



Revista ION

ISSN: 0120-100X

revistaion@uis.edu.co

Universidad Industrial de Santander
Colombia

PULIDO, J.E.; RAMIREZ, A.; VALERO, M. F.; CABRERA, J.M; NAVAS, K.; CHENG, Z.
SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS A PARTIR DE POLIOL-SUSPENSIONES
ACEITE DE HIGUERILLA Y ALMIDÓN DE YUCA

Revista ION, vol. 19, núm. 1, diciembre-, 2006, pp. 7-11
Universidad Industrial de Santander
Bucaramanga, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=342030277002>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS A PARTIR DE POLIOL-SUSPENSIONES ACEITE DE HIGUERILLA Y ALMIDÓN DE YUCA

J.E. PULIDO*, A. RAMÍREZ*, M. F. VALERO*, J.M CABRERA*, K. NAVAS*, Z. CHENG**.

* Grupo de Investigación en Polímeros, Escuela de Ingeniería Química,
Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

**Chemical Engineering Department, Texas A&M University, College Station, TX, USA.

*email: jpulido@uis.edu

Fecha Recepción: 15 de Agosto de 2006
Fecha Aceptación: 26 de Septiembre de 2006

RESUMEN

Se sintetizaron materiales poliméricos, poliuretanos y sus respectivos IPNs poliuretano/poliestireno (PU/PS), a partir de polioles-suspensiones aceite de higuerilla-almidón de yuca, y metilen difenil diisocianato (MDI). La novedad se presentó en que los materiales fueron obtenidos de polioles-suspensiones derivados de una doble modificación: 1. El aceite de higuerilla inicialmente se modificó por reacción de transesterificación con pentaeritritol. 2. A los polioles obtenidos por transesterificación, se les incorporó almidón de yuca. Estos poliol-suspensiones fueron caracterizados en índice de hidroxilo, viscosidad y gravedad específica. Los materiales poliméricos obtenidos se caracterizaron en sus propiedades químicas (resistencia al ataque químico), físicas (módulo, esfuerzo máximo, elongación de ruptura y dureza), térmicas y morfología. Los resultados muestran que se obtuvieron materiales, a partir de los polioles-suspensiones, con mejores propiedades, en comparación con los materiales sintetizados a partir de las rutas de modificación independientes (reacción de transesterificación e incorporación de almidón).

Palabras claves: Aceite de higuerilla, Doble modificación, Almidón de yuca, IPN, Elastómero de poliuretano

INTRODUCCIÓN

El almidón ha sido considerado un material candidato para aplicaciones termoplásticas debido a su carácter biodegradable, disponibilidad y bajo costo. Recientes desarrollos de mezclas de polímeros con almidón muestran que las propiedades de estos materiales cambian debido a la incorporación del almidón. Desai y colaboradores [7], utilizaron el almidón como agente entrecruzante en elastómeros de poliuretano. Seung-Kyu [3] incorporó gránulos de almidón en un sistema de poliuretano; tanto Desai, como Seung-Kyu encontraron que cuando el contenido de almidón aumenta, la elongación de ruptura disminuye y la fuerza tensil aumenta. El principal problema que encontraron estos autores al manipular el almidón es el carácter hidrofilico del almidón en contraste con el carácter hidrofóbico del poliuretano lo que genera separación entre las fases presentes. Esta segregación de fases causada por el desorden entre los segmentos en dominios diferentes es un problema que aún no se ha podido controlar.

Debido a las largas cadenas del ácido graso, el aceite de higuerilla imparte características no

polares a los polímeros de uretano, dándole a éstos flexibilidad y buena resistencia al agua. Sin embargo, una desventaja del uso del aceite de higuerilla es el bajo número de hidroxilo (aproximadamente 2,7), lo cual origina materiales con bajo módulo, baja velocidad de curado de los grupos hidroxilo secundarios y una estructura irregular que conlleva una baja resistencia a la tensión [5,1].

Buscando superar estas desventajas, el Grupo de Investigación en Polímeros de la UIS ha llevado a cabo estudios relacionados con la síntesis de nuevos polioles a partir del aceite de higuerilla. Dentro de las rutas evaluadas se encuentran: 1. Polioles obtenidos a partir de aceite de higuerilla modificado con pentaeritritol por transesterificación y 2. Polioles obtenidos a partir de la incorporación de almidón de yuca al aceite. Los resultados muestran que se obtienen polioles de un mayor índice de hidroxilo. Al aumentar la funcionalidad de un poliol (mayor cantidad de grupos hidroxilo por molécula), se modifican las propiedades físico-mecánicas y físico-químicas del poliuretano obtenidos a partir del poliol, debido a que se produce un aumento en el nivel de injertamiento y la densidad de entrecruzamiento del polímero.

Lo novedoso de este trabajo es que se propone incrementar el número de hidroxilo al aceite de higerilla mediante la combinación de las dos vías de modificación: a. por reacción de transesterificación del aceite con pentaeritritol y b. Por adición de almidón de yuca al aceite de higerilla; y utilizar los polioles-suspensiones obtenidos, para la síntesis de nuevos materiales poliméricos, tipo poliuretano. Se reportan y evalúan las propiedades químicas, mecánicas, térmicas y morfológicas de los poliuretanos con base en el contenido de modificador, la especie de almidón y la relación NCO/OH.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales

El aceite de higerilla (índice de hidroxilo: 163 mg KOH/g e índice de acidez: 2,33 mg KOH/g) fue obtenido del mercado local (Laboratorios León). Almidón de yuca comercial (C), marca Yucarina, fabricado por DISA S.A., Cali. Almidón de yuca analítico, nombre regional venezolano (MCOL 2215) y brasiler (MCOL 2737) suministrado por CIAT-CLAYUCA (las cuales difieren en el contenido de amilosa: 11,9% para la variedad Brasileña (B) y 19,3% para la variedad Venezolana (V)).

Síntesis

- *Transesterificación del aceite de higerilla usando pentaeritritol*

Un balón-reactor de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico, atmósfera inerte y condensador de reflujo, se cargó con el aceite de higerilla, pentaeritritol y óxido de plomo (PbO) como catalizador, en relación 0,05% (PbO/masa de aceite). La reacción se llevó a cabo a 210 +/- 5 °C, por 2 horas. Para 400 g de aceite y 0,02g de PbO, se utilizaron las siguientes cantidades de pentaeritritol 5,28 g para el poliol 0, de 10,57g para el poliol 1 y 21,13g para el poliol 2^[2].

- *Incorporación de almidón de yuca al aceite modificado*

Se utilizó un montaje similar a la etapa anterior. Se cargó el aceite y se adiciona el almidón; el proceso se llevó a cabo a 130 +/- 5 °C, por 2½ horas. Se emplearon 194g de poliol (P0, P1 y P2) y 10 g de almidón para cada 200 ml de poliol-suspensión de 5%. Se prepararon polioles-suspensiones con las tres especies de almidón^[6,4].

- *Síntesis de los elastómeros de poliuretano*

Se mezclan el poliol-suspensión y el MDI fundido, variando la relación NCO/OH. La mezcla se agita

vigorosamente. El prepolímero obtenido se somete a vacío y se vierte en molde de acero. El período de curado consta de dos etapas, la primera a temperatura ambiente y la segunda a 90 °C, ambas durante 4 horas.

Caracterización

- *Caracterización de los polioles-suspensiones*

Gravedad específica, según la norma ASTM D792-86. Viscosidad, medida en un viscosímetro marca Brookfield, modelo DV - III + Rheometer, a 200 rpm, utilizando aguja tamaño 31. Índice de hidroxilo, según la norma ASTM D1957-86. Espectro infrarrojo del aceite de higerilla sin modificar, del aceite de higerilla modificado por transesterificación, del almidón, de los polioles-suspensiones obtenidos; usando delgadas películas del líquido sobre cristales de KBr y fueron llevados a cabo en un espectrómetro Nicolet Avatar 360 FT-IR.

- *Caracterización de poliuretanos*

Resistencia al ataque químico, según norma ASTM D543-67. Las muestras tomadas fueron circunferencias de 1,6 cm de diámetro. Los reactivos usados para tal fin fueron: agua destilada (a temperatura ambiente y a 70°C), tolueno, amoniaco comercial, ácido clorhídrico al 10%, gasolina y tetracloruro de carbono. Dureza Shore A, según la norma ASTM D785. Resistencia a la tensión, según la norma ASTM D638. Pruebas realizadas en el Laboratorio de Resistencia de materiales de la Escuela de Ingeniería Civil de la UIS con una máquina de tensión universal INSTRON con mordazas cilíndricas. Análisis Termogravimétrico: llevado a cabo en un instrumento TA 2050 TGA. La velocidad calentamiento 10°C/min en un rango de temperatura de 25-700°C, bajo una atmósfera de nitrógeno. Espectro infrarrojo, obtenidos usando pellets de KBr en un espectrómetro FTIR Nicolet Avatar 360. Microscopía electrónica de barrido (SEM): las observaciones fueron realizadas utilizando un microscopio un JEOL JSM-6400 equipado con EDS. La muestra fue criogénicamente fracturada usando nitrógeno líquido. Luego de que la superficie fue fracturada, se recubrió con Tetróxido de Osmio (OsO₄), utilizando un potencial de aceleración de 10Kv; algunas muestras se recubrieron con Au/Pd.

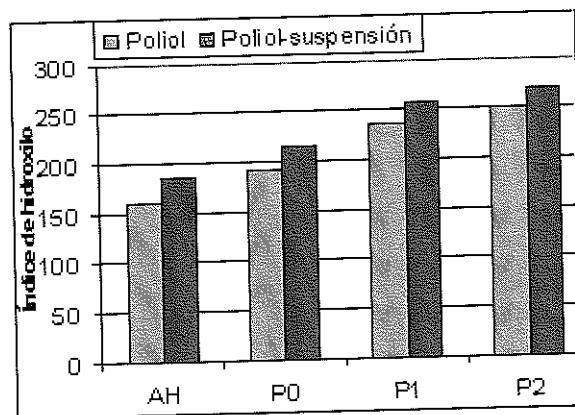
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Poliol-suspensiones

Se modificó el aceite de higerilla con pentaeritritol por reacción de transesterificación. En la Figura 1 se compara el índice de hidroxilo de los polioles obtenidos por transesterificación y los poliol-

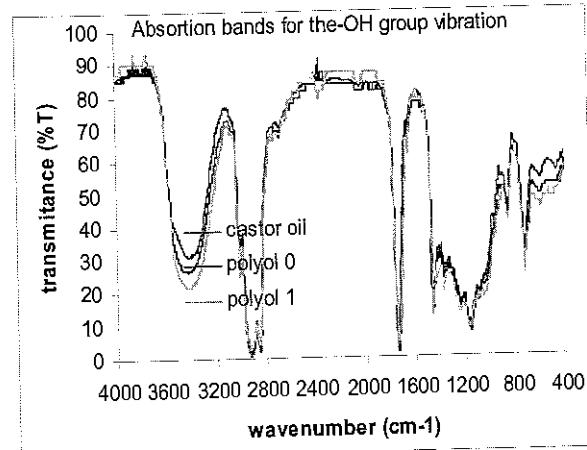
suspensiones obtenidos al adicionar almidón; se observa un aumento en el índice de hidroxilo a medida que se incrementa la cantidad de pentaeritritol.

Figura 1. Comparación del índice de hidroxilo de polioles y poliol-suspensiones.



El espectro IR del aceite y los polioles obtenidos por transesterificación, mostrado en la Figura 2, indicó que al aumentar la cantidad de pentaeritritol, el área de la banda correspondiente al grupo OH (longitud de onda 3400 cm^{-1}) aumentaba. Las demás bandas características $\text{C}=\text{O}$ (1740 cm^{-1}), $\text{C}=\text{C}$ (1635 cm^{-1}), $\text{C}-\text{CH}_3$ (1370 cm^{-1}) y $\text{C}-\text{O}$ (1240 cm^{-1}) se mantuvieron constantes. No se encontraron diferencias entre los espectros del poliol y el correspondiente poliol-suspensión.

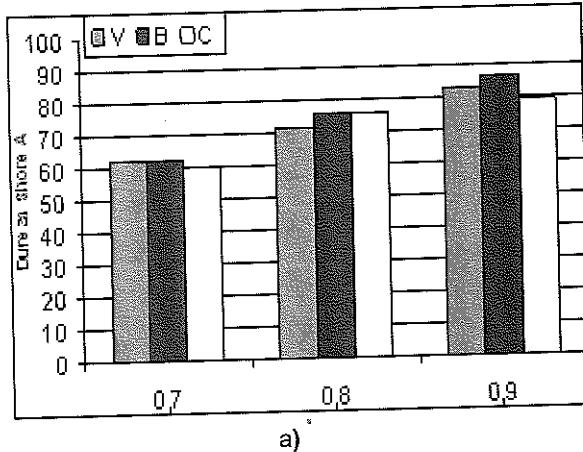
Figura 2. Espectro de absorción del aceite de higuerilla, poliol 0 y poliol 1.



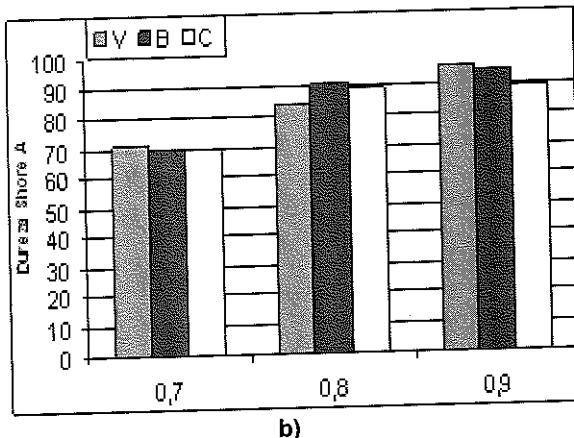
Poliuretanos

La Figura 3 muestra que al variar la especie de almidón no se observa una diferencia en la dureza para una misma relación NCO/OH; se observa un aumento en la dureza a medida que aumenta esta relación, ya que se obtiene una estructura de mayor entrecruzamiento.

Figura 3. Dureza Shore A de elastómeros de poliuretano a partir de polioles-suspensiones y relación NCO/OH = 0,7, 0,8 y 0,9 según la especie de almidón (B, V, C). Poliol-suspensión 5% a) P0-almidón b) P1-almidón.



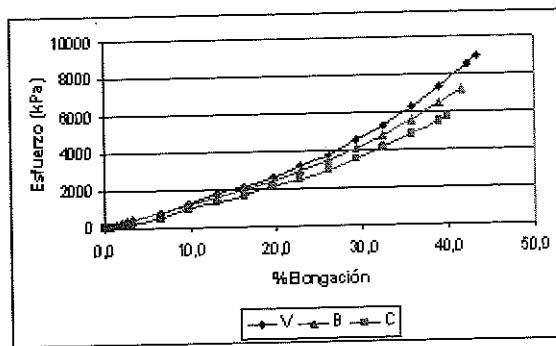
a)



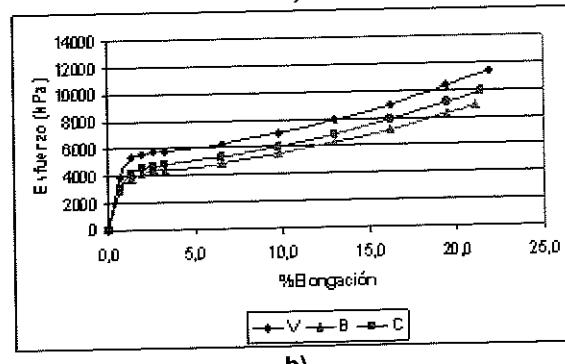
b)

La resistencia a la tensión, elongación y módulo, al variar la especie de almidón, tuvieron ligeras diferencias para las relaciones NCO/OH = 0,7 y 0,8. En contraste, se observa, en la Figura 4, una diferencia significativa en las curvas tensión-deformación de los poliuretanos para la relación NCO/OH = 0,9 de acuerdo a la especie de almidón utilizada.

Figura 4. Curvas tensión deformación de elastómero de poliuretano NCO/OH=0,9, diferentes especies de almidón para Poliol-suspensión 5% a) P0-almidón b) P1-almidón.



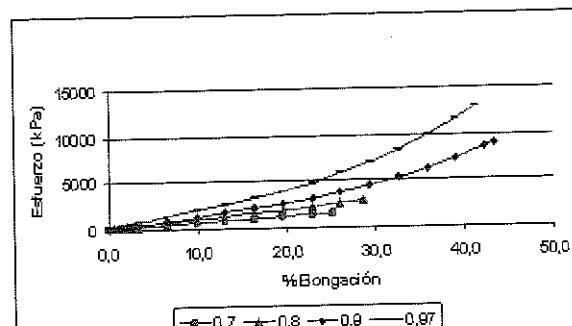
a)



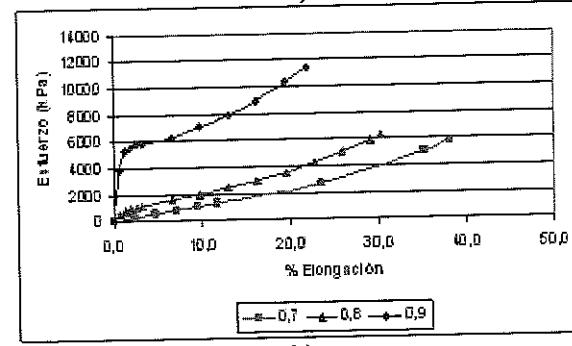
b)

En la Figura 5 se evidencia el efecto de la relación NCO/OH sobre la resistencia máxima, elongación de ruptura y módulo de los poliuretanos. El esfuerzo último y el modulo aumentan, la elongación de ruptura disminuye al incrementar la relación NCO/OH debido a una mayor densidad de entrecruzamiento.

Figura 5. Curvas tensión deformación de elastómero de poliuretano, almidón venezolano, diferente relación NCO/OH para Poliol-suspensión 5% a) P0-almidón b) P1-almidón.



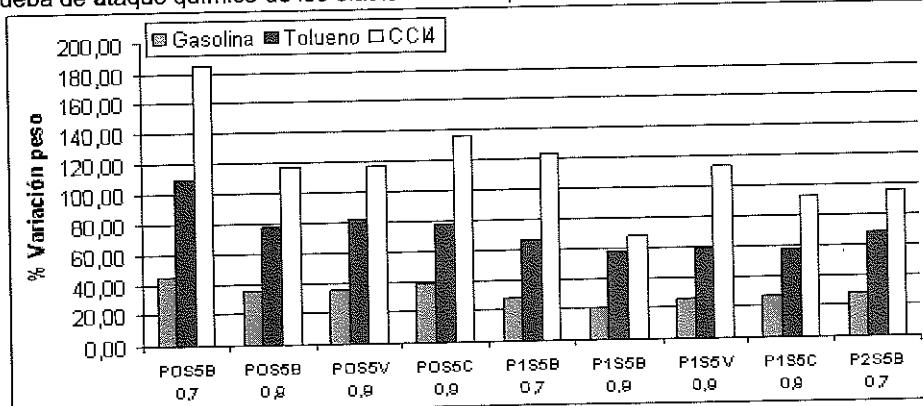
a)



b)

Se observa en la Figura 6 un incremento progresivo de hinchamiento en gasolina, tolueno y CCl_4 . También, que a medida que aumenta la cantidad de pentaeritritol, es decir, al pasar de P0 a P1 y a P2, el hinchamiento disminuye para los tres solventes; lo mismo ocurre al aumentar la relación NCO/OH. En general, la especie de almidón no afectó considerablemente el grado de hinchamiento de los elastómeros de poliuretano. Al aumentar la densidad de entrecruzamiento, la absorción disminuye.

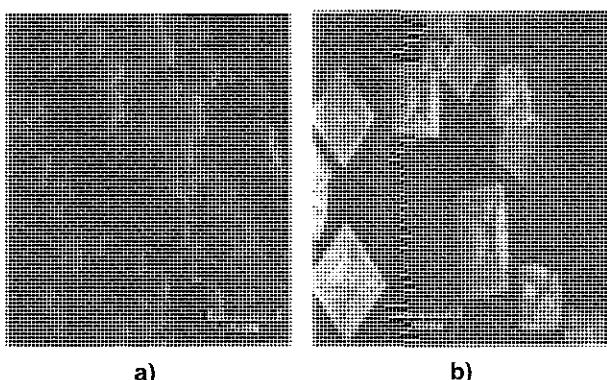
Figura 6. Prueba de ataque químico de los elastómeros de poliuretano.



La curva de TGA para elastómeros de poliuretano presenta tres zonas. En la primera, de 160 a 330°C, hay una pérdida de 30% en peso del material que corresponde a pérdida de humedad, hidrocarburos alifáticos lineales del aceite de higuerilla, almidón y oligómeros. La segunda zona comprendida entre 340 y 450 °C, representa la volatilización de las ramificaciones presentes en las moléculas que se encuentran formando los enlaces uretano (secciones de ácidos, ésteres o isocianato que están unidos a la red principal, pero que no alcanzaron a reaccionar), así como compuestos de peso molecular promedio o almidón presente en los elastómeros. Finalmente, en la tercera zona se da la descomposición de las redes uretano.

La Figura 7.a muestra una microscopía SEM del almidón de yuca puro. La Figura 7.b muestra la buena dispersión de los gránulos de almidón en la matriz de poliuretano, sin formación de aglomerados. La microfotografía muestra que los gránulos de almidón no se destruyen durante la reacción de formación del poliuretano.

Figura 7. Microscopía SEM. a) gránulos de almidón de yuca puros. b) poliuretano obtenido a partir de poliol-suspensión poliol 1-almidón 5%, relación NCO/OH=0,9.



CONCLUSIONES

Se sintetizaron nuevos materiales poliméricos a partir de polioles-suspensiones, obtenidos de una doble modificación, a partir de aceite de higuerilla modificado por transesterificación y posterior adición de almidón de yuca. Los poliuretanos preparados exhibieron mejores propiedades mecánicas, químicas, térmicas y morfológicas que los materiales obtenidos por las rutas independientes de modificación. Este efecto de sinergia puede deberse a una mayor interacción entre el almidón incorporado y el poliol de mayor funcionalidad.

ABSTRACT

It was carried out a double modification of the castor oil by means of transesterification with pentaerythritol and later yucca starch incorporation, obtaining itself the denominated polyol-suspensions. These polyol-suspensions were characterized (hydroxyl value, viscosity and specific gravity) and from them, polyurethane elastomers and IPNs were synthesized; MDI (as diisocyanate) was used. The polymeric materials obtained were characterized (resistance to the tension, hardness, chemical attack). The results show that the materials that were obtained from the polyol-suspensions have better properties, in comparison with the materials synthesized from the independent routes of modification (reaction of transesterification and starch incorporation).

Keywords: Castor oil, Double modification, Yucca starch, IPN, Polyurethane elastomer

BIBLIOGRAFÍA

1. BAI, S., D.V., K. y V.M., N. (1997). Mechanical properties of simultaneous interpenetrating polymer networks of castor oil based polyurethane and polystyrene. *Polymer* 38(17), 4319-4323.
2. PRASHANTHA, P., K. VASANTH, K.P., SHERIGARA, B.S. y PRASANNAKUMAR, S. (2001). Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly(2-hydroxyethylmethacrylate): Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties", *Bull. Mater. Sci.* 24(5), 535-538.
3. SEUNG, H.A. (2003). The crosslinking of polyurethane incorporated with starch granules and the rheological properties: Influences of starch content and reaction conditions. *Macromolecules. Matter. Eng.*, 288, 569-577.
4. SIDDARAMAIAH, J. (1998). Characterization of castor oil-based interpenetrating polymer networks of PU/PS. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 68, 1739-1743.
5. SIDDARAMAIAH, J. (1999). Interpenetrating polymer Networks from castor oil-based polyurethane and polystyrene. *Polymer*, Vol. 63, 305-309.
6. SIDDARAMAIAH, J. (2003). Structure property relationship of the starch-filled chain-extended polyurethane. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 90, 2945-2954.
7. SONAL, I.M., THAKORE, B.D. y SARAWADE, S.D. (2000). Structure- Property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker. *Polym. Eng. Sci.*, 40(5), 1200.