre el segundo ciclo de calentamiento.

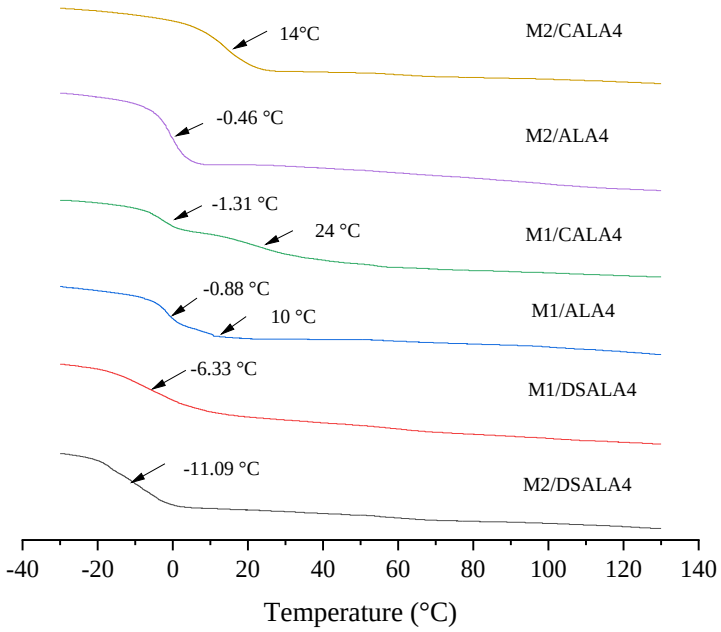


Figura 68.-Termogramas de DSC de las mezclas formuladas.

Los polímeros entrecruzados derivados del monómero M1 muestran dos temperaturas de transición vítrea: una a baja temperatura y otra a alta temperatura, cuando se curaron con CALA4 (-1.31°C y 24 °C) y ALA4 (-0.88 °C y 10°C) mientras que para DSALA4 solo se observa una T_g a baja temperatura en -6.33 °C. En los dos primeros casos estos

valores de T_g a baja temperatura pueden atribuirse a una reacción prematura del sistema tiol-ene para formar polisulfuros. Esto se puede corroborar con los datos obtenidos en las Figuras 61 y 65 donde se puede observar una alta reactividad tanto de los dobles enlaces de CALA4 y ALA4, como de los grupos tiol del PTKMP. Como ya se mencionó anteriormente los polisulfuros derivados de la fotopolimerización tiol-ene son especies flexibles lo que resulta en polímeros con una T_g debajo de 0°C. Algunas referencias describen este fenómeno muy común en polímeros obtenidos en sistemas tiol-ene en donde destacan que los polisulfuros derivados exhiben en general bajas temperaturas de transición vítrea debido a las estructuras moleculares flexibles derivado de este sistema.[111] En donde los valores pueden ser incluso temperaturas bajo cero,[128,129] y estas varían dependiendo de los monómeros utilizados, sin embargo, también se conoce que los sistemas híbridos tiol-ene han resultado en la mejora de esta desventaja.[105,109,130]

Dada la presencia de un 40 % de polisulfuros en la co-red entrecruzada de poliéteres-polisulfuros derivados de los monómeros epóxicos derivado del nopol y el sistema tiol-ene, en teoría se esperarían T_g´s relativamente bajas, sin embargo, adicionalmente se puede hipotetizar que la presencia de los grupos gem-dimetilos en las unidades de nopol epoxidado, indujo mucho volumen libre, lo que promovió una red entrecruzada con mayor movilidad y por tanto T_g´s bajas. En el caso del sistema con el monómero M1 y el agente de curado CALA4 y el tiol PTKMP se observó la T_g más alta de estos sistemas fotocurables (24 °C). Esto se puede atribuir a la naturaleza cicloalifática tanto del monómero como del agente de curado. En el caso del ALA4 la segunda T_g observada en la mezcla de polímeros fue de 10 °C.

Adicionalmente, otra posible explicación para la presencia de dos T_g´s en los polímeros obtenido de M1 fue que debido a la alta viscosidad de este monómero, se tuvo que homogenizar la formulación fotocurable mediante un tratamiento a 40 °C en un baño de ultrasonido, ya que la reacción térmica tiol-ene puede llevarse a cabo a temperatura ambiente.[99]

Los polímeros entrecruzados derivados del monómero M2 presentaron los siguientes valores de T_g: con CALA4 la T_g fue de 14 °C mientras que con ALA4 fue -0.46 °C. Para el agente de curado DSALA4 la T_g fue de -11.09. Nuevamente en esta serie se observó

el efecto de usar el agente de curado cicloalifático CALA4, ya que se obtuvieron valores más altos de T_g en comparación con los agentes alifáticos. Sin embargo, este monómero solo tiene un grupo nopol con los gem-dimetilos, por lo que el volumen libre originado por estos grupos es menor en comparación con el monómero M1 que contiene tres grupos nopol epoxidados en su estructura.

En esta sección se puede concluir que se obtuvieron polímeros entrecruzados de baja T_g, lo que se puede atribuir en primer lugar a la presencia de los polisulfuros en la co-red entrecruzada obtenida y en segundo lugar al volumen libre inducido por los grupos gem-dimetilo, razón por la que el monómero M1 se ve más afectado debido a la presencia de los tres grupos gem-dimetilo de las unidades de nopol epoxidado. El agente de curado CALA4 indujo polímeros con una T_g más alta que ALA4 y DSALA4 debido a su naturaleza cicloalifática.

5.7 Caracterización de las propiedades viscoelásticas en DMA.

Las propiedades viscoelásticas de los polímeros formulados fueron caracterizadas mediante DMA. Esta técnica permite establecer correlaciones entre los datos del análisis DMA con propiedades físicas más típicas, y propiedades mecánicas, lo cual permite la evaluación fácil de los materiales poliméricos en diferentes aplicaciones. A partir de esta técnica se determinó el módulo de almacenamiento (E´) que a menudo se asocia con la "rigidez" de un material y se refiere a la energía almacenada en la muestra elásticamente después de que se haya aplicado una tensión, así como el módulo de pérdida dinámica (E´´) el cual está asociado con la "fricción interna", que surge como resultado del movimiento segmentario, y es muy sensible a los diferentes tipos de movimientos moleculares, procesos de relajación, transiciones, morfología y otras heterogeneidades estructurales. [131]

En la Figura 69 se muestran las curvas obtenidas de los módulos de almacenamiento contra temperatura de todos los sistemas, además de las curvas de los polímeros obtenidos al mezclar los dos monómeros usando como agentes de curado el ALA4 y el CALA4 por separado. Se observa que todas las muestras presentan módulos altos a menos 50°C. Los polímeros derivados de las formulaciones con el monómero M1 mostraron valores más altos que los obtenidos para el monómero M2, siendo estos de

3712 MPa para la formulación con CALA4 y de 3356 MPa para el ALA4, mientras que para el monómero M2 con CALA4 el módulo de almacenamiento fue 3135 MPa y de 2896 cuando se usó el ALA4. Por último, los módulos más bajos se obtuvieron cuando se utilizó el agente de curado DSALA4 en ambos monómeros en donde se observaron valores de módulo muy parecidos de 2093 MPa para M1 y 2070 MPa para M2.

Como se mencionó anteriormente, el monómero M1 es un líquido altamente viscoso, el cual fue difícil de homogenizar en la mezcla fotocurable, por lo que dado que el monómero M2 es un líquido de baja viscosidad se decidió a usarlo como diluyente reactivo en una mezcla 1:1 con el monómero M1 y se formuló con los agentes de curado ALA4 y CALA4. Se puede observar que las mezclas de ambos monómeros con los dos agentes de curado mostraron los valores más altos de módulo de almacenamiento de las muestras estudiadas, resultando ser muy similares entre sí, con valores de 4302 MPa para CALA4 y de 4380 para ALA4. En este caso la estructura cicloalifática y por lo tanto más rígida del CALA4 no tuvo el mismo efecto esperado y el módulo se mostró ligeramente menor con respecto al módulo observado cuando se utilizó ALA4. Sin embargo, es de resaltar que hay un efecto sinergístico al mezclar ambos monómeros y fotopolimerizarlos, obteniendo valores de módulo más altos que los componentes por separado

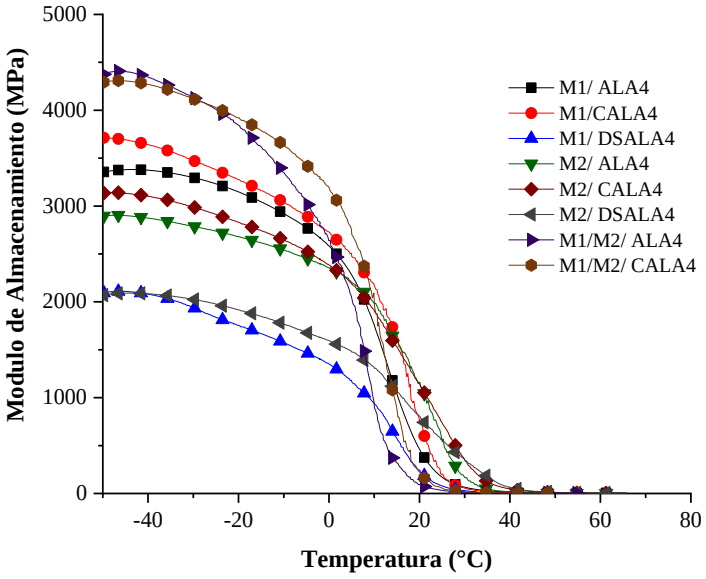


Figura 69.-Gráficos de módulo de almacenamiento Vs temperatura de los sistemas formulados.

En la Figura 70 se muestra una comparación de las gráficas de la pérdida de módulo contra temperatura, de los polímeros epóxicos obtenidos al fotopolimerizar los sistemas epoxi/tiol-ene derivados de los monómeros M1 y M2 con los tres agentes de curado. La pérdida de módulo está relacionada con la disipación de energía, no obstante, como módulo también se relaciona con la dureza y fuerza del material. Estas curvas describen la transición observada entre el estado vítreo y el estado huloso de las formulaciones. El máximo de esta curva corresponde a la relajación asociada con la transición vítrea que aparece cuando las cadenas en las regiones amorfas comienzan a coordinar movimientos de gran escala, por lo que algunos autores relacionan el máximo de esta curva con la temperatura de transición vítrea. Los valores de módulo de pérdida en cada uno de los sistemas formulados indican la respuesta al estímulo, por lo que, si al comparar este valor entre los sistemas resulta mayor con respecto a otro en la zona vítrea, esto implica una mayor amortiguación de la disipación de energía, que a su vez beneficia a la transformación de la energía ejercida sobre la muestra, en calor. Entonces a partir de los módulos de pérdida podemos asociar las propiedades plásticas del polímero.

Los resultados mostraron que cuando se utilizó CALA4 los valores de T_g fueron los más altos para ambos monómeros, M1 presento un valor de 17.15°C y M2 un valor de 13.61°C. Cuando se usó ALA4 las T_g´s obtenidas fueron ligeramente menores, siendo de 16.89°C y 12.69 para M1 y M2 respectivamente. En el caso de los polímeros curados con DSALA4 se obtuvieron los valores más bajos de T_g presentando valores de 14.02°C para M1 y 8.55°C para M2.

Adicionalmente en la misma Figura 70 se muestran dos curvas en donde se realizó una mezcla que contenía ambos monómeros M1 y M2 en proporciones equivalentes de 1:1 curándolos solamente con ALA4 y CALA4. Se puede observar que dichas mezclas logran un efecto sinergístico aumentando así la temperatura de transición vítrea comparado a cuando estos se utilizaron con los mismos endurecedores de manera individual y además fueron las que mostraron una mayor T_g entre todas las muestras con valores de 22.54°C cuando se utilizó ALA4 y 23.2°C con CALA4.

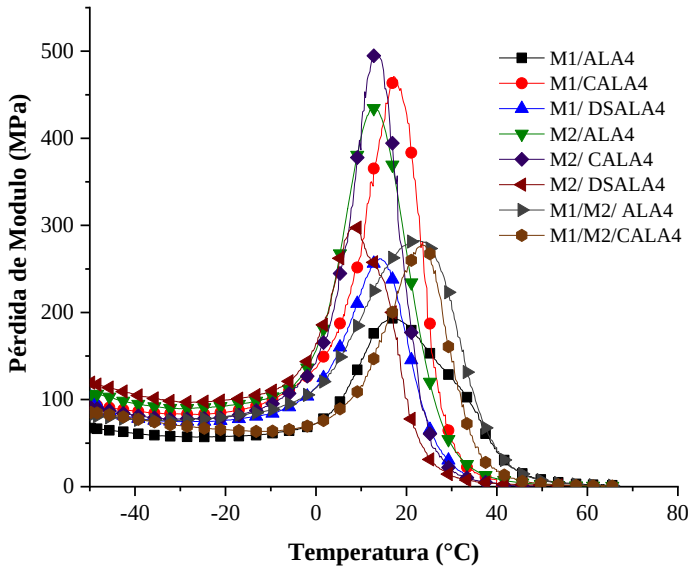


Figura 70.-Gráficos de módulo de pérdida Vs temperatura para los polímeros derivados de los sistemas formulados.

En la Tabla 12 se resumen los valores de T_g a partir de los módulos de pérdida, así como de los módulos de almacenamiento y la pérdida de módulo de los sistemas obtenidos mediante DMA.

Tabla 12.-Resumen de los datos obtenidos del análisis de DMA.

Muestra	***Tg* (°C) (Pico Módulo de Pérdida)**	***Módulo de Almacenamiento (MPa)***
M1-ALA4	16.89	3356
M1-CALA4	17.15	3712
M1-DSALA4	14.02	2093
M2-ALA4	12.69	2896
M2-CALA4	13.61	3135
M2-DSALA4	8.55	2070
Mx:1,2-ALA4	22.54	4380
Mx:1,2-CALA4	23.20	4302

VI.- CONCLUSIONES

1. En este trabajo de investigación se sintetizaron y caracterizaron dos monómeros epóxicos biobasados, derivados del terpenoide nopol y posteriormente se fotopolimerizaron mediante la técnica epoxi/tiol-ene para obtener co-redes entrecruzadas de tipo poliéter-politioéter

2. El monómero M1 se sintetizó mediante una reacción de sustitución nucleofílica aromática del alcóxido del nopol sobre el cloruro cianúrico para obtener un compuesto de tipo triazina aromática, el cual fue posteriormente epoxidado usando como agente oxidante el dimetil dioxirano. Este monómero se caracterizó por espectroscopías de FTIR, y RMN de ^{1}H y ^{13}C.

3. El monómero M2 se preparó mediante una reacción de sustitución nucleofílica alifática entre el alcóxido del nopol y la epiclorhidrina para obtener un intermediario insaturado, el cual fue posteriormente epoxidado por medio del dimetil dioxirano. El monómero se caracterizó por las técnicas mencionadas.

4. Se preparó el agente de curado CALA4 mediante una reacción de sustitución nucleofílica entre la 4,4´-metilenbis (ciclohexilamina) y el bromuro de alilo. Este agente de curado se utilizó con la finalidad de tener un polímero entrecruzado con características totalmente cicloalifáticas.

5. Se sintetizó la cistamina tetraalilada DSALA4 como agente de curado como una alternativa biobasada. Este compuesto fue diseñado para inducir propiedades de auto-reparación en la co-red poliéter-politioéter obtenida. Se preparó mediante una reacción de mercaptoetilación entre la dialilamina y el sulfuro de etileno, seguido por oxidación con dimetilsulfóxido.

6. Las cinéticas de fotopolimerización obtenidas por RT-FTIR revelaron que el monómero M1 mostró una mayor reactividad que el monómero M2 debido a la presencia de tres grupos epóxicos cicloalifáticos, en comparación con un solo grupo epóxido cicloalifático y un grupo glicídico del monómero M2. La alta reactividad de estos monómeros se atribuyó al anillo epóxido altamente tensionado al estar en un sistema tricíclico en la funcionalidad de nopol epoxidado

7. En general el agente de curado CALA4 mostró una mayor reactividad que los agentes ALA4 y DSALA4

8. El uso de CALA4 en la formulación fotocurable epoxi/tiol-ene en conjunto con la naturaleza cicloalifatica del nopol resultó en una co-red entrecruzada con una mayor T_g y con mayor módulo de almacenamiento que los polímeros en que se usó ALA4 y DSALA4

9. Los polímeros derivados de la mezcla de los monómeros M1 y M2 presentaron mejores propiedades de módulo que los polímeros obtenidos de uno solo de los monómeros, probablemente debido a una mejor homogenización de la muestra.

VII.- TRABAJO A FUTURO RELACIONADO CON ESTA INVESTIGACIÓN

1. Evaluar las propiedades de auto-reparación de los polímeros derivados del sistema epoxi/tiol-ene usando los monómeros M1 y M2 y el agente de curado DSALA4 en conjunto con el PTKMP

2. Evaluar las propiedades de auto-reparación de los polímeros derivados de las formualciones epoxi/tiol-ene usando los monómeros M1 y M2, los agentes de curado CALA4 y ALA4 y un oligómero tiol-disulfuro derivado del PTKMP.

VIII.- PUBLICACIONES RELACIONADAS A ESTA INVESTIGACION

8.1 Articulo JCR

Journal of Polymer Research (2020) 27:144
https://doi.org/10.1007/s10965-020-02106-4

ORIGINAL PAPER

Check for updates

Highly reactive novel biobased cycloaliphatic epoxy resins derived from nopol and a study of their cationic photopolymerization

Ricardo Acosta Ortiz[1] · Aida Esmeralda García Valdez[1] · Dania Hernández Cruz[1] · Guillermo Nestoso Jiménez[1] · Alan Isaac Hernández Jiménez[1] · José Guadalupe Téllez Padilla[1] · Ramiro Guerrero Santos[1]

Received: 12 December 2019 / Accepted: 31 March 2020
© The Polymer Society, Taipei 2020

8.2 Solicitud de Patente

IMPI
INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

MX/E/2019/079420

MX/a/2019/013873

DIRECCIÓN DIVISIONAL DE PATENTES.
SUBDIRECCIÓN DIVISIONAL DE PROCESAMIENTO ADMINISTRATIVO DE PATENTES.
COORDINACIÓN DEPARTAMENTAL DE RECEPCIÓN Y CONTROL DE DOCUMENTOS.

EXPEDIENTE: MX/a/2019/013873
FOLIO DE RECEPCIÓN: MX/E/2019/079420
IDENTIFICADOR DE LA SOLICITUD: 19510
LUGAR, FECHA Y HORA DE RECEPCIÓN DE LA SOLICITUD:
CIUDAD DE MÉXICO 21/11/2019 12:59:19

ACUSE DE RECIBO DE LA SOLICITUD DE:
Patente

SOLICITANTE(S) O REPRESENTANTE LEGAL:
OLIVERIO SANTIAGO RODRIGUEZ FERNANDEZ

Domicilio del (de los) apoderado(s)	
Código postal: 25294	
Calle: BLVD. ENRIQUE REYNA HERMOSILLO	
Número exterior: 140	Número interior:
Colonia: SAN JOSÉ DE LOS CERRITOS	
Municipio o delegación: SALTILLO	Localidad:
Estado o entidad federativa: COAHUILA	Entre calles:
País: MÉXICO	

Datos de la Solicitud
Denominación o título de la invención: PROCESO PARA LA PREPARACIÓN DE DOS NUEVOS MONÓMEROS EPÓXICOS CICLOALIFATICOS BIOBASADOS DERIVADOS DEL NOPOL Y PROCESO PARA SU FOTOPOLIMERIZACIÓN CATIONICA

IX.- **REFERENCIAS.**

1. Lligadas, G., Ronda, J. C., Galià, M. & Cádiz, V. Monomers and polymers from plant oils via click chemistry reactions. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 51, 2111–2124 **(2013)**.
2. Sudesh, K. & Iwata, T. Sustainability of biobased and biodegradable plastics. Clean– Soil, Air, Water 36, 433–442 **(2008).**
3. Auvergne, R., Caillol, S., David, G., Boutevin, B. & Pascault, J.-P. Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future. Chem. Rev. 114, 1082–1115 **(2014)**.
4. Global epoxy resin market. https://www.inkwoodresearch.com/reports/epoxy-resins-market/.
5. Xu, R. et al. Synthesis and properties of cycloaliphatic epoxy resins containing imide and diphenyl sulfone. High Perform. Polym. 31, 380–387 **(2019)**.
6. Zhao, L., Zhang, L. & Wang, Z. Synthesis and degradable properties of cycloaliphatic epoxy resin from renewable biomass-based furfural. RSC Adv. 5, 95126–95132 **(2015)**.
7. Zhao, L. et al. Synthesis and degradable property of novel sulfite-containing cycloaliphatic epoxy resins. Polym. Degrad. Stab. 98, 2125–2130 **(2013)**.
8. Safe, S. Bisphenol A and Related Endocrine Disruptors. Toxicol. Sci. 56, 251–252 (2000).
9. Jalal, N., Surendranath, A. R., Pathak, J. L., Yu, S. & Chung, C. Y. Bisphenol A (BPA) the mighty and the mutagenic. Toxicol. Reports 5, 76–84 **(2018)**.
10. Michalowicz, J. Bisphenol A--sources, toxicity and biotransformation. Environ. Toxicol. Pharmacol. 37, 738–758 **(2014)**.
11. May, C. Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Second Edition,. (CRC Press, **2018**).
12. Ellis, B. Chemistry and Technology of Epoxy Resins. (Springer Netherlands, **2012**).
13. Jin, F.-L., Li, X. & Park, S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. J. Ind. Eng. Chem. 29, 1–11 **(2015)**.
14. Smith, W. F. & Hashemi, J. Fundamentos de la ciencia e ingenieria de materiales. (McGraw-Hill, **2006**).
15. Lee, H. & Neville, K. Handbook of Epoxy Resins. (McGraw-Hill, **1982**).
16. Jin, F. L., Li, X. & Park, S. J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. J. Ind. Eng. Chem. 29, 1–11 **(2015)**.
17. Bauer, R. S. Epoxy Resins. in Applied Polymer Science vol. 285 39–931 (American Chemical Society, **1985**).
18. Gibson, G. Chapter 27-Epoxy Resins. Brydson's Plast. Mater. Eighth Ed. 773–797 **(2016)**.
19. W.R, A. Curing agents for epoxy resins. Chemistry and technology of Epoxy Resins. Springer 37–71 **(1993)**.
20. Shechter, L., Wynstra, J. & Kurkjy, R. P. Glycidyl Ether Reactions with Amines. Ind. Eng. Chem. 48, 94–97 **(1956)**.

21. Weatherhead, R. G. Curing Agents for Epoxide Resins. in FRP Technology: Fibre Reinforced Resin Systems 263–294 (Springer Netherlands, **1980**).

22. Weiss, H. Anhydride Curing Agents for Epoxy Resins. Ind. Eng. Chem. 49, 1089–1090 **(1957)**.

23. Narracott, E. S. Brit. Plastics. 26,120 **(1953)**.

24. Massingill, J. L., Bauer, R. S. & Types, R. Epoxy Resins. Chem. Resist. Thermosets 959–991 **(2018)**.

25. Jin, K., Heath, W. H. & Torkelson, J. M. Kinetics of multifunctional thiol-epoxy click reactions studied by differential scanning calorimetry: Effects of catalysis and functionality. Polymer (Guildf). 81, 70–78 **(2015)**.

26. Loureiro, R. M., Amarelo, T. C., Abuin, S. P., Soulé, E. R. & Williams, R. J. J. Kinetics of the epoxy–thiol click reaction initiated by a tertiary amine: Calorimetric study using monofunctional components. Thermochim. Acta 616, 79–86 **(2015)**.

27. Ma, S. & Webster, D. C. Degradable thermosets based on labile bonds or linkages: A review. Prog. Polym. Sci. 76, 65–110 **(2018)**.

28. Memon, H. et al. Vanillin-Based Epoxy Vitrimer with High Performance and Closed-Loop Recyclability. Macromolecules 53, 621–630 (2020).

29. Bisphenol A General Toxicity. http://www.bisphenol a.org/human/herGeneralToxicity.html.

30. Epichlorohydrin. https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+39.

31. Eladak, S. et al. A new chapter in the bisphenol A story: bisphenol S and bisphenol F are not safe alternatives to this compound. Fertil. Steril. 103, 11–21 **(2015)**.

32. Huang, M., Liu, S., Fu, L., Jiang, X. & Yang, M. Bisphenol A and its analogues bisphenol S, bisphenol F and bisphenol AF induce oxidative stress and biomacromolecular damage in human granulosa KGN cells. Chemosphere 253, 126707 **(2020)**.

33. Keminer, O. et al. A tiered high-throughput screening approach for evaluation of estrogen and androgen receptor modulation by environmentally relevant bisphenol A substitutes. Sci. Total Environ. 717, 134743 **(2020)**.

34. Es, D. S. Van. Analysis of alternatives for BPA in thermal paper.

35. Dornbusch, M., Christ, U. & Rasing, R. Epoxy Resins Fundamentals and Applications. **(2016)**.

36. No Easy Fix For Food Can Coatings. Chem. Eng. News Arch. 91, 24–25 (2013).

37. Mantzaridis, C. et al. Rosin acid oligomers as precursors of DGEBA-free epoxy resins. Green Chem. 15, 3091–3098 **(2013)**.

38. Nouailhas, H., Aouf, C., Le Guerneve, C., Caillol, S. & Boutevin, B. Synthesis and properties of biobased epoxy resins. part 1. Glycidylation of flavonoids by epichlorohydrin. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 49, 2261–2270 **(2011)**.

39. Schuchardt, U., Sercheli, R. & Rogério Matheus, V. Transesterification of vegetable oils: A review. J. Braz. Chem. Soc. 9, **(1998)**.

40. Tan, S. G. & Chow, W. S. Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review. Polym. Plast. Technol. Eng. 49, 1581–1590 **(2010)**.

41. Lu, J., Khot, S. & Wool, R. P. New sheet molding compound resins from soybean oil. I. Synthesis and characterization. Polymer (Guildf). 46, 71–80 **(2005)**.

42. Raquez, J. M., Deléglise, M., Lacrampe, M. F. & Krawczak, P. Thermosetting (Bio)Materials Derived from Renewable Resources: A Critical Review. Prog. Polym. Sci. 35, 487−509. **(2010)**.

43. Kadam, A., Pawar, M., Yemul, O., Thamke, V. & Kodam, K. Biodegradable biobased epoxy resin from karanja oil. Polymer (Guildf). 72, 82–92 **(2015)**.

44. Noè, C., Malburet, S., Bouvet-Marchand, A., Graillot, A. & Loubat, C. Cationic photopolymerization of bio-renewable epoxidized monomers. Prog. Org. Coatings 133, 131–138 **(2019)**.

45. Sahoo, S. K., Khandelwal, V. & Manik, G. Development of completely bio-based epoxy networks derived from epoxidized linseed and castor oil cured with citric acid. Polym. Adv. Technol. 29, 2080–2090 **(2018)**.

46. Samper, M. D., Ferri, J. M., Balart, R. & Fenollar, O. Properties of biobased epoxy resins from epoxidized linseed oil (ELO) crosslinked with a mixture of cyclic anhydride and maleinized linseed oil. 13, 407–418 **(2019)**.

47. Wang, R. & Schuman, T. P. Vegetable oil-derived epoxy monomers and polymer blends : A comparative study with review. 7, 272–292 **(2013)**.

48. Menager, C., Vincent, L. & Sbirrazzuoli, N. Polymerization kinetic pathways of epoxidized linseed oil with aliphatic bio-based dicarboxylic acids. 1–11 **(2020)**.

49. Liu, W., Qiu, J., Fei, M., Qiu, R. & Sakai, E. Materials and Interfaces Manufacturing of Thermally Remoldable Blends from Epoxidized Soybean Oil and Poly (lactic acid) via Dynamic Crosslinking in a Twin-screw Extruder Manufacturing of Thermally Remoldable Blends from Epoxidized Soybean Oil and Poly . **(2018)**

50. Serrano, J., Puupponen-Pimiä, R., Dauer, A., Aura, A.-M. & Saura-Calixto, F. Tannins: Current knowledge of food sources, intake, bioavailability and biological effects. Mol. Nutr. Food Res. 53, S310–S329 **(2009).**

51. Sieniawska, E. & Baj, T. Chapter 10 - Tannins. in Pharmacognosy (eds. Badal, S. & Delgoda, R.) 199–232 (Academic Press, **2017**).

52. Basnet, S., Otsuka, M., Sasaki, C., Asada, C. & Nakamura, Y. Functionalization of the active ingredients of Japanese green tea (Camellia sinensis) for the synthesis of bio-based epoxy resin. Ind. Crops Prod. 73, 63–72 **(2015)**.

53. Wiemann, L. O., Faltl, C. & Sieber, V. Lipase-mediated Epoxidation of the Cyclic Monoterpene Limonene to Limonene Oxide and Limonene Dioxide. Zeitschrift für Naturforsch. B 67, 1056–1060 **(2012)**.

54. Xu, K., Chen, M., Zhang, K. & Hu, J. Synthesis and characterization of novel epoxy resin bearing naphthyl and limonene moieties, and its cured polymer. Polymer (Guildf). 45, 1133–1140 **(2004)**.

55. Morinaga, H. & Sakamoto, M. Synthesis of multi-functional epoxides derived from limonene

oxide and its application to the network polymers. Tetrahedron Lett. 58, 2438–2440 **(2017)**.

56. Couture, G., Granado, L., Fanget, F., Boutevin, B. & Caillol, S. Limonene-Based Epoxy: Anhydride Thermoset Reaction Study. Molecules 23, **(2018).**

57. Wu, G., Kong, Z., Chen, J., Huo, S. & Liu, G. Preparation and properties of waterborne polyurethane/epoxy resin composite coating from anionic terpene-based polyol dispersion. Prog. Org. Coatings 77, 315–321 **(2014).**

58. Qian, W. et al. Antimicrobial activity of eugenol against carbapenem-resistant Klebsiella pneumoniae and its effect on biofilms. Microb. Pathog. 139, 103924 **(2020).**

59. Zhao, S. & Abu-Omar, M. M. Biobased Epoxy Nanocomposites Derived from Lignin-Based Monomers. Biomacromolecules 16, 2025–2031 **(2015)**.

60. Wan, J., Zhao, J., Gan, B., Li, C. & Molina-Aldareguia, J. Ultrastiff Biobased Epoxy Resin with High T_g and Low Permittivity: From Synthesis to Properties. ACS Sustain. Chem. Eng. 4, 2869–2880 **(2016)**.

61. Wan, J., Gan, B., Li, C., Molina-Aldareguia, J. & Li, Z. A novel biobased epoxy resin with high mechanical stiffness and low flammability: synthesis, characterization and properties. J. Mater. Chem. A 3, 21907–21921 **(2015).**

62. Wan, J., Gan, B., Li, C., Molina-Aldareguia & Jon, K. A sustainable, eugenol-derived epoxy resin with high biobased content, modulus, hardness and low flammability: Synthesis, curing kinetics and structure–property relationship. Chem. Eng. J. 284, 1080–1093 **(2016)**.

63. Guzmán, D., Serra, A., Ramis, X., Fernández-Francos, X. & la Flor, S. De. Fully renewable thermosets based on bis-eugenol prepared by thiol-click chemistry. React. Funct. Polym. 136, 153–166 **(2019).**

64. Liu, X., Li, T., Wu, S., Ma, H. & Yin, Y. Structural characterization and comparison of enzymatic and deep eutectic solvents isolated lignin from various green processes: Toward lignin valorization. Bioresour. Technol. 310, 123460 **(2020)**.

65. Xu, C. & Ferdosian, F. Conversion of Lignin into Bio-Based Chemicals and Materials. Convers. Lignin into Bio-Based Chem. Mater. 164 (2017) doi:10.1007/978-3-662-54959-9.

66. Asada, C., Basnet, S., Otsuka, M., Sasaki, C. & Nakamura, Y. Epoxy resin synthesis using low molecular weight lignin separated from various lignocellulosic materials. Int. J. Biol. Macromol. 74, 413–419 **(2015)**.

67. Yue, L., Liu, F., Mekala, S., Patel, A. & Gross, R. A. High Performance Biobased Epoxy Nanocomposite Reinforced with a Bacterial Cellulose Nanofiber Network. ACS Sustain. Chem. Eng. **7**, 5986–5992 **(2019)**.

68. Kumar, S., Samal, S. K., Mohanty, S. & Nayak, S. K. Recent Development of Biobased Epoxy Resins: A Review. Polym. Plast. Technol. Eng. 57, 133–155 **(2018).**

69. Hong, J., Radojčić, D., Ionescu, M., Petrović, Z. S. & Eastwood, E. Advanced materials from corn: Isosorbide-based epoxy resins. Polym. Chem. 5, 5360–5368 **(2014)**.

70. Łukaszczyk, J., Janicki, B. & Kaczmarek, M. Synthesis and properties of isosorbide based epoxy resin. Eur. Polym. J. 47, 1601–1606 **(2011)**.

71. Chang, R., Qin, J. & Gao, J. Fully biobased epoxy from isosorbidediglycidyl ether cured by biobased curing agents with enhanced properties. J. Polym. Res. 21, 501 **(2014)**.

72. Aouf, C. et al. Multi-functionalization of gallic acid. Synthesis of a novel bio-based epoxy resin. Eur. Polym. J. 49, 1185–1195 **(2013).**

73. Yuan, L. et al. Molecular characterization of biodegradable natural resin acid-substituted polycaprolactone. Eur. Polym. J. 62, 43–50 **(2015)**.

74. Huang, K., Zhang, J., Li, M., Xia, J. & Zhou, Y. Exploration of the complementary properties of biobased epoxies derived from rosin diacid and dimer fatty acid for balanced performance. Ind. Crops Prod. 49, 497–506 **(2013)**.

75. Ma, S. et al. Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers. Green Chem. **15**, 245–254 **(2012)**.

76. Yang, G., Rohde, B. J., Tesefay, H. & Robertson, M. L. Biorenewable Epoxy Resins Derived from Plant-Based Phenolic Acids. ACS Sustain. Chem. Eng. 4, 6524–6533 **(2016).**

77. Suliga, A., Hamerton, I. & Viquerat, A. Cycloaliphatic epoxy-based hybrid nanocomposites reinforced with POSS or nanosilica for improved environmental stability in low Earth orbit. Compos. Part B Eng. 138, 66–76 **(2018)**.

78. ParkJae-Jun et al. Mechanical and electrical properties of cycloaliphatic epoxy/silica systems for electrical insulators for outdoor applications. Trans. Electr. Electron. Mater. 16, 82–85 **(2015)**.

79. Zhao, L., Zhang, L. & Wang, Z. Synthesis and degradable properties of cycloaliphatic epoxy resin from renewable biomass-based furfural. RSC Adv. **5**, 95126–95132 **(2015)**.

80. Brostow, W., Goodman, S. H. & Wahrmund, J. 8 - Epoxies. in Handbook of Thermoset Plastics (Third Edition) (eds. Dodiuk, H. & Goodman, S. H.) 191–252 (William Andrew Publishing, **2014**).

81. Bauer, K., Garbe, D. & Surburg, H. Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses. (Wiley, **2008**).

82. Bain, P. & Best, A. E. Treatment of menthadiene-7-carbinols and products there-of. Pat 2428352 209, 966–966 **(1994)**.

83. Jadhav, S. V, Jinka, K. M. & Bajaj, H. C. Synthesis of nopol via Prins condensation of β-pinene and paraformaldehyde catalyzed by sulfated zirconia. Appl. Catal. A Gen. 390, 158–165 **(2010)**.

84. Chu, X., Zhou, D., Li, D., Xia, K. & Gan, N. Construction of Solely Lewis acidic sites on Zr-MCM-41 and the catalytic activity for the Prins condensation of β-pinene and paraformaldehyde to nopol. Microporous Mesoporous Mater. 230, 166–176 **(2016)**.

85. Crivello, J. V., Yoo, T. & Dougherty, J. A. Synthesis and cationic photopolymerization of Monomers Based on Nopol. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 33, 2493–2504 **(1995)**.

86. Martínez Castro, N., Adam, H.; Zhou, L. & Ruiz, J.; Hennaux, P. Anti-settling composition and methods for use. vol. 1 **(2012)**.

87. Hough, L., Bzducha, W., Herve, P.; Hennaux, P., Douglass, A. & Adamy, M.; Gonzalez, I. Rheology modifier polymer,. **(2015)**.

88. Khudyakov, I. Fast photopolymerization of acrylate coatings : Achievements and problems. Prog. Org. Coatings 121, 151–159 **(2018)**.

89. Andrzejewska, E. Chapter 2 - Free Radical Photopolymerization of Multifunctional Monomers. Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization (Elsevier Inc., **2016**).

90. Crivello, J. V. 4.37 - Photopolymerization. in Polymer Science: A Comprehensive Reference (eds. Matyjaszewski, K. & Möller, M.) 919–955 (Elsevier, **2012**).

91. Yagci, Y., Jockusch, S. & Turro, N. J. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. Macromolecules 43, 6245–6260 **(2010)**.

92. Andrzejewska, E. Chapter 2.1 - Free-radical photopolymerization of multifunctional monomers. in Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization (Second Edition) (ed. Baldacchini, T.) 77–99 (William Andrew Publishing, **2020**).

93. Crivello, J. V. The Discovery and Development of Onium Salt. 37, 4241–4254 **(1999)**.

94. Wolff-Fabris, F. & Altstädt, V. Electron Beam Curing of Epoxy Composites. in Epoxy Polymers 253–269 (John Wiley & Sons, Ltd, **2010**).

95. Pappas, S. P. Radiation Curing: Science and Technology. (Springer Science, **1992**).

96. Ryu, C. Y., Spencer, M. J. & Crivello, J. V. Involvement of Supramolecular Complexes in the Capture and Release of Protonic Acids During the Cationic Ring-Opening Polymerization of Epoxides. Macromolecules 45, 2233–2241 (**2012**).

97. Lee, T. Y., Roper, T. M., Jonsson, E. S., Guymon, C. A. & Hoyle, C. E. Thiol−Ene Photopolymerization Kinetics of Vinyl Acrylate/Multifunctional Thiol Mixtures. Macromolecules 37, 3606–3613 **(2004)**.

98. Reddy, S. K., Cramer, N. B. & Bowman, C. N. Thiol−Vinyl Mechanisms. 1. Termination and Propagation Kinetics in Thiol−Ene Photopolymerizations. Macromolecules 39, 3673–3680 **(2006)**.

99. Hoyle, C., Roper, T., & & Yeon, T. Advances in the polymerization of the thiol formulations. Wiley Intersci. **(2004)**.

100. Morgan, C. R., Magnotta, F. & Ketley, A. D. Thiol/ene photocurable polymers. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 15, 627–645 **(1977)**.

101. Fouassier, J. P. & Lalevée, J. Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency. **(2012)**.

102. Carioscia, J. A., Schneidewind, L., O'Brien, C., Ely, R. & Feeser, C. Thiol–norbornene materials: Approaches to develop high Tg thiol–ene polymers. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 45, 5686–5696 **(2007)**.

103. Wei, H. et al. Thiol−Ene Free-Radical and Vinyl Ether Cationic Hybrid Photopolymerization. Macromolecules 40, 8788–8793 **(2007)**.

104. Ortiz, R. A. et al. Effect of introducing a cationic system into a thiol-ene photopolymerizable formulation. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 45, 4829–4843 **(2007)**.

105. Ortiz, R. A. et al. Development of hybrid polymeric materials based on thiol-ene/cationic formulations. Macromol. Mater. Eng. 293, 731–739 **(2008)**.

106. Sangermano, M., Cerrone, M., Colucci, G., Roppolo, I. & Acosta Ortiz, R. Preparation and characterization of hybrid thiol-ene/epoxy UV–thermal dual-cured systems. Polym. Int. 59,

1046–1051 **(2010).**

107. Flores, M. et al. A new two-stage curing system: Thiol-ene/epoxy homopolymerization using an allyl terminated hyperbranched polyester as reactive modifier. Polymer (Guildf). 54, 5473–5481 **(2013)**.

108. Crivello, J. V. & Song, S. Synthesis and cationic photopolymerization of novel monomers based on dicyclopentadiene. Chem. Mater. 12, 3674–3680 **(2000)**.

109. Acosta Ortiz, R., García Valdez, A. E., Navarro Tovar, A. G., de la Cruz, A. A. & González Sánchez, L. The development of an Epoxy-amine/Thiol-ene photocurable system. J. Polym. Res. 21, 504 **(2014)**.

110. Sangermano, M., Roppolo, I., Ortiz, R. A., Tovar, A. G. N. & Valdez, A. E. G. Interpenetrated hybrid thiol-ene/epoxy UV-cured network with enhanced impact resistance. Prog. Org. Coatings 78, 244–248 (2015).

111. Acosta Ortiz, R., García Valdez, A. E., Sangermano, M., de la Cruz, A. A. & Aguirre Flores, R. Comparison of the Performance of Two Bifunctional Curing Agents for the Photopolymerization of Epoxy Resins and the Study of the Mechanical Properties of the Obtained Polymers. Macromol. Symp. 358, 35–40 **(2015)**.

112. Acosta Ortiz, R., Garcia Valdez, A. E., Garcia Padilla, E. E., Aguirre Flores, R. & Espinoza Muñoz, J. F. Development of a photocurable glass-fiber reinforced epoxy-amine/thiol-ene composite. J. Polym. Res. 23, 30 **(2016)**.

113. Acosta Ortiz, R., García Valdez, A.E. Rodríguez Ramos, Z.Y. Acosta Berlanga, O. Aguirre Flores, R. & Méndez Padilla, M. G. E. Development of rigid toughened photocurable epoxy foams. J Polym Res. 24, **(2017)**.

114. Acosta Ortiz, R., Garcia Valdez, A. E., Soria Arguello, G., Mendez Padilla, M. G. & Acosta Berlanga, O. Photocurable Shape-Memory Polyether-Polythioether/Graphene Nanocomposites and the study of their thermal conductivity. J. Polym Res 25, 160 **(2018)**.

115. Wade Jr, L. G. Quimica Orgánica. (Editorial Pearson, **2011**).

116. Curci, R., Dinoi, A. & Rubino, M. F. Dioxirane oxidations: Taming the reactivity-selectivity principle. Pure Appl. Chem. 67, 811–822 **(1995)**.

117. Charbonneau, L., Foster, X., Zhao, D. & Kaliaguine, S. Catalyst-Free Epoxidation of Limonene to Limonene Dioxide. ACS Sustain. Chem. Eng. 6, 5115–5121 **(2018)**.

118. Charbonneau, L., Foster, X. & Kaliaguine, S. Ultrasonic and Catalyst-Free Epoxidation of Limonene and Other Terpenes Using Dimethyl Dioxirane in Semibatch Conditions. ACS Sustain. Chem. Eng. 6, 12224–12231 **(2018)**.

119. Hashimoto, N. & Kanda, A. Practical and Environmentally Friendly Epoxidation of Olefins Using Oxone. Org. Process Res. Dev. 6, 405–406 **(2002)**.

120. Yang, J. Method for preparing tetraglycidyl 4,4'-diamidodicyclohexylmethane epoxy resin. CN104558519A. 12, **(2019)**.

121. Li, J. J. & Li, J. J. Finkelstein reaction. Name React. 136–136 **(2003)**.

122. Reynolds, D. D., Massad, M. K., Fields, D. L. & Johnson, D. L. Mercaptoethylation. I. Mercaptoethylation of Amines with Ethylene Monothiolcarbonate. J. Org. Chem. 26, 5109–5110 **(1961)**.

123. Wineman, R. J., Gollis, M. H., James, J. C. & Pomponi, A. M. Thiolethylation of Amines with Ethylene Sulfide1. J. Org. Chem. 27, 4222–4226 **(1962)**.

124. Rattanangkool, E. et al. Hypervalent Iodine(III)-Promoted Metal-Free S–H Activation: An Approach for the Construction of S–S, S–N, and S–C Bonds. European J. Org. Chem. **2014**, 4795–4804 (2014).

125. Witt, D. Recent developments in disulfide bond formation. Synthesis (Stuttg). 2491–2509 **(2008)**.

126. Bettanin, L. et al. Solvent- and metal-free selective oxidation of thiols to disulfides using I2/DMSO catalytic system. Tetrahedron Lett. 58, 4713–4716 **(2017)**.

127. Lafont, U., van Zeijl, H. & van der Zwaag, S. Influence of Cross-linkers on the Cohesive and Adhesive Self-Healing Ability of Polysulfide-Based Thermosets. ACS Appl. Mater. Interfaces 4, 6280–6288 **(2012)**.

128. Sangermano, M. et al. Synthesis of new fluorinated allyl ethers for the surface modification of thiol-ene ultraviolet-curable formulations. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 40, 2583–2590 **(2002)**.

129. Claudino, M. Macromolecular design : UV-curable thiol-ene networks based on renewable resources. Trita-CHE-Report NV - 2013:36 **(2013)**.

130. Zhou, J., Zhang, Q., Zhang, H., Chen, S. & Liu, Q. Epoxy monoacrylate synthesis and photopolymerization in a thiol-ene/cationic hybrid system. J. Polym. Res. 19, **(2012)**.

131. Ratna, D. Thermal properties of thermosets. in Thermosets (ed. Guo, Q.) 62–91 (Woodhead Publishing, **2012**).