



RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL

DATOS DEL/ DE LA DOCTORANDO/A:

Apellidos y nombre: Tenorio Alfonso, Adrián	NIF/ Pasaporte: [REDACTED]	Nacionalidad: [REDACTED]
Dirección a efectos de notificaciones: [REDACTED]		
Teléfono: [REDACTED]	EMAIL: [REDACTED]	
ORCID: 0000-0001-7345-1070		

DATOS DE LA TESIS DOCTORAL:

Título: <i>Development of polyurethane formulations based on cellulose acetate and castor oil</i> Desarrollo de formulaciones tipo poliuretano basadas en acetato de celulosa y aceite de ricino
Programa Oficial de Doctorado al que se adscribe: <i>Doctoral Programme in Industrial and Environmental Science and Technology</i> Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental
Departamento: <i>Department of Chemical Engineering, Physical Chemistry and Materials Science</i> Departamento de Ingeniería Química, Química Física y Ciencia de los Materiales
Director/es: <i>Prof. Dr. José María Franco Gómez</i> Cat. Dr. José María Franco Gómez ORCID: 0000-0002-3165-394X <i>Dr. María del Carmen Sánchez Carrillo</i> Dra. María del Carmen Sánchez Carrillo ORCID: 0000-0002-1144-7110
Resumen en castellano que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (máx. 4000 caracteres)
<p>Ante la creciente conciencia medioambiental que actualmente prevalece en el sector industrial, esta Tesis Doctoral se ha centrado fundamentalmente en el desarrollo de alternativas sostenibles a los adhesivos de poliuretanos tradicionales basados en derivados petroquímicos, los cuales implican, en general, la liberación de disolventes tóxicos al medioambiente durante el curado. Por consiguiente, en este trabajo se propone desarrollar adhesivos de poliuretanos con un contenido renovable importante mediante el uso de polioles naturales (acetato de celulosa y aceite de ricino), los cuales son sometidos a un proceso de reacción con diisocianatos alifáticos o aromáticos —diisocianatos de 4,4'-difenil metano (MDI) y 1,6-hexametileno (HMDI), respectivamente— mediante una reacción de condensación en dos etapas. Así, se funcionalizó total o parcialmente el acetato de celulosa con diisocianatos a temperatura ambiente y en atmósfera inerte, empleando disolvente para la reacción y catalizador. Posteriormente, el biopolímero modificado se mezcló con el aceite en diversas proporciones, produciendo así poliuretanos bio-basados que se dejaron curar en condiciones ambientales tras su aplicación.</p> <p>Por otro lado, los adhesivos sintetizados fueron caracterizados mediante diversas técnicas experimentales. En primer lugar, la espectroscopía de infrarrojos permitió evaluar la estructura química de los poliuretanos, así como monitorizar la evolución del proceso de curado. Además, se realizaron ensayos térmicos, incluyendo análisis termo-gravimétricos y ensayos de calorimetría diferencial de barrido estándar y modulado, con el fin de evaluar las transiciones y estabilidad térmicas. Finalmente, se estudió el comportamiento reológico y la capacidad adhesiva de los poliuretanos sintetizados mediante medidas de torsión oscilatorias y ensayos mecánicos estandarizados para la determinación de las fuerzas de tracción, pelado y flexión, respectivamente, comparándolas con las obtenidas con marcas comerciales de referencia. Con esta metodología experimental se evaluó la influencia de la naturaleza del isocianato empleado y de las proporciones de los reactivos empleados. Además, se estudió el impacto que sobre las propiedades finales produce una modificación del procedimiento de síntesis previamente descrito, usando una ruta sintética simplificada y más sostenible basada en una sola etapa reactiva en ausencia de disolvente y catalizador.</p> <p>El protocolo de síntesis tradicional resultó ser adecuado para la producción de adhesivos de poliuretanos a partir de diversas combinaciones de acetato funcionalizado con isocianatos difuncionales y aceite de ricino. En todos los casos, las medidas térmicas y espectroscópicas confirmaron la naturaleza segmentada típica de poliuretanos, formada por dominios duros y blandos. El incremento de la relación</p>



molar NCO:OH demostró aumentar la compatibilidad termodinámica entre fases, las funciones viscoelásticas y la temperatura de transición vítrea asociada a los segmentos blandos. Se obtuvieron propiedades de adhesión óptimas en madera con una relación en peso 1:1 de aceite y acetato de celulosa funcionalizado con HMDI, equivalente a una relación NCO:OH de 1.87, ligeramente superior al 1.45 correspondiente a su homólogo aromático.

Por otro lado, los adhesivos naturales sintetizados produjeron fuerzas de adhesión en madera y acero inoxidable equiparables o incluso superiores a las obtenidas por los adhesivos comerciales, a pesar de presentar una reducción en sus rendimientos a altas temperaturas o en polietileno.

Finalmente, se demostró la viabilidad de un proceso reactivo directo conforme a los principios de la *Química Verde*, mejorando así la respuesta adhesiva de los poliuretanos sintetizados, confirmando, además, el efecto de refuerzo suscitado por el empleo del derivado celulósico, así como la reducción de la duración del curado inducido por la humedad, en condiciones ambientales.

Resumen en **inglés** que será usado para la base de datos del Ministerio TESEO (máx. 4000 caracteres)

Given the emerging environmental concern prevailing in the industrial production, this PhD Thesis has been devoted to the development of sustainable alternatives to the traditional petroleum-based polyurethane adhesives, which are also generally associated with the release of toxic solvents during curing. Therefore, the development of bio-sourced polyurethane adhesives with a remarkable renewable content was proposed in this work by using natural polyols, viz. cellulose acetate and castor oil, which were subjected to the reaction with aromatic or aliphatic diisocyanates —4,4'-methylenediphenyl (MDI) and 1,6-hexamethylene (HMDI) diisocyanates, respectively— through a two-step polycondensation reaction. More specifically, cellulose acetate was first functionalized to a certain degree with the diisocyanates at room temperature and under inert atmosphere, using a reaction solvent (toluene) and a catalyst (triethylamine). Subsequently, the resulting NCO-modified biopolymer was blended with castor oil in specific weight proportions, yielding bio-based polyurethanes which were left for curing under room conditions upon application.

Furthermore, the chemical structure and properties of the thus prepared polyurethane adhesives were assessed by means of diverse experimental techniques. First, Fourier transform infrared spectroscopic analysis was conducted to characterize the polyurethanes' chemical structure as well as to monitor their curing process. Thermogravimetric analysis, along with standard and temperature modulated differential scanning calorimetric tests were carried to analyse their thermal transitions and stability. Finally, the rheological behaviour and adhesion performance of the fully cured bio-sourced adhesives were studied by carrying out dynamic oscillatory torsional measurements and standardized mechanical tests to determine shear, peeling and flexural strengths and further compared with those found in commercial benchmarks. By dint of these methods, the influence of the diisocyanate —whether comprising aromatic or aliphatic backbones— and the reagents proportions were studied. In addition, the impact of the modification of the previously described two-step protocol by a simpler and more sustainable solvent-free straight-through synthetic pathway on the ultimate polyurethane properties was evaluated.

Conventional two-step procedure was successfully applied to synthesize bio-inspired polyurethane adhesives from mixtures of NCO-functionalized cellulose acetate and castor oil. In all cases, thermal and spectroscopic characterizations confirmed the typical microphase segregated chemical structure, exhibiting glass transition temperatures attributed to both soft and hard segment domains. Moreover, a rise in the NCO:OH molar ratio was proven to favour the thermodynamic phase compatibility, leading to higher values of both soft domain glass transition temperatures and viscoelastic functions. Optimum adhesion properties on wood were achieved when using a 1:1 castor oil/HMDI-functionalized cellulose acetate weight ratio, associated to a NCO:OH molar ratio of 1.87, slightly higher than the 1.45 corresponding to their more reactive aromatic diisocyanate-based counterparts.

Synthesized bio-based polyurethane developed adhesion strengths comparable or even superior to the studied benchmarks on wood and steel substrates, while failing in bonding non-polar polymeric surfaces, such as polyethylene, or at high temperatures (100 °C).



The implementation of the proposed single-step procedure highlighted not only its feasibility for a more sustainable preparation of these polyurethane adhesives, but also the resulting improvement in their adhesion performance. The reinforcing effect of the cellulose derivative was also confirmed using this straightforward protocol. Finally, the utilization of cellulose acetate revealed an increase of the polyurethane thermal stability, while reducing the time scale of the moisture-induced curing process.

Palabras claves en **castellano** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma)

Aceite de ricino / Acetato de celulosa / Adhesivo biobasado / Rheología / Poliuretano

Palabras claves en **inglés** que deben coincidir con las enviadas a la base de datos TESEO (máx. 5 descriptores o palabras claves, separadas por coma)

Castor oil / Cellulose acetate / Biosourced adhesive / Rheology / Polyurethane

Materias UNESCO (seleccione, picando en [+], alguno de los campos, disciplinas o subdisciplinas que aparecen en la siguiente url: <http://rabida.uhu.es/dspace/page/unesco>)

2304.02, 2304.03, 2304.04, 2304.05, 2304.09, 2304.11, 2304.21, 3303.03, 3312.08, 3312.12, 3321.06

¿TESIS POR COMPENDIO DE PUBLICACIONES? SI NO (tachar lo que no proceda)

Algunas publicaciones, por respeto a los posibles conflictos de propiedad intelectual relativos a su difusión, serán sustituidas por referencia, resumen y DOI o enlace al artículo.

En Huelva, 19 de febrero de 2019

Firma del interesado

Fdo. Adrián Tenorio Alfonso