

INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DEL DIISOCIANATO SOBRE LAS
PROPIEDADES FISICOMECÁNICAS DE POLIURETANOS OBTENIDOS A
PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO CON ALMIDÓN DE YUCA

FABIO ANDRÉS MOLANO SÁNCHEZ

CARLOS ANDRÉS ZARATE BECERRA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2009

INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DEL DIISOCIANATO SOBRE LAS
PROPIEDADES FISICOMECÁNICAS DE POLIURETANOS OBTENIDOS A
PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO CON ALMIDÓN DE YUCA

FABIO ANDRÉS MOLANO SÁNCHEZ
CARLOS ANDRÉS ZARATE BECERRA

Trabajo presentado como requisito para
Optar al título de Ingeniero Químico

Directores

Prof. JORGE ENRIQUE PULIDO

Prof. ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA

Prof. MANUEL FERNANDO VALERO VALDIVIESO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2009

Agradecimientos

Carlos Andrés...

A mi hermana por su paciencia en todos...todos estos años...

A mis sobrinos por ser mi objetivo y que todo va a ser para ellos...

A Eeda, su infaltable y desinteresada compañía

A Fabio, por su presión y porque nadie mejor para salir de estas.

A Sofía, su amistad, su compañía, su cariño, su apoyo, sus regaños, por haber sido más de lo que ella imagina y por estar ahí...a pesar de todo.

A los que ya no están....porque todavía se les piensa y se les extraña...mucho.

Fabio Andrés...

A Dios porque por medio de la Santísima Virgen lo permitió.

A mi papá porque lo soñó.

A mi mamá porque dio todo lo que tenía y más.

A mis hermanos y sobrina por ser mi compañía y mi descanso.

A mi esposa por ser mi horizonte y mi camino.

A Don Carlos y Doña Carmenza por confiar en mí.

A todos ellos porque por todos ellos soy plenamente feliz.

A mi familia por su ayuda y apoyo incondicional, al Doctor Manuel Valero por su colaboración y compromiso, a mi compañero de proyecto Carlos Zarate por su dedicación y a Daniel Jaramillo por preocuparse sin tener que hacerlo.

Tabla de contenido

INTRODUCCIÓN	8
1 CONCEPTUALIZACIÓN.....	12
1.1 ACEITE DE HIGUERILLA.....	12
1.2 ISOCIANATOS.....	14
1.3 POLIURETANOS	14
1.4 ISOFORONA DIISOCIANATO	15
1.5 METIL DIFENIL ISOCIANATO.....	16
2 PARTE EXPERIMENTAL	17
2.1 EXPERIMENTOS.....	17
2.1.1 Materiales.....	17
2.1.2 Métodos.....	17
2.1.3 Caracterización de los poliuretanos.....	18
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
3.1 Agente reticulante vs. Esfuerzo.....	20
3.2 Agente reticulante vs Elongación.....	21
3.3 Agente Reticulante vs. Dureza Shore A.....	23
3.4 Discusión de resultados	24
4 CONCLUSIÓN.....	25
5 BIBLIOGRAFÍA.....	26

RESUMEN

TITULO

INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DEL DIISOCIANATO SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOMECAÑICAS DE POLIURETANOS OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO CON ALMIDÓN DE YUCA*.

AUTORES** FABIO ANDRES MOLANO SANCHEZ
CARLOS ANDRES ZARATE BECERRA

PALABRAS CLAVES

Isocianato, Metil difenil Isocianato, Isoforona Diisocianato, Poliuretano, Aceite de higuera.

CONTENIDO

El trabajo tiene por objeto identificar la influencia de la estructura de los isocianatos MDI (Metil Difenil Diisocianato) e IPDI (Isoforona Diisocianato) en las propiedades fisicomecánicas de los poliuretanos sintetizados a partir de aceite de higuera modificado con almidón de yuca, con el fin de obtener relaciones que permitan producir poliuretanos con ciertas propiedades mecánicas y de biodegradabilidad, lo cual puede dar paso al desarrollo de futuras propuestas que contribuyan a crear materiales especializados, al mismo tiempo que puede influir en la disminución del impacto ambiental que genera su producción. Para el análisis se variaron las proporciones de los isocianatos en la matriz polimérica. Se hicieron pruebas para poliuretano sin agente reticulante, luego con 3 y 5% de isocianato. Las pruebas realizadas fueron: esfuerzo, elasticidad y dureza Shore A. La investigación mostró que el esfuerzo y la elongación de ruptura fueron mayores cuando se utilizó IPDI comparado con los resultados del MDI. En contraste se observó que el poliuretano obtenido a partir de MDI tuvo el mayor módulo de elasticidad o módulo de Young que el obtenido para poliuretanos basados en IPDI. Se plantea una explicación que relaciona los resultados obtenidos con el tipo de estructura molecular de los polímeros producidos, especialmente con características asociadas a la simetría y a la incorporación de anillos bencénicos en las moléculas de los isocianatos, lo cual finalmente se relaciona con el tipo de enlaces dentro de las moléculas.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director Ing. Químico M.Sc. Jorge E. Pulido. Director Dr Manuel F. Valero, Director Dr Alvaro ramirez

ABSTRACT

TITLE

INFLUENCE STRUCTURE OF ISOCYANATE MDI (METHYLENE DIPHENYL DIISOCYANATE) AND IPDI (ISOPHORONE DIISOCYANATE) INTO PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SYNTHESIZED POLYURETHANE TAKING CASTOR OIL MODIFIED WITH YUCA STARCH*.

AUTHORS**

FABIO ANDRES MOLANO SANCHEZ

CARLOS ANDRES ZARATE BECERRA

KEY WORDS

Isocyanate, Methylene diphenyl diisocyanate, Isophorone diisocyanate, Polyurethane, Castor oil

CONTAINED

This work has as object to identify the influence structure of isocyanate MDI (Methylene diphenyl diisocyanate) and IPDI (Isophorone diisocyanate) into physicochemical properties of synthesized polyurethane taking Castor oil modified with yuca starch; the aim is to produce polyurethane with specific mechanical and biodegradable properties, this will develop future propositions to creation of specialized materials and in the same way this would to influence the diminution of environment impact cause of its production. In the analysis, the proportion of isocyanate was varied in the polymeric matrix. The polyurethane was tested first without reticulating agent and then with 3% and 5 % of isocyanate. The trials were: effort, elasticity and Shore A. hardness. The research showed that the effort and elongation of rupture were bigger with IPDI than MDI. In the opposite, polyurethane obtained of MDI had bigger elasticity module or Young Module than polyurethanes based on IPDI. An explanation has been established because of the results obtained with molecular structure in the polymerous produced, especially with characteristics associated to symmetry and the incorporation of benzene rings in the isocyanate molecules that finally has a relation with the kind of linkage inside molecules.

¹ Degree Project

** Faculty of Physical-Chemistry Engineerings. Director Chemical Engineer M.Sc. Jorge E. Pulido. Director Chemical Engineer Manuel F. Valero, Director PhD Alvaro Ramirez.

INTRODUCCIÓN

El Grupo de Investigaciones en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander ha trabajado en la modificación del aceite de higuera con almidón de yuca y pentaeritritol con el fin de obtener polioles con mayor índice de hidroxilo, así como en la caracterización de las propiedades de los poliuretanos obtenidos con este tipo de polioles.^{[1],[2],[3],[4],[5]}

Varias investigaciones se han realizado con el fin de estudiar la influencia del diisocianato sobre las propiedades fisicoquímicas y físicomecánicas en diversos sistemas de Poliuretanos (PU's). Pandya y colaboradores ^[6] estudiaron el efecto del TDI, MDI crudo, HDI e isoforona diisocianato (IPDI) sobre las propiedades mecánicas y eléctricas de poliuretanos basados en sistemas butanodiol-poliéster-diisocianato. La investigación mostró que el esfuerzo y la elongación de ruptura fueron mayores cuando se utilizó TDI, seguido por los valores de IPDI, luego por los de MDI crudo y finalmente están los resultados obtenidos con HDI. En contraste se observó que el PU obtenido a partir de MDI crudo tuvo el mayor módulo de elasticidad o módulo de Young.

El objetivo de este trabajo fue identificar la influencia de la estructura de los isocianatos en las propiedades de los poliuretanos sintetizados a partir de aceite de higuera modificado con almidón de yuca, con el fin de obtener relaciones que permitan producir poliuretanos con ciertas propiedades mecánicas y de biodegradabilidad; lo cual da paso al desarrollo de futuras propuestas que contribuyan a crear materiales especializados, al mismo tiempo que se disminuye el impacto ambiental que genera su producción.

En el capítulo número uno se hace referencia a los reactivos y agentes que intervienen en la producción de poliuretanos a partir de MDI e IPDI, con el fin de analizar en capítulos posteriores la relación entre los agentes reticulantes y los polímeros obtenidos. Más adelante, se señalan las pruebas a las cuales se somete el poliuretano para analizar sus propiedades mecánicas. En el tercer capítulo se muestra el proceso de obtención de dichos poliuretanos, desde la modificación del aceite con almidón de

yuca hasta la incorporación del agente reticulante. Así mismo se hace la caracterización de los poliuretanos generados. En el capítulo de análisis y resultados se presentan los resultados de las pruebas fisicomecánicas efectuadas sobre los polímeros y su posterior interpretación. Por último, se plantea una explicación de los resultados obtenidos en el cuarto capítulo basados en la estructura de los agentes reticulantes incorporados a la matriz del polímero.

1 CONCEPTUALIZACIÓN

1.1 ACEITE DE HIGUERILLA

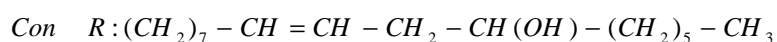
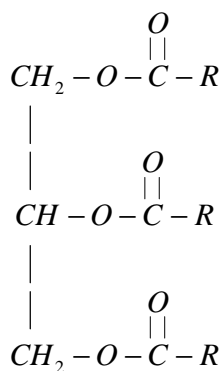
La higuera (*Ricinus communis*) es un arbusto de hojas lobulares que crece en las zonas tropicales. De sus semillas se extrae el aceite de higuera mediante el prensado de éstas y posterior uso de solventes.

El Aceite de Higuera es un líquido viscoso, amarillento, cuya composición corresponde a ácidos grasos y ésteres de glicerol, de los cuales el ácido ricinoléico constituye su principal componente. Este ácido, que se encuentra asociado dentro del aceite en forma de triglicérido, se caracteriza por una estructura que contiene insaturaciones y grupos hidroxilo que le confieren al aceite una alta funcionalidad.

Tabla 1. Composición del aceite de Higuera^[1]

Ácido	Porcentaje
Ricinoléico	89.5
Linoléico	4.2
Oléico	3.0
Palmítico	1.0
Esteárico	1.0
9,10-Dihidroxiesteárico	0.7
Eicosanóico	0.3
Linolénico	0.3

El triglicérido del ácido ricinoléico está caracterizado por la siguiente estructura:

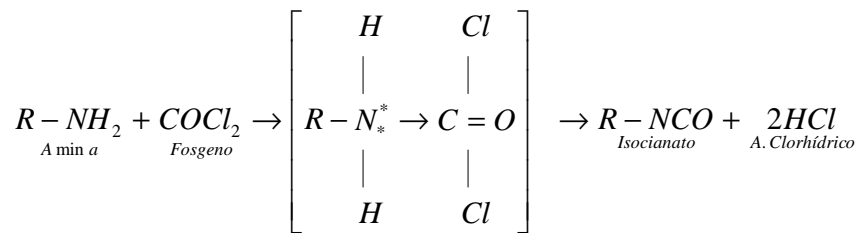


La gran versatilidad y reactividad del aceite de higuera ha permitido su uso en la obtención de diversos productos industriales: en la elaboración de cosméticos y perfumes; en la industria textil para acabados de algodón, lino y seda; en curtiembres y la industria del caucho; en la industria automotriz para la elaboración de líquidos para frenos y en motores de alta revolución; para la elaboración de pinturas; en la producción de betunes, ceras, velas, esmaltes, insecticidas, tintas de impresión, lubricantes, en la industria de los polímeros, entre muchas otras aplicaciones.

Dentro del campo de los polímeros, el aceite de higuera ha tenido gran impacto en la elaboración de poliuretanos debido a la presencia de varios grupos hidroxilo (-OH) dentro de su estructura lo que imparte una gran reactividad en el momento de la interacción con el diisocianato a la hora de producir el polímero. En la industria de los poliuretanos las aplicaciones más comunes van dirigidas hacia la obtención de elastómeros, espumas rígidas y semirrígidas, sellantes y agentes para recubrimiento, mostrándose gran interés en dichas aplicaciones a partir del uso del aceite de higuera modificado.

1.2 ISOCIANATOS

Son compuestos que se obtienen industrialmente a través de la fosgenación (reacción con grupo fosgeno: COCl_2) de aminas primarias.^[7]



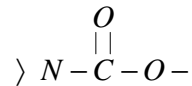
Su grupo funcional es: $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, de elevada reactividad dado el alto contenido de insaturaciones. Estos compuestos, que pueden poseer en su estructura uno o dos grupos funcionales, reaccionan con aminas, amidas y ácidos carboxílicos para formar úrea, y con ésteres, éteres y alcoholes para formar uretanos.

Los isocianatos más utilizados en la industria son los diisocianatos, de los cuales los más comunes son: TDI, MDI, HDI, NDI, IPDI. El Metilén Difenil Diisocianato (MDI), es un sólido blanco o ligeramente amarillento a temperatura ambiente y funde a temperaturas entre 40 y 45 °C.

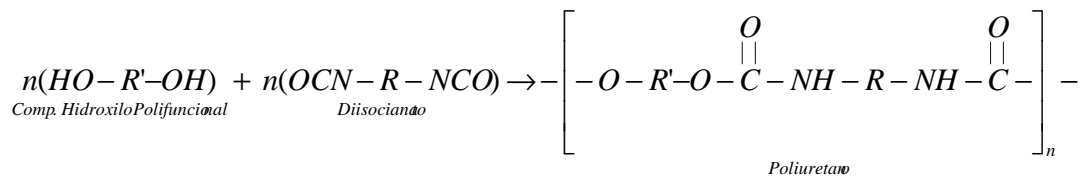
1.3 POLIURETANOS

Los poliuretanos son polímeros formados por reacciones de poliadición por etapas de no condensación, entre poliisocianatos y compuestos polihidroxílicos tales como

poliéteres, poliésteres, glicoles ó polioles. Su nombre proviene del grupo uretano, característico de los ésteres del ácido carbámico, cuya estructura es^[7]:



Los poliuretanos fueron descubiertos en 1937 por Bayer y colaboradores, a través de la polimerización por adición de diisocianatos con 1,4- butilenglicol. A nivel comercial la producción de poliuretanos se basa en la reacción de componentes hidroxílicos polifuncionales (dentro de los cuales se encuentra el aceite de higuera) con diisocianatos. La reacción de formación de poliuretanos procede como sigue:

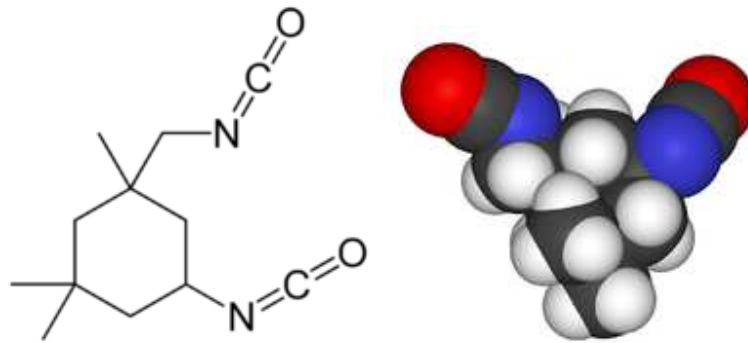


Esta reacción está influenciada por diferentes factores como la estructura y funcionalidad de sus componentes, ubicación de sustituyentes, tipo de solvente y catalizador, en caso de ser utilizado, presencia de impurezas y temperatura.

1.4 ISOFORONA DIISOCIANATO

El Isoforona Diisocianato, (IPDI) es un compuesto orgánico de la clase conocida como isocianatos, más específicamente es un diisocianato alifático. Es producido en relativas pequeñas cantidades, llegando solamente 3.4% del mercado global de los diisocianatos en el año 2000. Los diisocianatos alifáticos generalmente no se usan para la producción de poliuretanos excepto cuando se necesita proteger superficies

que deban ser resistentes a la abrasión y a la degradación por parte de la luz ultravioleta.^[7]

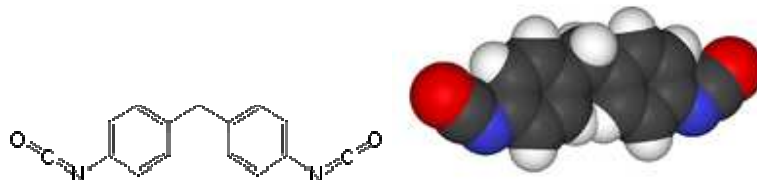


IPDI presenta dos configuraciones: cis y trans. La reactividad de los dos isómeros es similar. La configuración de la molécula es altamente asimétrica, y además cuenta con dos grupos isocianato cada uno con una reactividad diferente. Siendo el grupo isocianato secundario más reactivo que el grupo isocianato primario.

1.5 METIL DIFENIL ISOCIANATO

El Metil Difenil Diisocianato, MDI, es un diisocianato aromático que presenta tres isómeros: 2,2'-MDI, 2,4'-MDI, y 4,4'-MDI. El isómero 4,4'-MDI es el más usado en la industria y es conocido como MDI puro. Este es el diisocianato más producido en el mercado mundial con 61.3% para el año 2000.

4,4'-metil difenil diisocianato



2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 EXPERIMENTOS

2.1.1 Materiales.

Los productos químicos utilizados para la síntesis de poliuretanos son:

- Aceite de Higuera modificado con almidón de yuca, Grupo de Investigación en Polímeros, Universidad Industrial de Santander.
- MDI (Metil difenil diisocianato): Marca Aldrich. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- IPDI (Isoforona diisocianato): Marca Aldrich. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.

El aceite de higuera se modificó con almidón de yuca con el fin de obtener polioles de mayor funcionalidad hidroxílica. Los dos diisocianatos (MDI e IPDI) se usaron sin tratamiento previo.^{[1], [2]}

2.1.2 Métodos

2.1.2.1 Incorporación del almidón de yuca sin modificación al aceite, y polioles 0 y 1.^{[1], [2]}

En un balón-reactor de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico, atmósfera inerte y condensador de reflujo, se cargó con el aceite de higuera; el aceite se mantuvo a 100°C durante aproximadamente una hora, para retirar las trazas de humedad. Luego, se adicionó el almidón y la temperatura se elevó lentamente a 130°C.

El proceso de incorporación del almidón se llevó a cabo a $130\pm 51^{\circ}\text{C}$, por 2,5 horas (es muy importante el control de la temperatura, ya que la temperatura de descomposición del almidón es 145°C). El contenido de almidón en las suspensiones aceite-almidón varió entre el 1 al 9%, con relación a la masa de almidón/volumen de aceite. Para la incorporación del almidón a los polioles obtenidos por transesterificación del aceite con pentaeritritol, se siguió el procedimiento descrito anteriormente.

Se utilizaron los polioles P0 y P1. Los productos obtenidos de la incorporación de almidón a los polioles se denominaron suspensiones polioliol-almidón, y se identificaron según el tipo de polioliol, y el porcentaje y la especie de almidón. Las suspensiones polioliol-almidón se prepararon con un contenido de almidón del 5%, únicamente.

2.1.2.2 Síntesis de poliuretanos. ^{[1], [2]}

Se mezclaron la suspensión aceite/almidón con el 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetil difenilo (MDI), que fue previamente fundido a 50°C por cerca de 5 minutos, según la relación NCO/OH previamente establecida. La mezcla se agitó vigorosamente. El prepólímero obtenido se sometió a vacío para retirar las burbujas de aire, para ser finalmente vertido en un molde de placas paralelas. El período de curado constó de dos etapas, la primera a temperatura ambiente durante 4 horas y la segunda a 90°C también durante 4 horas.

2.1.3 Caracterización de los poliuretanos.

2.1.3.1 Pruebas tensiles

- Dureza Shore A: Se llevó a cabo conforme a la norma ASTM D785. La dureza Shore A se midió utilizando un durómetro, el cual se colocó sobre 15 puntos diferentes de la lámina y se tomó el valor promedio^{[1],[2]}.
- Prueba de Tensión-Deformación: Se desarrolló según la norma ASTM D638. Los ensayos se realizaron en una máquina universal INSTROM, ubicada en el laboratorio de Resistencia de materiales de la escuela de Ingeniería Civil de la UIS^{[1],[2]}. Las pruebas fueron realizadas a probetas, a 20 °C, a una velocidad de deformación de 2.5 cm/s.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los ensayos de tensión-deformación y dureza Shore A se muestran en la Tabla 2.

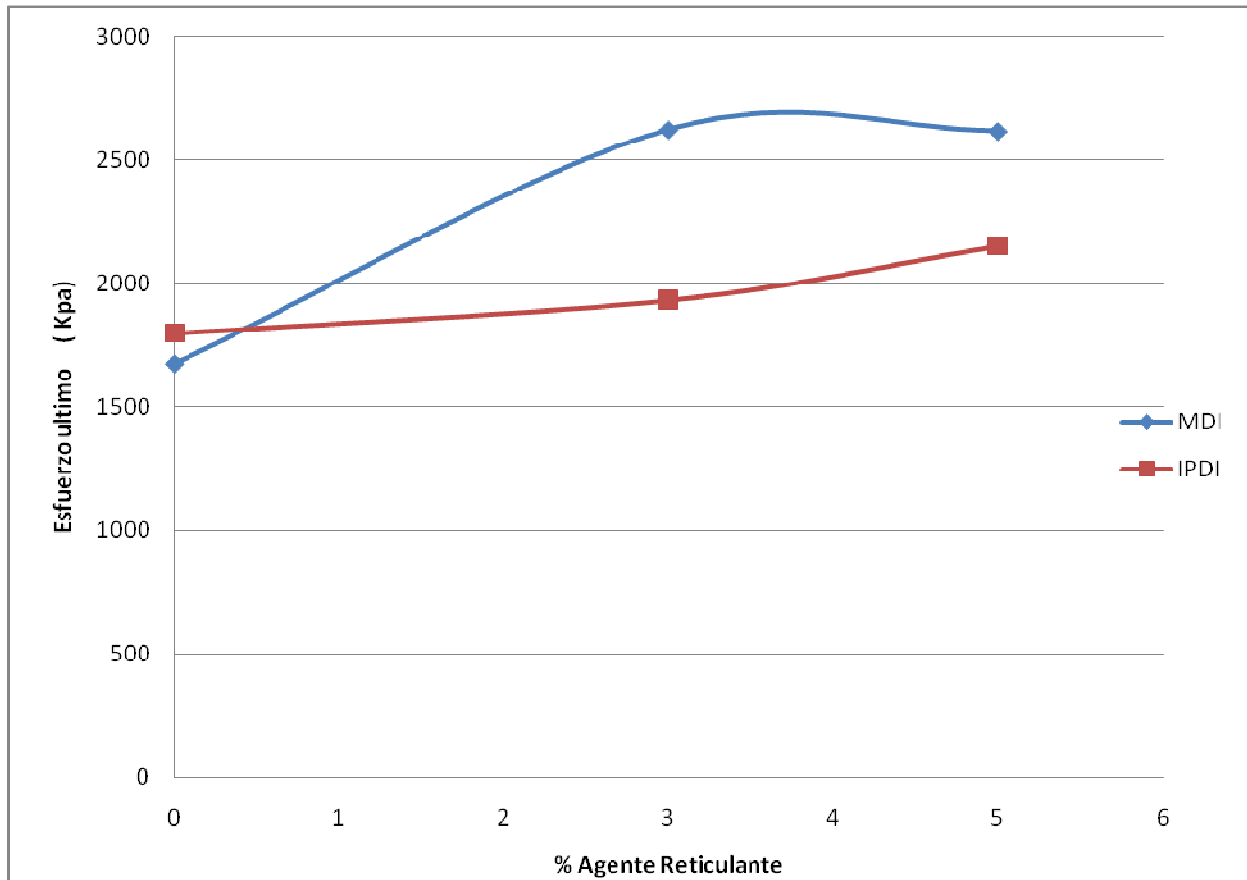
Tabla 2. Propiedades mecánicas poliuretanos MDI

Tipo de diisocianato	% de agente reticulante	Valor máximo del esfuerzo último KPa	% de Elongación de ruptura	Módulo de elasticidad o Young KPa
MDI	0	1674	128,1	1254,4
	3	2624	136,5	1597,6
	5	2618	141,1	2289,8
IPDI	0	1800	128,1	1199,8
	3	1934	136,5	896,3
	5	2153	141,1	851,3

3.1 Agente reticulante vs. Esfuerzo.

En la gráfica 3.1 se compara el esfuerzo último de los polímeros basados en MDI e IPDI, diferentes entre sí por la cantidad de agente reticulante que se incorpora a la matriz durante la reacción química. Entonces se comparan 3 diferentes tipos de polímeros basados en MDI y 3 basados en IPDI.

Gráfica 3.1 Agente reticulante vs. Esfuerzo para MDI e IPDI.

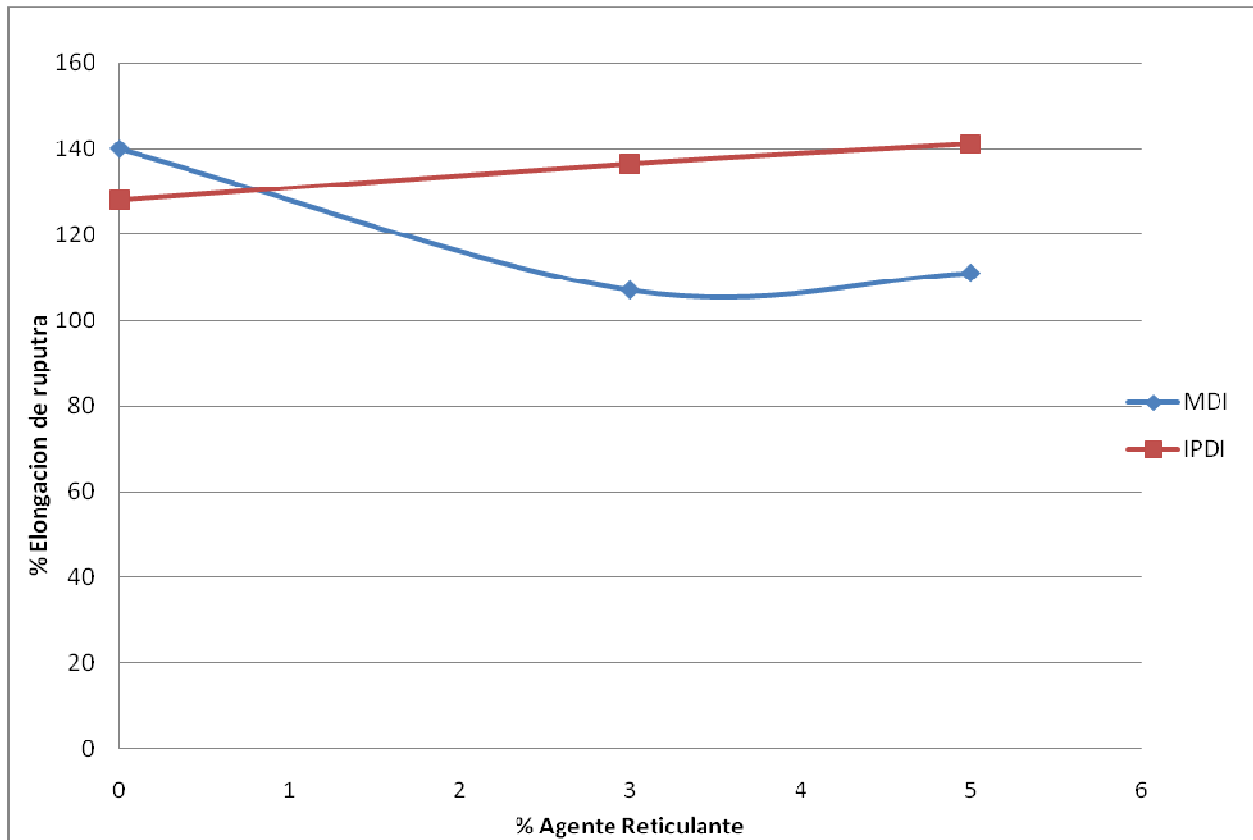


A medida que se aumenta el porcentaje de agente reticulante en ambos PU's, aumenta su esfuerzo último, dicho cambio es más notorio en el MDI que en el IPDI en el intervalo de 0 a 3% de agente reticulante, para porcentajes mayores de 3%, el esfuerzo último del MDI permanece prácticamente constante.

3.2 Agente reticulante vs Elongación.

La gráfica 3.2 muestra la elongación de polímeros basados en MDI e IPDI cuando se cambia la cantidad de agente reticulante incorporado para la producción de cada uno de los polímeros.

Gráfica 3.2 Agente reticulante vs Elongación para MDI e IPDI.



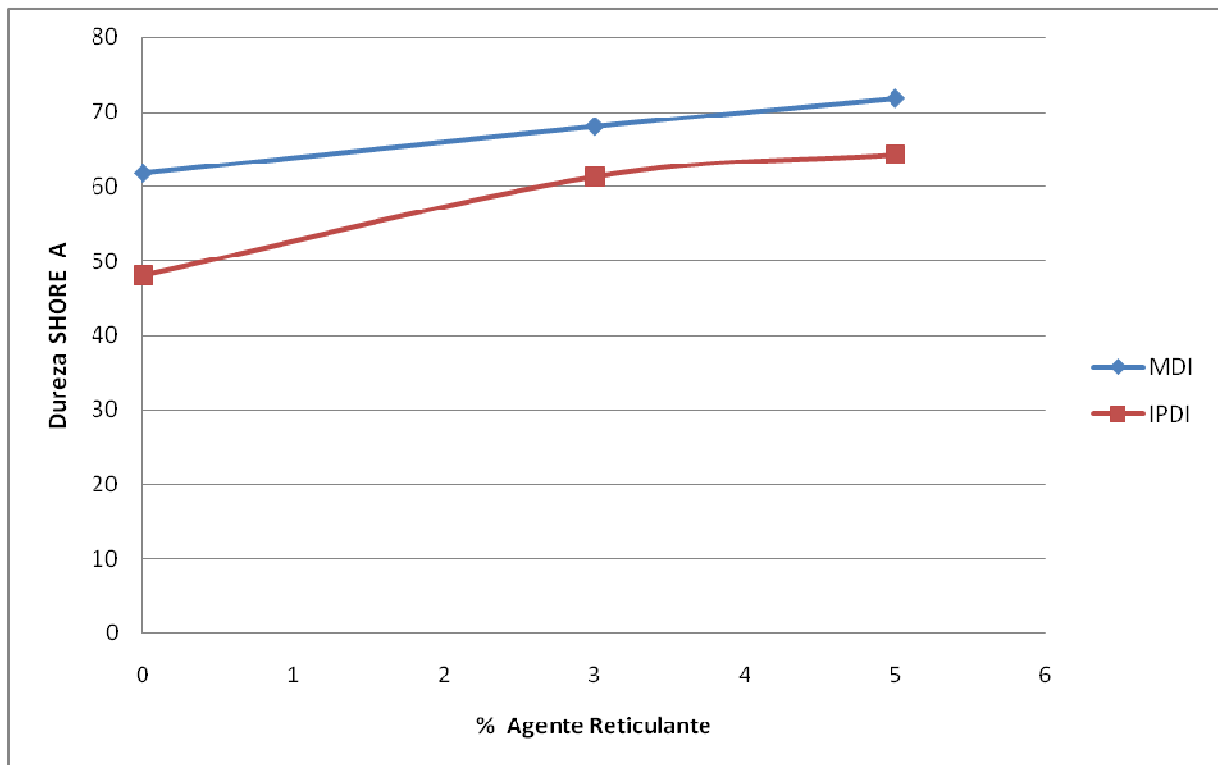
Cuando no está presente el agente reticulante el MDI tiene mayor porcentaje de elongación que el IPDI, a medida que se agrega agente reticulante la rigidez del MDI aumenta, mientras que para el IPDI su rigidez disminuye ligeramente.

Para porcentajes mayores de 3% de agente reticulante, el porcentaje de elongación de MDI permanece prácticamente constante.

3.3 Agente Reticulante vs. Dureza Shore A

En el gráfico 3.3 se puede observar el comportamiento de los polímeros producidos a partir de MDI e IPDI cuando se cambia la cantidad de agente reticulante incorporada para producir los diferentes poliuretanos.

Gráfica 3.3 Agente Reticulante vs. Dureza Shore A para MDI e IPDI.



El MDI mostró mayor dureza que el IPDI, sin importar la variación del porcentaje de agente reticulante, a medida que aumenta el porcentaje de agente reticulante ambos PU's aumentan su dureza.

3.4 Discusión de resultados

La diferencia en las propiedades mecánicas de los poliuretanos puede explicarse por la diferencia en la estructura molecular de cada diisocianato. El MDI tiene una estructura simétrica lineal que consiste en dos anillos aromáticos. Las unidades de la cadena del MDI, debido a su limitada rotación tienden a formar cadenas de polímeros rígidas, las cuales tienen altos puntos de fusión, dureza y elasticidad. Por otra parte el IPDI tiene una estructura cíclica, y en consecuencia, mostró propiedades más bajas que el MDI debido a la deslocalización de la carga negativa del NCO (grupo isocianato). Por consiguiente, se reduce la reactividad del polímero.

La rigidez en el IPDI es menor, porque todos los átomos de carbono del anillo tienen hibridación SP^3 , y ellos mantienen una estructura no planar en configuración de silla. Los sustituyentes del ciclohexano reducen la simetría y causan un decrecimiento en las propiedades de dureza y tensión.

La baja fuerza tensil del polímero basado en MDI, se debe a la carencia de rigidez en la cadena principal.

4 CONCLUSIÓN

A partir de los diferentes estudios hechos dentro del Grupo de Investigaciones en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander se tiende a concluir que existen ciertas relaciones entre la estructura molecular del isocianato que se usa en el pre polímero y la habilidad de soportar la carga de la espuma de poliuretano terminada. La rigidez de la estructuras diaromáticas tales como el MDI produce espumas flexibles con alta capacidad de resistencia a la carga. Los isocianatos tipo bencénico como el IPDI producen isómeros que tienden a producir espumas con baja resistencia a la carga. La rigidez de la estructura del isocianato gobierna la dureza de la espuma. Los anillos diaromáticos al parecer producen más firmeza por oponerse a la rotación de la cadena polimérica.

Esto se puede deducir del hecho de que el poliuretano basado en MDI mostró alta elongación y la pendiente de la curva fuerza elongación es máxima. Esto es posible debido al alto grado de entrecruzamiento que toma lugar en la producción del polímero. Debido a esto se reduce drásticamente la elongación al mismo tiempo que le concede alto módulo de elasticidad y dureza shore A. Por el contrario el poliuretano basado en IPDI, presentó propiedades fisicomecánicas más bajas, que se podrían atribuir a su baja simetría y a su baja reactividad.

5 BIBLIOGRAFÍA

[1] ESCALANTE, Susana y SOCARRAS, Jorge. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de metilen difenil diisocianato (MDI) y aceite de higuera modificados con almidón de yuca. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.

[2] HIGUITA, Luz Stella, RODRIGUEZ, Sandra Milena, elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera y almidón de yuca modificados químicamente: síntesis y propiedades fisicoquímicas, fisicomecánicas y térmicas. Bucaramanga, 2008, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.

[3] VALERO, Manuel, PULIDO Jorge, RAMIREZ, Álvaro, CHENG, Zhengdong, Relación estructura-propiedades de poliuretanos Obtenidos a partir de recursos renovables

[4] HERNÁNDEZ JUAN CARLOS, POSADA JOSE ANTONIO. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a Partir de almidón de yuca y aceite de higuera modificados.

[5] MARTÍNEZ, María y RAMÍREZ, Helena. Síntesis y caracterización de Redes interpenetradas de polímero simultáneamente formadas (SIN) a partir de aceite de higuera modificados y estireno. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.

[6] PANDYA, L. V., DESHPANDE, D.D., HUNDYWALE, D.G. Effect of the diisocyanate structure viscoelastic, thermal, mechanical and electrical properties of cast polyurethanes. Department of chemistry, Indian Institute of technology. 1984

[7] www.wikipedia.org

[8] Onder K, Peter RH, Spark LC. *Polymer* 1972;13:133.

[9] Desai S, Thakore IM, Devi S. *Macromol. New Front. IUPAC Int. Symp.*, vol. 2, 1998. p. 894.

[10] Koberstein JT, Clambos AF. *Macromolecules* 1992;25:6195.

[11] Foks J, Janik H, Russo R, Winiecki S. *Eur Polym J* 1989;25:31.

[12] Cooper SL, Tobolsky AV. *J Appl Polym Sci* 1966;19:1037.

[13] Estes GM, Seymour RW, Cooper SL. *Macromolecules* 1971;17:837.

[14] Chau KW, Geil PH. *Polymer* 1985;26:490.

[15] DESAU, Sonai y THAKORE, I. M., Effect of polyols and diisocyanates on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethanes.

[16] Kim, Jong-Soo, Effect of free TDI on properties of PTMEDG based polyurethane cast elastomers.

[17] ACHAYA, K.T. Chemical derivatives of castor oil, *Journal of the American oil chemists' society*, 1971. Vol. 48, p. 758-763.

[18] ARJUN, Sen. Polyurethanes. Answer concrete protection challenges. Paintindia, 2000.

[19] ATHAWALE, Eur. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and polymethylmethacrylate En: Polymer Journal, Vol. 34, 1447-1451, 1998.

[20] BADILLO, L. RIOS, J. Estudio técnico para la producción y aplicaciones de copolímeros vinílicos de almidón. Bucaramanga, 1987, Trabajo de grado, Universidad Industrial de Santander, escuela de Ingeniería Química.

[21] BILLMEYER, Fred. Ciencia de los Polímeros. Barcelona: Reverté, 1975. 129 -136.

[22] CABRERA, Juan y NAVAS, Kelly. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano y redes poliméricas interpenetradas (IPN's) a partir de poliolsuspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca, y estireno. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.

[23] DESAI Sandip; PATEL Jigar and KUMAR Vijay. Polyurethane adhesive system from biomaterials-based polyol for bonding wood. En: International Journal of Adhesion & Adhesives. 23, 393-399 (2003).

[24] DESAI, Sonal et al. Structure- Property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker. En: Polym. Eng. Sci. 40(5), 1200, 2000.

[25] FRINGANT, C; DESBRIÈRES, J and RINAUDO, M., Physical properties of Acetylated Starch - based materials: relation with their molecular characteristics. Polymer, Vol. 37, No. 13, 1996. p. 2663 - 2673.

[26] KABASAKAI, Gunner. Use of castor Oil in the preparation of various Oilbased binders. En: Journal of Coatings Technology, Vol 68, 860, Sep. 1996.

[27] KALBE, Mochen; MULLER, Hanns-Peter and KOCH, Rainhard. Polymer blends containing starch and polyurethane. United States Patents. 1999.

[28] LIUCHENG Zhang and HUILEE Ding. Study on the Properties, Morphology, and Applications of Castor Oil Polyurethane–Poly(methyl methacrylate) IPNs Hebei. University of Technology, Tianjin, China 1996

[29] MATHEW, AJI and DUFRESNE, Alain. Plasticized waxy maize starch: Effect of Polyols and relative humidity on material properties. En: Biomacromolecules, 2002. p. 1101 - 1108.

[30] PATEL, P. and SUTHAR, B. Interpenetrating polymer Networks form castor Oil based polyurethane and poly (Methyl methacrylate). En: Polymer Journal, Vol.23, 399-402, 1987.

[31] PETROVIC Z. and FAINIK D. Preparation and properties of castor oil based polyurethanes. En: Journal of applied polymer science. Vol.29, 1984, 1031- 1040.

[32] PRASHANTHA, K et al. Interpenetrating polymer networks based on poliol modified castor oil polyurethane and poly (2- hydroxyethylmethacrylate) Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. En: Polymer, Vol. 40, 3153-3163, 1999.

[33] PRASHANTA, K et al. Interpenetrating Polymer Networks based on Polyol modified Castor Oil and Poly (2-hidroxyethyl methacrylate): Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. En: Bull. Master Sci., Vol. 24, No. 5, 2001. p. 535 - 538.

[34] PULIDO, Jorge, Fracture Behavior and Mechanical properties of urethane elastomers, Interpenetrating Polymer Networks and solution Type graft copolymers based on castor oil and Polystyrene. Trabajo de Maestría (Ingeniería Química). Universidad de Lehigh. 1976.

[35] SAUNDERS J H. The relations between polymer structure and properties in urethanes. En: Rubber chemistry and technology. Vol. 33, N^o5, December, 1960, 1259-1262.

[36] SAUNDERS, J and FRISCH, K. Polyurethanes. Chemistry and technology. Parte II, Volumen XVI, 1964; p. 400.