

**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE PENTAERITRITOL DURANTE LA  
POLIMERIZACIÓN DEL GLICEROL SOBRE LA MORFOLOGÍA FINAL DEL  
POLÍMERO**

**ANA MARÍA REQUINIVA RODRÍGUEZ  
XIOMARA STEPHANIE SIERRA CASTAÑEDA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE PENTAERITRITOL DURANTE LA  
POLIMERIZACIÓN DEL GLICEROL SOBRE LA MORFOLOGÍA FINAL DEL  
POLIMERO**

**ANA MARÍA REQUINIVA RODRÍGUEZ  
XIOMARA STEPHANIE SIERRA CASTAÑEDA**

**Trabajo de grado presentado para optar al título de  
Ingeniero Químico**

Director:

**GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO**

Ingeniero Químico, PhD

Codirector:

**DIANA ALEJANDRA ROJAS**

Ingeniera Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2015**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a:

A Dios por guiarme y acompañarme, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad, porque me ha mostrado un mundo lleno de dificultades y ha guiado el camino que debo seguir, recordándome siempre que sus planes y tiempos son mejores que los míos.

A mis padres, Héctor Sierra e Inés Castañeda, por ser un gran ejemplo a seguir, por tantos sacrificios para permitirme estar aquí, por darme la confianza, el cariño y apoyarme aún en los momentos de oscuridad, por los valores que me han inculcado y sobre todo por darme la oportunidad de tener tan excelente educación.

A mis hermanos, Sharon Sierra y Brian Sierra, por ser ese motor que me impulsa a seguir adelante, para ser un buen ejemplo en sus vidas y por brindarme esos momentos de esparcimiento que tanto se necesitan en la distancia.

A Néstor Darío Gutiérrez O. por ser mi familia, mi fortaleza y compañía, por su paciencia y por su apoyo incondicional.

A Ana María Requiniva por su incondicionalidad, por ser una gran compañera y amiga, por su paciencia y por no dejarme desfallecer.

A la Ingeniera Diana Rojas por tanto apoyo, la paciencia y por darnos la oportunidad de crecer profesionalmente.

Al Doctor Gustavo Emilio Ramírez Caballero, por habernos brindado la oportunidad de pertenecer al grupo de investigación en Polímeros UIS y poder realizar allí nuestro proyecto de grado.

A el grupo de investigación en Polímeros UIS por el conocimiento compartido y las facilidades que fueron otorgadas para poder culminar nuestra investigación.

A demás familiares y amigos, que fueron parte de este proceso de formación.

A dirección cultural UIS por brindarme su cariño y su confianza siempre.

Gracias a todos...

**XIOMARA STEPHANIE SIERRA CASTAÑEDA**

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por sus bendiciones.

A mis padres, que son mi motor, por apoyar mis decisiones y educarme con todo su amor y paciencia. Por ser, más que padres, amigos. En particular a mi madre, Yenabell, por tantos valores humanos transmitidos con buen ejemplo y esa capacidad de hacer que la vida se vea más bonita... y a mi padre, Henry, por enseñarme que siempre puedo dar más, que no debo conformarme. A ambos gracias por jugar conmigo, por responder todas mis preguntas, y hacerme saber cada día que me aman.

A mis hermanas, por cuidarme y guiarme... por tantas experiencias compartidas. Por estar siempre ahí, a mi lado.

A profesores de colegio, universidad, cursos, etc... por conocimientos y valores transmitidos.

Y a amigos, compañeros de estudio y esparcimiento (Lina, Ivan, Luifer, James, entre otros), porque de ustedes guardo bonitos recuerdos y enseñanzas grandes... en particular a mi amiga y compañera de tesis, Xiomara, por tantas risas y apoyo.

Y al director y co-directora del trabajo de investigación, por su entrega al proyecto y su calidad humana.

**ANA MARÍA REQUINIVA RODRÍGUEZ**

## DEDICATORIA

Este logro está dedicado a Dios y al motor de vida, MI FAMILIA; Héctor Julio Sierra Roberto, Bertha Inés Castañeda Rincón, Sharon Daianne Sierra Castañeda, Brian Stuart Sierra Castañeda y Néstor Darío Gutiérrez Ochoa.

*"Haz que las contrariedades te alienten y los obstáculos te engrandezcan."*

*Anónimo.*

## CONTENIDO

|   |    |
|---|----|
| INTRODUCCIÓN .....                                      | 16 |
| 1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....                        | 22 |
| 1.1. REACTIVOS Y MATERIALES .....                       | 22 |
| 1.2. DIAGRAMA DEL PROCESO .....                         | 22 |
| 1.3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....                       | 23 |
| 1.3.1. Polimerización.....                              | 23 |
| 1.3.2 Lavado, neutralización y secado.....              | 24 |
| 1.3.3.1 Espectroscopía Infrarroja (IR): .....           | 24 |
| 1.3.3.2 Índice de hidroxilo (IH) .....                  | 25 |
| 1.3.3.3 MALDI- TOF.....                                 | 25 |
| 1.3.3.4 Resonancia Magnética Nuclear: .....             | 25 |
| 1.3.3.5 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....          | 25 |
| 1.3.3.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) ..... | 26 |
| 2. RESULTADO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....             | 27 |
| 2.1 POLIMERIZACIÓN .....                                | 27 |
| 2.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).....                 | 27 |
| 2.3. ÍNDICE DE HIDROXILO .....                          | 29 |
| 2.4 MALDI- TOF.....                                     | 32 |
| 2.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) .....            | 35 |
| 2.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....               | 38 |
| 2.7 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) .....     | 40 |
| 3. CONCLUSIONES .....                                   | 42 |
| 4. RECOMENDACIONES.....                                 | 43 |

BIBLIOGRAFÍA.....50  
ANEXO .....56

## LISTA DE TABLAS

ág.

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1. Diseño de experimentos. Fuente: autores .....   | 24 |
| Tabla 2. Tabla de varianza del modelo ANOVA para índice de hidroxilo.....  | 29 |
| Tabla 3. Resultados de las prueba de índice de hidroxilo por método de acetilación según la norma ASTM D4274-11 (Anexo B)..... | 31 |
| Tabla 4. Comparación entre PG modificado y PG sin modificar a 130°C y a 170°C.....   | 41 |

## LISTA DE FIGURAS

|  | <b>pág.</b> |
|--|-------------|
| Figura 1. Reacción de eterificación de Glicerol a Poliglicerol .   | 17          |
| Figura 2. Molécula hiperramificada: 1. Núcleo, 2.Ramificaciones].  | 19          |
| Figura 3. Molécula de pentaeritritol. Autores  | 19          |
| Figura 4. Metodología de la caracterización de las muestras de polímero<br>modificado.....   | 22          |
| Figura 5. Montaje usado en laboratorio.  | 23          |
| Figura 6. Comparación entre espectros infrarrojo de poliglicerol base y una<br>muestra aleatoria .....                                     | 28          |
| Figura 7. Espectro infrarrojo de tres muestras obtenidas con diferente tiempo de<br>adición de PTR. ....                                   | 28          |
| Figura 8. Gráficos del modelo ANOVA para cada tiempo de Adición de PTR. ....   | 31          |
| Figura 9. Comparación entre índices de hidroxilo del poliglicerol modificado y sin<br>modificar. ....                                      | 32          |
| Figura 10. Comparación entre espectros de masas de muestras sintetizadas con el<br>mismo método de adición pero diferente temperatura..... | 34          |
| Figura 11. Identificación y descripción de Carbonos presentes en la estructura. ..   | 35          |
| Figura 12. RMN para la muestra PG - <sub>130</sub> ; 0,084; A.....   | 36          |
| Figura 13. TGA de las muestras: PG-130; 0,084; A / PG-170; 0,084; A. ....  | 39          |
| Figura 14.DSC obtenido de las muestras: PG- <sub>130</sub> ; 0,084; A / PG- <sub>170</sub> ; 0,084; A. ....                                | 40          |

## LISTA DE ANEXOS

|   | <b>pág.</b> |
|---|-------------|
| Anexo A. Pruebas Preliminares .....                                       | 56          |
| Anexo B. Protocolo Índice De Hidroxilo Según La Norma Astm D4274-11 ..... | 60          |
| Anexo C. Espectroscopía Infrarroja (Ir).....                              | 62          |
| Anexo D. Resultados Índice De Hidroxilo Y Análisis Anova .....            | 66          |
| Anexo E. Resultados De Maldi Tof Y Análisis Anova .....                   | 70          |
| Anexo F. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear .....                  | 75          |
| Anexo G. Calorimetría Diferencial De BARRIDO (DSC).....                   | 80          |

## RESUMEN

**TITULO:** EFECTO DE LA ADICIÓN DE PENTAERITRITOL DURANTE LA POLIMERIZACIÓN DEL GLICEROL SOBRE LA MORFOLOGÍA FINAL DEL POLÍMERO.\*

**AUTORES:** ANA MARÍA REQUINIVA RODRIGUEZ  
XIOMARA STEPHANIE SIERRA CASTAÑEDA\*\*

**PALABRAS CLAVES:** poliglicerol, glicerol, polimerización, pentaeritritol, ácido sulfúrico, esterificación, ramificación.

### DESCRIPCIÓN:

El poliglicerol es una molécula prometedora para posibles reacciones de modificación y obtención de estructuras poliméricas complejas, una de las razones para el creciente interés en el poliglicerol es el hecho de ser considerado un material amigable con el medio ambiente. En el presente trabajo se busca modificar el poliglicerol base empleado en diferentes procesos en el grupo de investigación en polímeros UIS, con el fin de mejorar sus propiedades y alcanzar alta presencia de ramificaciones y altos pesos moleculares mediante la adición de un compuesto que aumente la funcionalidad del poliglicerol mediante el mejoramiento de su estructura, para esto se propone el uso del pentaeritritol. La mayoría de aplicaciones de polímeros con ramificaciones se basa en el gran número de grupos funcionales dentro de la molécula y esta funcionalidad permite la adaptación de sus propiedades químicas y térmicas para diseñar nuevos polímeros.

La estructura de las muestras se determinó por espectroscopía infrarroja, se determinó el índice de hidroxilo con el fin de medir el aumento en el número de grupos OH de los diferentes polioles. Por medio de la técnica MALDI-TOF se estudió la masa para cada distribución del polímero. Se hizo una resonancia magnética nuclear para deducir la estructura del esqueleto carbonado, seguido de un análisis termogravimétrico (TGA) con el fin de conocer las propiedades térmicas del material. Finalmente se realizó una calorimetría diferencial de barrido (DSC) para obtener información sobre las temperaturas de transición vítrea que posee el material.

---

\* Trabajo De Grado

\*\* Facultad De Ingenierías Físico Químicas. Escuela De Ingeniería Química, Director Gustavo Emilio Ramírez Caballero

## ABSTRACT

**TITLE:** PENTAERYTHRYTOL ADDITION EFFECT DURING GLYCEROL POLYMERIZATION OVER THE FINAL POLYMER MORFOLOGY.\*

**AUTHORS:** ANA MARÍA REQUINIVA RODRIGUEZ  
XIOMARA STEPHANIE SIERRA CASTAÑEDA\*\*

**KEYWORDS:** polyglycerol, glycerol, polymerization, pentaerythrytol, sulfuric acid, etherification, branching.

### DESCRIPTION:

Polyglycerol is a promising modification reactions and complex polymeric structures obtaining molecule. One of the main reasons of the growing interest in polyglycerol is that this is an environmentally friendly material. This document presents the search for the modification of base polyglycerol used in different processes at UIS Polymers Research Group, aiming to improve its properties and to reach high branching and high molecular weight. All this through the addition of a substance that increases the polymers functionality enhancing its structure. To achieve this pentaerythrytol is proposed. Most of branched polymers applications are based in the large number of functional groups present in the molecule, and this functionality allows the adaptation of chemical and thermal properties to design new polymers.

Infrared spectroscopy were used to determine the structure of the samples, hydroxyl index was found and used to measure the increase of OH groups in the different polyols. Using MALDI-TOF technique, polymers mass distribution was studied. Carbon skeleton's structure was deduced using nuclear magnetic resonance, after which a thermogravimetric analysis (TGA) was followed to know the material's thermal properties. Finally a differential scanning calorimetry was made to get information about material's glass transition.

---

\* Work Degree

\*\* Faculty of Chemistry Physical Engineering. School Of Chemical Engineering, Director Emilio Ramirez Gustavo Caballero

## INTRODUCCIÓN

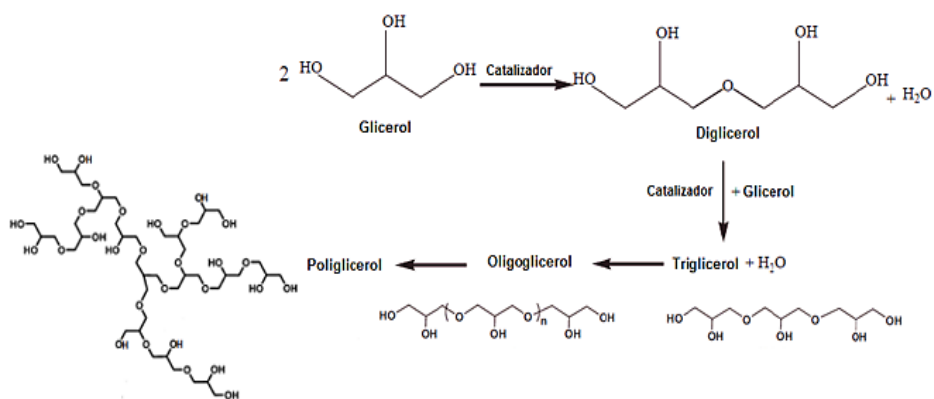
El glicerol como materia prima renovable para producir compuestos de alto valor agregado, ha adquirido cada vez mayor importancia con el rápido desarrollo de la industria del biodiesel [1]. Este compuesto ofrece diversas rutas de reacción, incluyendo la oxidación selectiva, hidrogenólisis selectiva (a propanodiol o etilenglicol) [2], deshidratación a acroleína [3], pirólisis y gasificación [4], oligomerización/polimerización, transesterificación selectiva, eterificación a la conversión de combustibles oxigenados [5], carbonato de glicerol, entre otros.

El glicerol o glicerina, es un líquido viscoso a temperatura ambiente, incoloro, inodoro y soluble en agua. Posee tres grupos hidroxilo en su estructura, los cuales le convierten en un compuesto versátil.

Entre el gran panel de aplicaciones, la conversión de glicerol a poliglicerol mediante la reacción de polimerización por condensación, está ganando más importancia. Una de las razones para el creciente interés en el poliglicerol es que este es un material amigable con el medio ambiente. Además, es empleado en gran número de aplicaciones: cosméticos, polímeros, industrias de alimentos y farmacéutica, lubricantes, dispersantes y más recientemente como sistemas de administración de fármacos [6,7].

La reacción de eterificación permite la conversión del glicerol a poliglicerol, provocando la condensación de dos moles de glicerol, para producir el oligómero más simple, el diglicerol. La reacción se representa en la figura 1. Posteriormente, la reacción de condensación procede formando tri-, tetra y oligómeros más grandes, que pueden presentar estructuras lineales, ramificadas o cíclicas, dependiendo si la condensación ocurre en los hidroxilos primarios o secundarios [8].

**Figura 1. Reacción de eterificación de Glicerol a Poliglicerol [9].**



El poliglicerol es un polímero conformado por una estructura central inerte de poliéter y un número abundante de grupos hidroxilo externo, que le confieren características altamente polares. Estas características hacen del poliglicerol una molécula prometedora para posibles reacciones de modificación y por consiguiente obtención de estructuras poliméricas más complejas tales como hidrogeles [10, 11], emulsificantes [12], soportes para catalizadores [13], aplicaciones biomédicas, entre otras [14].

Varios autores han centrado sus investigaciones en el uso de diferentes catalizadores, con el fin de aumentar la conversión a oligómeros de alto peso molecular [15-20]. De estas investigaciones vale la pena mencionar a Salehpour quien empleó diferentes catalizadores, incluyendo ácidos, carbonatos de hidróxidos y óxidos de metales, para la reacción de polimerización directa del glicerol con el fin de evaluar su efecto sobre el peso molecular obtenido y la conversión de los grupos OH. Determinó que la polimerización del glicerol ocurre de manera más rápida con el ácido sulfúrico a 140 °C y a presiones inferiores a 26 KPa, produciendo oligómeros de relativamente altos pesos moleculares comparados con los pesos moleculares obtenidos con otros catalizadores homogéneos, También determinó que el ácido sulfúrico favorece la formación de estructuras lineales, ramificadas y cíclicas [21].

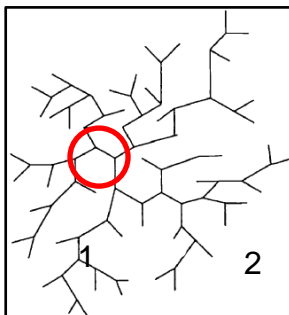
Hasta el conocimiento de los autores, sólo se han sintetizado oligómeros directamente del glicerol como materia prima de partida. Se ha producido poliglicerol hiperramificado (en adelante P.H) de alto peso molecular y polidispersidad estrecha por apertura de anillo a partir de monómeros tóxicos y peligrosos como el glicidol [22]. Por este método de síntesis es posible llevar a cabo una polimerización controlada para obtener poliglicerol de pesos moleculares y estructuras definidas. Sin embargo, si se tienen en cuenta consideraciones ambientales, esta estrategia de polimerización es menos atractiva que la eterificación directa de glicerol [23].

Con el fin de que la polimerización directa del glicerol conlleve a la obtención de P.H de alto peso molecular, como el obtenido a partir de glicidol, el grupo de investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander, ha venido desarrollando estudios del efecto de las condiciones de síntesis del poliglicerol sobre sus propiedades finales. Se ha encontrado que es posible controlar la morfología de poliglicerol con las condiciones de síntesis, ya que se obtuvieron estructuras con una cantidad significativa de cadenas ramificadas a altos niveles de temperatura y cantidad de catalizador. Sin embargo, hasta ahora no se han obtenido estructuras hiperramificados con alto peso molecular [24].

La motivación para obtener P.H radica en que estas estructuras exhiben propiedades únicas en comparación con sus análogos lineales, como la presencia de gran número de grupos funcionales terminales que ofrecen la posibilidad de promover modificaciones y obtener estructuras más complejas, además de presentar amplio rango de pesos moleculares [25]. El P.H típicamente consiste en un núcleo a partir del cual se extienden ramas poliméricas en tres dimensiones, formando una estructura más o menos esférica, dependiendo del tipo de núcleo utilizado, ver figura 2. El núcleo normalmente consiste en una molécula polifuncional, donde la funcionalidad gobierna el número de ramas que se

extienden. Actualmente se usa P.H en biomedicina [26]; también para mejorar la tenacidad de resinas epoxi [27], entre otros usos.

**Figura 2. Molécula hiperramificada: 1. Núcleo, 2.Ramificaciones [28].**



Por lo anterior, el objetivo de la presente investigación es estudiar la síntesis del Poliglicerol con alta presencia de ramificaciones y altos pesos moleculares mediante la adición de un compuesto que aumente la funcionalidad del poliglicerol mediante el mejoramiento de su estructura. Para esto se propone el uso de **pentaeritritol** (En adelante PTR), compuesto orgánico con fórmula química  $C(CH_2OH)_4$ . Este polialcohol presenta cuatro grupos hidroxilos primarios, los cuales se encuentran enlazados a un grupo primario de carbono, cómo se muestra en la figura 3 [29]. Estas características ofrecen versatilidad para obtener compuestos polifuncionalizados, ya que actúa como agente de reticulación, es decir, promueve la formación de redes tridimensionales formadas por la unión de diferentes cadenas poliméricas.

**Figura 3. Molécula de pentaeritritol. Autores**



El PTR es materia prima fundamental en la producción de alquídicos para elaborar pinturas [30], contribuyendo en su firmeza y secado. Es uno de los componentes

activos de las pinturas intumescentes. En este caso actúa como compuesto formador de residuo carbonoso que protege del fuego las estructuras cubiertas con la pintura.

Adicionalmente se usa para esterificar la *colofonia*, resina natural empleada como ingrediente en la producción de papel, aditivo del caucho de neumáticos para conferirles mayor plasticidad y como ingrediente fundamental del chicle, entre otros usos. La adición del polialcohol proporciona mejores resultados de esterificación, en términos de color, textura y valor ácido del éster [31]. De forma análoga, el PTR se emplea para esterificar aceite de ricino, precursor de adhesivos de poliuretano, ampliamente usados debido a sus propiedades tales como versatilidad, flexibilidad, buen comportamiento a baja temperatura y alta resistencia. Estos adhesivos se usan en la industria del calzado, en embalaje, componentes de automóviles y montaje de muebles [32].

Además, el PTR es usado en el reciclado químico de PET (Tereftalato de polietileno), material usados y desechado cotidianamente (botellas, bandejas, fibras textiles, etc...). Debido a que este material no puede ser incinerado por que produce sustancias tóxicas para el ser humano y la naturaleza, se recurre como una alternativa al reciclaje químico, el cual implica cambios en la estructura química del material. El procedimiento consiste en la reacción de polimerización de PET con etilenglicol y posterior reacción de entrecruzamiento con PTR y trióxido de antimonio [33]. En menor proporción, el PTR se utiliza como ignífugo y como estabilizante del PVC (policloruro de vinilo) [34].

El PTR también se usa para propiciar la síntesis de poliuretanos. Introducir grupos hidroxilos reactivos provoca un aumento de la funcionalidad, la densidad de entrecruzamiento y el **Índice de hidroxilo** (I.H) con respecto al poliuretano producido con aceites originales (aceite de higuera, aceite de ricino) [35, 36]. Un claro ejemplo es el trabajo de Manuel Valero y colaboradores, que estudiaron la

síntesis de poliuretanos a partir de polioles obtenidos del aceite de higuera modificados por transesterificación con PTR. Se encontró que los polioles obtenidos poseían mayor funcionalidad hidroxílica que el aceite modificado por transesterificación con glicerol y que el aceite sin modificar. Además se determinó que los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificados por transesterificación con PTR presentaban mejores propiedades de esfuerzo tensil y dureza.

Para evaluar el efecto del PTR durante la síntesis de poliglicerol se planteó un diseño de experimentos factorial  $3^3$ , cuyos factores fueron temperatura de reacción, relación molar glicerol/PTR y momento en el cual se adicionó el PTR a la masa reaccionante. Las variables de respuesta a analizar fueron I.H, peso molecular, y propiedades térmicas y estructurales de las muestras de polímero resultantes. Para estos análisis se utilizó la espectrometría de masas MALDI-TOF, espectroscopía RMN, calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Así, el presente documento se divide en tres partes principales. La primera contiene el procedimiento experimental que condujo al desarrollo del objetivo; incluye diseño de experimentos, procedimiento de polimerización y técnicas de caracterización aplicadas a los polímeros resultantes. En la segunda se presenta el análisis de los resultados arrojados por la caracterización; incluye análisis estadístico de la variación de I.H, análisis de peso molecular y de propiedades térmicas y estructurales de los polímeros. Finalmente se enuncian conclusiones y recomendaciones extraídas de este trabajo.

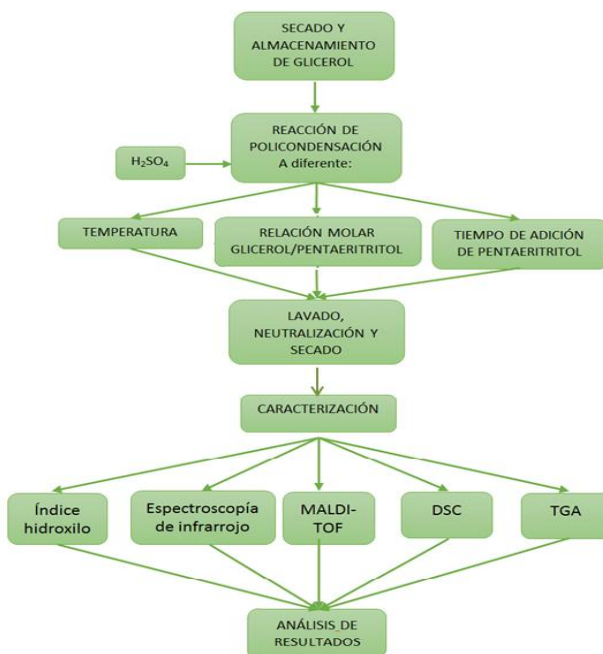
# 1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

## 1.1. REACTIVOS Y MATERIALES

Glicerol al 85% de pureza (Merck), ácido sulfúrico al 95% (Merck) y Pentaeritritol al 98% (Fisher) para la polimerización. Para determinar el I.H se empleó: Piridina para análisis (Merck), Anhídrido acético al 98.5% de pureza (Merck), fenolftaleína 98% de pureza (Merck), y NaOH al 99% (Merck). La principal impureza del Glicerol es agua, por lo que antes de iniciar la polimerización se somete a un proceso de secado utilizando un rotoevaporador.

## 1.2. DIAGRAMA DEL PROCESO

Figura 4. Metodología de la caracterización de las muestras de polímero modificado.

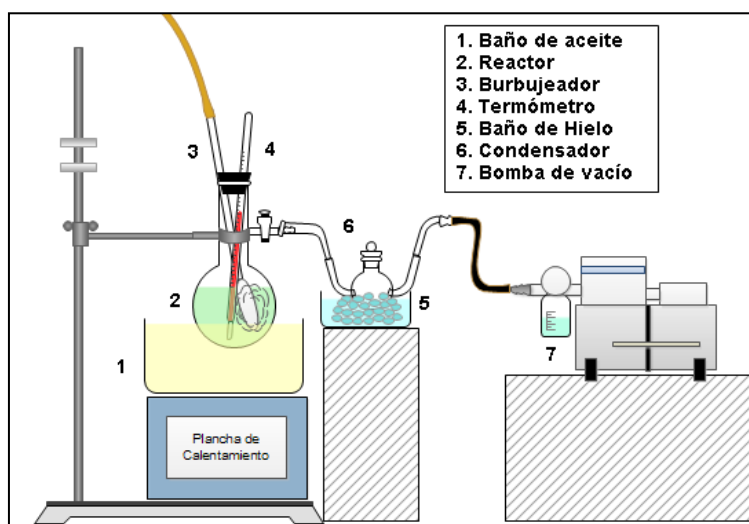


### 1.3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

**1.3.1. Polimerización.** El montaje, figura 5, consta de un reactor de vidrio de 50 ml de capacidad, con salida lateral conectada a una trampa de condensación. La tapa del reactor tiene tres bocas. Una se usó para suministrar nitrógeno a través de un burbujeador (para agitación y conservación de medio inerte). Otra boca facilitó la alimentación del catalizador y la tercera permitió controlar la temperatura de reacción a través de un termómetro.

El sistema se acopló a una bomba de vacío que permitió el continuo retiro del agua, subproducto de la reacción de condensación. La temperatura de reacción específica se alcanzó gracias a la transferencia de calor de una plancha de calentamiento, mediante un baño de aceite.

**Figura 5. Montaje usado en laboratorio.**



El glicerol se sometió a reacción de policondensación con ácido sulfúrico. Posteriormente se adicionó el PTR de acuerdo a las combinaciones del diseño de experimentos, en el cual se tuvieron en cuenta tres factores: temperatura, relación

molar (glicerol/PTR) y tiempo de adición de PTR a la reacción. Teniendo en cuenta las pruebas preliminares, anexo A, se definieron los niveles a tener en cuenta para cada factor como se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1. Diseño de experimentos. Fuente: autores**

| FACTORES                      | NIVELES |         |        |
|-------------------------------|---------|---------|--------|
| Temperatura [°C]              | 130     | 150     | 170    |
| Relación molar (glicerol/PTR) | 1:0,028 | 1:0,084 | 1:0,14 |
| Tiempo de adición de PTR      | Caso A  | Caso B  | Caso C |

El diseño de experimentos se explica ampliamente en el anexo A.

Con fines prácticos se adoptó un sistema de nomenclatura para las muestras de polímero obtenidas así:  $PG_{x; y; z}$

Donde  $x$  representa la Temperatura de síntesis,  $y$  la relación molar (glicerol/PTR), y  $z$  el caso de adición de PTR al reactor. Por ejemplo,  $PG_{130; 0.028; A}$ , hace referencia al polímero sintetizado a 130°C, con relación molar glicerol/PTR 0.028, y con el caso de adición del PTR al reactor A (al mismo tiempo que el glicerol).

**1.3.2 Lavado, neutralización y secado.** Cada muestra se diluyó en agua destilada hasta obtener una mezcla homogénea. Luego se neutralizó con NaOH en solución acuosa 0,5 N hasta alcanzar un pH de 5. Finalmente, las muestras fueron llevadas a un horno a 80°C por 24 horas, aproximadamente. Esto para eliminar el agua presente en el polímero.

### 1.3.3 Caracterización.

**1.3.3.1 Espectroscopía Infrarroja (IR):** El análisis IR se realizó con un espectrómetro Shimadzu 8400s. Este procedimiento, aplicado a cada muestra, permitió conocer rápidamente los grupos funcionales presentes en el material sintetizado.

**1.3.3.2 Índice de hidroxilo (IH):** Se determinó el I.H según la norma ASTM D4274-11, con el fin de medir el aumento en el número de grupos OH de los diferentes polioles obtenidos a partir de la modificación de PG con PTR. Ver norma en anexo B. Para calcular el índice se siguió el método de Acetilación expuesto en la norma anteriormente mencionada.

**1.3.3.3 MALDI- TOF:** Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization – Time Of Flight (desorción/ionización láser asistida por matriz con análisis de tiempo de vuelo). Esta técnica es utilizada para el análisis de grandes moléculas no volátiles tales como biopolímeros y polímeros sintéticos, que proporciona masas para toda la distribución del polímero. Para analizar las muestras de PG modificado con PTR se usó como matriz ácido 2,5 dihidroxibenzóico (10 mg/ml) en 30:70(v/v) de acetonitrilo/agua que contiene 0,1% (v/v) de TFA. El agente de cationización usado fue solución de Cloruro de litio (LiCl). Las muestras de polímero se disolvieron en agua (10mg/ml). Una alícuota de la matriz (0,8 µl) se aplicó al target. Posteriormente se añadieron 0,1 ml de agente cationizante y 0,21 ml de muestra. Los iones se aceleraron y midieron por el espectrómetro. Las mediciones se realizaron con un espectrómetro de masas Bruker Reflex, equipado con un láser de nitrógeno que emite pulsos láser de 3ns a 337nm.

**1.3.3.4 Resonancia Magnética Nuclear:** Esta técnica se utiliza para estudiar la estructura del esqueleto carbonado observando los entornos magnéticos de los átomos de carbono. Se realizó el análisis <sup>13</sup>C cuantitativo a muestras seleccionadas usando un espectrómetro Bruker Untrashield 400 MHz (Avance III, 400). Las muestras fueron preparadas disolviendo el polímero en agua deuterada D<sub>2</sub>O en una concentración de 250 g/L.

**1.3.3.5 Análisis Termogravimétrico (TGA):** El fin de este análisis es conocer las propiedades térmicas del material obtenido, por medio de un registro continuo de la medición de la pérdida de la masa en función del aumento temperatura, con la

Balanza Termogravimétrica Discovery TGA 1-0207. Muestras de aproximadamente 8 mg fueron puestas en el equipo. Se empleó un rango de temperatura de 27 a 600°C con velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno a razón de 5ml/min a fin de evitar degradación termo oxidativa.

**1.3.3.6 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC):** Esta prueba se realizó con el Calorímetro Diferencial de Barrido Discovery DSC 1-0237 con el fin de obtener información sobre las temperaturas de transición vítrea que posee el material. Se depositaron aproximadamente 8 mg de polímero en un porta muestras. Para realizar este análisis se manejó un proceso Calentamiento-enfriamiento-calentamiento. El primer calentamiento se realizó con el fin de eliminar volátiles y otras impurezas que pudieran estar presentes en las muestras.

## 2. RESULTADO Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 2.1 POLIMERIZACIÓN

Se obtuvieron las muestras correspondientes al diseño de experimentos. Esto permitió analizar el efecto de la adición del PTR durante la polimerización del glicerol sobre la morfología final del polímero. Durante el proceso de lavado y secado de las muestras se observó que todas se disolvieron completamente en agua, por lo que se podría deducir que a las condiciones de reacción empleadas no ocurre entrecruzamiento entre el poliglicerol y el PTR.

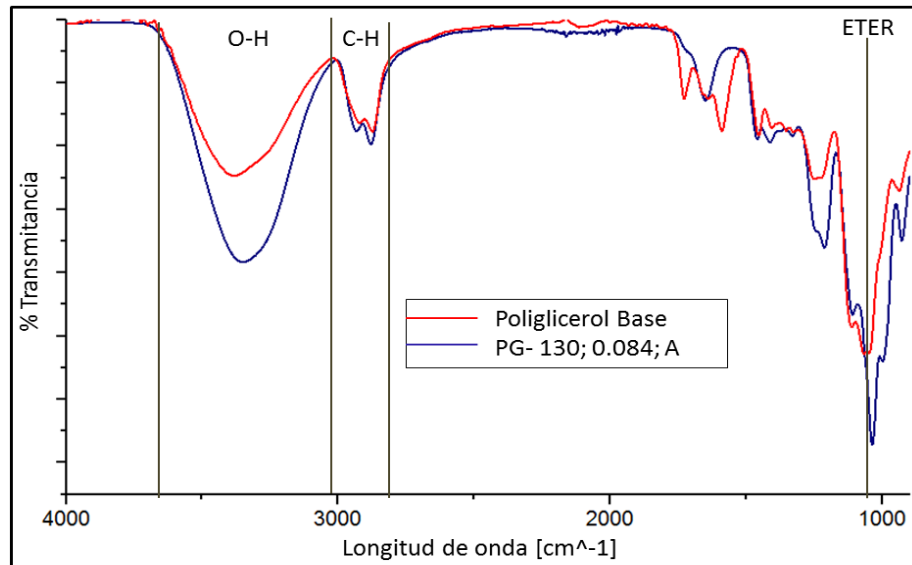
### 2.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

El análisis infrarrojo se realizó a todas las muestras obtenidas del diseño de experimentos. Posteriormente se compararon entre si los espectros y, en general, en todos se encontraron los principales picos asociados a la estructura del poliglicerol: grupo hidroxilo (OH) en la región comprendida de  $3600$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$ , el grupo C-H entre  $3000$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$  y el grupo éter entre  $1000$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  de longitud de onda. Esto puede corroborarse en la figura 6, en la cual se comparan los espectros del poliglicerol base y una muestra escogida aleatoriamente. En general se puede observar que la muestra de poliglicerol modificado presenta mayor intensidad en los picos correspondientes a los grupos funcionales OH y éter en comparación con el poliglicerol base, indicando posiblemente, mayor presencia de los mismos.

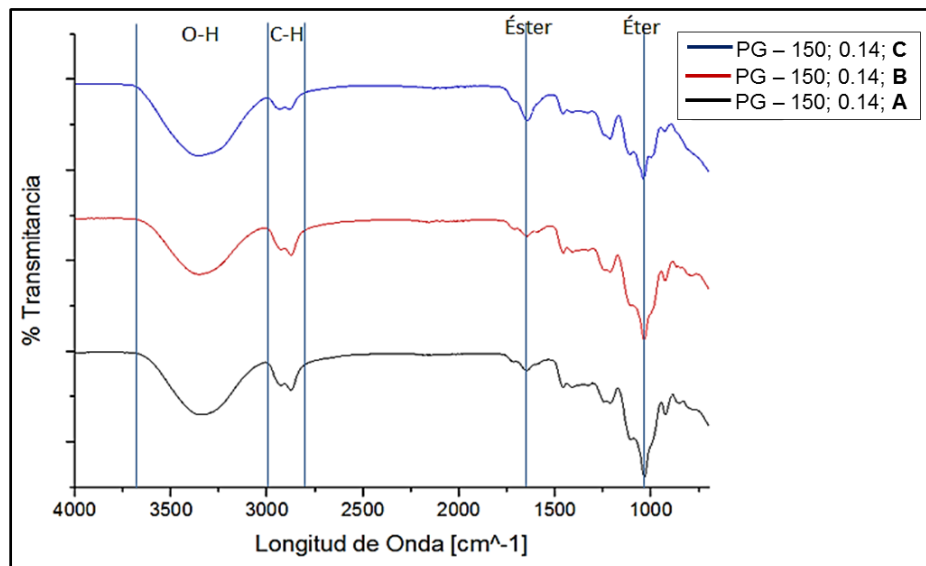
En la figura 7 se comparan los espectros de tres de las muestras de polímero modificado a la misma temperatura ( $150^{\circ}\text{C}$ ) y relación molar (1:0,084), pero

diferente tiempo de adición de PTR. (Para ver los espectros de todas las muestras diríjase al anexo D).

**Figura 6. Comparación entre espectros infrarrojo de poliglicerol base y una muestra aleatoria**



**Figura 7. Espectro infrarrojo de tres muestras obtenidas con diferente tiempo de adición de PTR.**



En esta figura se observa que el pico correspondiente al éter se hace más intenso cuando se opta por el método A de adición del PTR, es decir, los reactivos son adicionados al reactor al mismo tiempo. Este comportamiento podría estar relacionado con mayor presencia de enlaces éter formados entre el glicerol y el PTR, debido a la mayor disponibilidad de grupos hidroxilo (del glicerol y del PTR) para reaccionar inicialmente cuando hay menos problemas difusionales para que se lleve a cabo la reacción [24].

### 2.3. ÍNDICE DE HIDROXILO

Teniendo en cuenta que el IH es una medida de los grupos OH libres (ya sean primarios o secundarios) presentes en las muestras analizadas, se puede tomar como una forma cuantitativa de determinar la funcionalidad de las muestras. Los valores de IH completos para cada muestra se presentan en el anexo D.

Los datos de la tabla 2 se obtuvieron a partir del análisis de varianza, ANOVA, de un modelo lineal multinivel categórico generado por el programa Design Expert 9.0.3.

**Tabla 2. Tabla de varianza del modelo ANOVA para índice de hidroxilo.**

| Fuente                  | Media cuadrática | Valor P |
|-------------------------|------------------|---------|
| Bloque                  | 14643,78         |         |
| Modelo                  | 14315,54         | 0,00519 |
| Temperatura (T)         | 16344,08         | 0,08149 |
| Relación Molar (RM)     | 182,09           | 0,97112 |
| Tiempo de adición (T.A) | 58871,92         | 0,00031 |
| Interacción T – RM      | 11890,97         | 0,12180 |
| Interacción T - T.A     | 5758,42          | 0,45529 |
| Interacción RM - T.A    | 12669,38         | 0,10225 |
| Interacción T - RM- T.A | 12516,60         | 0,06262 |

El modelo establece que un valor de probabilidad menor a 0,050 indica que el factor del modelo tiene un efecto significativo sobre la variable de respuesta. Valores mayores que 0,1000 indican que no lo tiene.

Del análisis ANOVA se puede concluir que el tiempo de adición del PTR (Probabilidad=0,0003) tiene un efecto significativo sobre la variación del índice de hidroxilo de los polímero. Específicamente el IH es mayor cuando el PTR se añade al reactor al mismo tiempo que el glicerol, es decir, en el caso A. Disminuye para el caso B (cuando se adiciona a la mitad del tiempo), y es aún menor en el caso C (cuando se adiciona al final). Específicamente, el PG<sub>150; 0.084; A</sub> presenta un IH de  $771,38 \pm 28,88$  mg KOH/g, mayor a su análogos preparados por el método **B** (IH de  $769,24 \pm 31,69$  mg KOH/g ) y el método **C** (IH de  $696.38 \pm 15,87$  mg KOH/g).

Para el factor “Temperatura de reacción”, se tiene que la probabilidad es de 0.0815. Aunque este valor no está por debajo de la probabilidad a la cual se considera al factor significativo sobre el cambio de la variable de respuesta, hay un cambio en el IH de los polímeros resultantes, en una magnitud menor al cambio observado para el factor del tiempo de adición del PTR. Se observa que para el PG<sub>170; 0.084; A</sub>, el IH es de  $738,08 \pm 10,79$  mg KOH/g, menor a sus análogos sintetizados a **150°C** (IH de  $777,38 \pm 28,88$  mg KOH/g) y **130°C** (IH de  $828,72 \pm 46,17$  mg KOH/g). Este cambio combinado entre el factor Temperatura y forma de adicionar el PTR se puede observar en la figura 8.

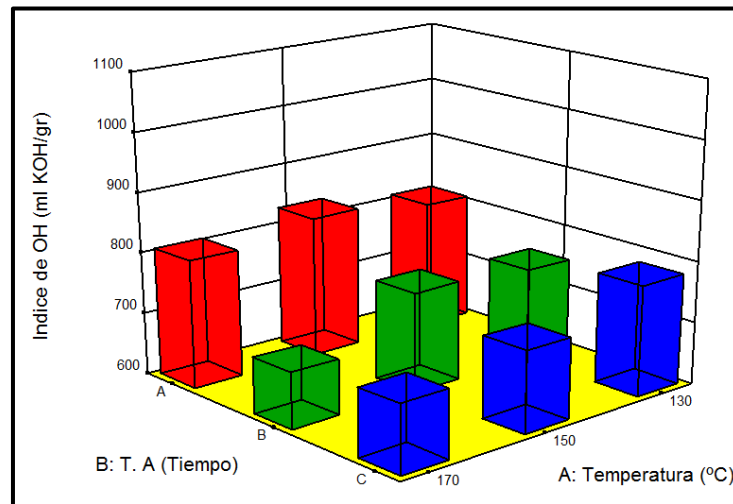
Finalmente no se encuentra relación directa entre el cambio de la relación molar sobre el del IH. También se concluye que las interacciones entre factores son no significativas para la variable de respuesta.

El procedimiento se aplicó por triplicado a cada una de las veintisiete muestras obtenidas del diseño de experimentos, con el fin de obtener mayor precisión en los resultados como se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 3. Resultados de las prueba de índice de hidroxilo por método de acetilación según la norma ASTM D4274-11 (Anexo B).**

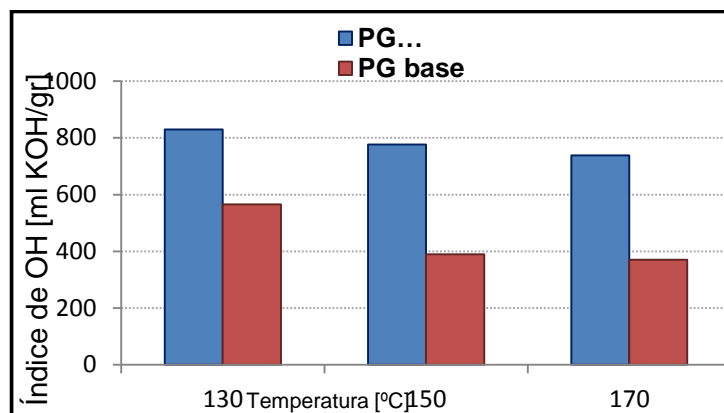
| MUESTRA |     |     | #OH 1  | #OH 2  | #OH 3  | PROMED. | DESVIACIÓN |
|---------|-----|-----|--------|--------|--------|---------|------------|
| A       | 130 | 1,5 | 913,85 | 903,43 | 668,88 | 828,72  | ±46,17     |
| A       | 150 | 1,5 | 877,19 | 721,74 | 733,20 | 777,38  | ±28,88     |
| A       | 170 | 1,5 | 765,09 | 746,95 | 702,20 | 738,08  | ±10,79     |
| B       | 130 | 1,5 | 917,86 | 706,76 | 743,33 | 789,32  | ±37,61     |
| B       | 150 | 1,5 | 666,54 | 854,24 | 786,93 | 769,24  | ±31,70     |
| B       | 170 | 1,5 | 849,60 | 721,43 | 714,41 | 761,81  | ±25,37     |
| C       | 130 | 1,5 | 962,97 | 781,13 | 789,86 | 844,65  | ±34,19     |
| C       | 150 | 1,5 | 750,74 | 676,33 | 662,07 | 696,38  | ±15,87     |
| C       | 170 | 1,5 | 629,33 | 613,01 | 770,75 | 671,03  | ±28,92     |

**Figura 8. Gráficos del modelo ANOVA para cada tiempo de Adición de PTR.**



En la figura 9 se presenta la comparación entre los IH del poliglicerol sin modificar y el poliglicerol modificado con PTR (sintetizado con relación glicerol/PTR de 1:0,028 y por el caso de adición de PTR A) a diferentes temperaturas.

**Figura 9. Comparación entre índices de hidroxilo del poliglicerol modificado y sin modificar.**



Se puede observar que los IH del poliglicerol modificado con PTR son significativamente mayores a los obtenidos para el poliglicerol base. Este hecho relata mayor presencia de grupos hidroxilo libres en la estructura del polímero obtenido con PTR lo cual hace de este polímero altamente funcional para posibles modificaciones con el fin de obtener estructuras poliméricas más complejas. También cabe destacar que el IH es inversamente proporcional a la temperatura de síntesis del polímero modificado con PTR; esto concuerda con los resultados obtenidos en investigaciones anteriores para el poliglicerol base [24].

## 2.4 MALDI- TOF

Las muestras obtenidas del diseño de experimentos fueron sometidas a una ionización láser asistida por matriz MALDI-TOF, con el fin de conocer su peso molecular promedio. En la medición se pudo observar que las muestras de polímero que fueron sintetizadas a 170 °C presentaron dificultades para ser ionizadas, por lo tanto los espectros obtenidos presentan baja resolución. Este hecho puede ser debido a que esta técnica aun cuando puede aplicarse con éxito

a copolímeros en bloque [37]; presenta cierta incertidumbre para co-polímeros al azar, como probablemente es el caso del PG-PTR

Los resultados de peso molecular obtenidos para todos los materiales presentan valores muy cercanos. Este comportamiento muestra que los factores analizados (Temperatura de reacción, relación molar glicerol/PTR y tiempo de adición de PTR) en los rangos evaluados no tiene ningún efecto significativo sobre el peso molecular promedio en masa  $M_w$ , peso molecular promedio en número  $M_n$  e índice de polidispersidad de los materiales obtenidos (**Anexo E**). Resultados similares fueron encontrados en el estudio de la morfología del poliglicerol realizado por el grupo de investigación en polímeros de la UIS [24].

En la tabla 4 se presenta resultados del peso molecular para una muestra de PG modificado con PTR, y su análogo de PG base. Se puede observar los valores de  $M_w$  y  $M_n$  para el PG modificado con PTR son ligeramente mayores a los del PG base.

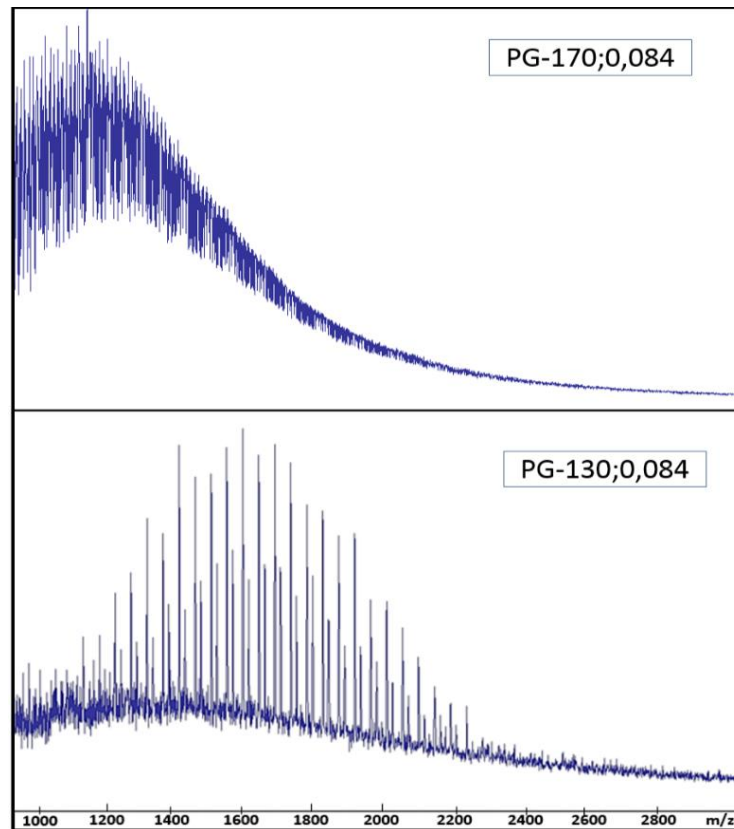
**Tabla 4.** Resultados de peso molecular promedio para muestras modificadas con PTR y sin modificar, sintetizadas a diferentes temperaturas.

| Muestra       | $M_w$ (Da) | $M_n$ (Da) | Polidispersidad (IP) |
|---------------|------------|------------|----------------------|
| PG-PTR 130; A | 1616,7187  | 1569,3834  | 1,030161694          |
| PG base 130   | 1482,135   | 1416,2963  | 1,046486538          |

Aun cuando los valores de peso molecular promedio son muy cercanos para todas las muestras, se pudo observar cambios significativos en la forma de los espectros de masas obtenidos. En la figura 10 se presentan los espectros para dos muestras de PG modificado con PTR sintetizados a 130 y 170 °C, respectivamente.

Se puede observar que la muestra de PG-PTR sintetizada a 130 °C presenta un espectro de masas con buena resolución, donde se identifican picos definidos para cada cadena de polímero fragmentado. Lo contrario ocurre con la muestra sintetizada a 170 °C, ya que el espectro de masas tiene baja resolución, presentando gran número de picos de forma densa y con poca definición. Este hecho además de relatar la fácil ionización de las muestras sintetizadas a baja temperatura, podría relatar que a estas condiciones ocurre un crecimiento de cadenas poliméricas más controlando en comparación si las muestras son preparadas a altas temperaturas donde probablemente la reacción ocurre de forma brusca llevando a la formación de cadenas muy diferentes en longitud y estructura.

**Figura 10. Comparación entre espectros de masas de muestras sintetizadas con el mismo método de adición pero diferente temperatura.**

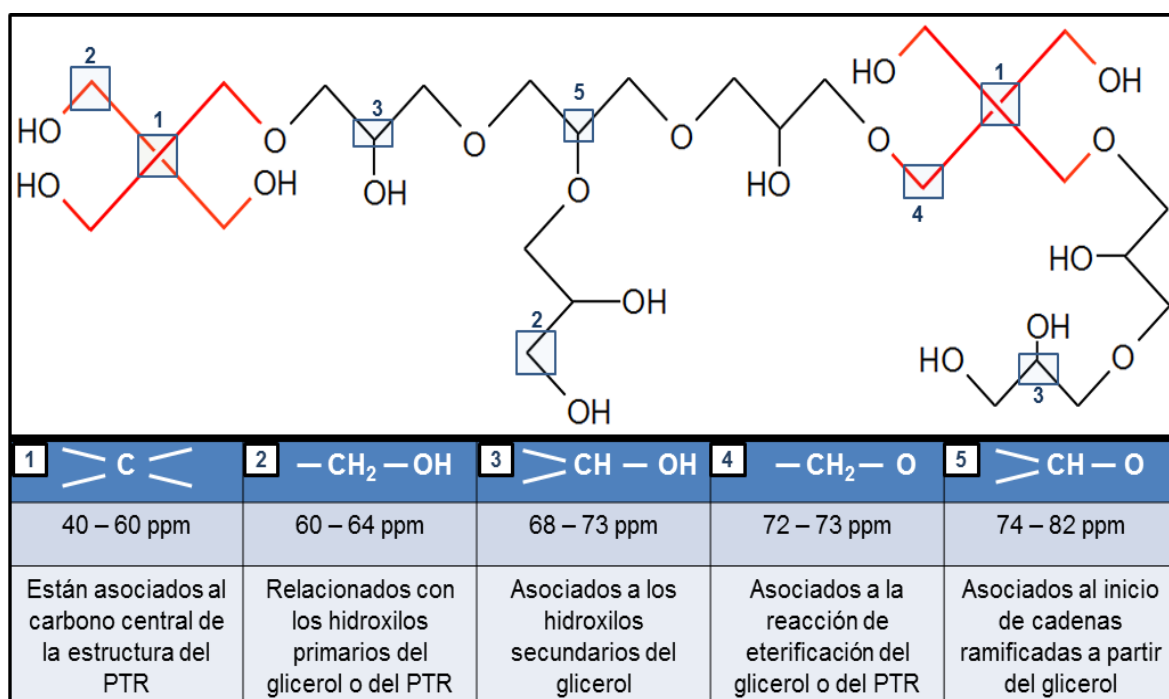


## 2.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Las muestras de PG fueron estudiadas por RMN mediante análisis cuantitativo de picos  $C^{13}$  para identificar los tipos de carbono presentes en las muestras.

Con el fin de facilitar el análisis RMN se planteó una molécula modelo con los posibles tipos de carbono presentes en la estructura del políglicerol modificado. De acuerdo a estudios previamente realizados en el grupo de investigación de Polímeros de la UIS, se asignaron las señales asociadas a cada tipo de carbono (en ppm) en las diferentes regiones del espectro, como se indica en la figura 11.

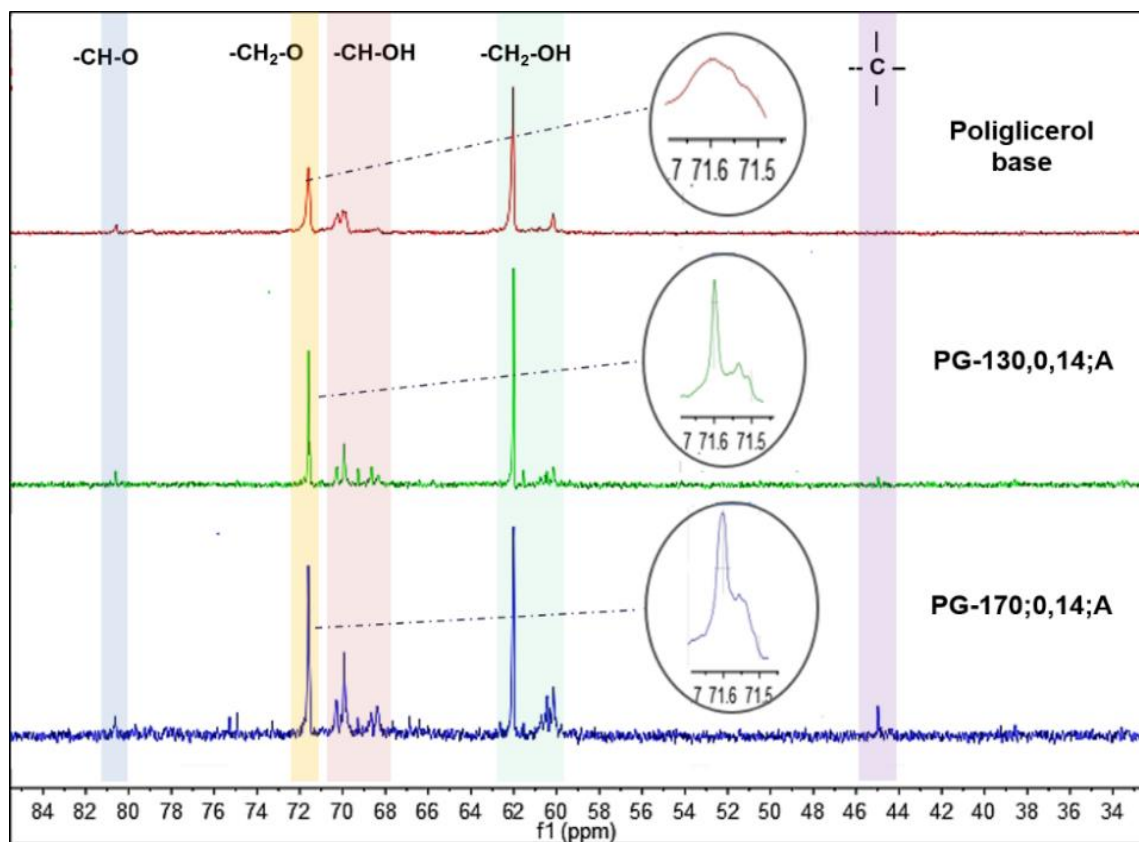
**Figura 11. Identificación y descripción de Carbonos presentes en la estructura.**



En la figura 12 se presentan tres espectros: una muestra de PG sin modificar y dos modificadas con PTR, con el fin de comparar la presencia y la intensidad de los picos asociados a los carbonos mencionados anteriormente. En cuando al pico

relacionado al carbono  $\text{-CH-O-}$  (74 y 82 ppm), el cual relata el inicio de una cadena ramificada debido a la reacción de un hidroxilo secundario del glicerol, se puede concluir que presenta mayor intensidad en las muestras de poliglicerol modificado y especialmente en la muestra PG 170;0,14;A, la cual fue sintetizada a 170 °C. Una posible explicación al efecto de la temperatura de síntesis sobre el incremento de ramificaciones a partir del glicerol es que llevar a cabo la esterificación del glicerol a altas temperaturas y con un catalizador ácido homogéneo, como el ácido sulfúrico, puede conllevar a la formación de glicidol, un compuesto intermedio epóxido, que eventualmente puede reaccionar con glicerol y originar la formación de una estructura ramificada, tal como lo plantea Salehpour [10].

**Figura 12. RMN para la muestra PG - 130; 0,084; A**



El carbono  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  (72 a 73 ppm.) relata la presencia de carbonos asociados a hidroxilos primarios a partir de los cuales ocurrió la reacción de eterificación. Estos pueden estar presentes tanto en la fracción del glicerol como la del PTR. De estos picos se puede resaltar que presentan mayor intensidad las muestras preparadas con PTR resaltando mayor presencia de este tipo de carbonos dentro de la estructura polimérica. Adicionalmente, si se analiza detalladamente la forma del pico, se puede observar que para las muestras modificadas los picos presentan señales múltiples conteniendo varios picos. Esto puede ser debido a que los carbonos se encuentran acoplados o influenciados por los campos magnéticos de los núcleos adyacente [38]. Teniendo en cuenta lo anterior, se puede decir que los PG modificados presentan carbonos  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  asociados a la reacción del PTR, confirmando que este compuesto reaccionó por más de uno de sus hidroxilos primarios. De esta manera hace posible la unión de dos macromoléculas de poliglicerol, originando el crecimiento de la cadena polimérica y probablemente aumentando su ramificación debido a la formación de estructura tipo árbol.

Los Carbonos  $-\text{CH}-\text{OH}-$  (68 a 73 ppm) están asociados con los hidroxilos secundarios del glicerol. Se puede observar que para el poliglicerol base este pico se presenta en una señal simple, mientras que para los PG modificados con PTR se presentan señales múltiples confirmando la posible presencia de carbonos  $-\text{CH}-\text{OH}-$  del glicerol influenciados por la presencia de los hidroxilos primarios del PTR. De igual forma pasa para los carbono  $-\text{CH}_2-\text{OH}-$  (60 a 64 ppm), los cuales están asociados con los hidroxilos primarios tanto del glicerol como los del PTR (es decir grupos hidroxilo libres). Se puede observar que este pico presenta mayor intensidad para el PG modificado con PTR y especialmente es más intenso el que fue sintetizado a 130, en comparación con el pico del poliglicerol base. Este comportamiento era de esperarse teniendo en cuentas los resultados del índice de hidroxilo, el cual cuantifica los grupos hidroxilos libres presentes en el polímero. Con base a lo anterior se puede concluir que la síntesis de PG modificado con PTR a bajas temperaturas favorece la obtención de mayor cantidad de hidroxilos libres

aportados tanto por el glicerol como por el PTR, siendo significativamente mayor en comparación con PG base.

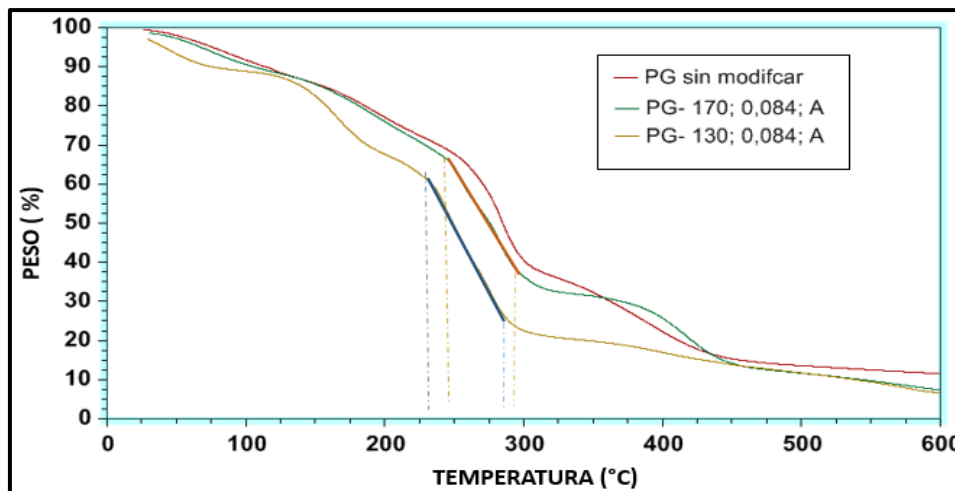
En el rango correspondiente al carbono cuaternario **-C-** (46-44 ppm) relacionado con unidades de PTR, se puede observar que se hacen presentes sólo para las muestras modificadas con PTR. Estos resultados fueron similares para todas las muestras analizadas con RMN, ver espectros en el anexo F.

A pesar de mantener condiciones de síntesis iguales entre una muestra de poliglicerol modificado y una sin modificar, el espectro de la muestra modificada presenta mayor cantidad de picos en los rangos establecidos, esto se debe a que los carbonos tienen diferentes nubes electrónicas.

## **2.6 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)**

A las cuatro muestras seleccionadas se les realizó un análisis termogravimétrico con el fin de conocer la pérdida de masa en función de la temperatura. Se observó, que los termogramas correspondientes a los materiales obtenidos a diferentes tiempos de adición de PTR (método A y C respectivamente) presentan comportamientos de pérdidas de peso similares, por este motivo se hizo una comparación de los termogramas con respecto a las temperaturas de síntesis (130°C y 170°C), adicionalmente se comparó con una muestra de PG sin modificar como se muestra en la figura 13.

Figura 13. TGA de las muestras: PG-130; 0,084; A / PG-170; 0,084; A.



La forma de las curvas del TGA reveló un proceso de descomposición en cuatro etapas para las dos muestras modificadas mientras que el PG sin modificar solo presenta tres. Se encuentra que las dos primeras pérdidas son simultáneas para las tres muestras, donde la primera etapa que llega hasta 100°C (presenta una pérdida de aproximadamente 6,14%) se debe probablemente a la pérdida de peso del agua asociada al material. La segunda pérdida se presenta entre 230°C y 250°C (presenta un pérdida de 17,23% aproximadamente), que corresponde probablemente a la descomposición del glicerol y posterior a estos eventos, inicia la descomposición térmica del material. Para el PG sin modificar, se observa que este paso ocurre en una pérdida prolongada que inicia desde 250°C y finaliza en la descomposición final del material. Sin embargo, para las muestras de PG modificadas con PTR se observa que la descomposición del polímero se da en dos pasos. La primera pérdida de masa alrededor de 240°C y 300°C se asocia con la descomposición de las demás cadenas poliméricas asociadas al PG.

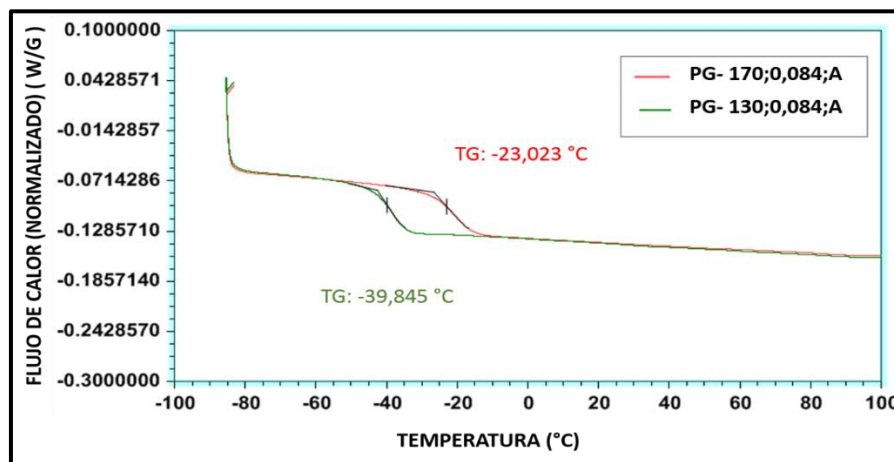
Es importante resaltar que la pérdida de masa correspondiente a la degradación de la fracción polimérica asociada al PTR de la muestra PG-170; 0,084; A inicia 25°C después que la muestra PG-130; 0,084; A. Esto podría indicar que realizar la síntesis

del PG modificado con PTR a 170°C, supone estructuras poliméricas térmicamente más estable que las obtenidas a 130°C.

## 2.7 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Para el análisis DSC se toman las mismas muestras a las que se realizó el análisis termogravimétrico. Este análisis térmico fue realizado para determinar: temperatura de transición vítrea (TG). La figura 14 presenta una comparación entre las muestras PG-130; 0,084; A y PG-170; 0,084; A. Se puede observar que la muestra sintetizada a 130 °C (PG- 130; 0,084; A) presenta una temperatura de transición vítrea menor a la muestra sintetizada a 170 °C (PG-170; 0,084,A), cambiando de -39.845°C a -23.023 respectivamente. Este aumento de la temperatura de transición vítrea con el aumento de la temperatura de síntesis del polímero posiblemente esté relacionado con mayor presencia de ramificaciones en la estructura del polímero obtenido a 170 °C, las cuales podrían causar restricción en la movilidad de los segmentos de cadena debido a la gran cantidad de cadenas terminales [39] . Resultados similares fueron encontrados en el estudio del poliglicerol [24].

Figura 14.DSC obtenido de las muestras: PG-130; 0,084; A / PG-170; 0,084; A.



En la tabla 6 se presenta una comparación de las temperaturas de transición vítreas de PG base y de PG modificado con PTR, cada uno sintetizado a dos temperaturas diferentes (130 y 170 °C).

**Tabla 4. Comparación entre PG modificado y PG sin modificar a 130°C y a 170°C.**

| <b>Muestra</b> | <b>Tg [°C]</b> |
|----------------|----------------|
| PG base – 130  | -19.154        |
| PG base – 170  | 4.173          |
| PG / PTR 130   | -39,845        |
| PG / PTR 170   | -23,023        |

Se puede observar que tanto para el PG base como para el PG modificado con PTR el aumento de la temperatura de síntesis del material causa un aumento en la transición vítrea. Sin embargo, el PG modificado presenta temperaturas de transición vítrea más negativas en comparación con las reportadas para el PG base. Esto significaría que probablemente el material modificado con PTR presenta menos cadenas ramificadas. No obstante, los resultados de RMN no confirman esta teoría, por lo cual este cambio podría deberse a otro tipo de características del polímero como su funcionalidad dada por los grupos hidroxilos. Se ha reportado que las estructuras ramificadas probablemente facilitan enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo terminales lo causa cambios de la temperatura de transición vítrea [39]. Teniendo en cuenta lo anterior y el hecho de que el PG modificado con PTR, y particularmente el sintetizado a 130 °C, presenta mayor número hidroxilo en comparación con el PG base, se podría decir que los grupos hidroxilo terminales inducen cambios en la temperatura de transición vítrea. Sin embargo, se hace necesario hacer un estudio más detallado al respecto.

### 3. CONCLUSIONES

- Con base en el análisis infrarrojo de las muestras obtenidas se puede decir que se obtuvo un material con los mismos grupos funcionales del poliglicerol.
- De acuerdo a las pruebas de IH realizadas al PG modificado se puede afirmar que se obtuvo un polímero más funcional que el poliglicerol sin modificar ya que presenta un índice de hidroxilo significativamente mayor.
- Según el análisis MALDI TOF, los pesos moleculares promedios de las muestras no presentaron cambios significativos en función de las condiciones de síntesis dadas, sin embargo se encontró que el peso molecular promedio es ligeramente mayor que el poliglicerol base.
- A partir del análisis RMN se puede decir que los PG modificados presentan carbonos  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  asociados a la reacción del PTR, confirmando que este compuesto reaccionó por más de uno de sus hidroxilos primarios, probablemente aumentando las ramificaciones debido a la formación estructural tipo árbol.
- Los resultados TGA y DSC confirman que el PG modificado con PTR presenta propiedades térmicas (degradación y Tg) completamente diferentes a las del PG base, confirmando la obtención de estructuras químicas y morfología diferente.

#### 4. RECOMENDACIONES

- Para el análisis de peso molecular se recomienda implementar otra técnica de medición pues, según la literatura, MALDI-TOF no es idóneo para el análisis de copolímeros al azar. Por ejemplo, se puede emplear la técnica de Dispersión Dinámica de Luz (DLS).
- Se recomienda realizar un análisis detallado a la información que entregan los espectros RMN a fin de cuantificar el porcentaje de ramificación que se puede obtener al modificar poliglicerol con PTR.
- Realizar un análisis profundo de la relación existente entre las propiedades químicas estructurales del PG modificado y su comportamiento térmico mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido DSC.
- Finalmente se recomienda emplear un rango mas amplio de relación molar, glicerol/pentaeritritol, a fin de analizar las propiedades de las muestras resultantes

## REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

- [1] Katryniok, B., et al., *Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol*. Green Chemistry, 2010. **12**(12): p. 2079-2098.
- [2] Pagliaro, M., et al., *From Glycerol to Value-Added Products*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(24): p. 4434-4440
- [3] Zheng, Y., X. Chen, and Y. Shen, *Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock*. Chemical Reviews, 2008. **108**(12).
- [4] arrault, J. and F. Jerome, *Design of new solid catalysts for the selective conversion of glycerol*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2008. **110**(9): p. 825-830
- [5] Behr, A. and J.P. Gomes, *The refinement of renewable resources: New important derivatives of fatty acids and glycerol*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2010. **112**(1): p. 31-50
- [6] Nouredini, H., W. Dailey, and B. Hunt, *PRODUCTION OF ETHERS OF GLYCEROL FROM CRUDE GLYCEROL-THE BY-PRODUCT OF BIODIESEL PRODUCTION*. 1998
- [7] DURAN, Br Diana, et al. ANALISIS FISICOQUIMICO DE PRODUCTOS FARMACEUTICOS EN LAS DIFERENTES ETAPAS DEL PROCESO DE LA INDUSTRIA FARMACEUTICA. 2011.

- [8] Sivaiah, M.V., et al., *Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols*. *Catalysis Today*, 2012. **198**(1): p. 305-313
- [9] Clacens, J.M., Y. Pouilloux, and J. Barrault, *Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, 2002. **227**(1–2): p. 181-190
- [10] SALEHPOUR, S. & DUBÉ, M. A. 2011. Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol. *Macromol Chem Phys*, 212, 1284-1293
- [11] OUDSHOORN, M. H. M., RISSMANN, R., BOUWSTRA, J. A. & HENNINK, W. E. 2006. Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerol hydrogels. *Biomaterials*, 27, 5471-5479.
- [12] MATSUMIYA, K., TAKAHASHI, Y., NAKANISHI, K., DOTSU, N. & MATSUMURA, Y. 2014. Diglycerol esters of fatty acids promote severe coalescence between protein-stabilized oil droplets by emulsifier–protein competitive interactions. *Food Hydrocolloid*
- [13] THENGARAI, V. S., KEILITZ, J. & HAAG, R. 2014. Hyperbranched polyglycerol supported ruthenium catalysts for ring-closing metathesis. *Inorganica Chimica Acta*, 409, 179-184
- [14] STEINHILBER, D., WITTING, M., ZHANG, X., STAEGEMANN, M., PAULUS, F., FRIESS, W., KUCHLER, S. & HAAG, R. 2013. Surfactant free preparation of biodegradable dendritic polyglycerol nanogels by inverse nanoprecipitation for encapsulation and release of pharmaceutical biomacromolecules. *J Control Release*, 169, 289-95

- [15] Ruppert, A.M., et al., *Glycerol Etherification over Highly Active CaO-Based Materials: New Mechanistic Aspects and Related Colloidal Particle Formation*. Chemistry – A European Journal, 2008. **14**(7): p. 2016-2024.
- [16] Ebdo, T.O.H., *Polyglycerol and production thereof*, U. Patent, Editor 2008: USA.
- [17] LEMKE, Daniel Wayne. Processes for preparing linear polyglycerols and polyglycerol esters. U.S. Patent No 6,620,904, 16 Sept. 2003.
- [18] Garti, N., A. Aserin, and B. Zaidman, *Polyglycerol esters: Optimization and techno-economic evaluation*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1981. **58**(9): p. 878-883.
- [19] Richter, M., et al., *Homogeneously catalyzed batch reactor glycerol etherification by CsHCO<sub>3</sub>*. Catalysis Communications, 2008. **9**(11–12): p. 2112-2116.
- [20] Medeiros, M.A., et al., *Acid-catalyzed oligomerization of glycerol investigated by electrospray ionization mass spectrometry*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2009. **20**: p. 1667-1673.
- [21] Salehpour, S. and M.A. Dubé, *Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011. **212**(12): p. 1284-1293.
- [22] ALEXANDER SUNDER, R. H., HOLGER FREY, AND ROLF MULHAUPT 1999. Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization. *Macromolecules*, 32, 4240-4246.

[23] SUNDER, Alexander, et al. Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization. *Macromolecules*, 1999, vol. 32, no 13, p. 4240-4246.

[24] ARDILA SUÁREZ, Carolina. *Synthesis, characterization, and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: polyglycerol, hydrogels and oil-gels*. Tesis de maestría. Universidad industrial de Santander, facultad de Ingeniería química, 2014.

[25] S. Unal; I, Yilghor; J.P. Sheth, A New Generation of Highly Branched Polymers: Hyperbranched, Segmented Poly (urethane urea) Elastomers; *Macromolecules* 2004, 37, 7081-7084

[26] MARCOSA, Mercedes; SERRANO, José Luis. Polímeros dendríticos. *An. Quím*, 2009, vol. 105, no 2, p. 103-110.

[27] ARAUZ LOMBARDÍA, Ana María. Modificación de resinas epoxi con polímeros hiperramificados para mejorar la tenacidad.

[28] DARLING, Robert, et al. Polímeros ramificados y composiciones de revestimiento preparadas a partir de los mismos.

[29] LINSTROMBERG, Walter. Curso breve de química orgánica. Barcelona: Editorial Reverté S.A, 1979.

[30] LOBO, M. Á., et al. Degradación atmosférica de un recubrimiento de pintura intumescente. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2004, vol. 43, no 2, p. 216-219.

**[31]** CABALLERO REINA, César Alejandro, et al. Propuesta de un proceso de elaboración de resinas de colofonia (Ester de Glicerol y Ester de Pentaeritritol) para la elaboración de base de goma de mascar en el centro " Las Gaviotas". 2012.

**[32]** VALERO, Manuel F. ADHESIVOS TIPO POLIURETANO OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITE DE RICINO Y ALMIDÓN QUÍMICAMENTE MODIFICADOS. *Quim. Nova*, 2013, vol. 36, no 5, p. 657-662.

**[33]** RODRÍGUEZ, Angélica Silvestre López, et al. Obtención de compuestos de polietilen tereftalato reciclado químicamente y entrecruzado con pentaeritritol.

**[34]** DE CARVALHO, José Augusto; JUNIOR, Jacyr Vianna De Quadros. *Primary pvc plasticizers derived from vegetable oils, process for obtaining primary pvc plasticizers derived from vegetable oils and plasticized pvc composition*. U.S. Patent Application 12/331,092, 9 Dic. 2008.

**[35]** VALERO, Manuel F., et al. Síntesis de poliuretanos a partir de polioles obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol. *Química Nova*, 2008, vol. 31, no 8, p. 2076-2082.

**[36]** VALERO, Manuel F., et al. Determinación de la Densidad de Entrecruzamiento de Poliuretanos Obtenidos a partir de Aceite de Ricino Modificado por Transesterificación. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2009, vol. 19, no 1, p. 14-21.

**[37]** F. NIELEN, Michel W. MALDI time of flight mass spectrometry of synthetic polymers. AKZO Nobel Chemicals Research, P.O. Box 9300, 6800 SB Arnhem. *Mass Spectrometry Reviews*, 1999, 18, p. 309-344.

**[38]** SPERA, S., & BAX, A. Empirical correlation between protein backbone conformation and C. alpha. and C. beta. <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance chemical shifts. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 113(14), p. 5490-5492.

**[39]** Khalyavina, A., Häußler, L., Lederer, A. 2012. Effect of the degree of branching on the glass transition temperature of polyesters. *Polymer*, 53(5), 1049-1053

## BIBLIOGRAFÍA

ALEXANDER SUNDER, R. H., HOLGER FREY, AND ROLF MULHAUPT 1999. Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization. *Macromolecules*, 32, 4240-4246.

ARAUZ LOMBARDÍA, Ana María. Modificación de resinas epoxi con polímeros hiperramificados para mejorar la tenacidad.

ARDILA SUÁREZ, Carolina. *Synthesis, characterization, and properties evaluation of value-added polymer materials from glycerol: polyglycerol, hydrogels and oil-gels*. Tesis de maestría. Universidad industrial de Santander, facultad de Ingeniería química, 2014.

arrault, J. and F. Jerome, *Design of new solid catalysts for the selective conversion of glycerol*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2008. **110**(9): p. 825-830

Behr, A. and J.P. Gomes, *The refinement of renewable resources: New important derivatives of fatty acids and glycerol*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2010. **112**(1): p. 31-50

CABALLERO REINA, César Alejandro, et al. Propuesta de un proceso de elaboración de resinas de colofonia (Ester de Glicerol y Ester de Pentaeritritol) para la elaboración de base de goma de mascar en el centro " Las Gaviotas". 2012.

Clacens, J.M., Y. Pouilloux, and J. Barrault, *Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2002. **227**(1–2): p. 181-190

DARLING, Robert, et al. Polímeros ramificados y composiciones de revestimiento preparadas a partir de los mismos.

DE CARVALHO, José Augusto; JUNIOR, Jacyr Vianna De Quadros. *Primary pvc plasticizers derived from vegetable oils, process for obtaining primary pvc plasticizers derived from vegetable oils and plasticized pvc composition*. U.S. Patent Application 12/331,092, 9 Dic. 2008.

DURAN, Br Diana, et al. ANALISIS FISICOQUIMICO DE PRODUCTOS FARMACEUTICOS EN LAS DIFERENTES ETAPAS DEL PROCESO DE LA INDUSTRIA FARMACEUTICA. 2011.

Ebdo, T.O.H., *Polyglycerol and production thereof*, U. Patent, Editor 2008: USA.  
F. NIELEN, Michel W. MALDI time of flight mass spectrometry of synthetic polymers. AKZO Nobel Chemicals Research, P.O. Box 9300, 6800 SB Arnhem. Mass Spectrometry Reviews, 1999, 18, p. 309-344.

Garti, N., A. Aserin, and B. Zaidman, *Polyglycerol esters: Optimization and techno-economic evaluation*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1981. **58**(9): p. 878-883.

Katryniok, B., et al., *Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol*. Green Chemistry, 2010. **12**(12): p. 2079-2098.

Khalyavina, A., Häußler, L., Lederer, A. 2012. Effect of the degree of branching on the glass transition temperature of polyesters. Polymer, 53(5), 1049-1053

LEMKE, Daniel Wayne. Processes for preparing linear polyglycerols and polyglycerol esters. U.S. Patent No 6,620,904, 16 Sept. 2003.

LINSTROMBERG, Walter. Curso breve de química orgánica. Barcelona: Editorial Reverté S.A, 1979.

LOBO, M. Á., et al. Degradación atmosférica de un recubrimiento de pintura intumescente. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2004, vol. 43, no 2, p. 216-219.

MARCOSA, Mercedes; SERRANO, José Luis. Polímeros dendríticos. *An. Quím*, 2009, vol. 105, no 2, p. 103-110.

MATSUMIYA, K., TAKAHASHI, Y., NAKANISHI, K., DOTSU, N. & MATSUMURA, Y. 2014. Diglycerol esters of fatty acids promote severe coalescence between protein-stabilized oil droplets by emulsifier–protein competitive interactions. *Food Hydrocolloid*

Medeiros, M.A., et al., *Acid-catalyzed oligomerization of glycerol investigated by electrospray ionization mass spectrometry*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2009. **20**: p. 1667-1673.

Noureddini, H., W. Dailey, and B. Hunt, *PRODUCTION OF ETHERS OF GLYCEROL FROM CRUDE GLYCEROL-THE BY-PRODUCT OF BIODIESEL PRODUCTION*. 1998

OUDESHOORN, M. H. M., RISSMANN, R., BOUWSTRA, J. A. & HENNINK, W. E. 2006. Synthesis and characterization of hyperbranched polyglycerol hydrogels. *Biomaterials*, 27, 5471-5479.

Pagliari, M., et al., *From Glycerol to Value-Added Products*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007. **46**(24): p. 4434-4440

Richter, M., et al., *Homogeneously catalyzed batch reactor glycerol etherification by CsHCO<sub>3</sub>*. *Catalysis Communications*, 2008. **9**(11–12): p. 2112-2116.

RODRÍGUEZ, Angélica Silvestre López, et al. Obtención de compuestos de polietilen tereftalato reciclado químicamente y entrecruzado con pentaeritritol.

Ruppert, A.M., et al., *Glycerol Etherification over Highly Active CaO-Based Materials: New Mechanistic Aspects and Related Colloidal Particle Formation*. *Chemistry – A European Journal*, 2008. **14**(7): p. 2016-2024.

S. Unal; I. Yilghor; J.P. Sheth, A New Generation of Highly Branched Polymers: Hyperbranched, Segmented Poly (urethane urea) Elastomers; *Macromolecules* 2004, 37, 7081-7084

SALEHPOUR, S. & DUBÉ, M. A. 2011. Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol. *Macromol Chem Phys*, 212, 1284-1293

Salehpour, S. and M.A. Dubé, *Towards the Sustainable Production of Higher-Molecular-Weight Polyglycerol*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2011. **212**(12): p. 1284-1293.

Sivaiah, M.V., et al., *Recent developments in acid and base-catalyzed etherification of glycerol to polyglycerols*. *Catalysis Today*, 2012. **198**(1): p. 305-313

SPERA, S., & BAX, A. Empirical correlation between protein backbone conformation and C. alpha. and C. beta. <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance

chemical shifts. *Journal of the American Chemical Society*, 1991, 113(14), p. 5490-5492.

STEINHILBER, D., WITTING, M., ZHANG, X., STAEGEMANN, M., PAULUS, F., FRIESS, W., KUCHLER, S. & HAAG, R. 2013. Surfactant free preparation of biodegradable dendritic polyglycerol nanogels by inverse nanoprecipitation for encapsulation and release of pharmaceutical biomacromolecules. *J Control Release*, 169, 289-95

SUNDER, Alexander, et al. Controlled synthesis of hyperbranched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization. *Macromolecules*, 1999, vol. 32, no 13, p. 4240-4246.

THENGARAI, V. S., KEILITZ, J. & HAAG, R. 2014. Hyperbranched polyglycerol supported ruthenium catalysts for ring-closing metathesis. *Inorganica Chimica Acta*, 409, 179-184

VALERO, Manuel F. ADHESIVOS TIPO POLIURETANO OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITE DE RICINO Y ALMIDÓN QUÍMICAMENTE MODIFICADOS. *Quim. Nova*, 2013, vol. 36, no 5, p. 657-662.

VALERO, Manuel F., et al. Determinación de la Densidad de Entrecruzamiento de Poliuretanos Obtenidos a partir de Aceite de Ricino Modificado por Transesterificación. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2009, vol. 19, no 1, p. 14-21.

VALERO, Manuel F., et al. Síntesis de poliuretanos a partir de polioles obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol. *Química Nova*, 2008, vol. 31, no 8, p. 2076-2082.

Zheng, Y., X. Chen, and Y. Shen, *Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock*. *Chemical Reviews*, 2008. **108**(12).

## ANEXO

### Anexo A. Pruebas Preliminares

Fueron necesarias una serie de pruebas preliminares para plantear el diseño de experimentos. Se quiso observar el comportamiento y las características de la reacción. Por ejemplo, se midió el tiempo que tardaba en alcanzar el punto de gel la reacción de policondensación de glicerol a diferentes temperaturas. También se midió el tiempo en alcanzar el punto de gel a diferentes temperaturas pero, esta vez, agregando un segundo reactivo a la reacción, el PTR.

Inicialmente se agrega al reactor 10 ml de glicerol prácticamente seco y se calienta a una temperatura de 170°C, cuando la temperatura se estabiliza se agrega el catalizador (Ácido sulfúrico) y empieza a contar el tiempo hasta que esté próximo al punto de gel. Este punto se identifica cuando el líquido se vuelve muy viscoso y se torna de un color marrón oscuro.

Se emplea el mismo procedimiento para temperaturas de 130°C y 150°C. Para cada temperatura se hicieron 5 repeticiones y se registró el tiempo en alcanzar el punto de gel. Paso a seguir se promedian los tiempos de cada temperatura.

| <b>TEMPERATURA<br/>[°C]</b> | <b>TIEMPO PROMEDIO DE<br/>PUNTO DE GEL [min]</b> |
|-----------------------------|--|
| 130                         | 40   |
| 150                         | 18   |
| 170                         | 4  |

Así se observó que el tiempo que tarda la masa reaccionante en alcanzar el punto de gel disminuye con el aumento de la temperatura.

Como segunda prueba se hizo reaccionar Glicerol con PTR a las temperaturas establecidas (130, 150 y 170°C). Agregando diferentes cantidades de PTR a la reacción en tres momentos diferentes: al mismo tiempo que el glicerol, a la mitad del tiempo y unos minutos antes de alcanzar el punto de gel. Así se registraron los tiempos en alcanzar punto de gel y se escogieron las relaciones molares a emplear en el diseño de experimentos. Las relaciones molares se calcularon con ayuda de pesos moleculares del glicerol y PTR, teniendo en cuenta los mililitros de glicerol usados para la reacción.

$$10\text{ml glicerol} \frac{1,26 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \text{ glicerol}}{1\text{ml glicerol}} = 12,6 \text{ gr glicerol}$$
$$12,6 \text{ gr glicerol} \frac{1 \text{ mol glicerol}}{92 \text{ gr glicerol}} = 0,136956 \text{ mol glicerol}$$

Luego de hallar el número de moles de glicerol necesarias en la reacción, se calculará el número de moles de PTR usado para tres diferentes pesos.

$$0,527 \text{ gr PTR} \frac{1 \text{ mol PTR}}{136 \text{ gr PTR}} = 0,003875 \text{ mol PTR}$$
$$1,582 \text{ gr PTR} \frac{1 \text{ mol PTR}}{136 \text{ gr PTR}} = 0,01163 \text{ mol PTR}$$
$$2,637 \text{ gr PTR} \frac{1 \text{ mol PTR}}{136 \text{ gr PTR}} = 0,01938 \text{ mol PTR}$$

Finalmente se hace una relación glicerol- PTR.

$$0,003875 \text{ mol PTR} \frac{1 \text{ mol}}{0,136956 \text{ mol glicerol}} = 0,02 \text{ mol PTR}$$

$$0,01163 \text{ mol PTR} \frac{1 \text{ mol}}{0,136956 \text{ mol glicerol}} = 0,08 \text{ mol PTR}$$

$$0,01938 \text{ mol PTR} \frac{1 \text{ mol}}{0,136956 \text{ mol glicerol}} = 0,14 \text{ mol PTR}$$

## Diseño de experimentos

Así, las pruebas preliminares permitieron establecer los factores y niveles del diseño de experimentos. Las temperaturas determinadas fueron 130, 150, 170°C. Las relaciones molares, poliglicerol- PTR, resultaron ser: (1:0,028), (1:0,084) y (1:0,14). En cuanto al tiempo en que se agrega el PTR al reactor, se estudió en primera instancia introducir el PTR y el glicerol al tiempo, como segunda medida agregar el PTR a la mitad del tiempo de polimerización y como tercera medida agregar el PTR unos minutos antes de alcanzar el punto de gel.

| Factores                 | Niveles |     |     |
|--------------------------|---------|-----|-----|
| Temperatura              | 130     | 150 | 170 |
| Relación molar           | 0,5     | 1,5 | 2,5 |
| Tiempo de adición de PTR | A       | B   | C   |

Diseño de experimentos. Fuente: autores

En el diseño de experimentos se usaron tres casos de adición del PTR; cada uno se explica de la siguiente manera:

- **Caso A**= se agrega el Glicerol y el PTR al reactor al mismo tiempo hasta que llegue a la temperatura estipulada, se añade el catalizador y se espera hasta que el reaccionante alcance punto de gel.

- **Caso B**= se agrega el PTR a la mitad del tiempo de polimerización y se espera hasta que alcance punto de gel.
- **Caso C**= se agrega el PTR unos minutos antes de que se alcance el punto de gel, teniendo en cuenta el tiempo registrado en las pruebas preliminares.

## **Anexo B. Protocolo Índice De Hidroxilo Según La Norma Astm D4274-11**

Se determinó el índice de hidroxilo según la norma ASTM D4274-11, con el fin de medir el aumento en el número de grupos OH de los diferentes polioles obtenidos a partir de la modificación de poliglicerol con PTR, siguiendo el método de Acetilación expuesto en la norma anteriormente mencionada.

Para el método de acetilación se usaron reactivos como anhídrido acético, ácido clorhídrico, solución indicadora de fenolftaleína, piridina e hidróxido de sodio.

En cuanto al procedimiento, se debe pesar y agregar al reactor aproximadamente 0,20 g de polímero, se añade 6,7 ml de solución de piridina-anhídrido acético se tapa el balón y se agita hasta que se disuelva completamente la muestra, luego se encierra en una bolsa de tela, situando las bolsas lo más cerca posible dentro del baño de agua y se deja reaccionar a  $98 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Se debe mantener suficiente agua en el baño para cubrir el nivel de líquido en los frascos.

Al terminar la reacción se retira las botellas del baño, antes de abrir las bolsas se desamarran las bolsas y se destapan los balones para que se libere cualquier presión. Luego se enfría la muestra con agua destilada congelada, se añade 0,3 ml de indicador (fenolftaleína en piridina) y se titula inmediatamente con solución acuosa de NaOH 0.5 N hasta el primer punto rosa claro que persista por 15 segundos. La solución debe ser agitada durante la titulación vigorosamente hasta que se alcance el punto.

Si el volumen de solución 0,5 N de NaOH requerido para la muestra es de menos de 80 de la requerida para el blanco, la muestra era demasiado grande y el análisis debe ser repetido con una muestra más pequeña.

Finalizando el proceso anterior es posible calcular el índice con la siguiente ecuación:

$$\text{Número OH} = [(B - A) * N * 56,1] / W$$

Dónde:

A = NaOH requerido para titular la muestra, ml,

B = NaOH requerido para titular el blanco, ml,

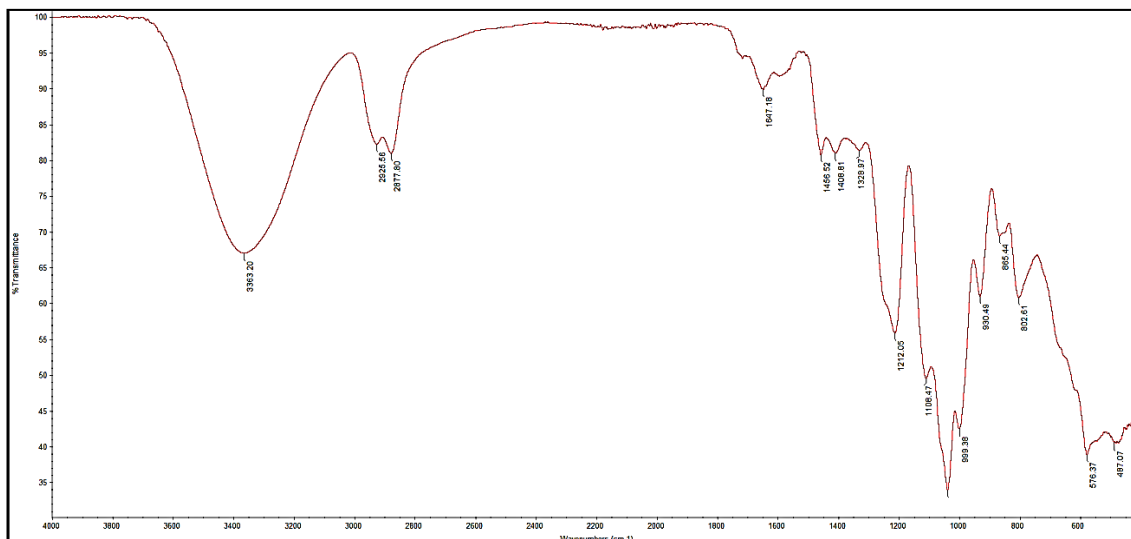
N = Normalidad de NaOH, y

W = peso de muestra,

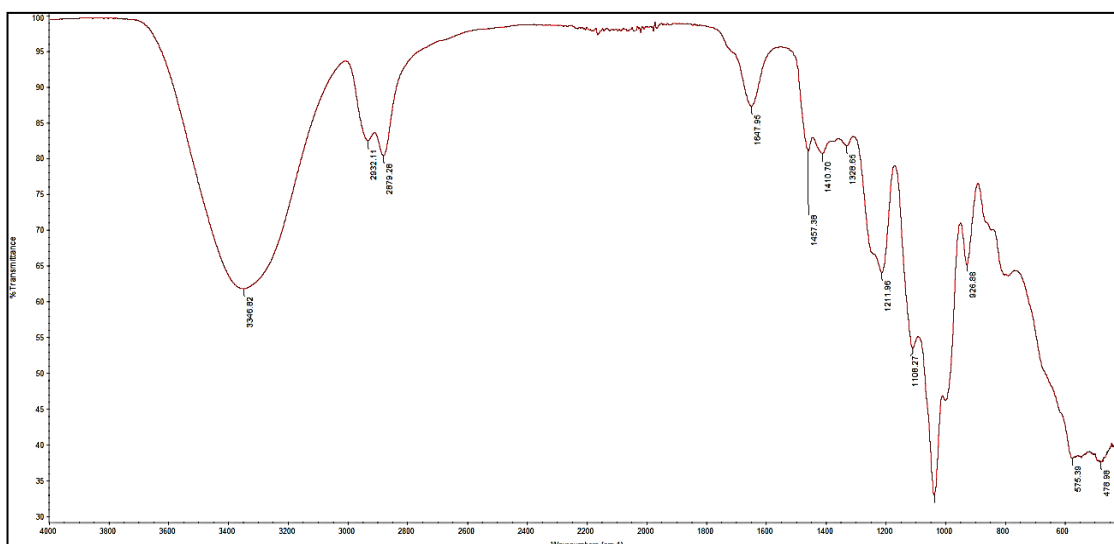
## Anexo C. Espectroscopía Infrarroja (Ir)

El análisis infrarrojo se realizó a todas las muestras obtenidas del diseño de experimentos. Se compararon entre si los espectros y en todos se encontraron los principales picos asociados a la estructura del poliglicerol.

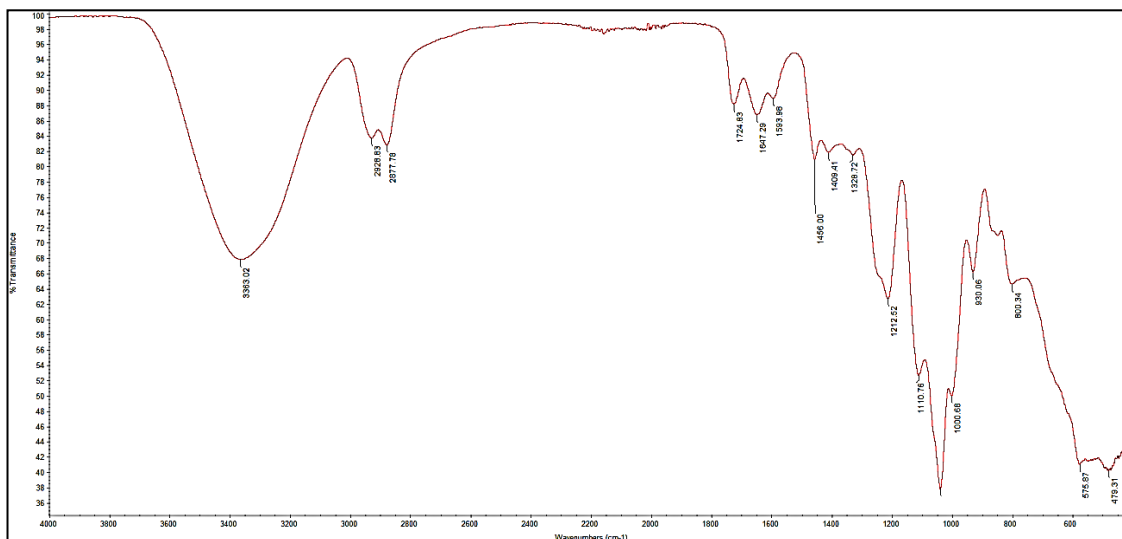
Se observa que la muestra de poliglicerol modificado presenta mayor intensidad en los picos correspondientes a los grupos funcionales OH y éter en comparación con el poliglicerol base, indicando posiblemente, mayor presencia de los mismos. En general los espectros encontrados para todas las muestras son similares, sin embargo a continuación se muestran los espectros que presentaron mayores cambios.



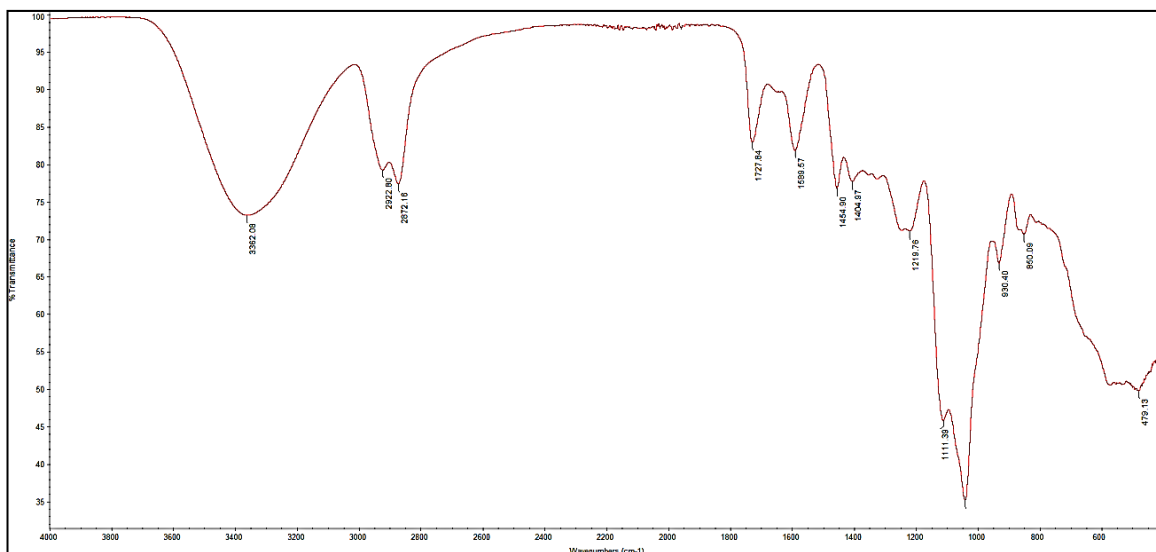
Espectro de la muestra obtenida a 130°C con relación molar 0,5 con caso A de tiempo de adición del PTR. Fuente: Autores.



Espectro de la muestra obtenida a 130°C con relación molar 2,5 con caso A de tiempo de adición del PTR. Fuente: Autores.



Espectro de la muestra obtenida a 170°C con relación molar 0,5 con caso B de tiempo de adición del PTR. Fuente: Autores.



Espectro de la muestra obtenida a 170°C con relación molar 2,5 con caso C de tiempo de adición del PTR. Fuente: Autores.



#### Anexo D. Resultados Índice De Hidroxilo Y Análisis Anova

El procedimiento se aplicó por triplicado a cada una de las veintisiete muestras obtenidas del diseño de experimentos, con el fin de obtener mayor precisión en los resultados como se muestra en la Tabla 1.

Resultados de las prueba de índice de hidroxilo por método de acetilación según la norma ASTM D4274-11 (Anexo B).

| MUESTRA |     |     | #OH 1  | #OH 2  | #OH 3  | PROMED. | ERROR |
|---------|-----|-----|--------|--------|--------|---------|-------|
| A       | 130 | 0,5 | 914,31 | 862,36 | 634,87 | 803,85  | 49,54 |
| A       | 130 | 1,5 | 913,85 | 903,43 | 668,88 | 828,72  | 46,17 |
| A       | 130 | 2,5 | 842,97 | 810,53 | 788,88 | 814,13  | 9,08  |
| A       | 150 | 0,5 | 928,35 | 874,61 | 870,02 | 890,99  | 10,81 |
| A       | 150 | 1,5 | 877,19 | 721,74 | 733,20 | 777,38  | 28,88 |
| A       | 150 | 2,5 | 892,78 | 855,51 | 779,98 | 842,76  | 19,16 |
| A       | 170 | 0,5 | 843,84 | 807,79 | 786,15 | 812,59  | 9,71  |
| A       | 170 | 1,5 | 765,09 | 746,95 | 702,20 | 738,08  | 10,79 |
| A       | 170 | 2,5 | 758,02 | 763,22 | 876,32 | 799,19  | 22,28 |
| B       | 130 | 0,5 | 729,99 | 790,06 | 811,32 | 777,12  | 14,06 |
| B       | 130 | 1,5 | 917,86 | 706,76 | 743,33 | 789,32  | 37,61 |
| B       | 130 | 2,5 | 680,83 | 689,04 | 721,38 | 697,08  | 7,15  |
| B       | 150 | 0,5 | 952,15 | 733,29 | 638,58 | 774,67  | 53,61 |
| B       | 150 | 1,5 | 666,54 | 854,24 | 786,93 | 769,24  | 31,70 |
| B       | 150 | 2,5 | 694,98 | 792,81 | 783,74 | 757,18  | 18,02 |
| B       | 170 | 0,5 | 610,04 | 681,91 | 623,38 | 638,44  | 12,74 |
| B       | 170 | 1,5 | 849,60 | 721,43 | 714,41 | 761,81  | 25,37 |
| B       | 170 | 2,5 | 711,71 | 594,58 | 652,59 | 652,96  | 19,52 |

| MUESTRA |     |     | #OH 1  | #OH 2  | #OH 3  | PROMED. | ERROR |
|---------|-----|-----|--------|--------|--------|---------|-------|
| C       | 130 | 0,5 | 631,55 | 661,43 | 730,44 | 674,47  | 16,91 |
| C       | 130 | 1,5 | 962,97 | 781,13 | 789,86 | 844,65  | 34,19 |
| C       | 130 | 2,5 | 888,92 | 818,46 | 808,69 | 838,69  | 14,59 |
| C       | 150 | 0,5 | 852,14 | 723,59 | 817,94 | 797,89  | 22,19 |
| C       | 150 | 1,5 | 750,74 | 676,33 | 662,07 | 696,38  | 15,87 |
| C       | 150 | 2,5 | 728,50 | 747,68 | 668,24 | 714,81  | 13,82 |
| C       | 170 | 0,5 | 745,78 | 708,73 | 868,52 | 774,34  | 27,88 |
| C       | 170 | 1,5 | 629,33 | 613,01 | 770,75 | 671,03  | 28,92 |
| C       | 170 | 2,5 | 705,28 | 644,56 | 731,38 | 693,74  | 14,85 |

Al realizar el análisis de varianza ANOVA sobre la variable de respuesta (IH) se obtuvo la siguiente tabla, que enuncia que el modelo es significativo y que el factor Tiempo de Adición de PTR tiene un efecto significativo sobre la variable de respuesta.

Resultados del ANOVA para IH

| Fuente                   | Suma de cuadrados | df | Media Cuadrada | Valor F | Probabilidad |
|--------------------------|-------------------|----|----------------|---------|--------------|
| Bloque                   | 29287,56          | 2  | 14643,78       |         |              |
| Modelo                   | 372204,08         | 26 | 14315,54       | 2,31    | 0,0052       |
| Temperatura              | 32688,17          | 2  | 16344,08       | 2,63    | 0,081        |
| Relación Molar           | 364,19            | 2  | 182,09         | 0,029   | 0,97         |
| Tiempo de adición de PTR | 117743,84         | 2  | 58871,92       | 9,48    | 0,00031      |
| AB                       | 47563,87          | 4  | 11890,97       | 1,91    | 0,12         |
| AC                       | 23033,67          | 4  | 5758,42        | 0,93    | 0,46         |
| BC                       | 50677,54          | 4  | 12669,38       | 2,04    | 0,10         |
| ABC                      | 100132,80         | 8  | 12516,60       | 2,02    | 0,06         |

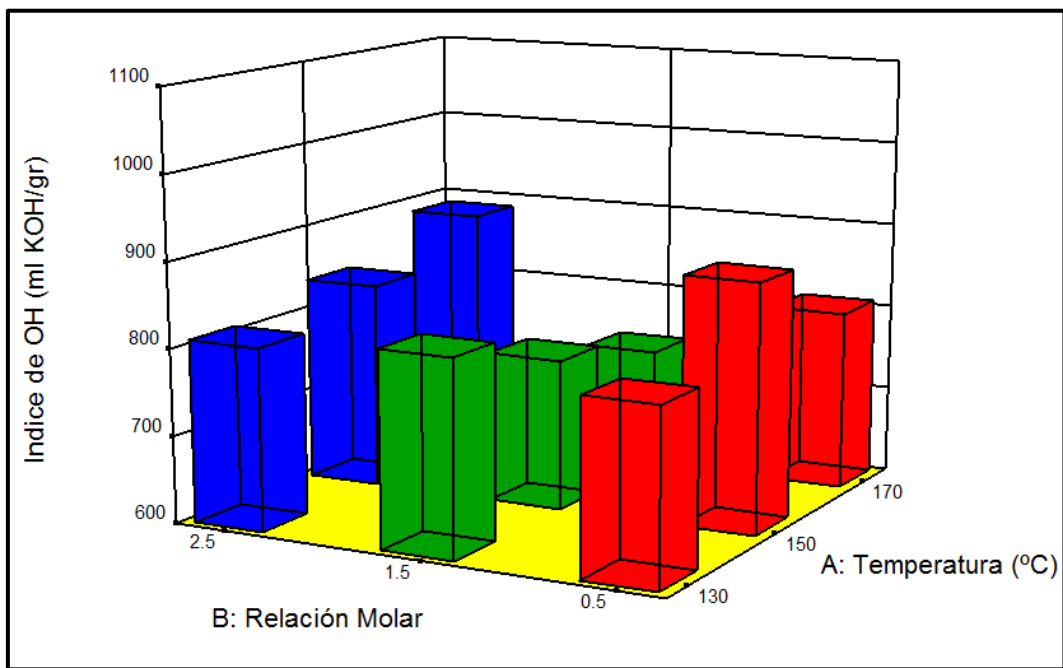
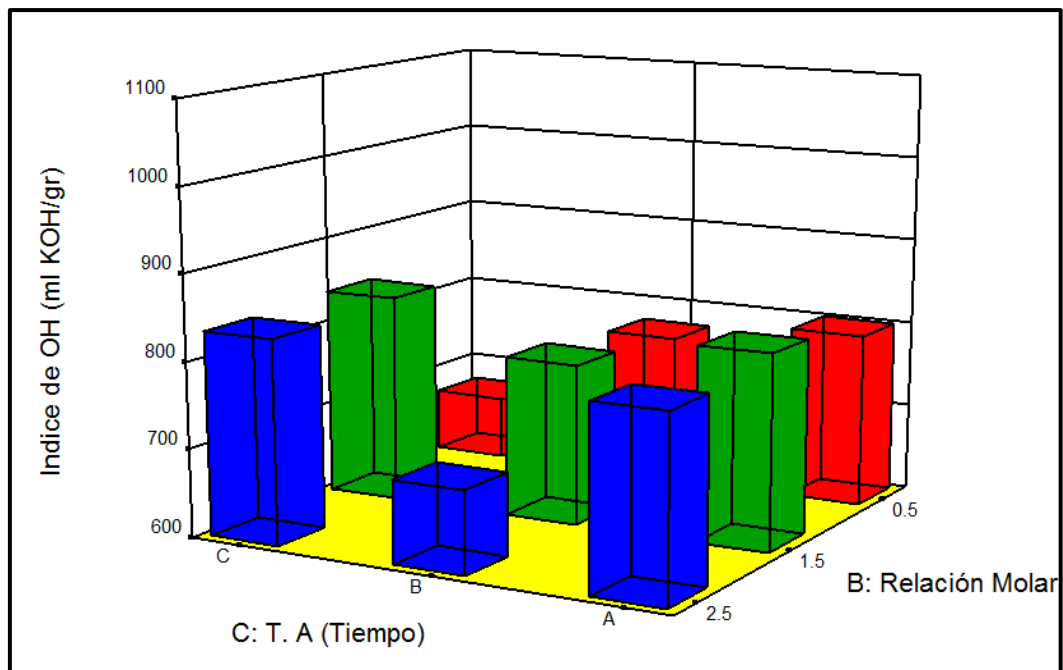
La suma de cuadrados representa la suma de las diferencias al cuadrado entre los valores medios de los bloques y la media general.  $df$  son los grados de libertad.

La media cuadrada es la estimación de la varianza del bloque, se calcula dividiendo la suma de los cuadrados entre los grados de libertad.

Valor F: Prueba de comparación entre la varianza del modelo y la varianza residual (error). Si las varianzas son casi la misma, la relación estará cerca a uno y es menos probable que cualquiera de los factores tenga un efecto significativo en la variable de respuesta. Calculado con la media cuadrada dividida por la media cuadrada residual.

Probabilidad: Probabilidad de que la hipótesis nula sea verdadera (no hay efecto de los factores). Valores de probabilidad pequeños piden el rechazo de la hipótesis nula. La probabilidad es igual a la proporción del área bajo la curva de la distribución F que se encuentra más allá del valor observado F. Si el valor Probabilidad es muy pequeño (menos de 0,05), entonces los términos del modelo tienen un efecto significativo en la respuesta.

Gráficos del modelo ANOVA para los diferentes factores



## Anexo E. Resultados De Maldi Tof Y Análisis Anova

Para esta técnica, de acuerdo al espectro, se calculan los pesos moleculares. Se analizaron las muestras y se encontraron los valores de peso molecular en masa (**Mw**), peso molecular en número (**Mn**) y polidispersidad, como se muestra en la tabla 1.

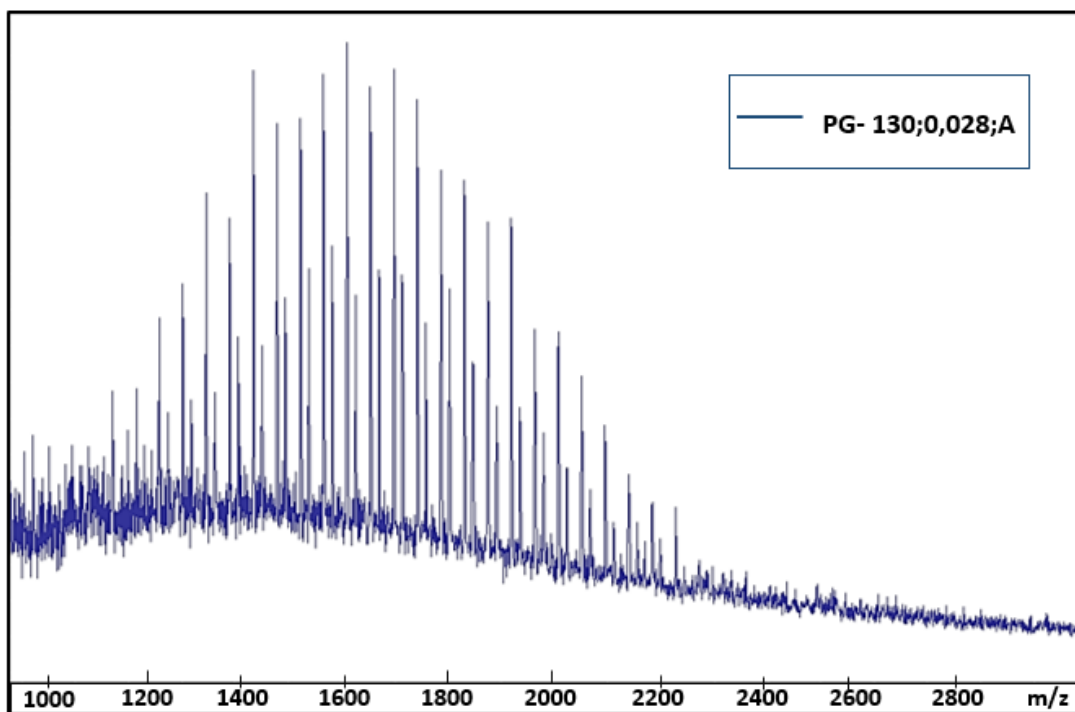
Valores calculados para: peso molecular en masa (Mw), peso molecular en número (Mn) y polidispersidad (D).

| <b>Muestra</b> | <b>Mw</b> | <b>Mn</b> | <b>Polidispersidad</b> |
|----------------|-----------|-----------|------------------------|
| A30            | 1616,72   | 1569,38   | 1,0302                 |
| A31            | 663,05    | 639,19    | 1,0373                 |
| A32            | 711,38    | 702,72    | 1,0123                 |
| A50            | 1291,39   | 1238,70   | 1,0425                 |
| A51            | 1290,48   | 1254,33   | 1,0288                 |
| A52            | 1000,77   | 949,41    | 1,0541                 |
| A70            | 1385,42   | 1353,068  | 1,0239                 |
| A71            | 1292,21   | 1264,78   | 1,0217                 |
| A72            | 1232,85   | 1205,35   | 1,0228                 |
| B30            | 1237,13   | 1208,32   | 1,0238                 |
| B31            | 723,46    | 706,43    | 1,0241                 |
| B32            | 836,13    | 813,88    | 1,0273                 |
| B50            | 740,21    | 715,74    | 1,0342                 |
| B51            | 1289,17   | 1252,58   | 1,0292                 |
| B52            | 1120,42   | 1108,15   | 1,0111                 |
| B70            | 1261,26   | 1231,14   | 1,0245                 |
| B71            | 1109,034  | 1096,68   | 1,0113                 |
| B72            | 1174,15   | 1158,17   | 1,0138                 |
| C30            | 1221,13   | 1183,76   | 1,0316                 |
| C31            | 728,72    | 710,47    | 1,0257                 |
| C32            | 1181,87   | 1162,20   | 1,0169                 |
| C50            | 1109,52   | 1099,52   | 1,00909                |

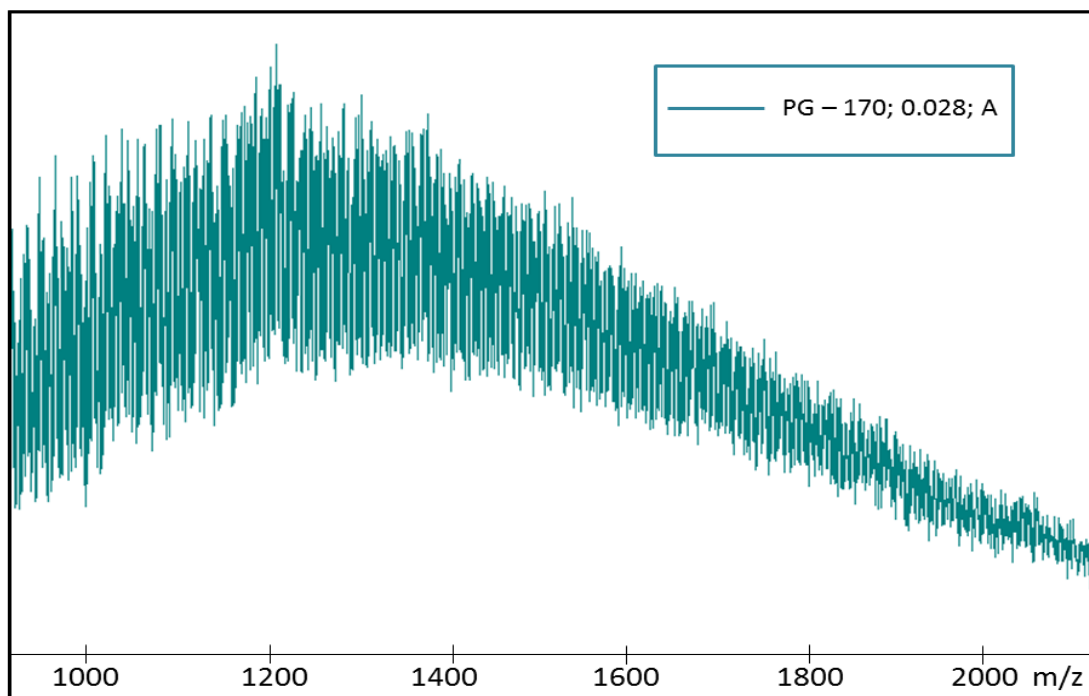
| Muestra | Mw       | Mn       | Polidispersidad |
|---------|----------|----------|-----------------|
| C51     | 1173,48  | 1158,17  | 1,0132          |
| C52     | 946,11   | 923,013  | 1,0250          |
| C70     | 1200,17  | 1184,41  | 1,0133          |
| C71     | 1225,76  | 1099,52  | 1,115           |
| C72     | 1235,14  | 1206,44  | 1,0238          |
| PG Base | 1246,47  | 1177,41  | 1,0586          |
| PG 130  | 1482,13  | 1416,30  | 1,0465          |
| PG 150  | 1360,59  | 1323,094 | 1,0283          |
| PG 170  | 1437,023 | 1361,91  | 1,0551          |
| PEG     | 1513,19  | 1469,77  | 1,0295          |

En este anexo se muestran solo algunos de los espectros de las muestras obtenidas, figuras 1, 2, 3 y 4. Adicionalmente se presentan los espectros de poliglicerol sin modificar con PTR obtenidos a diferentes temperaturas, figuras 5, 6 y 7. Finalmente el espectro de una muestra de Polietilenglicol, ver figura 8.

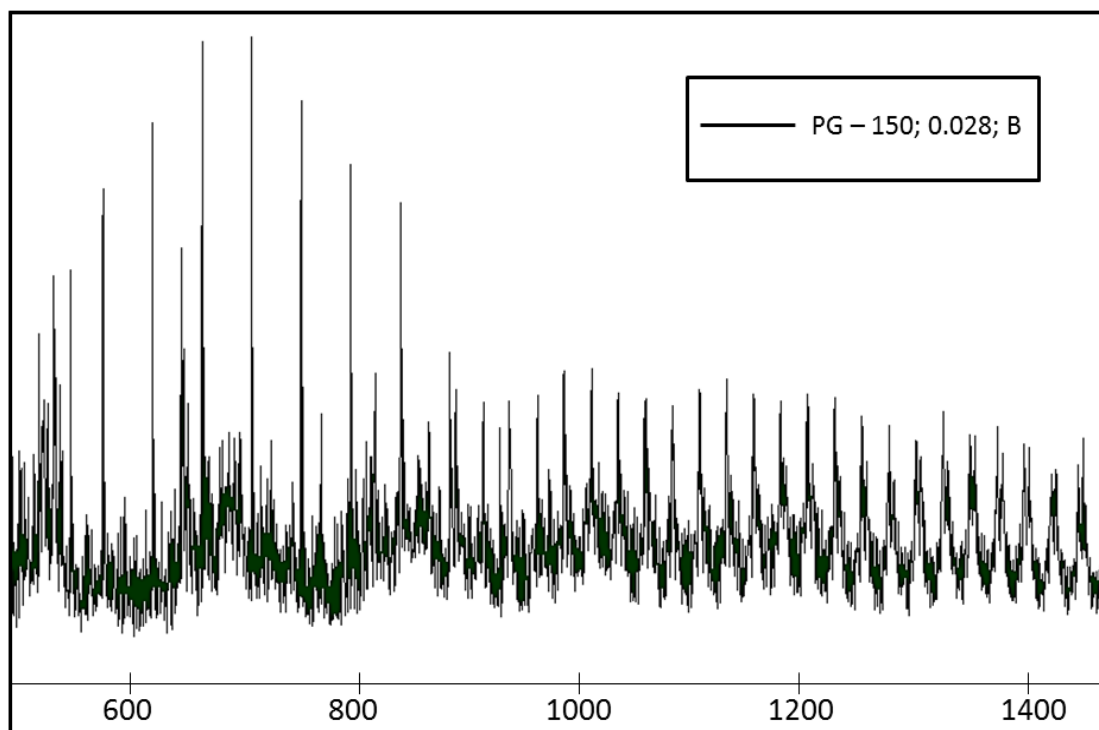
Espectro de masas para la muestra PG- 130; 0,028; A.



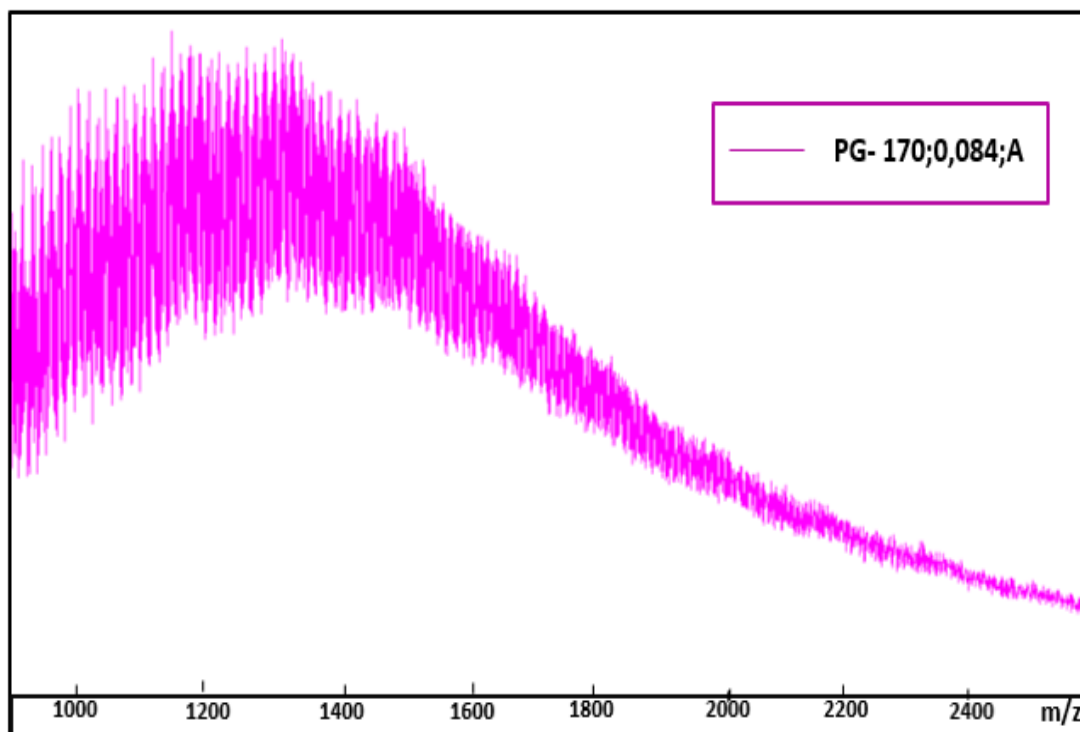
Espectro de masas para la muestra PG-170; 0,028; A



Espectro de masas para la muestra PG- 150; 0,028; B



Espectro de masas para la muestra PG- 130; 0,028; B



Finalmente, para los resultados de MALDI TOF, se realizó un análisis de varianza ANOVA con el fin de conocer que tan significativo es el efecto de cada uno de los factores del diseño de experimentos sobre la variable de respuesta (Mw). La tabla 2 muestra los resultados de este análisis, del cual se concluye que ninguno de los factores tiene un efecto significativo sobre el peso molecular del polímero sintetizado, pues ningún valor de probabilidad es menor a 0,005.

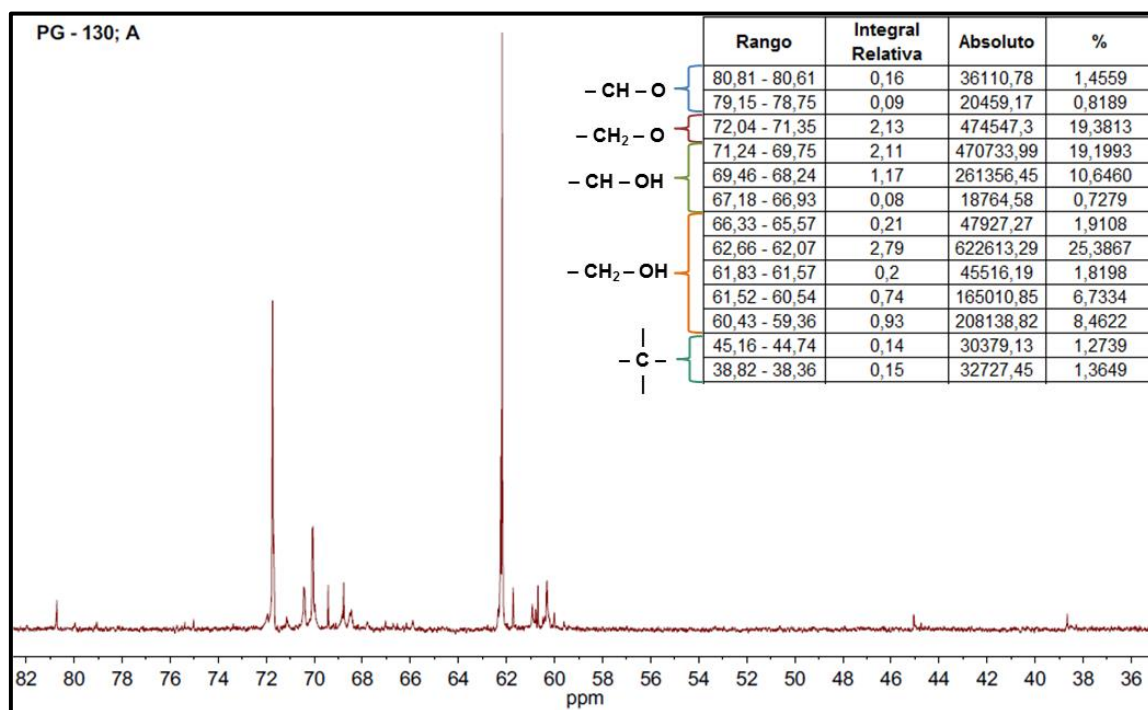
| Fuente                   | Suma de cuadrados | GL    | Media Cuadrada | Valor F | Probabilidad |
|--------------------------|-------------------|-------|----------------|---------|--------------|
| Modelo                   | 388051,311        | 6,000 | 64675,218      | 1,124   | 0,618        |
| Temperatura              | 12998,844         | 1,000 | 12998,844      | 0,226   | 0,718        |
| Relación Molar           | 141030,165        | 1,000 | 141030,165     | 2,450   | 0,362        |
| Tiempo de adición de PTR | 1459,343          | 1,000 | 1459,343       | 0,025   | 0,899        |
| Interacción T vs RM      | 85488,868         | 1,000 | 85488,868      | 1,485   | 0,437        |
| Interaccion T vs T.Ad    | 8311,064          | 1,000 | 8311,064       | 0,144   | 0,769        |
| Interacción RM vs T.Ad   | 138763,027        | 1,000 | 138763,027     | 2,411   | 0,364        |
| Residual                 | 57553,646         | 1,000 | 57553,646      |         |              |
| Cor Total                | 445604,956        | 7,000 |                |         |              |

Resultados análisis de varianza ANOVA.

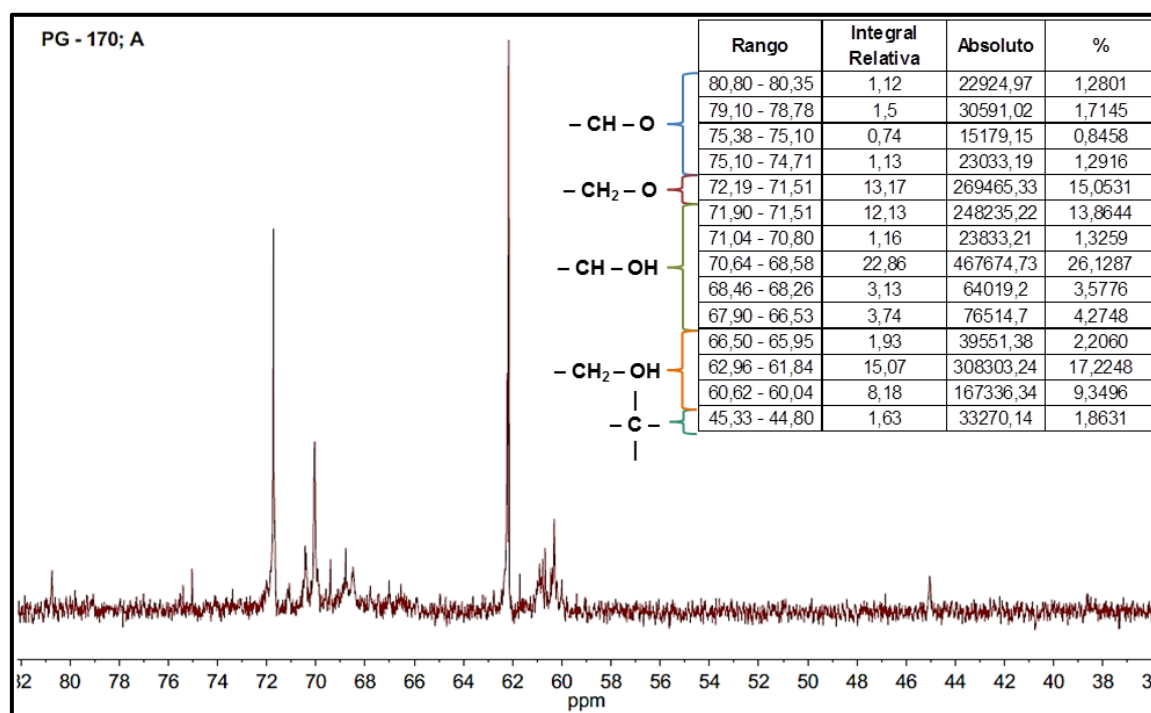
## Anexo F. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear

Las muestras de PG obtenidas a diferentes condiciones fueron analizadas por espectroscopia de resonancia magnética nuclear, se realizó un análisis cuantitativo de picos  $C^{13}$  para identificar la presencia de estructuras ramificadas. Los picos obtenidos se muestran a continuación:

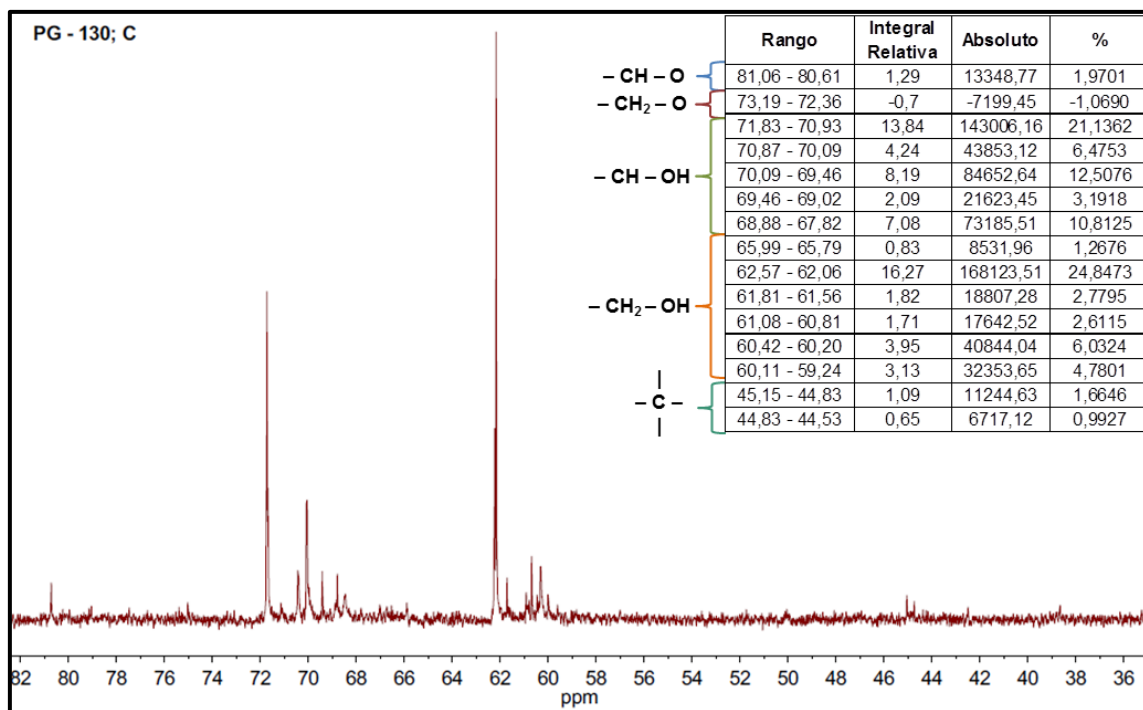
RMN para la muestra PG - 130; 0,084; A.



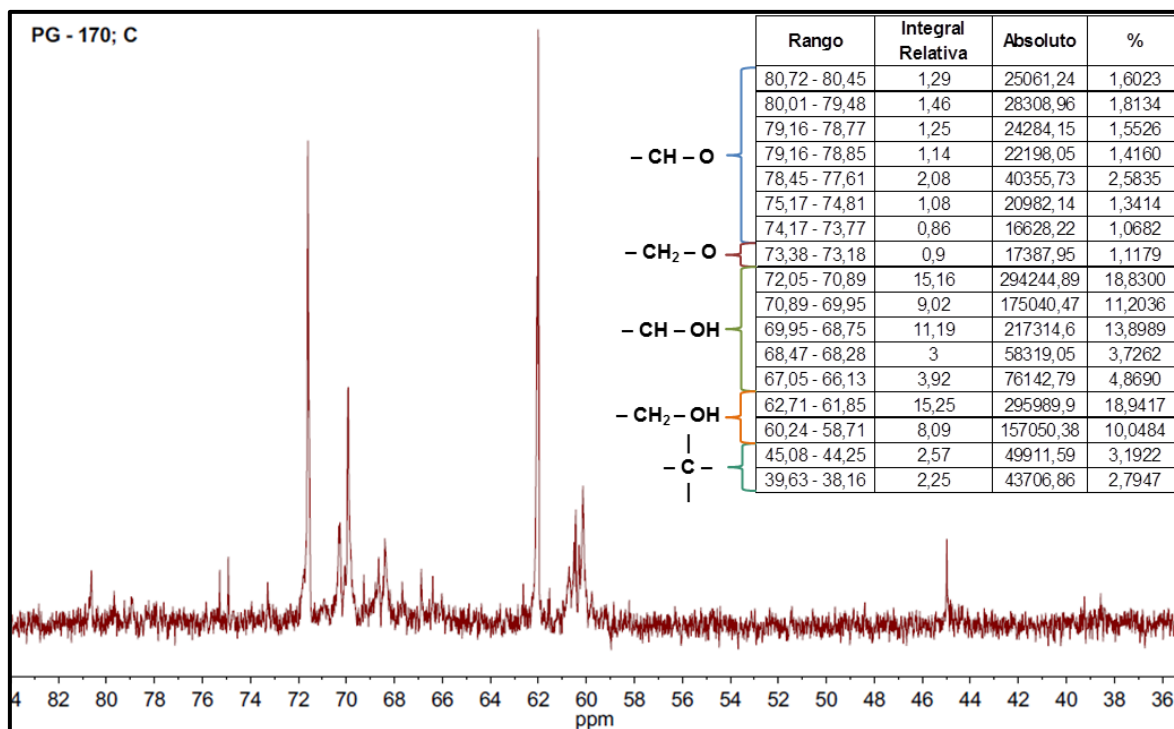
RMN para la muestra PG - 170; 0,084; A



RMN para la muestra PG - 130; 0,14; C



RMN para la muestra PG - 170; 0,084; C





## Anexo G. Calorimetría Diferencial De BARRIDO (DSC)

Se realizó una prueba DSC modulado sobre una de las muestras PG modificado con PTR, como se muestra en la figura 1, con el fin de observar las temperaturas vítreas presentes en la muestra y verificar que aunque se evidenció un pequeño cambio en las gráficas, este cambio energético no correspondía a una temperatura vítrea del material sino a un cambio no reversible dentro de la estructura del material.

DSC modulado para una muestra de PG sin modificar.

