

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES
POLIMÉRICOS, POLIURETANOS E IPNs, A PARTIR DE ACEITE DE
HIGUERILLA MODIFICADO, ESTIRENO Y ALMIDÓN DE YUCA**

MANUEL FERNANDO VALERO VALDIVIESO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS MATERIALES
POLIMÉRICOS, POLIURETANOS E IPNs, A PARTIR DE ACEITE DE
HIGUERILLA MODIFICADO, ESTIRENO Y ALMIDÓN DE YUCA**

MANUEL FERNANDO VALERO VALDIVIESO

Ingeniero Químico

Disertación presentada como requisito para
Optar al título de Doctor en Ingeniería Química

Director de Tesis

Prof. ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA

Codirector

Prof. JORGE ENRIQUE PULIDO FLOREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2009**

DEDICATORIA

Este trabajo esta dedicado a mi madre, hermano y mi sobrino Juan Camilo, a mi familia, a Karina y mis amigos.

Los caminos de la vida

*...Yo pensaba que la vida era distinta
cuando era chiquitito yo creía
que las cosas eran fácil como ayer
que mi madre preocupada se esmeraba
por darme todo lo que necesitaba
y me doy cuenta que tanto así no es*

*porque a mi madre la veo cansada
de trabajar por mi hermano y por mi
y ahora con ganas quisiera ayudarla
y por ella la peleo hasta el fin
por ella luchare hasta que me muera...*

-Agradecimiento

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que de manera profesional o personal me han ayudado durante los años que ha durado este trabajo;

A mis directores de tesis, al profesor Álvaro Ramírez García y al profesor Jorge Enrique Pulido, a quienes debo mi más sincero agradecimiento por la confianza depositada en mí, y su impagable ayuda y colaboración.

Al profesor Zhengdong Cheng de Texas A&M University por su valiosa colaboración durante mi estancia en esa universidad y haberme facilitado el acceso a materia prima, técnicas y ensayos.

A los miembros del comité de tesis: profesor Issa Katime, profesor Jairo Perilla, Profesor Jairo René Martínez, profesor Ramiro Martínez por sus valiosos comentarios y sugerencias.

A mis compañeros de posgrado, por sus palabras de ánimo y los buenos momentos compartidos durante estos años.

A aquellos que pasaron o están aun el grupo de investigación en Polímeros, como estudiantes de carrera y/o profesionales, los cuales me brindaron todo su apoyo.

A Eduardo, Wilson, Guillermo y “Chucho” por su dedicación y trabajo al departamento durante todos estos años.

A mi madre, a ella debo todo lo que soy ya que sin su gran esfuerzo, dedicación y sacrificio yo no podría haber llegado hasta aquí.

A mi hermano y su nueva familia por estar siempre a mi lado.

A mi familia, por el apoyo incondicional que me han dado. Aunque no entendían nada de polímeros y redes interpenetradas sabían que eran importantes para mi, y eso era suficiente.

A Karina, por su constante apoyo y estímulo.

A todos mis amigos y de manera especial a Fabián Enrique y José Manuel, por su paciencia, cariño y por todas las cosas que compartimos día a día.

No quiero terminar esta dedicatoria sin reiterar mi agradecimiento a los profesores Álvaro Ramírez y Jorge Enrique Pulido porque además de dirigir la tesis me han brindado continuamente su amistad.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1: REVISIÓN DE LA LITERATURA	
1.1 FUNCIONALIZACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA	7
1.1.1 Transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol	7
1.1.2 Incorporación del almidón de yuca al aceite original y al aceite modificado por transesterificación	10
1.1.3 Modificación química del almidón por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite de higuera original y modificado para obtener los denominados poliol-glucósidos	11
1.2 SÍNTESIS DE POLIURETANOS A PARTIR DEL ACEITE DE HIGUERILLA	12
1.2.1 Uso del almidón en la síntesis de poliuretanos	15
1.3 SÍNTESIS DE REDES INTERPENETRADAS DE POLÍMERO (IPNs) A PARTIR DEL ACEITE DE HIGUERILLA.	17
1.4 CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS E IPNs	20
1.4.1 Caracterización fisicoquímica	20

1.4.1.1 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)	20
1.4.2.2 Ensayos de Hinchamiento	21
1.4.2 Caracterización fisicomecánica	22
1.4.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	22
1.4.2.2 Esfuerzo-deformación	23
1.4.2.3 Análisis térmico dinamomecánico (DMTA)	24
1.4.3 Caracterización morfológica	27
CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL	29
2.1 MATERIALES	29
2.2 SÍNTESIS	30
2.2.1 Síntesis de los polioles	30
2.2.1.1 Ruta 1: Transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol	30
2.2.1.2 Ruta 2: Incorporación del almidón de yuca al aceite original y al aceite modificado por transesterificación	31
2.2.1.3 Ruta 3: Modificación química del almidón por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite de higuera original y modificado para obtener los denominados poliál-glucósidos.	33
2.2.1.3.1 Preparación de los glucósidos a partir de etilenglicol y glicerina	33
2.2.1.3.2 Preparación de los poliál-glucósidos	34
2.2.2 Síntesis de los poliuretanos	35
2.2.2.1 Síntesis de los elastómeros de poliuretano a partir de los polioles	35
derivados del aceite de higuera modificado con pentaeritritol	

2.2.2.2 Síntesis de los elastómeros de poliuretano a partir de las suspensiones aceite-almidón y poliol-almidón	36
2.2.2.3 Síntesis de los elastómeros de poliuretano a partir de los poliol-glucósido	37
2.2.3 Síntesis de las redes interpenetradas de polímero simultáneamente formadas (SIN)	37
2.2.3.1 Síntesis de los SIN a partir de los polioles obtenidos por transesterificación del aceite con pentaeritritol	37
 2.3 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA	 38
2.3.1 Caracterización de las materias primas	38
2.3.1.1 Caracterización del aceite de higuera por cromatografía de gases de alta Resolución	38
2.3.1.2 Propiedades del almidón de yuca	38
2.3.2 Caracterización de los polioles	39
2.3.2.1 Espectroscopia MALDI TOF MS y espectroscopia FTIR	39
2.3.2.2 Índice de hidroxilo	40
2.3.3 Caracterización fisicoquímica de los poliuretanos e IPNs	41
2.3.3.1 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)	41
2.3.3.2 Resistencia al ataque químico	41
2.3.4 Caracterización fisicomecánica de los poliuretanos e IPNs	43
2.3.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	43
2.3.4.2 Tensión-deformación y dureza Shore A	43
2.3.4.3 Análisis térmico dinamo-mecánico (DMTA)	44
2.3.5 Caracterización morfológica de los poliuretanos e IPNs	45
 CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	 46

3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL ACEITE DE HIGUERILLA Y LOS POLIOLES OBTENIDOS	46
3.1.1 Caracterización del aceite de higuera	46
3.1.1.1 Cromatografía de gases de alta resolución	46
3.1.1.2 Espectroscopia de masas MALDI TOF MS	47
3.1.2 Caracterización de los polioles obtenidos por transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol (Ruta 1)	49
3.1.2.1 Espectroscopia de masas MALDI TOF MS y espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier FTIR	49
3.1.2.2 Esquema de la reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol	51
3.1.2.3 Índice de hidroxilo	52
3.1.3 Caracterización de los polioles obtenidos por incorporación de almidón de yuca al aceite de higuera y polioles derivados (Ruta 2)	53
3.1.3.1 Composición y propiedades del almidón de yuca	53
3.1.3.2 Resultados de la caracterización de los poliol-suspensión obtenido	55
3.1.3.2.1 Índice de hidroxilo	55
3.1.3.2.2 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)	57
3.1.3.2.3 Esquema de obtención de los poliol-suspensión	57
3.1.4 Caracterización de los poliol-glucósido obtenidos a partir de la modificación química del almidón por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite de higuera y polioles derivados (Ruta 3)	58
3.1.4.1 Resultados de la caracterización de los glucósidos	58

3.1.4.1.1 Espectroscopia de masas MALDI TOF	58
3.1.4.1.2 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)	61
3.1.4.1.3 Esquema de la reacción de glucosilación del almidón	62
3.1.4.2 Resultados de la caracterización de los poliol-glucósido	63
3.1.4.2.1 Índice de hidroxilo	63
3.1.4.2.2 Espectroscopia de masas MALDI TOF y espectroscopia de infrarrojos FTIR	64
3.1.4.2.3 Esquema de la reacción de obtención de los poliol-glucósido	66
3.1.5 Análisis comparativo del índice de hidroxilo de los polioles obtenidos a partir de las 3 rutas planteadas.	67
 3.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS POLIURETANOS SINTETIZADOS	 69
3.2.1 Poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol	69
3.2.1.1 Caracterización físico-química	70
3.2.1.1.1 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	70
3.2.1.1.2 Esquema de obtención de la red de poliuretano a partir del aceite original y el aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol	72
3.2.1.1.3 Resistencia al ataque químico	74
3.2.1.2 Caracterización físico-mecánica	79
3.2.1.2.1 Tensión-deformación y dureza Shore A	79
3.2.1.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	82
3.2.1.2.3 Análisis térmico dinamo-mecánico (DMTA)	84
3.2.1.3 Caracterización Morfológica	87

3.2.1.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	87
3.2.2 Poliuretanos obtenidos a partir de la incorporación de almidón	88
3.2.2.1 Caracterización fisicoquímica	88
3.2.2.1.1 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)	88
3.2.2.1.2 Resistencia al ataque químico	90
3.2.2.2 Caracterización físico-mecánica	96
3.2.2.2.1 Tensión-deformación y dureza Shore A	96
3.2.2.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	100
3.2.2.2.3 Análisis térmico dinamo-mecánico (DMTA)	101
3.2.2.3 Caracterización morfológica	104
3.2.2.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	104
3.2.3 Poliuretanos sintetizados a partir de los poliol-glucósidos	106
3.2.3.1 Caracterización fisicoquímica	106
3.2.3.1.1 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)	106
3.2.3.1.2 Resistencia al ataque químico	108
3.2.3.2 Caracterización fisicomecánica	114
3.2.3.2.1 Tensión-deformación y dureza Shore A	114
3.2.3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	117
3.2.3.2.3 Análisis térmico dinamo-mecánico (DMTA)	118
3.2.3.3 Caracterización morfológica	120
3.2.3.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	120
3.2.4 Análisis comparativo de los resultados obtenidos a partir de los polioles penta (transesterificación del aceite con pentaeritritol), los poliol-suspensión (mezcla física almidón-poliol) y los poliol-glucósido (modificación química del almidón por glucosilación)	121
3.2.4.1 Caracterización fisicoquímica	121

3.2.4.1.1 Determinación de la densidad de entrecruzamiento a partir de ensayos de hinchamiento	121
3.2.4.2 Caracterización físico-mecánica	122
3.2.4.2.1 Tensión-deformación y dureza shore A	122
3.2.4.2.2 Análisis térmico dinamo-mecánico (DMTA)	125
 3.3 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS REDES INTERPENETRADAS DE POLÍMERO SIN SINTETIZADAS	 128
3.3.1 Propiedades de los SIN obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritrol	129
3.3.1.1 Caracterización fisicoquímica	129
3.3.1.1.1 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)	129
3.3.1.1.2 Resistencia al ataque químico	130
3.3.1.2 Caracterización Físico-mecánica	134
3.3.1.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	134
3.3.1.2.2 Tensión-deformación y dureza Shore A	135
3.3.1.2.3 Análisis térmico dinamo-mecánico (DMTA)	137
3.3.1.3 Caracterización Morfológica (Microscopia electrónica de barrido)	142
	146
 CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES	
 CAPÍTULO 5: RECOMENDACIONES	 150
 BIBLIOGRAFÍA	 151
 ANEXOS	

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Estructura del triglicérido del ácido ricinoleico	7
Figura 1.2. Reacción de transesterificación entre el aceite de higuera y glicerol	8
Figura 1.3. Posibles productos de la reacción de transesterificación entre el aceite de higuera y el pentaeritritol	9
Figura 1.4. Estructura de la a). Amilosa y b). Amilopectina	11
Figura 1.5. Reacción general de Glucosilación (ruptura del almidón en unidades monosacáridos)	12
Figura 1.6. Diagrama esquemático de los segmentos de poliuretano	13
Figura 1.7. Estructura de las redes interpenetradas de polímero IPN: a.semi-IPN y b. full-IPN compuesto por dos polímeros reticulados	18
Figura 1.8. Métodos tradicionales para la preparación de IPNs: a) Secuencial y b) Simultáneo	18
Figura 2.1. Esquema de funcionamiento del espectrómetro de masas MALDI TOF	39

Figura 3.1. Cantidad relativa (%) de ácidos grasos mayoritarios presentes en el aceite de higuera	46
Figura 3.2. Espectro de masas del aceite de higuera sin modificar por MALDI TOF en el intervalo de 100-1500 m/z.	48
Figura 3.3. Espectro de masas del poliol penta 1 por MALDI TOF en el intervalo de 200-1500 m/z.	50
Figura 3.4. Espectros FTIR del aceite de higuera sin modificar, penta 0 y penta 1.	51
Figura 3.5. Productos de la reacción de transesterificación del aceite de higuera usando pentaeritritol	52
Figura 3.6. Índice de hidroxilo del aceite de higuera y los polioles obtenidos por transesterificación con pentaeritritol (polioles Penta) y glicerina (polioles Glice).	53
Figura 3.7. Espectro IR del almidón puro	54
Figura 3.8. Relación entre el índice de hidroxilo del poliol y el porcentaje de agente modificador.	56
Figura 3.9. Índice de hidroxilo de las suspensiones aceite-almidón, penta 0-almidón y penta 1-almidón con un contenido de almidón del 5%.	56
Figura 3.10. Espectro infrarrojo FTIR del aceite de higuera y la suspensión aceite-almidón al 5%.	57

Figura 3.11. Esquema de obtención de las suspensiones (mezcla física) a. aceite de higuera-almidón y b. aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol-almidón.	58
Figura 3.12. Espectro de masas del glucósido de etilenglicol (GE) por MALDI TOF en el intervalo de 100-1500 m/z.	59
Figura 3.13. Espectro de masas del glucósido de glicerol (GG) por MALDI TOF en el intervalo de 100-1500 m/z.	61
Figura 3.14. a. Espectro FTIR del glicerol glucósido y la mezcla física glicerol+almidón y b. detalle del espectro entre una longitud de onda de 1200 cm^{-1} y 700 cm^{-1} .	62
Figura 3.15. Esquema de la reacción de glucosilación del almidón usando a. etilenglicol y b. glicerol para obtener glucósidos GE y GG, respectivamente.	63
Figura 3.16. Índice de hidroxilo de los poliol-glucósidos	64
Figura 3.17. Espectro de masas del poliol-glucósido (P1GE-10%) preparado de penta 1 P1 y contiene 10% del glucósido de glicerol por MALDI TOF entre 500-2000 m/z.	65
Figura 3.18. Espectro infrarrojo FTIR de penta 1 (P1) y del poliol-glucósido (P1GE-10%) preparado de penta 1 y contiene 10% del glucósido de glicerol.	66
Figura 3.19. Esquema de la reacción de obtención del poliol-glucósido a partir del aceite de higuera (CO) y el glucósido de etilenglicol (GE)	67

Figura 3.20. Índice de hidroxilo de los polioles obtenidos según la ruta de modificación	68
Figura 3.21. Relación entre el porcentaje de agente modificador y el índice de hidroxilo del polirol obtenido a partir del aceite de higuera y almidón de yuca sin modificar (mezcla física), y modificado por glucosilación con etilenglicol o glicerol, y posterior transesterificación con el aceite	69
Figura 3.22. Espectros FTIR del di-isocianato y el poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera (relación NCO/OH=1)	71
Figura 3.23. Espectro FTIR de los poliuretanos obtenidos del aceite de higuera (CO) y de penta 1 (P1)	72
Figura 3.24. Esquema de obtención de la red de poliuretano a. a partir del aceite de higuera y b. a partir de los polioles obtenidos del aceite de higuera modificado por transesterificación.	73
Figura 3.25. Enlaces de hidrógeno a. entre segmentos duros que contienen grupos uretano y b. entre segmentos duros que contienen grupos uretano y segmentos suaves que contienen grupos ésteres	74
Figura 3.26. Porcentaje de hinchamiento de los poliuretanos sintetizados a partir del aceite modificado por transesterificación con pentaeritrol.	76
Figura 3.27. Relación entre la densidad de entrecruzamiento y	79

el porcentaje de agente modificador (pentaeritritol o Glicerol) para los poliuretanos sintetizados a partir de aceite modificado por transesterificación (relación NCO/OH=0.7).

Figura 3.28. Curvas tensión-deformación de poliuretanos a partir del aceite de higuera sin modificar, y polioles obtenidos a partir de la transesterificación del aceite con pentaeritritol y glicerol. Relación NCO/OH=0.7 82

Figura 3.29. Termogramas TGA de los poliuretanos (relación NCO/OH=0.7) a. PU-P0-0.7 (penta 0), b. PU-P1-0.7 (penta 1) y c. PU-P2-0.7 (penta 2) 83

Figura 3.30. Curvas dinamo-mecánicas del aceite de higuera (CO, Relación NCO/OH=0.9) y de penta 1 (P1, Relación NCO/OH=0.7) en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento (E') y b. $\tan(\delta)$ 86

Figura 3.31. Microfotografías SEM de los poliuretanos a. del aceite de higuera sin modificar, relación NCO/OH=0.9 y b. de penta 1, relación NCO/OH=0.7 (Con Potencial de aceleración: 15 Kv, Magnificación: *1200 (25 μ m), WD = 15 mm) 87

Figura 3.32. Espectros IR de los poliuretanos obtenidos del aceite de higuera (PU-CO) y de la suspensión aceite de higuera-almidón con 5% (PU susCO-C-5), con relación molar NCO/OH=1 89

Figura 3.33. Estructura de la red de poliuretano obtenida a partir de la suspensión aceite de higuera-almidón 89

Figura 3.34. Grado de hinchamiento en diferentes solventes de los poliuretanos sintetizados a partir de la suspensión aceite de higuera-almidón en función del contenido de almidón (almidón tipo comercial (C); relación NCO/OH=1)	91
Figura 3.35. Relación entre la densidad de entrecruzamiento y el porcentaje de agente modificador para los poliuretanos sintetizados a partir de aceite modificado por transesterificación	93
Figura 3.36. Resistencia al ataque químico de los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones aceite-almidón, penta 0-almidón y penta 1-almidón (contenido de almidón del 5% y especie comercial (C); relación NCO/OH=1)	94
Figura 3.37. Dependencia de la densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite, penta 0 y penta 1, y las respectivas suspensiones poliol-almidón con un porcentaje de almidón tipo comercial del 5%.	95
Figura 3.38. Resistencia al ataque químico de los poliuretanos sintetizados a partir de las suspensiones penta 0-almidón y penta 1-almidón según la especie de almidón utilizada	96
Figura 3.39. a. Curvas esfuerzo-deformación y b. propiedades mecánicas, de los poliuretanos obtenidos a partir de la suspensión aceite de higuera-almidón en función del contenido de almidón	97
Figura 3.40 Módulo de elasticidad de los poliuretanos	98

obtenidos a partir de las suspensiones aceite-almidón en función del contenido de almidón

Figura 3.41. Variación de las propiedades mecánicas del poliuretano partir de las diferentes suspensiones polialcohol-almidón 99

Figura 3.42. TGA de los poliuretanos obtenidos a partir: a. del aceite de higuera original y b. de la suspensión aceite-almidón con 5% 101

Figura 3.43. Curvas dinamo-mecánicas del poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera (CO), suspensión aceite-almidón 3%, suspensión aceite-almidón 5% y suspensión aceite-almidón 9% en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento E' y b. $\tan(\delta)$ 103

Figura 3.44. Curvas dinamo-mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir de la suspensión P1-almidón 5% relación $NCO/OH=1$, suspensión P1-almidón 5% relación $NCO/OH=0.9$ y suspensión P1-almidón 5% relación $NCO/OH=0.8$ en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento E' y b. $\tan(\delta)$ 104

Figura 3.45. Detalle de la SEM microfotografía del gránulo de almidón dentro de la matriz de poliuretano 105

Figura 3.46. SEM microfotografías del poliuretano a partir de la suspensión aceite-almidón que contienen un porcentaje de almidón del a. 3%, b. 5% y c. 9% 106

Figura 3.47. Espectro infrarrojo FTIR de los poliuretanos sintetizados a partir del aceite sin modificar y del poliol-glucósido CO-GG10% obtenido por transesterificación del aceite de higuera con 10% de glucósido de glicerol	107
Figura 3.48. Estructura de la red de poliuretano sintetizada a partir del aceite de higuera-glucósido de etilenglicol (CO-EG)	107
Figura 3.49. Resistencia al ataque químico de los poliuretanos obtenidos a partir de los poliol-glucósidos	108
Figura 3.50. Dependencia de la densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos a partir del almidón modificado por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite, penta 0 y penta 1	114
Figura 3.51. Propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir de los poliol-glucósido (relación molar NCO/OH =0.9): Esfuerzo tensil máximo (MPa)	115
Figura 3.52. Propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir de los poliol-glucósido (relación molar NCO/OH =0.9): Elongación de ruptura (%)	116
Figura 3.53. Propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir de los poliol-glucósido (relación molar NCO/OH =0.9): Dureza shore A	116
Figura 3.54. Curvas tensión-deformación de poliuretanos	117

preparados a partir de CO-EG, CO-GG, P0-EG, P0-GG, P1-EG y P1-GG que contienen 5 y 10% de glucósido. Relación molar NCO/OH=0.9

Figura 3.55. Termogramas TGA de los poliuretanos (relación NCO/OH=0.9) a. PU-CO-GG-5% (aceite de higuera con 5% de glucósido de glicerol) y b. PU-P1-GG-5% (penta 1 con 5% de glucósido de glicerol) 118

Figura 3.56. Curvas dinamo-mecánicas del poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera-glucósido (COGG10%), penta 0-glucósido (P0GG10%), y penta 1-glucósido (P1GG10%) en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento E' y b. $\tan(\delta)$ 119

Figura 3.57. Microfotografías SEM de los poliuretanos obtenidos: a. del poli-ol-glucósido P1GG10% obtenido de penta 1 con un porcentaje del 10% del glucósido de glicerol y b. del poli-ol-glucósido P1EG10% obtenido penta 1 con un porcentaje del 10% del glucósido de etilenglicol 120

Figura 3.58. Relación entre la densidad de entrecruzamiento y el porcentaje de agente modificador para los poliuretanos sintetizados a partir de aceite modificado por las tres rutas planteadas 121

Figura 3.59. Esfuerzo tensil máximo de los poliuretanos según el tipo de poli-alcohol utilizado en la síntesis. 123

Figura 3.60. Dureza shore A de los poliuretanos según el tipo de poli-alcohol utilizado en la síntesis. 123

Figura 3.61. Curvas de tensión-deformación de los poliuretanos obtenidos a partir de la suspensión aceite-almidón y penta 0-almidón, y los poliol-glucósido	124
Figura 3.62. Curvas dinamo-mecánicas del poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera original (CO, sin modificación), de la suspensión aceite de higuera-almidón al 5% (SusCO-5%) y del aceite de higuera-glucósido (COGG10%), en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento E' y b. $\tan(\delta)$	125
Figura 3.63. Curvas dinamo-mecánicas del poliuretano obtenido a partir del poliol penta 1 (P1, obtenido por transesterificación del aceite con pentaeritritol), de la suspensión penta 1-almidón al 5% (SusP1-5%) y de penta 1-glucósido (P1GG10%), en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento E' y b. $\tan(\delta)$	126
Figura 3.64. Dependencia de la temperatura de transición vítrea determinada por DMTA de los poliuretanos obtenidos sobre el índice de hidroxilo de los polioles	128
Figura 3.65. Espectro de IPN Poliuretano/poliestireno	129
Figura 3.66. Esquema de obtención de la red interpenetrada de polímero poliuretano/poliestireno	131
Figura 3.67. Porcentaje de hinchamiento frente a los solventes evaluados de los SIN obtenidos a partir del aceite original y	132

modificado

Figura 3.68. Variación de peso de las muestras sometidas a extracción con tolueno	133
Figura 3.69. Porcentaje de hinchamiento teórico y experimental de algunos IPNs.	134
Figura 3.70. Termogramas comparativos de IPN's obtenidos a partir del aceite de higuera sin modificar en función del porcentaje de poliestireno	135
Figura 3.71. Propiedades de los SIN sintetizados en los cuales la red de poliuretano se obtuvo a partir del aceite de higuera (CO), penta 1 (P1) y penta 2 (P2) con una relación molar NCO/OH=1	137
Figura 3.72. Curvas dinamo-mecánicas de los IPNs sintetizados con una composición PUPS=80/20, en los cuales la red de poliuretano fue obtenida a partir del aceite de higuera (CO) y penta 1 (P1) con una relación NCO/OH=1, en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento (E') y b. $\tan(\delta)$	138
Figura 3.73 Módulo de almacenamiento experimental versus composición para los SIN poliuretano/poliestireno comparado con los modelos módulo-composición	141
Figura 3.74. Curvas dinamo-mecánicas de los IPNs sintetizados con diferente composición poliuretano/poliestireno (PU/PS), en los cuales la red de poliuretano fue obtenida a	142

partir del poliol penta 1 (P1) con una relación NCO/OH=1, en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento (E') y b. $\tan(\delta)$.

Figura 3.75. Microfotografías SEM de SInS preparados del poliol penta P1, con diferente composición de poliestireno y una relación NCO/OH=1(a): PU/PS = 100/0, (b): PU/PS = 90/10, (c): PU/PS = 80/20, (d): PU/PS = 70/30 y (e): PU/PS = 60/40 144

Figura 3.76. Microfotografías SEM de SInS con composición de poliestireno PU/PS = 80/20 y una relación NCO/OH=1 preparados a partir de (a): penta 1 (P1), (b): aceite de higuera (CO) 145

LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1. Relación entre el comportamiento viscoelástico y el grado de interpenetración -o mezclado- entre las redes que conforman el IPN	25
Tabla 2.1. Detalles de los materiales usados	30
Tabla 2.2. Concentraciones de agente modificador (porcentaje masa de agente modificador/masa de aceite) utilizadas para la transesterificación cuando se utilizó pentaeritritol y glicerol	31
Tabla 2.3. Nomenclatura de las suspensiones aceite-almidón preparadas a partir del almidón comercial, según el porcentaje de almidón	33
Tabla 2.4. Nomenclatura de las suspensiones poliol-almidón, preparadas con un 5% de almidón, según la especie de almidón utilizada.	33
Tabla 2.5. Relaciones peso de glucósido/ peso de poliol utilizados en la Síntesis de los poliol-glucósido de etilenglicol y glicerol, respectivamente.	35
Tabla 2.6. Poliuretanos sintetizados a partir de suspensiones poliol-almidón, según el tipo de poliol, la especie de almidón y la relación molar NCO/OH establecidos.	36

Tabla 3.1. Componentes individuales del aceite de higuera identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF	48
Tabla 3.2. Componentes individuales del poliol 1 identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF	50
Tabla 3.3. Caracterización de las especies de almidón comercial, venezolana y brasilera.	54
Tabla 3.4. Componentes individuales del glucósido de etilenglicol (GE) identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF	59
Tabla 3.5. Componentes individuales del glucósido de glicerol (GG) identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF.	60
Tabla 3.6. Componentes individuales identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF del poliol-glucósido (P1GE-10%), preparado a partir de penta P1 y contiene 10% del glucósido de glicerol.	64
Tabla 3.7. Índice de hidroxilo de los polioles obtenidos por transesterificación del aceite con pentaeritritol y glicerol.	70
Tabla 3.8. Ensayo de resistencia al ataque químico de los poliuretanos	75
Tabla 3.9. Estimación de los parámetros de interacción de los	78

PU obtenidos a partir del aceite original y el aceite modificado.

Tabla 3.10. Densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos del aceite modificado por transesterificación con glicerol. 77

Tabla 3.11. Densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos del aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol. 77

Tabla 3.12. Propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación. 81

Tabla 3.13. Temperaturas de descomposición para los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado con pentaeritritol 84

Tabla 3.14. Relación entre la densidad de entrecruzamiento y el módulo de almacenamiento del poliuretano (temperatura absoluta = 298 K), de los PU obtenidos del aceite original y el aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol 86

92
Tabla 3.15. Densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones aceite de higuera-almidón de yuca –según el porcentaje de almidón incorporado- (relación NCO/OH=0.9).

Tabla 3.16. Propiedades mecánicas de los poliuretanos 100

obtenidos a partir de las suspensiones penta 1-almidón y penta 0-almidón

Tabla 3.17. Temperaturas de descomposición para los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado con pentaeritritol 101

Tabla 3.18. Relación entre la densidad de entrecruzamiento y el módulo de almacenamiento del poliuretano 103

Tabla 3.19. Relación entre la densidad de entrecruzamiento y el módulo de almacenamiento del poliuretano de los poliuretanos obtenidos a partir de la suspensión penta 1-almidón con diferente relación molar NCO/OH 104

Tabla 3.20. Estimación de los parámetros de interacción de los PU obtenidos a partir del aceite original y el aceite modificado. 110

Tabla 3.21. Densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos del almidón de yuca modificado por glucosilación con etilenglicol y posterior transesterificación con el aceite de higuera y polioles derivados del aceite de higuera modificado con pentaeritritol 112

Tabla 3.22. Densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos del almidón de yuca modificado por glucosilación con glicerol y posterior transesterificación con el aceite de higuera y polioles derivados 113

del aceite de higuera modificado con pentaeritritol

Tabla 3.23. Temperaturas de descomposición para los poliuretanos PU-CO-GG-5%, PU-P0-GG-5%, PU-P1-GG-5% y PU-P1-EG-5% 118

Tabla 3.24. Relación entre la densidad de entrecruzamiento y el módulo de almacenamiento del poliuretano (temperatura absoluta = 298 K), de los PU obtenidos a partir de aceite-glucósido, poliol 0-glucósido y poliol 1-glucósido 120

Tabla 3.25. Ensayo de resistencia al ataque químico de los SIN. 132

Tabla 3.26. Temperatura de transición vítrea obtenida de los datos experimentales por DMTA y según la ecuación empírica de Wood, y el factor de compatibilidad (θ) calculado según la ecuación de Xiao. 139

TITULO: Síntesis y caracterización de nuevos materiales poliméricos, poliuretanos e IPNs, a partir de aceite de higuera modificados, estireno y almidón de yuca*

AUTOR: Ing. Manuel Fernando Valero Valdivieso**

Palabras Clave: Aceite de higuera, relaciones estructura-propiedades, MALDI TOF MS, IPNs

RESUMEN

Se modificó la estructura del aceite de higuera mediante tres rutas: Ruta 1: Transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol, Ruta 2: incorporación del almidón de yuca al aceite original y al aceite modificado por transesterificación y Ruta 3: modificación química del almidón por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite de higuera original y modificado para obtener los denominados poliol-glucósidos. Se validó la funcionalización del aceite de higuera mediante los ensayos de espectroscopia de masas MALDI TOF, espectroscopia de infrarrojos FTIR y el cambio en la funcionalidad hidroxílica. Se formularon relaciones funcionalidad-agente modificador para los polioles obtenidos. Se sintetizaron poliuretanos e IPNs a partir de los polioles obtenidos a partir del aceite de higuera original y modificado. Se evaluó el efecto de la modificación del aceite sobre las propiedades físico-químicas, físico-mecánicas y morfológicas de los materiales sintetizados. Esta disertación se centró en examinar la relación estructura-propiedades de poliuretanos y redes interpenetradas de polímero (IPNs) obtenidos a partir del aceite de higuera modificado. Se estudió la influencia de factores como funcionalidad del poliol, relación molar de grupos NCO/OH del poliuretano, interacción polímero-relleno, interacciones intra- o también inter-moleculares entre las redes, estructura química y composición poliuretano/poliestireno del IPN, sobre las propiedades finales de los materiales obtenidos.

*Trabajo de grado para optar al título de Doctor en Ingeniería Química

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas Escuela de Ingeniería Química
Doctorado en Ingeniería Química

Director: Prof. Álvaro Ramírez García Codirector: Prof. Jorge Enrique Pulido

TITLE: Synthesis and characterization of new polymeric materials, polyurethane and IPNs, from castor oil modified, cassava starch and styrene*

AUTHOR: Ing. Manuel Fernando Valero Valdivieso**

Key Words: Castor oil, structure-property relations, MALDI TOF MS, IPNS

ABSTRACT

A series of polyols were prepared from castor oil (CO) and cassava starch (S) by two routes in order to obtain products with high hydroxyl content: a) Incorporation of starch granules into the original castor oil and pentaerythritol- modified castor oil and b) Modification of starch by glycosylation and transesterification with castor oil and castor oil modified. The resultant polyols were characterized by hydroxyl value, *Fourier* transform infrared spectroscopy (FTIR) and Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectroscopy (MALDI TOF MS). MALDI TOF MS was used to detect and characterize the components of castor oil and to determine the products of the transesterification reaction. Several polyurethanes (PU) were synthesized by reacting the different polyols derived from castor oil and cassava starch with 4,4-diphenyl methane diisocyanate (MDI) and isophorone diisocyanate (IPDI). The crosslink density of polyurethanes was determined by swelling tests using the Flory-Rehner's equation. The variation of the crosslink density of polyurethanes was studied based on the hydroxyl value of the polyol utilized in the synthesis. The effect of polyol modification on the mechanical, chemical and thermal properties of the resulting polyurethanes was evaluated as a function of the percent of modifier agent (pentaerythritol, starch or starch-derived glycosides). The properties of the elastomeric polyurethanes were studied related to their chemical structure and morphology.

*Dissertation submitted to qualify the title of Doctor in Chemical Engineering

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas Escuela de Ingeniería Química
Doctorado en Ingeniería Química

Director: Prof. Álvaro Ramírez García Codirector: Prof. Jorge Enrique Pulido

LISTADO DE PUBLICACIONES

Los resultados de esta disertación se publicaron en:

1. **Ingeniería e Investigación:** Universidad Nacional. Print ISSN 0120-5609. Ing. Investig. *vol.27 no.1 Bogotá Jan./Apr. 2007*
2. **Revista Facultad de Ingeniería:** Universidad de Antioquia. ISSN 0120-6230. versión impresa. *Revista Nro. 39 - Marzo de 2007.*
3. **Revista Iberoamericana de Polímeros.** ISSN 1988-4206. *Volumen 8 Número 3. Julio 2007 pp. 220-234*
4. **Revista Iberoamericana de Polímeros.** ISSN 1988-4206. *Volumen 9(3), Abril de 2008 pp. 102-118*
5. **Journal of Elastomers and Plastics:** Journal id: JEP 091785. Sage Publications 2008 Online ISSN: 1530-8006 Print ISSN: 0095-2443
DOI: 10.1177/0095244308091785
6. **Revista Química Nova.** Print ISSN 0100-4042. Publication of Sociedade Brasileira de Química. [REF.: 218/08] *In press*
7. **Revista ION.** ISSN: 0120-100X. , v.19, n.1, 2007
8. **Polímeros Ciencia y Tecnología.** Print ISSN 0104-1428. Publication of Associação Brasileira de Polímeros. *Código do Trabalho: 0189, In press*
9. **Journal of American Chemical Society (JAOCS).** Print ISSN: 0003-021X. Published by AOCS Press. Revised Manuscript ID JAOCS-08-0348.R1

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la síntesis de poliuretanos y redes interpenetradas de polímero (IPNs) ha recibido considerable atención desde el punto de vista académico e industrial por la variedad de usos y aplicaciones de estos materiales en distintos campos. Debido a su disponibilidad y bajo costo, algunos aceites vegetales han sido usados en la preparación de poliuretanos e IPNs. Dentro de estos aceites, especial interés ha recibido el de higuera ya que se caracteriza por ser uno de los pocos aceites vegetales cuya composición se reduce casi a la de un solo componente: el 90% corresponde al triglicérido del ácido ricinoleico [1, 2].

Numerosos estudios se han realizado empleando el aceite de higuera como materia prima para la obtención de elastómeros de poliuretano, debido a su composición, estructura química y funcionalidad. Las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y morfológicas de estos materiales dependen del contenido de segmentos duros y suaves, la estructura química de cada segmento y la historia térmica del material. Los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera son polímeros entrecruzados; las propiedades de los polímeros entrecruzados están controladas por la densidad de entrecruzamiento. La densidad de entrecruzamiento de un material depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de las especies reactivas. Diversos poliuretanos entrecruzados se han sintetizado a partir del aceite de higuera debido a sus propiedades de resistencia química a los solventes y resistencia a la abrasión [3, 4, 5].

Los poliuretanos obtenidos a partir del aceite presentan propiedades como bajo módulo de elasticidad, baja resistencia a la rasgada y baja resistencia a tratamientos con altas temperaturas. Estas propiedades son atribuidas principalmente a la baja funcionalidad del aceite (índice de hidroxilo= 2.7), la

baja velocidad de curado, debido a que los grupos hidroxilo se ubican en carbonos secundarios, y a las largas cadenas de ácidos grasos del aceite que originan un poliuretano de estructura irregular, causada por los impedimentos estereoquímicos durante la formación [6, 7].

Una manera de modificar las propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera es la preparación de redes interpenetradas con otros monómeros como estireno, metacrilato y formaldehído, entre otros [8]. Las redes interpenetradas de polímeros son una combinación de dos o más polímeros que forman una red, en la que al menos uno es polimerizado y/o reticulado en presencia del otro(s) [9].

Otra alternativa utilizada ha sido la modificación del aceite con alcoholes poli-hidroxílicos con el fin de obtener un poliol de mayor funcionalidad. Al aumentar la funcionalidad de un poliol se modifican las propiedades fisicomecánicas y fisicoquímicas del poliuretano y de los IPNs, debido a que se produce un aumento en el nivel de injertamiento y la densidad de entrecruzamiento del polímero. La mayoría de la literatura publicada ha ilustrado el uso del glicerol para la transesterificación del aceite de higuera. Dentro de estas investigaciones se encuentra la realizada por Prashantha y colaboradores [10, 11, 12], que sintetizaron IPN's a partir de aceite de higuera modificado con glicerol y PHEMA (poli(hidroximetilmetacrilato)). Athawale y colaboradores [11] también utilizaron el aceite de higuera modificado con glicerol, pero con el sistema poliuretano/poli(metilmetacrilato). Los IPNs sintetizados a partir del aceite de higuera modificado con glicerol mostraron mejores propiedades mecánicas y químicas con relación a los materiales obtenidos con el aceite sin modificación alguna. Sin embargo, al utilizar glicerol para la transesterificación, el triglicérido obtenido posee baja estabilidad térmica y es fácilmente descompuesto a altas temperaturas [13].

El número de grupos hidroxilo de un poliol también puede ser modificado por incorporación de compuestos que contengan un mayor número de estos grupos por molécula, como es el caso del almidón. Desai y colaboradores [14] utilizaron el almidón como entrecruzante en elastómeros de poliuretano. Seung-Kyu [15] incorporó gránulos de almidón en un sistema de poliuretano. Tanto Desai, como Seung-Kyu encontraron que al aumentar el contenido de almidón disminuye la elongación de ruptura y aumenta la fuerza tensil. Sin embargo, el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los materiales mostró la aparición de dos temperaturas de transición vítrea en el material lo que indica la separación de fases. El principal problema que encontraron estos autores al manipular el almidón es su carácter hidrofílico en contraste con el carácter hidrofóbico del poliuretano lo que genera separación entre las fases presentes, problema que aún no se ha podido controlar [14, 15, 16].

En esta tesis se propuso demostrar que es posible modificar la estructura de la molécula característica del aceite de higuera mediante adición de diversas funciones químicas para obtener polioles de mayor funcionalidad. Así, los polioles obtenidos a partir del aceite de higuera modificado se utilizaron como materia prima para la obtención de materiales poliméricos, poliuretanos e IPNs, con mayor grado de entrecruzamiento. El objetivo de este trabajo fue establecer relaciones estructura-propiedades de materiales, poliuretanos e IPNs, obtenidos a partir del aceite de higuera modificado.

Se investigó la funcionalización del aceite de higuera y la relación estructura-funcionalidad de los polioles resultantes. Se llevó a cabo la síntesis de polioles obtenidos a partir de recursos naturales, como el aceite de higuera y el almidón de yuca. Se plantearon tres rutas de obtención para los polioles:

1. Transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol. Se aprovechó el potencial del aceite de higuera mediante reacciones de transesterificación

con otro poliol, en este caso con pentaeritritol, para obtener un poliol con funcionalidad y estructura química diferentes.

2. Incorporación del almidón de yuca al aceite original y al aceite modificado por transesterificación. Se buscó incrementar la funcionalidad del aceite mediante la incorporación de gránulos de almidón de yuca debido a los grupos hidroxilo presentes en la estructura del almidón.
3. Modificación química del almidón por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite de higuera original y modificado para obtener los denominados poliol-glucósidos. Se propuso utilizar la reacción de glucosilación para dividir el almidón en unidades monosacáridos. El glucósido obtenido reaccionó por transesterificación con el aceite de higuera y el aceite modificado por transesterificación. Esta ruta surgió como búsqueda de una alternativa de un mejor aprovechamiento de los grupos hidroxilo del almidón.

Se determinaron las propiedades fisicoquímicas de los polioles obtenidos en función de la cantidad de agente modificador utilizado en cada ruta. La investigación abordó el estudio de los productos de la reacción de transesterificación del aceite mediante espectroscopia de masas MALDI TOF. Esta técnica es de reciente aplicación para caracterizar aceites. Se destaca que su utilización en esta investigación resultó adecuada para establecer la composición de los polioles desarrollados.

Se evaluaron las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y morfológicas de los poliuretanos e IPNs obtenidos en función de varios factores como composición y características de los componentes, estructura química de los polímeros e interacciones intra- o también inter-moleculares entre las redes. Este trabajo se centró en establecer relaciones entre estructura química, morfología y propiedades de los materiales obtenidos a partir del aceite de higuera modificado según las rutas planteadas.

También se estudió el efecto de la estructura química del poliuretano, que depende del tipo de poliol utilizado durante la síntesis, sobre las propiedades de los materiales obtenidos. Uno de los mayores retos que se plantearon fue determinar cual es la influencia del grado de entrecruzamiento e injertamiento sobre las propiedades térmicas, mecánicas, de resistencia al ataque químico y de compatibilidad entre las redes poliméricas del IPN, según las interacciones presentadas entre los segmentos de la fase de poliuretano.

En el caso de los materiales que contienen almidón se intentó evitar la segregación de fases, debido al carácter hidrofílico del almidón en contraste con el carácter hidrofóbico del poliuretano. Se buscó mejorar la interacción almidón-matriz de poliuretano, con el propósito de controlar la separación de fases. Se investigó como se modifican los enlaces de hidrógeno en los poliuretanos en función de la estructura química del poliol y el contenido de segmentos duros. Adicionalmente, se estudió la influencia del tipo de almidón de yuca sobre las propiedades de los polímeros obtenidos, según el contenido de amilosa y amilopectina. Por otro lado, al modificar químicamente el almidón por glucosilación se incrementa la funcionalidad hidroxílica del poliol resultante, por lo que se incrementa la densidad de entrecruzamiento del poliuretano. Se comparó el efecto de la incorporación directa y la modificación química del almidón sobre la morfología y propiedades finales del polímero obtenido.

El desarrollo de esta tesis condujo a un mayor entendimiento de las reacciones de polimerización de materiales, poliuretanos e IPNs, que dependen de la estructura y composición del poliol, del diisocianato y de la red de poliestireno, y a un conocimiento más profundo de las relaciones entre la estructura y las propiedades de los mismos. En consecuencia, el principal resultado del trabajo se materializa en la obtención de nuevos materiales que difieren tanto en composición química como en propiedades fisicoquímicas, fisicomecánicas y morfológicas.

Esta tesis esta dividida en cinco capítulos. En el primer capítulo se presenta una breve revisión de la literatura y antecedentes relacionados con la modificación del aceite de higuera y la síntesis de poliuretanos e IPNs a partir del aceite original y el aceite modificado. El segundo capítulo muestra los protocolos experimentales utilizados en la síntesis y la caracterización tanto de los polioles como de los materiales poliméricos obtenidos. En el tercer capítulo se reportan los resultados y discusión con relación a la caracterización fisicoquímica de los polioles obtenidos a partir del aceite modificado. También se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica, fisicomecánica y morfológica de los elastómeros de poliuretano e IPNs obtenidos a partir del aceite de higuera modificado según las rutas planteadas. En los últimos capítulos se presentan las conclusiones y recomendaciones del trabajo.

Los resultados obtenidos plantean nuevos interrogantes y líneas de investigación relacionadas con el estudio del mecanismo de biodegradación de los poliuretanos e IPNs obtenidos a partir del aceite de higuera modificado, y el estudio de la estructura-morfología-propiedades y su relación con la cinética de formación de las redes que conforman el IPN.

El presente trabajo fue financiado por mediante un convenio entre el Sena y Colciencias, a través del soporte del proyecto de investigación identificado con el código 1102-08-12731 titulado: PREPARACIÓN Y EVALUACION DE NUEVOS MATERIALES POLIMERICOS TIPO IPN, A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERA MODIFICADO, ESTIRENO Y ALMIDÓN DE YUCA. Propuesta presentada y realizada por el grupo de investigación en polímeros de la Universidad industrial de Santander, en la línea de investigación sobre Desarrollo de Materiales con aplicación tecnológica.

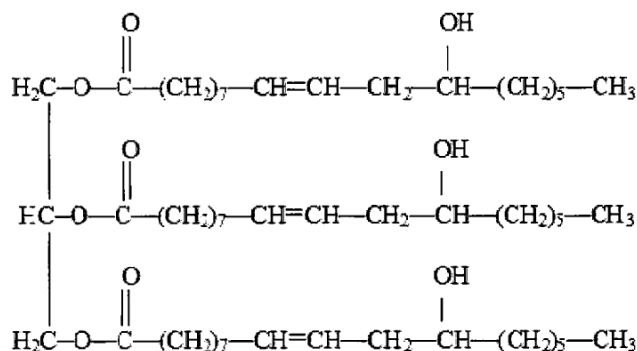
CAPÍTULO 1

REVISIÓN DE LA LITERATURA

1.1 FUNCIONALIZACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA

El aceite de higuera está constituido por tres cadenas de ácido ricinoleico unidas a una molécula de glicerina (triglicérido del ácido ricinoleico). El 90% del aceite de higuera corresponde al triglicérido del ácido ricinoleico. El ácido ricinoleico es una cadena de dieciocho (18) carbonos que posee un grupo hidroxilo en el carbono doce (12) y un doble enlace *cis* entre los carbonos nueve y diez (9-10). La estructura del triglicérido del ácido ricinoleico se observa en la Figura 1.1 [17].

Figura 1.1. Estructura del triglicérido del ácido ricinoleico.

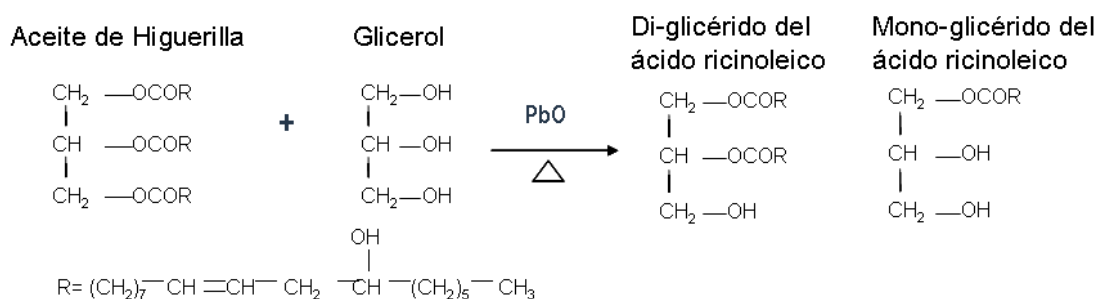


Se investigó la funcionalización del aceite de higuera mediante tres alternativas: a). Transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol, b). Incorporación del almidón de yuca al aceite original y al aceite modificado por transesterificación y c). Modificación química del almidón por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite de higuera original y modificado para obtener los denominados poliol-glucósidos.

1.1.1 Transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol

El término transesterificación es generalmente usado para describir una clase de reacciones orgánicas en las que un éster es transformado en otro a través del intercambio del grupo alcoxi. En la literatura se encuentran publicados trabajos que muestran el uso de glicerol para la transesterificación del aceite de higuera [10, 11, 12]. El esquema de la reacción se muestra en la Figura 1.2. Durante la transesterificación del aceite el triglicérido del ácido ricinoleico reacciona con el glicerol en presencia de óxido de plomo (PbO). El óxido de plomo actúa como catalizador y rompe los enlaces que unen a los ácidos grasos del triglicérido [17, 18]. Los triglicéridos se convierten en diglicéridos, luego en monoglicéridos. La reacción se debe llevar en medio anhidro ya que la presencia de agua conlleva a la hidrólisis del triglicérido, es decir a la formación de ácidos grasos libres y no a la transesterificación [19, 20].

Figura 1.2. Reacción de transesterificación entre el aceite de higuera y glicerol.



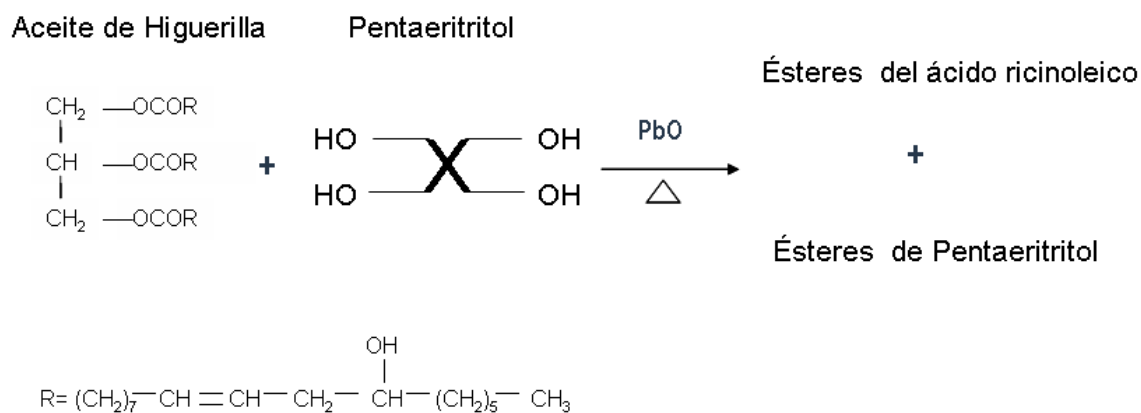
Productos de la reacción de transesterificación del aceite de higuera con glicerol

Sherigara y colaboradores [12] modificaron el aceite de higuera por transesterificación con glicerol bajo las siguientes condiciones. Un equivalente de aceite de higuera reaccionó con un equivalente de glicerol. Se utilizó una cantidad de catalizador PbO de 0.05% masa catalizador/masa aceite. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 245 +/- 5 °C durante dos horas. El polirol resultante tuvo un índice de hidroxilo de 223 mg KOH/g, un valor ácido de 2.0 mg KOH/g y una viscosidad de 486 cp (medida a 30 °C). El índice de hidroxilo del polirol aumentó de 160 (índice de hidroxilo del aceite de higuera original) a 223 mg KOH/g [12]. Sin embargo, los productos obtenidos a partir de la modificación del aceite de higuera con glicerol se descomponen fácilmente a

altas temperaturas, debido a la presencia de átomos de hidrógeno en la posición β relativos a los grupos hidroxilo del glicerol. Esta característica estructural favorece la fragmentación parcial de la molécula y la formación de componentes insaturados que dificultan el proceso de polimerización. Este problema puede solucionarse utilizando otro poli-alcohol que no contenga átomos de hidrógeno en la posición β , por ejemplo pentaeritritol. Aunque el pentaeritritol también se descompone a altas temperaturas, el proceso de descomposición térmica se lleva a cabo lentamente [13].

En este trabajo llevó a cabo la modificación del aceite de higuera por transesterificación usando pentaeritritol. El pentaeritritol es un alcohol con cuatro grupos hidroxilo ubicados en carbonos primarios. El pentaeritritol reacciona fácilmente y rápidamente por transesterificación debido a la elevada reactividad de los grupos $-OH$ [21, 22]. La Figura 1.3 muestra los posibles productos de la reacción de transesterificación entre el aceite de higuera y el pentaeritritol.

Figura 1.3. Posibles productos de la reacción de transesterificación entre el aceite de higuera y el pentaeritritol.



Posibles productos de la reacción de transesterificación
del aceite de higuera con pentaeritritol

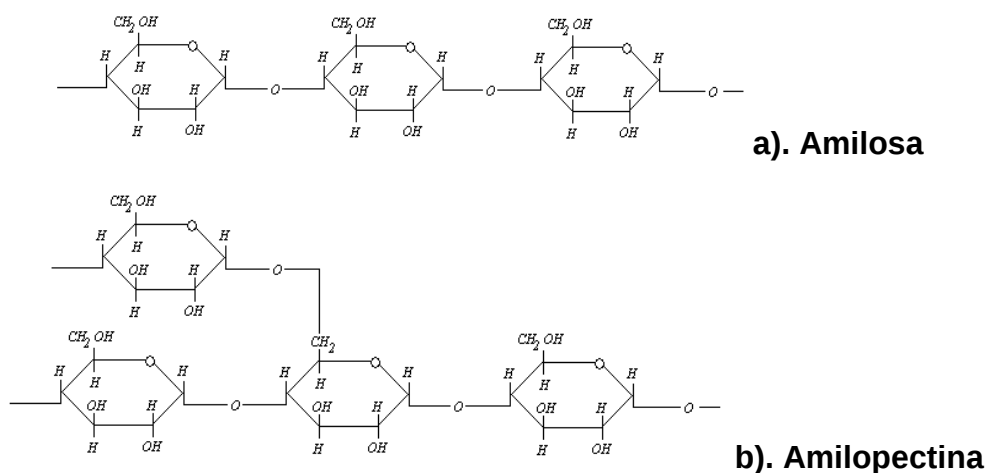
El análisis de los componentes de los triglicéridos de ácidos grasos (TAG) que contienen grupos funcionales en sus cadenas es un reto debido a la complejidad de la estructura de los TAG. La cromatografía gases (GC) clásica no es

adecuada para determinar la composición de muchos TAG debido a que éstos en muchos casos solo difieren por la ubicación de las instauraciones. La cromatografía líquida a alta presión (HPLC) requiere unos estándares bien definidos de los TAGs que muchas veces no están disponibles [67]. Técnicas más modernas permiten caracterizar con mayor rapidez y confiabilidad la composición de los TAGs presentes en el aceite de higuera y los productos derivados de la modificación del aceite por transesterificación [33]. Se utilizó la espectroscopia de masas tipo MALDI TOF MS “*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectroscopy*” con el fin de detectar y caracterizar los productos de la reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol. La técnica registra los cambios en la velocidad con que viajan las partículas y los relaciona con la masa molecular y carga [13].

1.1.2 Incorporación del almidón de yuca al aceite original y al aceite modificado por transesterificación

Se buscó incrementar la funcionalidad del aceite mediante la incorporación de almidón de yuca debido a los grupos hidroxilo presentes en la estructura del almidón. El almidón ha sido considerado un material candidato para aplicaciones termoplásticas debido a su carácter biodegradable, disponibilidad y bajo costo. Químicamente está compuesto por dos polímeros estructuralmente diferentes: la amilosa y la amilopectina. La amilosa es una molécula lineal y la amilopectina es una molécula ramificada, como se muestra en la Figura 1.4. Estos polímeros están constituidos por unidades repetitivas de 1,4- α -D-glucopiranosil unidas entre sí por enlaces glucosídicos.

Figura 1.4. Estructura de la a). Amilosa y b). Amilopectina



El almidón se diferencia de otros carbohidratos en que en la naturaleza se presenta como partículas discretas -o gránulos-. Los gránulos de almidón son relativamente densos e insolubles en agua fría.

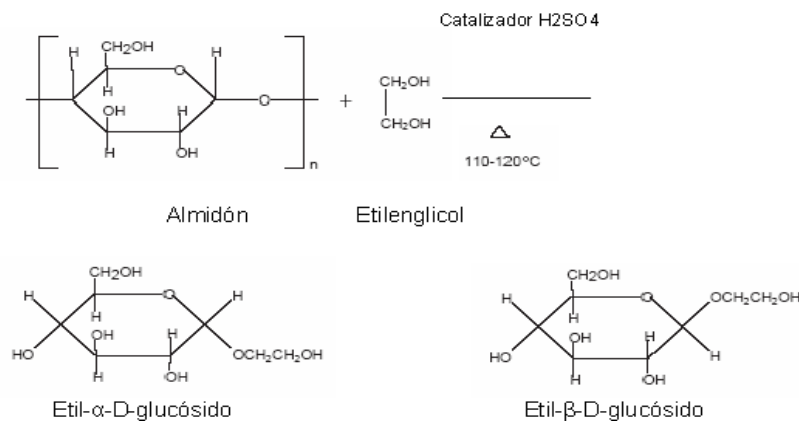
1.1.3 Modificación química del almidón por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite de higuera original y modificado para obtener los denominados poliol-glucósidos.

El almidón es un polímero con alto potencial de utilización en la síntesis de materiales biodegradables. Sin embargo, el uso del almidón tiene limitaciones debido a su baja resistencia a la humedad, baja procesabilidad e incompatibilidad con algunos polímeros hidrofóbicos. Por consiguiente se han investigado estrategias para superar estas limitaciones incluyendo la modificación de la estructura del almidón, mezclas con otros polímeros biodegradables, uso de compatibilizantes para mejorar la adhesión interfacial entre el almidón y el polímero y la adición de fibras o arcillas reforzantes [23, 24].

Desai y colaboradores [14] encontraron que el almidón –sin ninguna modificación- no reacciona con el diisocianato para formar enlaces uretano. Sin embargo, al dividir el almidón por reacción de glucosilación, los glucósidos

obtenidos tienen un potencial como intermediarios químicos en la síntesis de polioles para la obtención de poliuretanos. Carr [25] estudió la reacción de glucosilación del almidón con etilenglicol en presencia de ácido sulfúrico como catalizador y reportó condiciones favorables de reacción como temperatura, relación molar etilenglicol/almidón, velocidad de alimentación de almidón al reactor y tiempo de residencia para la obtención de los glucósidos. El esquema general de la reacción de glucosilación se muestra en la Figura 1.5. Según este estudio cerca el 85% del almidón fue convertido en glucósidos y cerca del 5% del almidón fue convertido en azúcares residuales. En este caso la funcionalidad hidroxílica del aceite de higuera se incrementó mediante la modificación química del almidón por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite de higuera original y modificado [26].

Figura 1.5. Reacción general de Glucosilación (ruptura del almidón en unidades monosacáridos)



1.2 SÍNTESIS DE POLIURETANOS A PARTIR DEL ACEITE DE HIGUERILLA

La producción de poliuretanos a partir del aceite de higuera se basa en la reacción de componentes hidroxílicos polifuncionales con diisocianatos. Esta reacción está influenciada por diferentes factores como la estructura y

Figura 1.6. Diagrama esquemático de los segmentos de poliuretano



IPNs ha sido reportado en numerosas investigaciones. Los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera son polímeros entrecruzados. Se ha realizado la síntesis de diversos poliuretanos entrecruzados a partir del aceite de higuera debido a sus propiedades de resistencia química a los solventes y resistencia a la abrasión. Los materiales obtenidos a partir del aceite de higuera presentan propiedades como bajo módulo de Young, baja resistencia al rasgado y baja resistencia a tratamientos con alta temperatura. Estas propiedades son atribuidas principalmente a la baja funcionalidad del aceite, la baja velocidad de curado, debido a que los grupos hidroxilo se ubican en carbonos secundarios, y a las largas cadenas de ácidos grasos del aceite que originan un poliuretano de estructura irregular, causada por los impedimentos estereoquímicos durante la formación. Estas afirmaciones están soportadas por ensayos de hinchamiento con solventes que indican que estos materiales poseen una baja densidad de entrecruzamiento. Los resultados del análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA) también sugieren una estructura de red con bajo grado de entrecruzamiento [28, 29].

Yun-Jun Lan y colaboradores [30] modificaron el aceite de higuera con anhídrido maléico (MCO) con el fin de incorporar grupos iónicos en las cadenas del aceite. Se sintetizaron una serie de poliuretanos a partir del MCO, diisocianato de isoforona y un poliéter poliol. Se estudió el efecto de la relación molar NCO/OH sobre la estructura y las propiedades de los poliuretanos obtenidos. Los espectros IR de los poliuretanos obtenidos a partir del MCO indicaron que se incrementaron las interacciones moleculares tipo enlaces de hidrógeno. También se encontró un incremento en la fuerza tensil y dureza. Yun-Jun Lan encontró que al modificar el aceite con anhídrido maléico se obtenía una red de uretano más estable debido al incremento en la cantidad de interacciones tipo enlaces de hidrógeno. Al incorporar grupos iónicos en los segmentos suaves se incrementan las interacciones tipo puente de hidrógeno mejorando el grado de interpenetración entre los segmentos del poliuretano [31, 32].

1.2.1 Uso del almidón en la síntesis de poliuretanos

La adición de gránulos de almidón a sistemas de poliuretano generalmente resulta en un efecto de relleno sobre las propiedades del polímero [33]. Al adicionar almidón la rigidez del poliuretano aumenta. En este caso las propiedades mecánicas de los materiales dependen de varios factores como volumen, forma y tamaño del relleno y el grado de adhesión entre el relleno y la matriz de polímero. Schroeter y colaboradores [34] estudiaron el efecto del almidón como relleno en sistemas de policaprolactona. El módulo de elasticidad del sistema policaprolactona/almidón se incrementó con el aumento del contenido de almidón. A partir de predicciones teóricas se demostró que existía una baja adhesión entre el almidón y el policaprolactona. Willett [35] evaluó las propiedades mecánicas de mezclas de polietileno de baja densidad-almidón en función del contenido de almidón y el tamaño del gránulo. Willet encontró que al utilizar un compatibilizante los materiales obtenidos exhibían mayores propiedades mecánicas que los materiales originales. Debido a que el compatibilizante mejoró la adhesión entre los gránulos de almidón y la matriz del polímero. Ratto y colaboradores [36] reportaron la procesabilidad, propiedades mecánicas y térmicas y biodegradabilidad de mezclas de poliéster termoplástico PBSA /almidón. Ratto encontró al adicionar almidón al sistema cambian las propiedades mecánicas. El cambio en las propiedades mecánicas del sistema PSBA/almidón es coherente con los modelos teóricos para sistemas con rellenos con pobre adhesión entre el relleno y la matriz [37].

Desai y colaboradores [14] utilizaron el almidón como agente entrecruzante en elastómeros de poliuretano. Seung-Kyu [15] 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. Sin embargo, el análisis por DSC de los materiales mostró la aparición de dos temperaturas de transición vítrea en el material, lo que indica

la separación de fases. El principal problema que encontraron estos autores al manipular el almidón es su carácter hidrofílico, en contraste con el carácter hidrofóbico del poliuretano lo que genera separación entre las fases presentes. Esta separación de fases causada por el desorden entre los segmentos en dominios diferentes es un problema que aún no se ha podido controlar [14, 15, 16].

El almidón y el poliuretano son difíciles de mezclar, la alta tensión interfacial y las altas viscosidades de los polioles que contienen almidón impiden lograr una buena dispersión del almidón. Diversos métodos se han desarrollado para lograr modificar el almidón. La presencia de grupos funcionales en el almidón modificado puede promover la compatibilidad entre el almidón y el polímero. Se han investigado las propiedades mecánicas de polímeros que contienen almidón acetilado (el almidón acetilado es un almidón esterificado con anhídrido acético o acetato de vinilo) [34]. Se encontró que al modificar el almidón mejora la procesabilidad de estos productos debido a que aumenta la afinidad del almidón y el polímero. Xiadong [38] investigó los efectos de los grupos funcionales presentes en el almidón modificado sobre la miscibilidad y las propiedades de semi-IPN poliuretano/etil-almidón. Los resultados revelan que existe una mayor miscibilidad entre las fases debido a que las interacciones inter- e intra-moleculares son mayores entre el poliuretano y los grupos funcionales presentes en el etil-almidón. En general los materiales obtenidos a partir de almidón modificado manifiestan una mayor estabilidad térmica, una menor elongación de ruptura y una mayor resistencia química al agua en comparación con los materiales obtenidos del almidón sin modificar [39].

Pfannemuller y colaboradores [40] también reportaron un mejoramiento en la compatibilidad del almidón con polímeros sintéticos. Ellos modificaron la superficie de los gránulos de almidón lo cual permitió la formación de enlaces uretano sin la pérdida de la estructura granular del almidón. Pfannemuller [40] reportó que los poliuretanos obtenidos a partir del almidón modificado tenían

mayores propiedades mecánicas en comparación obtenidos a partir de almidón sin modificar en las mismas condiciones de reacción. Se determinó que un aumento en el grado de entrecruzamiento del poliuretano obtenido debido al injertamiento de los gránulos de almidón en la cadena. Numerosos esfuerzos se han realizado con el fin de incrementar el grado de injertamiento del almidón al polímero a través de la reacción con grupos funcionales [41,]. Sandip y colaboradores [42, 43] reportaron la modificación del almidón por glucosilación con etilenglicol y ácido sulfúrico como catalizador. Sandip reportó la obtención de espumas rígidas de poliuretano preparadas por reacción de un poliéster-poliol y los glucósidos con diisocianato de toluelo (TDI) utilizando trimetilolpropano como agente entrecruzante. Estas espumas mostraron una buena estabilidad dimensional, mayor resistencia a la compresión y mejores propiedades aislantes debido a que al modificar el almidón la densidad de entrecruzamiento del poliuretano obtenido es mayor [41, 42, 43].

1.3 SÍNTESIS DE REDES INTERPENETRADAS DE POLÍMERO A PARTIR DEL ACEITE DE HIGUERILLA.

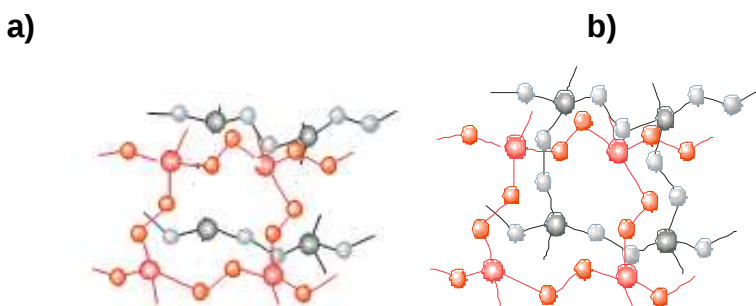
Las redes interpenetradas de polímeros (IPNs) son una combinación de dos o más polímeros que forman una red, en la que al menos uno es polimerizado o reticulado en presencia del otro. Si ambos componentes poliméricos están entrecruzados se considera que el material es un full-IPN o simplemente un IPN. Sin embargo, si solamente uno de los dos componentes es entrecruzado este material se conoce como semi-IPN [44]. El esquema de las estructuras de un semi-IPN y de un IPN se muestra en la Figura 1.7.

Existen dos métodos generales para la preparación de IPNs:

- Secuencial, en el cual la red de polímero I es sintetizada y luego el monómero II junto con el iniciador y el agente entrecruzante se hinchan dentro de la red I y polimeriza [45]
- Simultáneo (SIN), en el cual los monómeros y/o prepolímeros junto con el

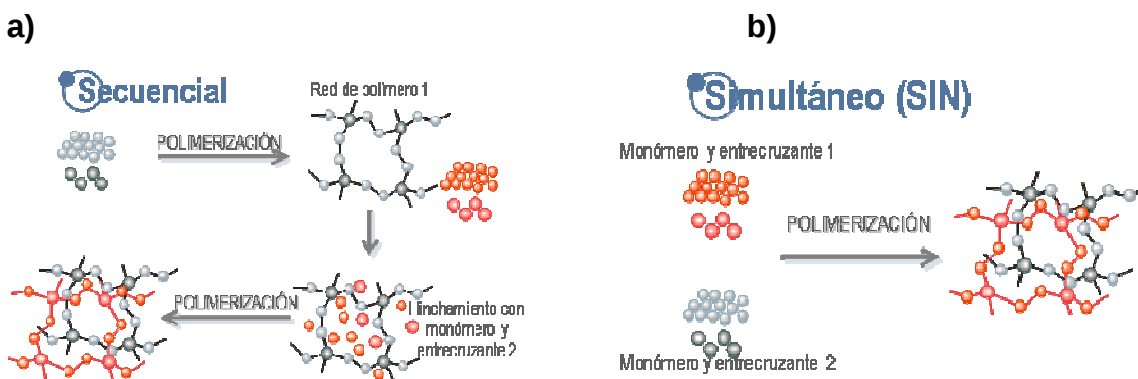
iniciador y el agente entrecruzante de ambas redes se mezclan, seguida de la polimerización simultánea [45].

Figura 1.7. Estructura de las redes interpenetradas de polímero IPN: a. semi-IPN y b. full-IPN compuesto por dos polímeros reticulados



En la Figura 1.8 se observa el esquema de los métodos tradicionales de preparación de los IPNs. La presencia de dos polímeros diferentes en el IPN permite obtener materiales con la combinación de las propiedades de los polímeros individuales. Los IPNs son sistemas heterogéneos debido a la incompatibilidad de los componentes [45]. La estructura y las propiedades de los IPNs obtenidos varían según la ruta de síntesis. Shanjun Gao y colaboradores [46] estudiaron el efecto de la ruta de síntesis en la estructura y propiedades de semi-IPNs poliuretano/NKGM. Los resultados indican que las redes del IPN obtenido a partir del método simultáneo (SIN) tienen una mejor miscibilidad debido a una mayor interacción y enredamiento entre los dos polímeros [46].

Figura 1.8. Métodos tradicionales para la preparación de IPNs: a) Secuencial y b) Simultáneo



Las redes interpenetradas de polímero han sido ampliamente estudiadas por Sperling y colaboradores [8, 9] debido a la diversidad de materiales que se pueden obtener. Yenwo [47, 48, 49] fue el primero en preparar IPNs a partir del aceite de higuera por medio de la reacción del aceite con diisocianato de tolueno (TDI) para formar la red de poliuretano, y utilizando estireno, divinilbenceno (DVB) como agente entrecruzante y peróxido de benzoílo (PBO) como iniciador para obtener la red de poliestireno. Xie, Kumar y Nayak y colaboradores [50, 51, 52] ampliaron estas investigaciones sintetizando IPNs a partir del aceite de higuera y diversos monómeros acrílicos y vinílicos vía simultánea. Se determinó que al aumentar el contenido de poliestireno, el comportamiento mecánico de los materiales (tensión-deformación) variaba de un comportamiento típico de elastómeros reforzados para bajos contenidos de poliestireno hasta plásticos rígidos para un contenido elevado de poliestireno. Al modificar el contenido de poliestireno se encontró que existía un punto en donde ocurría la inversión de fases. La inversión de fases es un proceso por el cual la fase continua al inicio se convierte en la fase dispersa y la fase dispersa se convierte en la fase continua al final. También se determinó que al incrementar la relación NCO/OH del poliuretano los dominios de fase del IPN disminuían y mejoraba la continuidad entre las fases [31, 53].

Susheela Bai y colaboradores [54] estudiaron el fenómeno de inversión de fases en IPNs poliuretano/poliestireno en función de los cambios en la relación NCO/OH del poliuretano. Este trabajo abarcó el estudio del efecto de diferentes factores sobre las propiedades mecánicas de los IPNs. Los resultados muestran que al aumentar la cantidad de poliestireno cerca del nivel del 25% existe un cambio significativo en las propiedades del IPN. Ellos encontraron que cuando la composición de poliestireno en la red estaba entre un 20-30% ocurría el fenómeno de inversión de fases; fenómeno que se manifestaba en un pico en el comportamiento mecánico (tensión-deformación) del material en función de la cantidad de poliestireno [45, 53].

Prashantha y colaboradores [10] sintetizaron IPNs a partir de aceite de higuera modificado con glicerol y PHEMA (poli-hidroximetilmetacrilato). Athawale y colaboradores [11] también utilizaron el aceite de higuera modificado con glicerol, pero con el sistema poliuretano/poli-metilmetacrilato. Los resultados de estos trabajos mostraron que los materiales obtenidos a partir del aceite de higuera modificado con glicerol tienen un incremento en las propiedades tensiles, dureza y resistencia al ataque químico con relación a los materiales obtenidos a partir del aceite sin modificación alguna. Al modificar el aceite de higuera por transesterificación con glicerol aumenta la funcionalidad hidroxílica del poliol resultante, por lo que la densidad de entrecruzamiento del poliuretano obtenido es mayor [12].

1.4 CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS E IPNs

1.4.1 Caracterización fisicoquímica

1.4.1.1 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

El grado de intermezclado entre los segmentos suaves y segmentos duros del poliuretano depende de la afinidad de los grupos polares presentes en cada segmento. Los enlaces de hidrógeno se presentan por interacciones entre los grupos uretano (N-H) de los segmentos duros y entre los grupos uretano de los segmentos duros y los grupos éster C=O presentes en los segmentos suaves. La espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) es una de las técnicas de caracterización mas aplicadas para determinar las interacciones inter- o intramoleculares presentes entre los segmentos del PU. Los enlaces de hidrógeno presentes en el PU juegan un papel importante en la determinación del grado de separación entre las fases y las propiedades térmicas, reológicas y morfológicas del poliuretano. La intensidad de los enlaces de hidrógeno depende de varios factores tales como la estructura química de cada componente (poliol,

diisocianato y agente entrecruzante) y el contenido y longitud de los segmentos duros y suaves [55].

1.4.2.2 Ensayos de Hinchamiento

La estructura entrecruzada es insoluble mientras que la no entrecruzada puede disolverse. La entrada de líquido en el interior de una malla polimérica alcanza un límite o grado máximo de hinchamiento, ya que la estructura covalente no puede deformarse indefinidamente. El grado y la naturaleza del entrecruzamiento, la tacticidad y la cristalinidad del polímero son responsables de las características en el estado hinchado [45]. El cambio de energía libre del sistema durante el proceso de hinchamiento se describe como una combinación de energía libre de mezclado (proceso de disolución) y la energía libre elástica (impide el rompimiento de la red polimérica).

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{mez} + \Delta G_{el}$$

En el estado de hinchamiento de equilibrio $\Delta G_{tot} = 0$ y por lo tanto ambos términos de energía libre se igualan. Dependiendo de la descripción específica de cada término (teoría y limitaciones) se obtienen distintas ecuaciones, siendo una de las más conocidas la ecuación de Flory-Rehner [56, 57]:

$$\frac{\nu c}{V_o} (mol / cm^3) = \frac{-2 * [v + \chi_{12} * v^2 + \ln(1 - v)]}{V_1 * [2 * v^{1/3} - v]}$$

νc = Número efectivo de cadenas entrecruzadas

V_1 = Volumen molar del solvente

χ_{12} = Parámetro de interacción Solvente-polímero

$$v = \frac{V_o}{V}$$

V_o = Volumen del polímero sin hinchar (seco)

V = Volumen del polímero hinchado en el punto de equilibrio

Los parámetros más importantes que determinan el grado de hinchamiento de equilibrio de un polímero son la densidad de entrecruzamiento de la red polimérica (ν) y el parámetro Flory-Huggins de interacción líquido-polímero (χ_{12}) [45].

Sherigara y colaboradores [12] investigaron el grado de hinchamiento de IPNs en los que la red de poliuretano se obtuvo a partir de aceite de higuera modificada por transesterificación con glicerol. Ellos encontraron que aumentaba la resistencia al ataque por solventes y disminuía el grado de hinchamiento en los solventes evaluados en los IPNs obtenidos a partir del aceite de higuera modificada. Este resultado obedece a que al modificar el aceite por transesterificación aumenta la densidad de entrecruzamiento del poliuretano obtenido en comparación con los homólogos obtenidos a partir del aceite de higuera original [10, 11, 12].

1.4.2 Caracterización fisicomecánica

1.4.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Las macromoléculas orgánicas (formadas principalmente por carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno) son estables hasta un cierto nivel de temperatura. Cuando la temperatura se eleva de forma importante, las moléculas orgánicas se descomponen en pequeños fragmentos (radicales libres, iones, H₂, CO, etc). Para que un material se degrade térmicamente debe absorber una cantidad de energía superior a la energía de disociación de los enlaces, lo cual solamente ocurre a temperaturas superiores a los 300-600 °C. A temperaturas inferiores a los 300 °C no suele haber destrucción de enlaces. Sin embargo, puede haber reacciones como la oxidación que transcurren a velocidades mucho más rápidas que en condiciones ambientales [58].

La estabilidad térmica de los poliuretanos depende de varios factores como la estructura del isocianato y la estructura, funcionalidad y ubicación de grupos hidroxilo del polirol. Barikani y colaboradores [59] reportaron el estudio de la estabilidad térmica de poliuretanos al modificar la estructura del diisocianato (se utilizaron diisocianatos aromáticos y alifáticos). Ellos encontraron que los poliuretanos obtenidos a partir de diisocianatos alifáticos tenían una mayor estabilidad térmica que los correspondientes obtenidos a partir de diisocianatos aromáticos. Barikani [59] también encontró que la estabilidad térmica del poliuretano dependía del tipo de polirol utilizado en la síntesis. La estabilidad térmica varía de la siguiente manera: alcohol primario > alcohol secundario > alcohol terciario. Hepburn y colaboradores [60] estudiaron el efecto de la estructura del agente entrecruzante, de la relación NCO/OH sobre la estabilidad térmica del policaprolactona (PCL). Ellos encontraron que la estabilidad térmica se incrementa al aumentar el contenido de diisocianato (mayor relación NCO/OH) debido a que aumenta el contenido de los segmentos duros en la estructura del poliuretano [59, 60].

1.4.2.2 Esfuerzo-deformación

La adición de partículas rígidas de relleno generalmente resulta en un incremento de la rigidez del polímero que se manifiesta en incremento del módulo de Young. Ratto y colaboradores [36] utilizaron la siguiente correlación entre el módulo de elasticidad y la fracción de volumen de almidón agregado, para los siguientes casos extremos dependiendo de la adhesión entre el agente reforzante y la matriz de polímero [36].

$E' / E = (1 - \phi_F^{1/3})$ Para el caso de que las partículas de relleno y la matriz polimérica tengan perfecta adhesión.

$E' / E = (1 - \phi_F^{2/3})$ Para el caso de no adhesión entre el relleno y la matriz polimérica.

E' y E son el módulo de Young del polímero sin relleno y con relleno, respectivamente.

ϕ_F : es la fracción de volumen de relleno.

1.4.2.3 Análisis térmico dinamomecánico (DMTA)

El análisis térmico dinamomecánico es una de las técnicas de análisis térmico más utilizada y más potente para el estudio de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros. Permite estudiar la estructura y las propiedades de los materiales viscoelásticos a través de su módulo dinámico y módulo de pérdida. Se puede utilizar para obtener información sobre la temperatura de transición vítrea, la cristalinidad y el entrecruzamiento del polímero.

El amortiguamiento es el parámetro que evalúa la razón del módulo de pérdida al módulo de almacenamiento por ciclo en el material y se define como la tangente del ángulo de desfase o factor de pérdidas, $\tan(\delta)$. El pico de amortiguamiento se asocia con la pérdida parcial de la estructura polimérica. Esto ocurre a bajas frecuencias en las proximidades de la temperatura de transición vítrea (T_g).

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

E' : módulo de almacenamiento y E'' : módulo de pérdida.

En el estado caucho la densidad de entrecruzamiento se puede estimar a partir del módulo de almacenamiento por la teoría de la elasticidad [45]:

$$E' = \phi * \nu * RT,$$

E' es el módulo de almacenamiento en la zona caucho (para PU: $T_g + 30$ °C), ϕ es un factor asociado con la componente elástica del caucho, y es igual a uno (1); R es la constante de los gases; T la temperatura a la que se efectúa la medición de E' y ν es la concentración de cadenas de la red, denominada

también como densidad de entrecruzamiento o número de moles de cadenas de la red por unidad de volumen del material entrecruzado. La ecuación anterior es válida para materiales de baja densidad de entrecruzamiento y por tanto puede utilizarse para realizar comparaciones cualitativas de niveles de entrecruzamiento de termoestables [61]¹.

La morfología y el comportamiento viscoelástico del IPN dependen del grado de interpenetración (o grado de mezclado) entre las redes. La medida de la temperatura de transición vítrea por técnicas de análisis térmico es una de las aproximaciones más comunes para analizar el grado de interpenetración en mezclas de polímeros. La relación entre el comportamiento viscoelástico y el grado de interpenetración de las redes se presenta en la Tabla 1.1. La temperatura de transición vítrea del IPN depende de la densidad de entrecruzamiento de los polímeros que conforman el IPN. La densidad de entrecruzamiento de las redes esta influenciada por el grado de interpenetración de las cadenas [8, 9].

Tabla 1.1. Relación entre el comportamiento viscoelástico y el grado de interpenetración -o mezclado- entre las redes que conforman el IPN (Sperling y Colaboradores, [8, 9])

Observación	Comentarios
Dos picos agudos de T_{gs} cerca de las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros	Ningún o poco grado de interpenetración
Dos picos de T_{gs} pero movidos uno	Moderado grado de interpenetración

¹ En el estado caucho la densidad de entrecruzamiento puede ser estimada del plateau del módulo elástico por la teoría de la elasticidad del caucho, donde E' es el módulo de almacenamiento en la zona caucho ($T_g + 30^\circ\text{C}$), ϕ es el denominado “*front factor*”, cuyo valor es la unidad para cauchos ideales, R es la constante de los gases, T la temperatura a la que se efectúa la medición de E' y ν es la concentración de cadenas de la red, denominada también como densidad de entrecruzamiento o número de moles de cadenas de la red por unidad de volumen del material entrecruzado. Esta teoría es válida para materiales de baja densidad de entrecruzamiento y por tanto, puede utilizarse únicamente para realizar comparaciones cualitativas de niveles de entrecruzamiento de termoestables.

hacía en otro	
Un pico ancho de T_g entre los valores de las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros	Alto pero incompleto grado de interpenetración
Un pico agudo de T_g	Posible miscibilidad. La T_g del IPN puede ser calculada según la ecuación de Fox.

La ecuación de Fox se utiliza para modelar o predecir la T_g de mezclas de polímeros posiblemente miscibles [62].

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

w_1 y w_2 representan las fracciones en masa de los componentes 1 y 2 y T_{g1} y T_{g2} las temperaturas de transición vítrea del polímero 1 y 2, respectivamente.

La ecuación de Fox predice una relación lineal entre la temperatura de transición vítrea del polímero resultante con la composición de una de las redes. Xiao y colaboradores [63, 64] encontraron con base en la ecuación de DiBenedetto una relación entre la T_g estimada y la T_g obtenida experimentalmente en función del factor de compatibilidad θ (el factor de compatibilidad θ varía entre 0 y 1). Una disminución en el factor de compatibilidad θ implica una mayor compatibilidad entre las redes [10, 11, 12].

$$[T_g(\text{calculada}) - T_g(\text{experimental})]/T_g(\text{calculada}) = -\theta/(1 + \theta)$$

Athawale [11] estudió la variación del factor de compatibilidad θ en función de la composición de las redes que conforman el IPN en sistemas poliuretano/poli(metilmecrilato) (la red de poliuretano se obtuvo a partir de aceite de higuera modificado con glicerol). Athawale encontró que cerca de la composición entre las redes cuando ocurre la inversión entre las fases el factor de compatibilidad disminuye. Es decir cuando ocurre la inversión de fases la

compatibilidad entre las redes aumenta debido a la formación de una estructura de fases bi-continua [11, 30].

1.4.3 Caracterización morfológica

La morfología de un IPN depende de varios factores tales como la cinética de las reacciones, miscibilidad y la dinámica de la separación de fases. Lipatov y colaboradores [45] estudiaron la relación entre la morfología y las condiciones en las cuales el proceso de separación entre las fases ocurre. La separación entre las fases ocurre simultáneamente con la polimerización de las redes debido a que se incrementa la in-miscibilidad termodinámica [65].

Frisch y colaboradores [66] estudiaron IPNs poli(di-metil fenil éter)/poliestireno termodinámicamente miscibles. Estos IPNs evidenciaron una morfología de una sola fase y una sola temperatura de transición vítrea para todo el intervalo de composiciones. Tal IPN presenta una verdadera interpenetración tanto a escala molecular como entre los segmentos de las redes. Pero este sistema es poco común. La mayoría de los IPNs presentan dos fases. En el caso de los IPNs preparados secuencialmente la red número I tiende a hacer la fase continua mientras que la red número II forma la fase dispersa. En los IPNs simultáneamente formados la red que gelifique primero tiende a hacer la fase continua [8, 9]

Mishra [35] sintetizó una serie de IPNs poliuretano/poli(metilmetacrilato) preparados en forma secuencial y simultánea. Se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) para estudiar el tamaño de los dominios de fase de las redes. Los resultados mostraron que el tamaño de los dominios de fase fue mayor cuando el IPN se obtuvo por el método secuencial. Cuando se prepara el IPN de forma secuencial la separación de las fases ocurre antes de la gelación de la segunda red. Estas diferencias se confirmaron por los resultados del análisis térmico dinamomecánico. Los IPNs obtenidos de forma secuencial

mostraron dos temperaturas de transición vítrea. Lo que indica un bajo grado de interpenetración entre las redes. En contraste los SINs evidenciaron un pico ancho de T_g lo que indica una morfología micro-heterogénea [45, 66].

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los protocolos de síntesis de los polioles obtenidos a partir de la funcionalización del aceite de higuera según las rutas planteadas: Ruta 1: Transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol, Ruta 2: incorporación del almidón de yuca al aceite original y al aceite modificado por transesterificación y Ruta 3: modificación química del almidón por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite de higuera original y modificado para obtener los denominados poliol-glucósidos.

Se reporta también el procedimiento de síntesis de los poliuretanos (PU) y de las redes interpenetradas de polímero (IPNs) obtenidos a partir del aceite de higuera original y polioles derivados. Se presentan las técnicas de caracterización fisicoquímica de los polioles, dentro de las que se encuentran espectroscopia de masas MALDI TOF, espectroscopia infrarroja FTIR e índice de hidroxilo. Se presenta también la caracterización fisicoquímica de los poliuretanos e IPNs mediante espectroscopia infrarroja FTIR, pruebas de resistencia al ataque químico y ensayos de hinchamiento con solventes. Se describen los ensayos de caracterización fisicomecánica de PU y de los IPNs mediante pruebas de tensión-deformación, análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico dinámico-mecánico (DMTA). Se presenta el protocolo realizado para la caracterización morfológica de los materiales poliméricos obtenidos.

2.1 MATERIALES

En la Tabla 2.1 se presentan algunos detalles de los materiales usados en este estudio:

Tabla 2.1. Detalles de los materiales usados

Reactivo	Características	Compañía
Aceite de higuera grado USP	índice de hidroxilo: 163 mg KOH/g e índice de acidez: 2,33 mg KOH/g (determinadas en laboratorio)	Distribuido por Laboratorios León, Bucaramanga.
Pentaeritritol y glicerol	Agentes modificadores del aceite de higuera por transesterificación	Marca Fisher, Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
Óxido de plomo	Catalizador de la reacción de transesterificación	Marca Fisher, Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
Diisocianato de difenilmetano (MDI)	utilizado en la síntesis de los poliuretanos	Marca Aldrich, distribuido por Arquilab Ltda, Bucaramanga.
Almidón de yuca comercial (C)	Incorporación de gránulos de almidón	Marca Yucarina, Fabricado por DISA S.A., Cali
Almidón de yuca analítico nombre regional venezolano (MCO 2215) y brasilero (MCO 2737)	contenido de amilosa: Brasilero =11,9% y Venezolano=19,3%	suministrado por CIAT-CLAYUCA
Etilenglicol, glicerol y ácido sulfúrico (catalizador)	Reactantes para la glucosilación del almidón	Marca Aldrich, distribuidos por Arquilab Ltda, Bucaramanga
Isoforona diisocianato (IPDI)	utilizado en la síntesis de los poliuretanos	Marca Aldrich, distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
Estireno monómero, Divinilbenceno (DVB), peróxido de benzoílo (PBO)	Síntesis de la red de poliestireno	Marca Merck, distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga

2.2 SÍNTESIS

2.2.1 Síntesis de los polioles

2.2.1.1 Ruta 1: Transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol

La transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol se realizó en un balón-reactor de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico, entrada de nitrógeno y condensador de reflujo. El balón-reactor se cargó con el

aceite de higuera, pentaeritritol y óxido de plomo (PbO) como catalizador, en relación 0.05% (PbO/masa de aceite). Para encontrar las condiciones de reacción se tomaron las condiciones para la transesterificación del aceite de higuera con glicerol (condiciones reportadas por Prashantha y colaboradores [10]), además de tener en cuenta restricciones como la temperatura de sublimación del pentaeritritol (220 °C). Se hicieron varios experimentos de síntesis variando la temperatura y el tiempo de reacción, y se midió el índice de hidroxilo del poliál resultante. A partir de resultados experimentales iniciales se fijaron las siguientes condiciones de reacción: 210 ± 5 °C por 2 horas. También se realizó la transesterificación del aceite con glicerol -bajo las mismas condiciones-, con el fin de comparar los resultados obtenidos en trabajos previos [10, 11, 12]. Las composiciones se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Concentraciones de agente modificador (porcentaje masa de agente modificador/masa de aceite) utilizadas para la transesterificación de 400 gramos de aceite de higuera con pentaeritritol y glicerol

Nombre del poliál	Masa de agente modificador/ masa de aceite (%)	Relación entre el agente modificador y el aceite
Penta 0	1.3 ± 0.2	0.091
Penta 1	2.6 ± 0.2	0.183
Penta 2	5.3 ± 0.2	0.372
Penta 3	7.9 ± 0.2	0.555
Penta 4	10.5 ± 0.2	0.737
Glice 1	1.8 ± 0.2	0.187
Glice 2	3.5 ± 0.2	0.363
Glice 3	5.3 ± 0.2	0.550
Glice 4	7.0 ± 0.2	0.727
Glice 5	9.8 ± 0.2	1.010

2.2.1.2 Ruta 2: Incorporación del almidón de yuca al aceite original y al aceite modificado por transesterificación

Para incorporar el almidón al aceite de higuera se utilizó un montaje similar a la etapa anterior. En un balón-reactor de cuatro bocas equipado con termómetro,

agitador mecánico, entrada de nitrógeno y condensador de reflujo se cargó el aceite de higuera. El aceite se mantuvo a 100 ± 5 °C por una hora para retirar las trazas de humedad. Luego, se adicionó el almidón y la temperatura se elevó a 130 °C. Para encontrar las condiciones de reacción se tuvo en cuenta la restricción de la temperatura de descomposición del almidón (150 °C). Se hicieron varios experimentos de síntesis variando la temperatura y el tiempo de reacción, y se midió el índice de hidroxilo del poliol resultante. A partir de estos resultados experimentales iniciales se fijaron las siguientes condiciones de reacción: 130 ± 5 °C, por dos horas y media. El contenido de almidón en las suspensiones aceite-almidón varió entre 1% hasta 9%, con relación a la masa de almidón/masa de aceite. Se emplearon tres especies de almidón de yuca: venezolano (V), brasileiro (B) y comercial (C). Los productos obtenidos de la incorporación de almidón al aceite se denominaron suspensiones aceite-almidón y se identificaron según el porcentaje y la especie de almidón.

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 designados como penta 0 (P0) y penta 1 (P1) (Tabla 2.2). Los productos obtenidos de la incorporación de almidón a los polioles se denominaron suspensiones poliol-almidón y se identificaron según el tipo de poliol, el porcentaje y la especie de almidón.

La incorporación de almidón en presencia de catalizador se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento para la incorporación del almidón sin catalizador. El catalizador utilizado fue óxido de plomo (PbO), normalmente usado en las reacciones de transesterificación. Se utilizó este catalizador teniendo en cuenta que los grupos funcionales presentes en las moléculas de los constituyentes del almidón y del aceite de higuera corresponden a los grupos reactivos necesarios para que se lleve a cabo una posible reacción de transesterificación. La cantidad de catalizador que se utilizó fue 0.3% con relación peso de catalizador/peso de la suspensión.

En la Tabla 2.3 y Tabla 2.4 se muestra designación de las suspensiones obtenidas a partir de la incorporación de almidón al aceite de higuera y a los polioles, obtenidos por transesterificación, respectivamente.

Tabla 2.3. Nomenclatura de las suspensiones aceite-almidón preparadas a partir del almidón comercial, según el porcentaje de almidón.

Porcentaje de almidón	Nombre de la suspensión aceite-almidón obtenida sin catalizador	Nombre de la suspensión aceite-almidón obtenida en presencia de catalizador
0	CO	-
1	SusCO-C-1	SusCO-C-1-cat
3	SusCO-C-3	SusCO-C-3-cat
5	SusCO-C-5	SusCO-C-5-cat
7	SusCO-C-7	SusCO-C-7-cat
9	SusCO-C-9	SusCO-C-9-cat

Tabla 2.4. Nomenclatura de las suspensiones poliol-almidón, preparadas con un 5% de almidón, según la especie de almidón utilizada.

Suspensiones poliol-almidón		
Comercial (C)	Venezolano (V)	Brasileño (B)
susCO-C-5	susCO-V-5	susCO-B-5
susP0-C-5	susP0-V-5	susP0-B-5
susP1-C-5	susP1-V-5	susP1-B-5

2.2.1.3 Ruta 3: Modificación química del almidón por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite de higuera original y modificado para obtener los denominados poliol-glucósidos.

El almidón se dividió en unidades monosacáridos por reacción de glucosilación con etilenglicol. Luego el glucósido obtenido reaccionó por transesterificación con el aceite de higuera original y el aceite de higuera modificado con pentaeritritol. Los procedimientos de preparación de los glucósidos y de los poliol-glucósidos se presentan a continuación.

2.2.1.3.1 Preparación de los glucósidos a partir de etilenglicol y glicerina

El almidón de yuca comercial reaccionó con el etilenglicol, en presencia de ácido sulfúrico como catalizador en una proporción 0.5% peso de catalizador/peso de etilenglicol. Se utilizó un balón-reactor de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico y entrada de nitrógeno. La reacción de glucosilación se llevó a cabo durante 2 horas, a 110 ± 5 °C y 150 ± 5 mbar. Luego se adicionó óxido de bario. El óxido de bario reaccionó con el ácido sulfúrico y el producto de la reacción precipitó; este precipitado se separó por filtración. El contenido residual de etilenglicol después de la reacción se separó por destilación al vacío a 110 ± 5 °C y 125 ± 5 mbar. Si la temperatura se incrementa por encima de los 140 °C el almidón puede degradarse- lo cual se evidencia por la aparición de un fuerte color negro en el producto- y la producción de glucósido disminuye [25]. El mismo procedimiento se utilizó para la reacción de glucosilación del almidón con glicerol.

2.2.1.3.2 Preparación de los poliol-glucósidos

El glucósido de etilenglicol (GE) se mezcló con los polioles derivados del aceite de higuera en cantidades de 5% y 10% (peso de glucósido/peso de poliol) con una cantidad de catalizador (óxido de plomo) de 0.05% durante 2 horas a 210 ± 5 °C, bajo atmósfera de nitrógeno, en un reactor similar usado para la transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol. Se siguió el mismo procedimiento cuando se utilizó glucósido de glicerol (GG). Según el tipo de glucósido utilizado en la síntesis del poliol-glucósido, los productos obtenidos se denominaron poliol-glucósido de etilenglicol (PGE) y poliol-glucósido de glicerol (PGG). Como punto de referencia el aceite de higuera también reaccionó con los glucósidos de etilenglicol y glicerol para obtener el respectivo aceite-glucósido de etilenglicol (CO-GE) y aceite-glucósido de glicerol (CO-GG), registrados en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. Relaciones peso de glucósido/ peso de poliol utilizados en la síntesis de los polioliol-glucósido de etilenglicol y glicerol, respectivamente.

Tipo de glucósido utilizado	Tipo de poliol	Porcentaje de glucósido	Nombre
Glucósido de etilenglicol	Aceite de higuera	5	CO-GE-5%
Glucósido de etilenglicol	Aceite de higuera	10	CO-GE-10%
Glucósido de glicerol	Aceite de higuera	5	CO-GG-5%
Glucósido de glicerol	Aceite de higuera	10	CO-GG-10%
Glucósido de etilenglicol	Penta 0	5	P0-GE-5%
Glucósido de etilenglicol	Penta 0	10	P0-GE-10%
Glucósido de glicerol	Penta 0	5	P0-GG-5%
Glucósido de glicerol	Penta 0	10	P0-GG-10%
Glucósido de etilenglicol	Penta 1	5	P1-GE-5%
Glucósido de etilenglicol	Penta 1	10	P1-GE-10%
Glucósido de glicerol	Penta 1	5	P1-GG-5%
Glucósido de glicerol	Penta 1	10	P1-GG-10%

2.2.2 Síntesis de los poliuretanos

2.2.2.1 Síntesis de poliuretanos a partir de los polioles derivados del aceite de higuera modificado con pentaeritritol

El poliol se mezcló con el diisocianato de difenilmetano (MDI) fundido (la estequiometría se determinó con base en el número de grupos hidroxilo del poliol). El producto se agitó por 5 minutos para obtener una mezcla homogénea. El prepolímero obtenido se aplicó a vacío y se vertió en un molde de acero hermético de placas paralelas. El período de curado constó de dos etapas, la primera a temperatura ambiente (25 °C) y la segunda a 90 °C, ambas durante 4

horas. Se utilizó para la síntesis de los poliuretanos una relación NCO/OH= 0.7.

2.2.2.2 Síntesis de poliuretanos a partir de las suspensiones aceite-almidón y poliol-almidón

La suspensión aceite/almidón se mezcló con el diisocianato de difenilmetano (MDI), que fue previamente fundido a 50 °C, según la relación NCO/OH –que varió entre 0.8 y 1-. La mezcla se agitó vigorosamente. El prepolímero obtenido se aplicó a vacío para retirar las burbujas de aire y luego se vertió en un molde de placas paralelas. El periodo de curado constó de dos etapas, la primera a temperatura ambiente durante 4 horas y la segunda a 90 °C, también durante 4 horas. Las relaciones molares NCO/OH utilizadas en la síntesis de poliuretanos a partir de suspensiones aceite-almidón y suspensiones poliol-almidón se muestran en la Tabla 2.6. La nomenclatura se indica según el tipo de poliol utilizado, la especie de almidón y la relación NCO/OH utilizada en la síntesis del poliuretano. Por ejemplo, SCO-3-C-0.7 indica que se utilizó una suspensión aceite-almidón al 3%, a partir de la especie comercial (C) y que el poliuretano se sintetizó con una relación molar NCO/OH=0.7.

Tabla 2.6. Poliuretanos sintetizados a partir de suspensiones poliol-almidón, según el tipo de poliol, la especie de almidón y la relación molar NCO/OH establecidos.

NOMBRE		
Poliuretanos sintetizados a partir de suspensiones aceite-almidón		
SCO-3-C-0.7	SCO-5-C-0.7	SCO-9-C-0.7
SCO-3-C-0.8	SCO-5-C-0.8	SCO-9-C-0.8
SCO-3-C-0.9	SCO-5-C-0.9	SCO-9-C-0.9
SCO-3-C-1	SCO-5-C-1	SCO-9-C-1
Poliuretanos sintetizados a partir de suspensiones poliol 0-almidón 5%		
SP0-5-C-0.7	SP0-5-V-0.7	SP0-5-B-0.7
SP0-5-C-0.8	SP0-5-V-0.8	SP0-5-B-0.8
SP0-5-C-0.9	SP0-5-V-0.9	SP0-5-B-0.9
Poliuretanos sintetizados a partir de suspensiones poliol 1-almidón 5%		

SP1-5-C-0.7	SP1-5-V-0.7	SP1-5-B-0.7
SP1-5-C-0.8	SP1-5-V-0.8	SP1-5-B-0.8
SP1-5-C-0.9	SP1-5-V-0.9	SP1-5-B-0.9

2.2.2.3 Síntesis de los elastómeros de poliuretano a partir de los poliol-glucósido

Para preparar el poliuretano los poliol-glucósido de etilenglicol (PGE), poliol-glucósido de glicerol (PGG) y los polioles obtenidos por reacción del aceite original y los glucósidos de etilenglicol y glicerol (CO-GE y CO-GG) reaccionaron con diisocianato de isoforona (IPDI). Las cantidades de poliol-glucósido y diisocianato fueron seleccionadas de acuerdo con la relación molar de los grupos funcionales NCO/OH , que varió entre $\text{NCO/OH}=0.8$ y $\text{NCO/OH}=1$. Para retirar las trazas de humedad el poliol-glucósido se aplicó a vacío a 60 ± 5 °C y 70 ± 5 mbar durante una hora. Luego, el poliol-glucósido se mezcló con el diisocianato. La mezcla se agitó vigorosamente hasta obtener un prepolímero. El producto se aplicó a vacío y se vertió en un molde de placas paralelas. Se mantuvo a temperatura ambiente durante 4 horas y el proceso de curado se completó en un horno a 90 °C durante 4 horas.

2.2.3 Síntesis de las redes interpenetradas de polímero simultáneamente formadas (SIN)

2.2.3.1 Síntesis de los SIN a partir de los polioles obtenidos por transesterificación del aceite con pentaeritritol

Los materiales tipo SIN fueron preparados mediante el siguiente procedimiento: El monómero estireno, el agente entrecruzante divinilbenceno (DVB) y el iniciador peróxido de benzoílo (PBO) se mezclaron a temperatura ambiente. Se utilizaron los siguientes porcentajes de DVB, PBO e iniciador de óxido-reducción: 2% de peso de DVB/ peso de estireno, 1.4% de peso de PBO/ peso de estireno y 0.7% de peso de anilina/ peso de estireno, respectivamente [54]. Manteniendo

la agitación, se agregó el poliol, el MDI y el catalizador dibutil estaño dilaureto (DBTDL), en las proporciones que se establecieron para la formación del poliuretano, hasta obtener una mezcla homogénea. La cantidad de DBTDL fue de 0.05% en peso de catalizador/peso de poliol, y también se mantuvo constante. Los IPNs se sintetizaron con una composición poliuretano/poliestireno de 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50. Luego se aplicó vacío para eliminar burbujas de aire. El período de curado constó de dos etapas, la primera a temperatura ambiente por 24 horas y la segunda 100 °C por 18 horas para continuar el endurecimiento de las redes.

2.3 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

2.3.1 Caracterización de las materias primas

2.3.1.1 Caracterización del aceite de higuera por cromatografía de gases de alta resolución

El análisis de ácidos grasos del aceite de higuera se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases de alta resolución HP5890A con detector de ionización en llama (HRGC/FID), dotado de una columna de poli (etilenglicol), fase estacionaria de naturaleza polar (60m*0.25mm*0.25µm), según la norma ISO5509 (Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia). Para cuantificar la cantidad de ácido ricinoleico se utilizó un cromatógrafo de gases de alta resolución Agilent Technologies 6890 Plus con detector selectivo de masas Agilent 5273N, dotado de una columna DB-1 de naturaleza apolar (60m*0.30mm*0.30µm).

2.3.1.2 Propiedades del almidón de yuca

Se determinó la composición de las especies de almidón. Esta caracterización se realizó por la empresa CIAT-CLAYUCA según procedimientos sugeridos en las normas de calidad ISO. El almidón se analizó por espectroscopia infrarroja

FTIR en un espectrómetro Nicolet Avatar 360 FT-IR, usando pastillas de almidón con KBr.

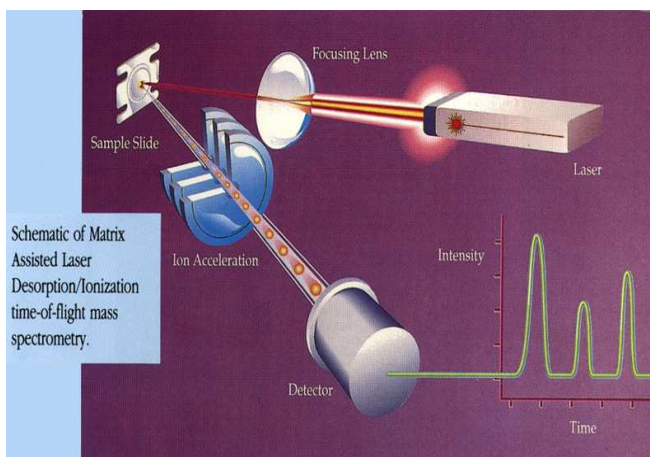
2.3.2 Caracterización de los polioles

Los polioles preparados se analizaron utilizando espectroscopia de masas MALDI TOF y espectroscopia infrarroja FTIR. Se determinó además el índice de hidroxilo de los polioles obtenidos a partir del aceite de higuera modificado.

2.3.2.1 Espectroscopia MALDI TOF MS y espectroscopia FTIR

En este trabajo se utilizó espectroscopia de masas tipo MALDI TOF “*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectroscopy*” con el fin de detectar y caracterizar (en términos de la masa molecular e información estructural) los productos obtenidos a partir de las rutas de modificación del aceite planteadas. La técnica registra los cambios en la velocidad con que viajan las partículas - por un tubo al vacío - y los relaciona con la masa molecular y carga. En la Figura 2.1 se presenta el esquema de funcionamiento del espectrómetro de masas MALDI TOF.

Figura 2.1. Esquema de funcionamiento del espectrómetro de masas MALDI TOF (tomado de: www.tamu.edu).



1. La muestra se dispersa en una matriz orgánica, la cual absorbe el rayo de luz incidente debido a que contiene cromóforos que se excitan con el láser.
2. Se dispara un haz láser contra un cristal sólido en presencia de un fuerte campo magnético (el cristal absorbe y enfoca toda la radiación del láser).
3. Al

chocar el haz láser contra el recipiente que contiene la mezcla de la matriz y la muestra, la matriz orgánica absorbe energía (moléculas son excitadas fuertemente); durante este proceso la

energía transferida de la matriz a la muestra causa la ionización de las partículas. Este efecto produce la volatilización de la matriz y la muestra, y causa la expulsión de las partículas. Al aplicar un alto voltaje, los iones formados son acelerados hacia un tubo receptor (o time-of-flight tube). 4. ***Las partículas viajan con una velocidad proporcional a su masa molecular y carga*** Se utilizó un espectrometro de masas ABI 4700 TOF-TOF (Texas A&M University, College Station, USA) con láser de nitrógeno. Se usó un voltaje de aceleración de 25kV. Los iones positivos fueron detectados con modo “reflectron” (20kV). El láser de nitrógeno fue operado a 4 Hz. A una solución de NaCl (el NaCl se adicionó para mejorar la ionización de la mezcla matriz/muestra) se adicionaron la muestra y la solución de la matriz orgánica (se utilizó 2,5- ácido di-hidroxibenzoico (DHB) como matriz orgánica). La matriz y la muestra se mezclaron en una proporción de 5:2 matriz/muestra. Se depositaron 0.5-1 µl de muestra en solución (NaCl+mezcla muestra y matriz). El intervalo de masas utilizado fue entre 100-1500 m/z (masa/carga).

Se determinó el espectro infrarrojo del aceite de higuera sin modificar y los polioles derivados del aceite según la ruta de modificación, usando delgadas películas del líquido sobre cristales de KBr. Los ensayos fueron llevados a cabo en un espectrómetro Nicolet Avatar 360 FTIR (Texas A&M University, College Station, USA) en un intervalo entre una longitud de onda de 4000 y 400 cm⁻¹.

2.3.2.2 Índice de hidroxilo

Se determinó el índice de hidroxilo de los polioles obtenidos según la norma ASTM D1957-86, con el fin de medir el aumento en el número de grupos OH de los diferentes polioles obtenidos a partir de la modificación del aceite de higuera. El índice de hidroxilo se calculó según la siguiente ecuación:

$$\text{Valor hidroxilo} = \frac{B + ((S * A) / C) - V}{S} N * 56.1 \quad [\text{mg KOH} / \text{g muestra}] \quad (1)$$

A = Solución de KOH requerida para la titulación del valor ácido (ml)

B = Solución de KOH requerida para la titulación del blanco (ml)

C = Muestra usada para el valor ácido (g)

V = Solución de KOH requerida para la titulación de la muestra acetilada (ml)

S = Muestra usada para la acetilación (g)

N = Normalidad de la solución

2.3.3 Caracterización fisicoquímica de los poliuretanos e IPNs

2.3.3.1 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

Para obtener los espectros infrarrojo de los poliuretanos e IPNs, el material se raspó hasta obtener un polvo fino. El polvo obtenido se mezcló con KBr y se trituro hasta lograr una mezcla homogénea. La mezcla se prensó hasta obtener una pastilla (pellets). El análisis se llevó a cabo en un espectrómetro FTIR Nicolet Avatar 360 en un intervalo de longitud de onda entre 4000 y 400 cm^{-1} . El análisis de espectroscopia se basó en el monitoreo del cambio en la intensidad de los picos de los grupos funcionales al inicio (mezcla de los reactivos: poliol + diisocianato) y al final (obtención del poliuretano) de la reacción.

2.3.3.2 Resistencia al ataque químico

La resistencia al ataque químico se evaluó según norma ASTM D543-67. Las muestras tomadas fueron cilindros de 1.6 ± 0.2 cm de diámetro y 0.3 ± 0.1 cm de espesor. Los reactivos usados para tal fin fueron: acetona, agua destilada (a temperatura ambiente y a 70 °C), tolueno, amoníaco comercial, ácido clorhídrico al 10%, gasolina y tetracloruro de carbono. Las muestras se sumergieron en cada solvente por siete días. Durante este tiempo se registraron cambios en la superficie de las muestras. Al final de los siete días las muestras se secaron y se removió el exceso de solvente. Las muestras permanecieron durante 24 horas en un desecador. Este procedimiento se llevó a cabo en al menos tres muestras de cada material. El porcentaje de hinchamiento (valor límite de hinchamiento de las muestras y que se denomina ω_{∞}) fue calculado usando la siguiente ecuación [67]:

$$\%Hinchamiento = \frac{mt - mi}{mi} * 100 \quad (2)$$

mt = masa de la muestra en el tiempo t (siete días en este caso) y mi = masa de la muestra inicial

La densidad de entrecruzamiento de algunos poliuretanos sintetizados se determinó por ensayos de hinchamiento. Muestras cilíndricas de dimensiones $1.6 \pm 0.2\text{cm}$ de diámetro y $0.3 \pm 0.1\text{cm}$ de espesor fueron puestas en el solvente en el cual los materiales presentaron el máximo hinchamiento en las pruebas de resistencia al ataque químico durante 7 días a $27 \pm 2^\circ\text{C}$. Después de lograr el equilibrio (punto en el cual el grado de hinchamiento no cambia) se removió el exceso de solvente y se determinó el cambio de volumen en las muestras. La densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos se obtuvo usando la siguiente ecuación de Flory-Rehner [68, 69, 70]:

$$\frac{\nu_c}{V_o} (\text{mol} / \text{cm}^3) = \frac{-2 * [v + \chi_{12} * v^2 + \ln(1 - v)]}{V_1 * [2 * v^{1/3} - v]} \quad (3)$$

ν_c = Número efectivo de cadenas entrecruzadas

V_1 = Volumen molar del solvente

χ_{12} = Parámetro de interacción Solvente-polímero

$$v = \frac{V_o}{V}$$

V_o = Volumen del polímero sin hinchar (seco)

V = Volumen del polímero hinchado en el punto de equilibrio

El parámetro de interacción χ_{12} se estimó según la relación:

$$\chi_{12} = \frac{V_1}{R * T} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (4)$$

δ_1 = Parámetro de solubilidad del solvente a una temperatura absoluta de 298 K

δ_2 = Parámetro de solubilidad del polímero a una temperatura absoluta de 298 K

El parámetro de solubilidad del polímero, δ_2 , se calculó por el método de contribución de grupos desarrollado por Van Krevelen. El método requiere el valor de una constante de atracción molar, F_i , para cada grupo químico en la unidad repetitiva del polímero. Los valores de F_i se tomaron de los datos reportados por Hoy y colaboradores [68, 69].

$$\delta_i = \frac{\sum F_i}{V_i} \quad (5)$$

V_i = Volumen molar de la unidad repetitiva.

2.3.4 Caracterización fisicomecánica de los poliuretanos e IPNs

2.3.4.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El comportamiento térmico de las muestras se investigó por termogravimetría (la masa de una sustancia es medida como una función de la temperatura mientras la sustancia es sujeta a un programa de temperatura controlada). El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en una termobalanza TA 2050 TGA (Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia). La velocidad de calentamiento fue de 10°C/minuto en un intervalo de temperatura entre 25 - 700 °C. Los ensayos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno [71, 72].

2.3.4.2 Tensión-deformación y dureza Shore A

Las pruebas de resistencia a tensión se realizaron en una máquina de tensión universal INSTRON (Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia). Se utilizaron mordazas cilíndricas que sostenían la muestra. La velocidad de prueba fue 2.5 cm/minuto a una temperatura 19 ± 2 °C, según la norma ASTM D638. Las dimensiones de la muestra fueron láminas de 40mm *

6mm * 3mm. Para cada muestra de tres a cinco replicas fueron evaluadas en las mismas condiciones. La dureza de los materiales se determinó según la norma ASTM D785. Se determinó utilizando un durómetro shore A con punzón, y se tomaron medidas en al menos 10 puntos dentro de la lámina del material [73, 74].

2.3.4.3 Análisis térmico dinamo-mecánico (DMTA)

Las pruebas de DMTA se realizaron en la Universidad de Akron, en un equipo Rheometrics DMTA V, en modo Cantilever. Se utilizó una Frecuencia de 1 Hz, una deformación del 0.1% y un programa de temperatura entre -100 °C y 170 °C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto. Se empleó una purga de nitrógeno 60 ml/minuto. Se usaron probetas rectangulares de 2 cm*0.6cm*0.3cm. Se midió el módulo de almacenamiento (E') y el factor de pérdida, $\tan\delta=E''/E'$.

Se determinó la temperatura de transición vítrea de los SIN sintetizados según la ecuación empírica de Wood. Esta ecuación predice una relación entre la temperatura de transición vítrea del IPN y la composición de las redes que lo conforman [10, 11], de acuerdo con la siguiente relación:

$$T_g(\text{calcd}) = w_1 * T_{g1} + w_2 * T_{g2} \quad (6)$$

$T_{g(\text{calcd})}$ es determinada a partir de T_{g1} y T_{g2} que son las temperaturas de transición vítrea de cada polímero, w_1 es la fracción de peso del polímero 1 que tiene una T_{g1} , y w_2 es la fracción de peso del segundo polímero que tiene una T_{g2} .

El factor de compatibilidad se calculó según la ecuación teórica de DiBenedetto, modificada por Xiao y colaboradores [63, 64] (una disminución en el factor de compatibilidad θ implica una mejor compatibilidad).

$$[T_g(\text{calcd}) - T_g(\text{DMTA})] / T_g(\text{calcd}) = -\theta / (1 + \theta) \quad (7)$$

Para describir el comportamiento de algunos de los materiales se utilizó el modelo descrito en la teoría de la elasticidad. Este modelo representa la relación entre la densidad de entrecruzamiento de las muestras en función del valor del módulo de almacenamiento. La densidad de entrecruzamiento es un parámetro estructural que permite entender y predecir muchas propiedades de un material. La densidad de entrecruzamiento del poliuretano se calculó por la siguiente ecuación, derivada de la teoría de la elasticidad [75, 76]:

$$E' = 3 * \nu_e * (RT) \quad (8)$$

E' es el módulo de almacenamiento del material en la región de comportamiento como caucho (Rubbery Plateau a $T_g + 20^\circ\text{C}$), R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y ν_e es la concentración de cadenas de la red, denominada también como densidad de entrecruzamiento o número de moles de cadenas de la red por unidad de volumen del material entrecruzado.

2.3.5 Caracterización morfológica de los poliuretanos e IPNs

Las observaciones fueron realizadas utilizando un microscopio SEM JEOL JSM-6400 equipado con EDS (Texas A&M University, College Station, USA). La muestra fue criogénicamente fracturada usando nitrógeno líquido. Luego de que la superficie fue fracturada, las muestras fueron recubiertas con una película de tetróxido de osmio, según el método descrito por Matsuo [8, 9] (en algunos casos se utilizó Oro/paladio (Au/Pd)), utilizando un potencial de aceleración de 10Kv. La magnificación, corriente y distancia de trabajo se presentan en cada una de las microfotografías de las muestras.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

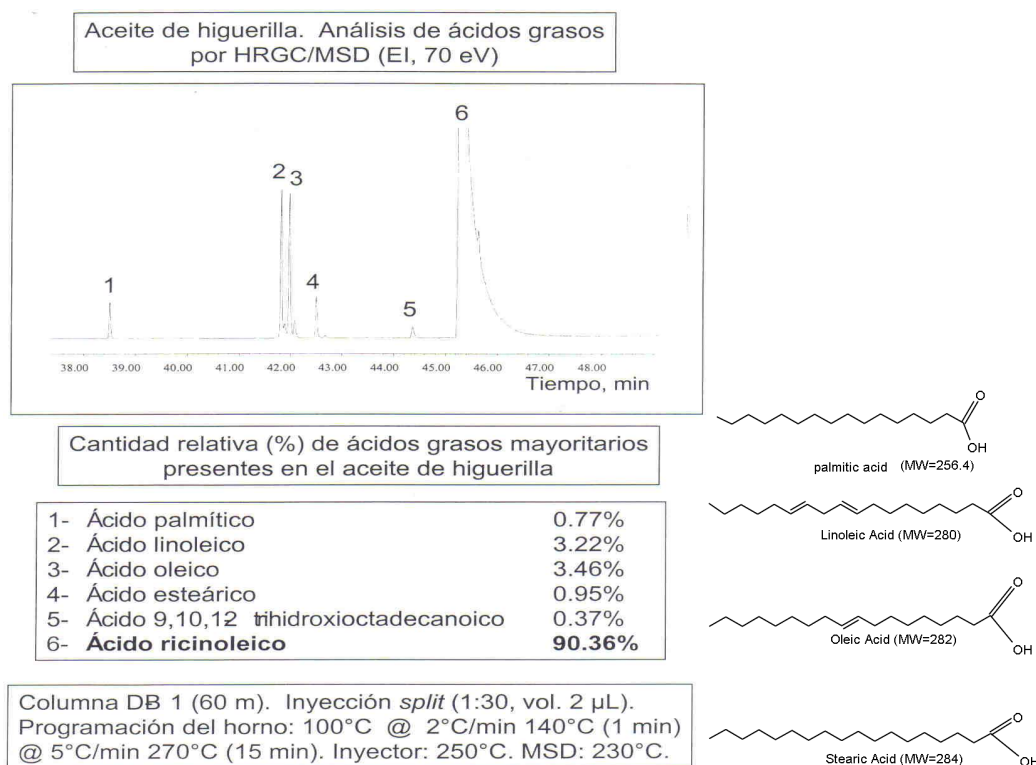
3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL ACEITE DE HIGUERILLA Y LOS POLIOLES OBTENIDOS

3.1.1 Caracterización del aceite de higuera

3.1.1.1 Cromatografía de gases de alta resolución

Los metilésteres de ácidos grasos presentes en el aceite de higuera se identificaron con base en los espectros de masas. Los componentes y su cantidad relativa (%) fueron: ácido palmítico (0.77%), ácido linoleico (3.22%), ácido oleico (3.46%), ácido esteárico (0.95%), ácido 9-10-12-trihidroxioctadecanoico (0.37%) y ácido ricinoleico (90.36%). Los resultados se muestran en la Figura 3.1.

Figura 3.1. Cantidad relativa (%) de ácidos grasos mayoritarios presentes en el aceite de higuera



3.1.1.2 Espectroscopia de masas MALDI TOF MS

En la Figura 3.2 se observa el espectro de masas MALDI TOF del aceite de higuera sin modificación. En la Tabla 3.1 se muestra la masa observada y la masa calculada de los componentes del aceite de higuera identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF. De acuerdo con la relación entre el peso molecular y la carga, m/z , el pico que aparece a 955.65 m/z está relacionado con la tri-ricinoleína, el más abundante triglicérido del aceite de higuera. Los picos de mediana intensidad entre 675 y 600 m/z corresponden al di-glicérido del ácido ricinoleico. Se observa un pico de pequeña intensidad a 374 m/z que corresponde al mono-glicérido del ácido ricinoleico [13, 77].

Se observan dos picos de mediana intensidad a 271 y 220 m/z que se refieren al ácido esteárico y al ácido palmítico, respectivamente. El peso molecular es el del ácido menos dos moléculas de agua. Los picos entre 100 y 200 m/z posiblemente son compuestos relacionados ésteres de ácidos grasos, en los cuales una cadena de ácido ricinoleico es reemplazada por una cadena de algún componente minoritario del aceite de higuera, como el ácido linoleico o el ácido oleico [77]. Esta conjetura se basa en que estos picos no se modifican después de la transesterificación, posiblemente porque no hay grupos hidroxilo presentes en la estructura (obsérvese en el segundo espectro del poliol 1, como estos picos se repiten exactamente al mismo m/z).

Las fracciones en masa de los componentes del aceite de higuera fueron las siguientes: 77% Tri-ricinoleína, 14% Di-ricinoleína y 9% Componentes minoritarios del aceite de higuera. Los resultados indican que cerca del 91% del aceite de higuera corresponde a los glicéridos del ácido ricinoleico (que concuerda con el valor encontrado por cromatografía de gases de alta resolución).

Figura 3.2. Espectro de masas del aceite de higuera sin modificar por MALDI TOF en el intervalo de 100-1500 m / z.

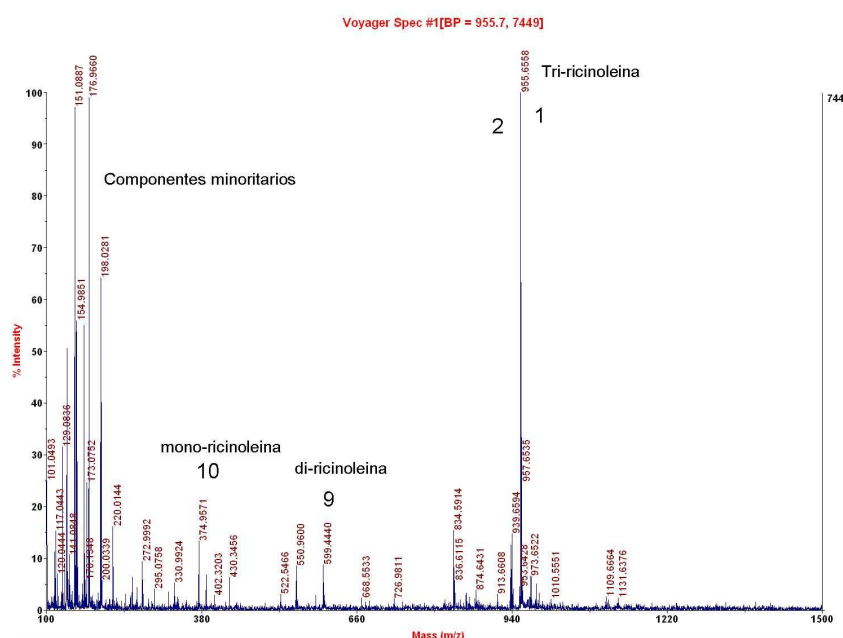


Tabla 3.1. Componentes individuales del aceite de higuera identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF

Número	Estructura	m/z Observada	m/z Calculada	Intensidad
1	<i>tri-ricinoleina</i> +Na + H	957.649	956	0.79
2	<i>tri-ricinoleina</i> +Na	955.6479	955	0.95
3	tri-ricinoleina + Na + H - H ₂ O	939.6531	938	0.17
4	tri-ricinoleina + Na + H ₂ O	937.6385	937	0.28
5	tri-ricinoleina -H ₂ O	913.6388	914	0.08
6	tri-ricinoleina + H- 3 H ₂ O	879.6540	879	0.03
7	di-ricinoleina +Na	675.4475	675	0.05
8	di-ricinoleina + H - 2 H ₂ O	617.4396	617	0.05
9	<i>di-ricinoleina</i> + H - 3 H₂O	599.4442	599	0.17
10	<i>mono-ricinoleina</i> + H	374.9571	373	0.14
11	Ácido esteárico + Na – 2*H ₂ O	272.9992	271	0.09
12	Ácido palmítico –2* H ₂ O	220.0144	220	0.15

3.1.2 Caracterización de los polioles obtenidos por transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol (Ruta 1)

3.1.2.1 Espectroscopia de masas MALDI TOF MS y espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.3 se encuentra el espectro de masas MALDI TOF del poliol penta 1 (P1). Se observa un pico de baja intensidad a 955 m/z correspondiente al triglicérido del ácido ricinoleico. En contraste, los picos correspondientes al diglicérido y mono-glicérido a 675 y 395 m/z, respectivamente, crecen en intensidad. Aparecen dos picos de mediana intensidad a 719 y 411 m/z, relacionados con el di-ricinoleato de pentaeritritol y el mono-ricinoleato de pentaeritritol. Se observan picos de baja intensidad a 439, 403 y 344 m/z que corresponden al mono-ricinoleato de pentaeritritol+ Na, Mono-ricinoleato de pentaeritritol + Na - 2H₂O y Mono-ricinoleato de pentaeritritol - 4H₂O, respectivamente. Los componentes identificados del espectro se muestran en la Tabla 3.2. Con base en los resultados se puede argumentar que el aceite de higuera reaccionó por transesterificación con pentaeritritol y se produjo una mezcla que mayoritariamente contiene mono-ricinoleato de pentaeritritol y mono-ricinoleína. Se observa además la presencia, en menor proporción, de di-ricinoleato de pentaeritritol y di-ricinoleína [13].

Las fracciones en masa de los productos de la reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol fueron las siguientes: Aprox. 0% Tri-ricinoleína, 20.8% Di-ricinoleína, 40.5% Mono-ricinoleína, 8.5% Di-ricinoleato de Pentaeritritol, 21.2% Mono-ricinoleato de pentaeritritol y 9% componentes minoritarios (permanecen invariantes después de la reacción transesterificación debido a la ausencia de grupos -OH en estos componentes).

Figura 3.3. Espectro de masas del poliol penta 1 (P1) por MALDI TOF en el intervalo de 200-1500 m/z.

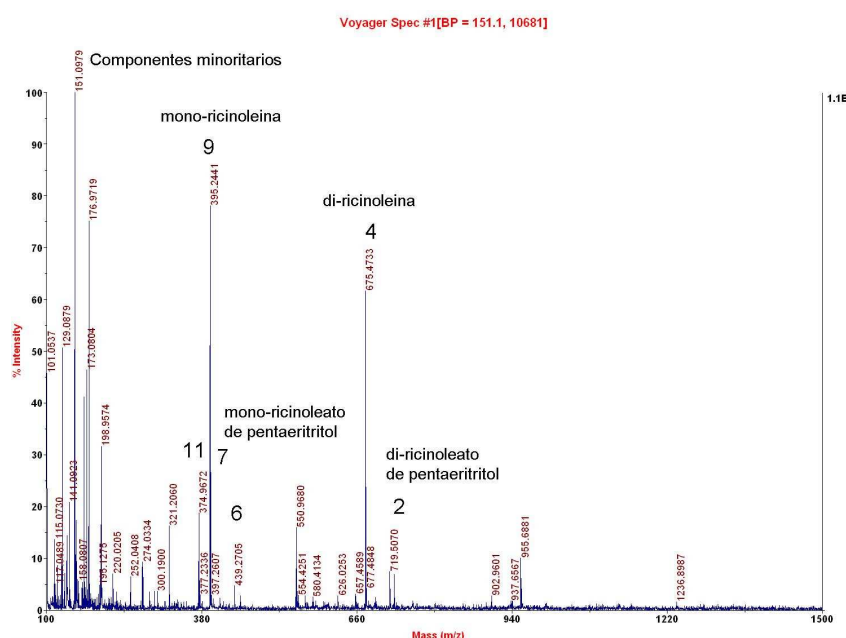


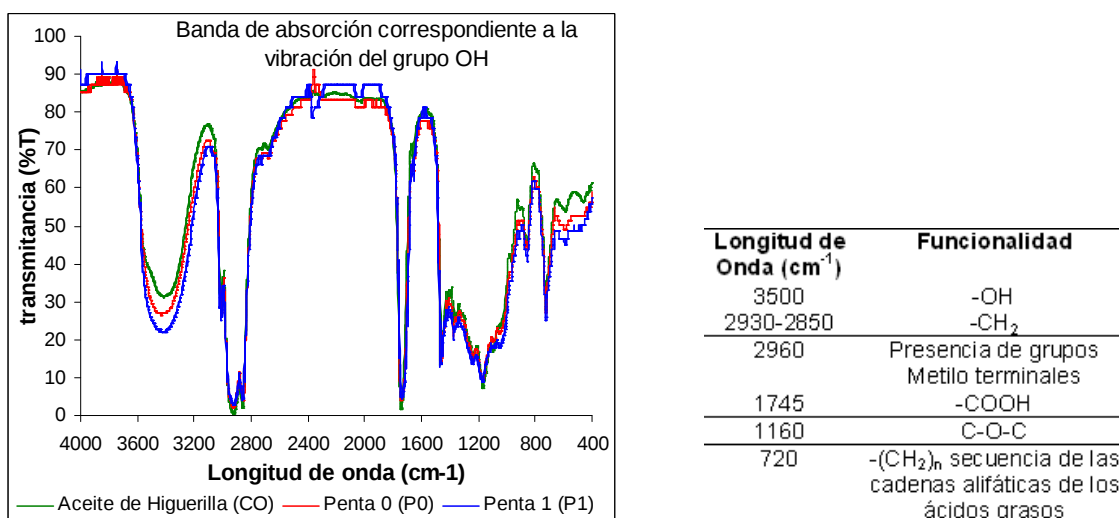
Tabla 3.2. Componentes individuales del poliol penta 1 (P1) identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF

Número	Estructura	m/z Observada	m/z Calculada	Intensidad
1	tri-ricinoleina +Na	956.6736	955	0.03
2	di-ricinoleato de pentaeritritol+Na	719.4822	719	0.10
3	di-ricinoleato de pentaeritritol+Na+H	720.5450	720	0.05
4	di-ricinoleina +Na	675.4583	675	0.5
5	di-ricinoleina + H - H ₂ O	657.4527	657	0.05
6	mono-ricinoleato de pentaeritritol+ Na	439.2469	439	0.06
7	mono-ricinoleato de pentaeritritol	411.2016	416	0.12
8	mono-ricinoleato de pentaeritritol+Na-2H ₂ O	405.0971	403	0.05
9	mono-ricinoleina+Na	395.2292	395	0.99
10	mono-ricinoleina + H	374.9695	373	0.08
11	mono-ricinoleato de pentaeritritol+Na - 4H₂O	342.6783	344	0.05

12	Ácido esteárico + Na – 2*H ₂ O	272.9992	271	0.09
13	Ácido palmítico –2* H ₂ O	220.0144	220	0.15

Los espectros FTIR del aceite y de los polioles obtenidos por transesterificación, mostrados en la Figura 3.4, indican que el área de la banda correspondiente al grupo OH (longitud de onda 3500 cm⁻¹) se incrementa al aumentar la cantidad de pentaeritritol. Las demás bandas características –CH₂ (2930-2850cm⁻¹), -COOH (1745cm⁻¹), C–O–C (1160 cm⁻¹) y – (CH₂)_n (720cm⁻¹) se mantuvieron constantes.

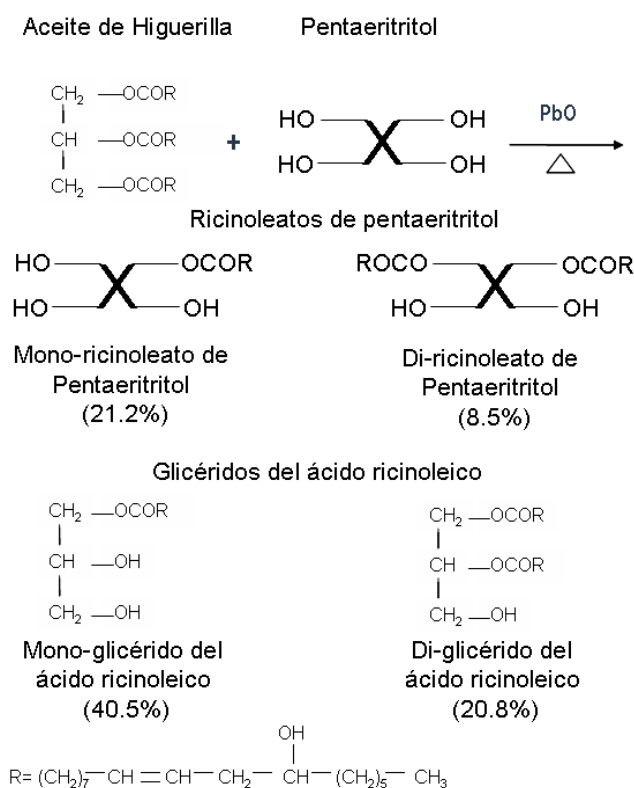
Figura 3.4. Espectros FTIR del aceite de higuera sin modificar, y los polioles penta 0 (P0) y penta 1 (P1).



3.1.2.2 Esquema de la reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol

En el esquema de la Figura 3.5 se muestran los productos de la reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol. Se determinó que entre los ricinoleatos de pentaeritritol el más abundante es el mono-ricinoleato de pentaeritritol, y que entre los glicéridos del ácido ricinoleico el más abundante es el mono-glicérido del ácido ricinoleico.

Figura 3.5. Productos de la reacción de transesterificación del aceite de higuera usando pentaeritritol (el valor entre paréntesis indica la fracción en masa de cada componente determinada por espectroscopia de masas MALDI TOF).

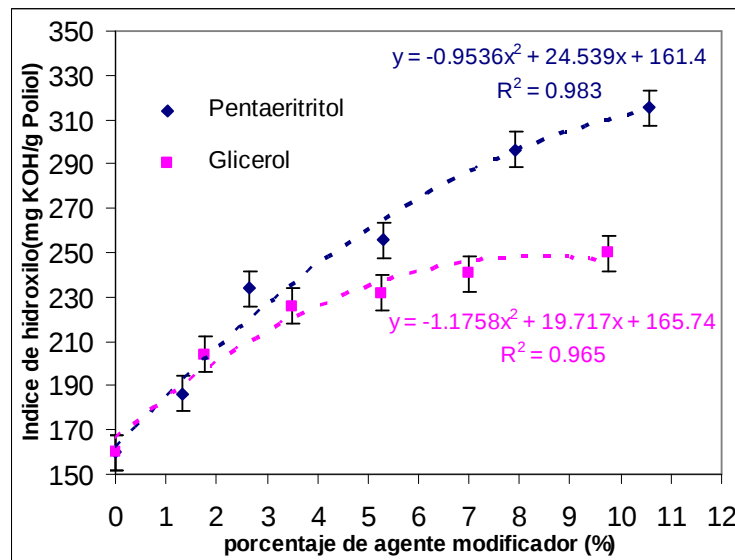


3.1.2.3 Índice de hidroxilo

En la Figura 3.6 se muestran los valores del índice de hidroxilo de los polioles obtenidos según el tipo y porcentaje de agente modificador usado para la transesterificación del aceite de higuera (pentaeritritol o glicerina). Los resultados del índice de hidroxilo de los polioles obtenidos mediante la modificación del aceite con glicerol son comparables con los obtenidos en trabajos previos [10, 11, 12]. Obsérvese que el índice de hidroxilo obtenido en el producto modificado con pentaeritritol, que tiene cuatro grupos –OH, es mayor que el índice de hidroxilo obtenido en el producto modificado con glicerol, que tiene tres grupos –OH. También se observa que el índice de hidroxilo de los polioles obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por

transesterificación con pentaeritritol aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de pentaeritritol. Sin embargo, los polioles que contenían un porcentaje superior al 6% presentaban un precipitado. Este precipitado se analizó utilizando espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y se encontró que era pentaeritritol sin reaccionar, por lo que solamente se sintetizaron polioles hasta un porcentaje máximo de pentaeritritol del 6%. Para los polioles obtenidos a partir del aceite modificado con glicerol – polioles Glice- se observa que índice de hidroxilo aumenta en función de la cantidad de agente modificador hasta un porcentaje del 6%. Para porcentajes superiores al 6% el índice de hidroxilo de los polioles no varió significativamente.

Figura 3.6. Índice de hidroxilo del aceite de higuera y los polioles obtenidos por transesterificación con pentaeritritol (polioles Penta) y glicerina (polioles Glice).



3.1.3 Caracterización de los polioles obtenidos por incorporación de almidón de yuca al aceite de higuera y polioles derivados (Ruta 2)

3.1.3.1 Composición y propiedades del almidón de yuca

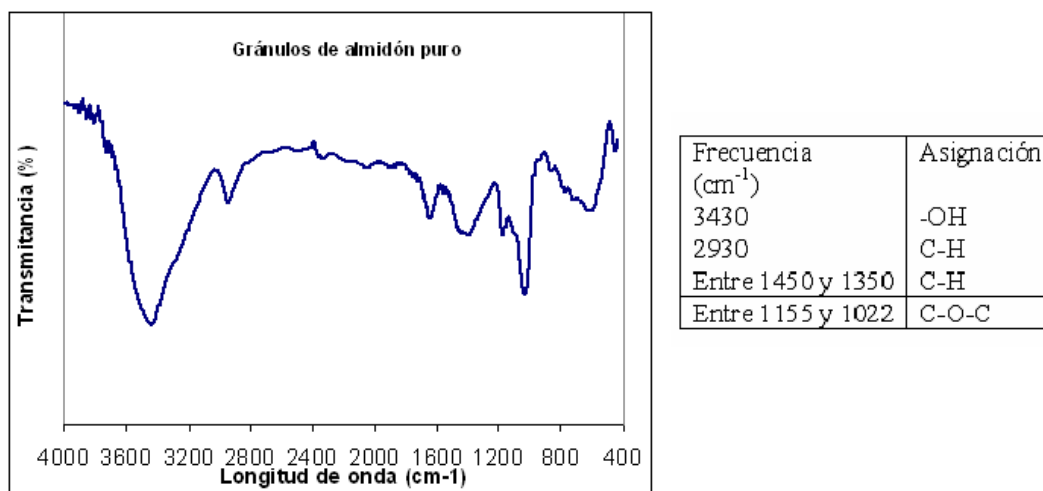
La composición del almidón de yuca comercial (C) y las especies de almidón venezolana (V) y brasilera (B) -suministradas por CIAT-CLAYUCA- se muestra en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Caracterización de las especies de almidón comercial, venezolana y brasilera.

CARACTERÍSTICA	VARIEDAD DE ALMIDÓN		
Nombre regional	Comercial (C)	Brasilera (B)	Venezolana (V)
Genotipo CIAT	-	MCOL 2737	MCOL 2215
Humedad (%)	11.3	6,18	5,34
Densidad aparente (g/mL)	0.72	0,73	0,71
Contenido de amilosa (%)	15	11,9	19,3
Proteína (%)	0.5	0,41	0,58
Fibra cruda (%)	0.1	0,16	0,26
Cenizas (%)	0.09	0,34	0,34

El espectro infrarrojo del almidón se obtuvo en un espectrómetro Nicolet Avatar 360 FT-IR usando pastillas de almidón con KBr, a temperatura ambiente (25 °C). En el espectro de la Figura 3.7 se pueden observar dos picos significativos relacionados con la banda de absorción correspondiente a los grupos hidroxilo a una longitud de onda 3430 cm^{-1} y la banda de absorción correspondiente a los grupos C-O-C a una longitud de onda entre 1155 y 1022 cm^{-1} .

Figura 3.7. Espectro IR del almidón puro



3.1.3.2 Resultados de la caracterización de los poliol-suspensión obtenidos

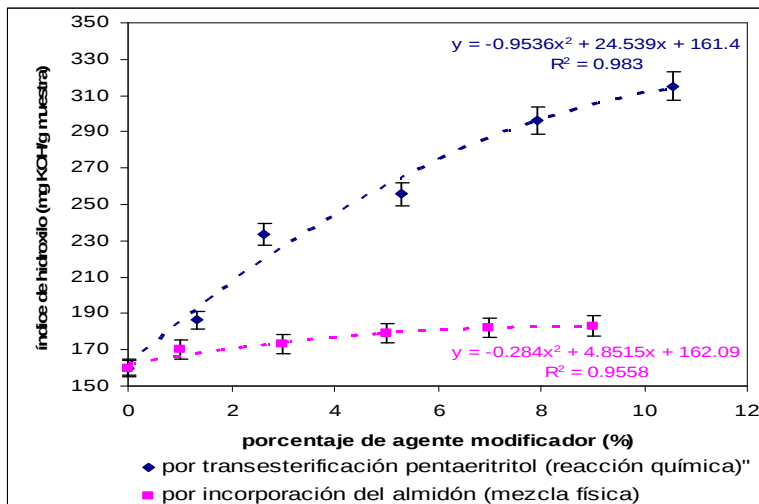
Aunque uno de los objetivos fue evaluar la síntesis de polioles resultado de la incorporación de almidón en presencia de catalizador, el carácter pastoso y no homogéneo del producto hizo que estos polioles se desecharan. Este resultado advierte una posible interacción química entre el almidón y el aceite de higuera. Sin embargo, dentro de este estudio no se encontraron condiciones adecuadas para obtener un producto apto para la síntesis de poliuretanos e IPNs. Al incrementar la viscosidad del poliol aumentan las dificultades para lograr una buena dispersión.

En consecuencia se optó por agregar almidón sin catalizador al aceite de higuera y a los derivados del aceite de higuera con pentaeritritol. En este caso el almidón se considera como un poliol adicional en la mezcla, que podría formar poliuretano al reaccionar con el diisocianato.

3.1.3.2.1 Índice de hidroxilo

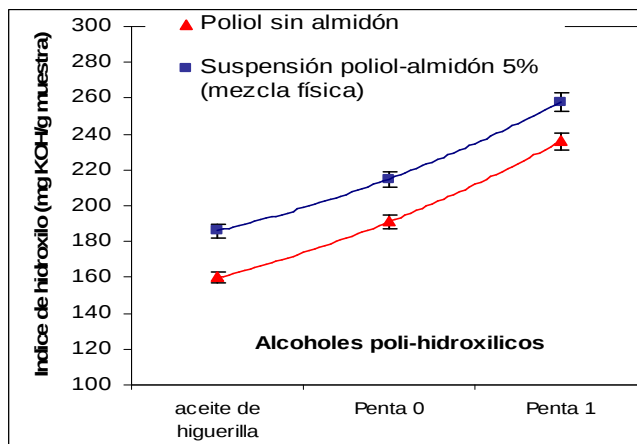
En la Figura 3.8 se muestra la relación existente entre el índice de hidroxilo del poliol resultante y el porcentaje de agente modificador agregado a cada muestra sintetizada. El índice de hidroxilo es mayor para el poliol obtenido por transesterificación del aceite que para el poliol obtenido a partir de la adición de almidón, como respuesta a la modificación de la estructura del aceite debido a la adición de grupos hidroxilo.

Figura 3.8. Relación entre el índice de hidroxilo del polirol y el porcentaje de agente modificador.



En la Figura 3.9 se muestra el índice de hidroxilo del aceite de higuera y polioles base P0 y P1, y el índice de hidroxilo de las suspensiones obtenidas del poli-alcohol correspondiente al adicionar 5% de almidón. Se observa que no existe una gran diferencia entre los valores en ambas graficas al incorporar el almidón al polirol. Este resultado confirma que no es posible lograr un buen grado de incorporación del almidón en el aceite y los polioles derivados a través de una mezcla física.

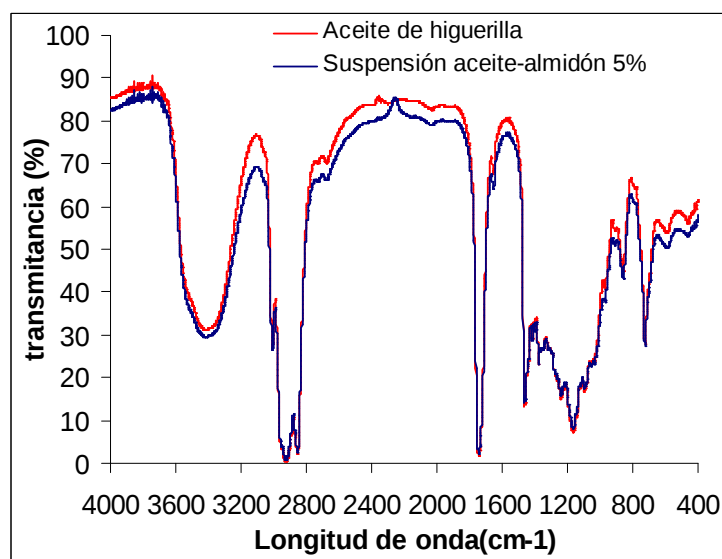
Figura 3.9. Índice de hidroxilo de las suspensiones aceite-almidón, penta 0-almidón y penta 1-almidón con un contenido de almidón del 5%.



3.1.3.2.2 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.10 se muestra el espectro FTIR del aceite de higuera y la suspensión aceite-almidón. Se observa que no hay modificaciones en ninguna de las bandas de absorción debido a que no hay cambios estructurales en ninguna de las especies que componen la suspensión, ya que el aceite y el almidón simplemente están formando una mezcla física. Este resultado valida los datos del índice de hidroxilo de las suspensiones aceite-almidón y suspensiones poliol-almidón.

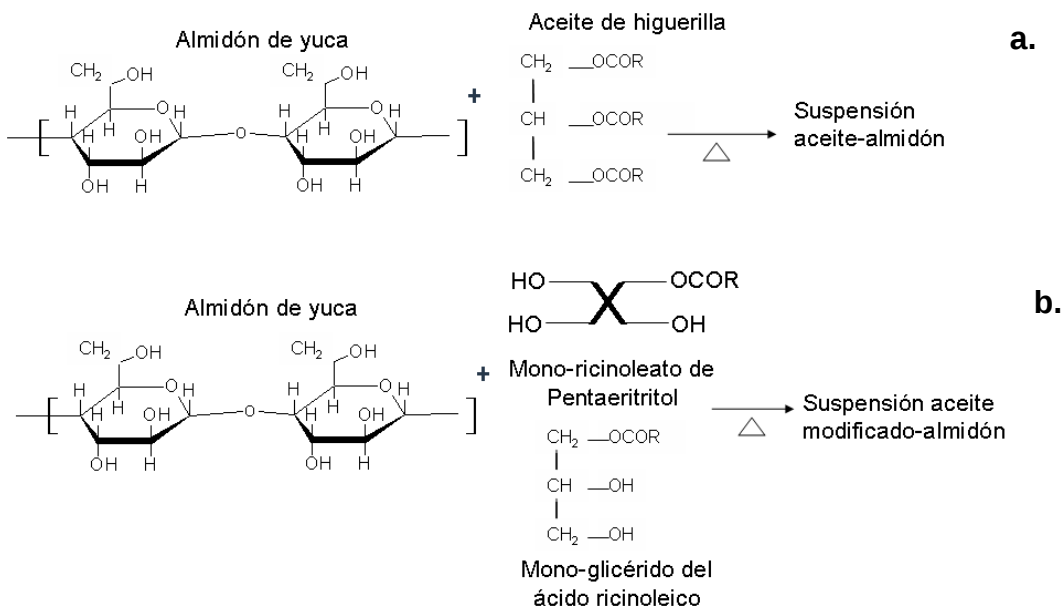
Figura 3.10. Espectro infrarrojo FTIR del aceite de higuera y la suspensión aceite-almidón al 5%.



3.1.3.2.3 Esquema de obtención de los poliol-suspensión

Se planteó el esquema de la Figura 3.11, en el cual se encuentran las rutas de obtención de la suspensión aceite-almidón y la suspensión poliol-almidón. Se muestra que a partir de la incorporación de almidón sin ninguna modificación se obtiene una suspensión del almidón en el poliol.

Figura 3.11. Esquema de obtención de las suspensiones (mezcla física) a. aceite de higuera-almidón y b. aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol-almidón.



3.1.4 Caracterización de los poliol-glucósido obtenidos a partir de la modificación química del almidón por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite de higuera y polioles derivados (Ruta 3)

3.1.4.1 Resultados de la caracterización de los glucósidos

3.1.4.1.1 Espectroscopia de masas MALDI TOF

En la Figura 3.12 se observa el espectro MALDI TOF del glucósido de etilenglicol. En la Tabla 3.4 se muestra la masa observada y la masa calculada de los componentes del glucósido identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF. Se observan tres picos de pequeña intensidad a 371, 335 y 313 m/z que corresponden al glicol-di-glucósido. Se observa un pico de gran intensidad a 175 m/z, y dos picos de mediana intensidad a 247 y 194 m/z, respectivamente relacionados con el glucósido de etilenglicol. Se observan algunos picos entre 154 y 115 m/z que corresponden a azúcares de bajo peso molecular y productos secundarios de la reacción [25] (los picos se presentan al

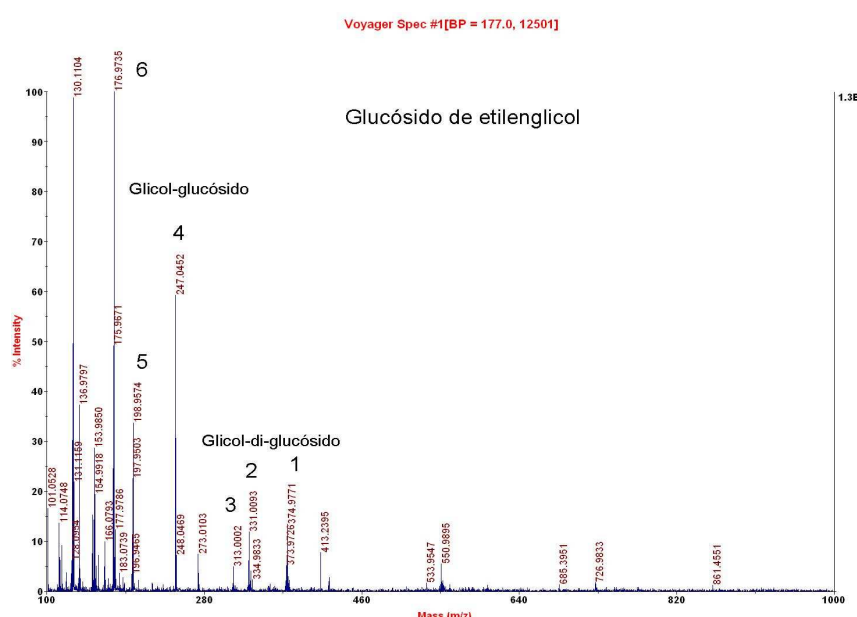
modificar el almidón con glicerol en la misma relación m/z y con la misma intensidad, ver Figura 3.13).

Las fracciones en masa de los productos de la reacción de glucosilación del almidón con etilenglicol fueron la siguientes: Glicol-glucósido 70 +/-3 %, Glicol-di-glucósido 20 +/-3% y azúcares de bajo peso molecular 10% +/-2. Los resultados indican que cerca del 87 +/- 3% del almidón fue convertido en glucósido cuando se utiliza etilenglicol.

Tabla 3.4. Componentes individuales del glucósido de etilenglicol (GE) identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF

Número	Estructura	m/z Observada	m/z Calculada	Intensidad
1	glicol-di-glucósido + Na -2*H ₂ O	373.9	371	0.12
2	glicol-di-glucósido + Na -4*H ₂ O	334.9	335	0.14
3	glicol-di-glucósido + H - 4*H ₂ O	313	313	0.08
4	glicol-glucósido+H+Na -3*H₂O	247.04	247	0.60
5	glicol-glucósido + Na	197.9	194	0.35
6	glicol-glucósido + Na -4*H₂O	176.9	175	0.99
7	Sin identificar	136.9	-	0.31
8	Sin identificar	130.1	-	0.90

Figura 3.12. Espectro de masas del glucósido de etilenglicol (GE) por MALDI TOF en el intervalo de 100-1500 m / z.

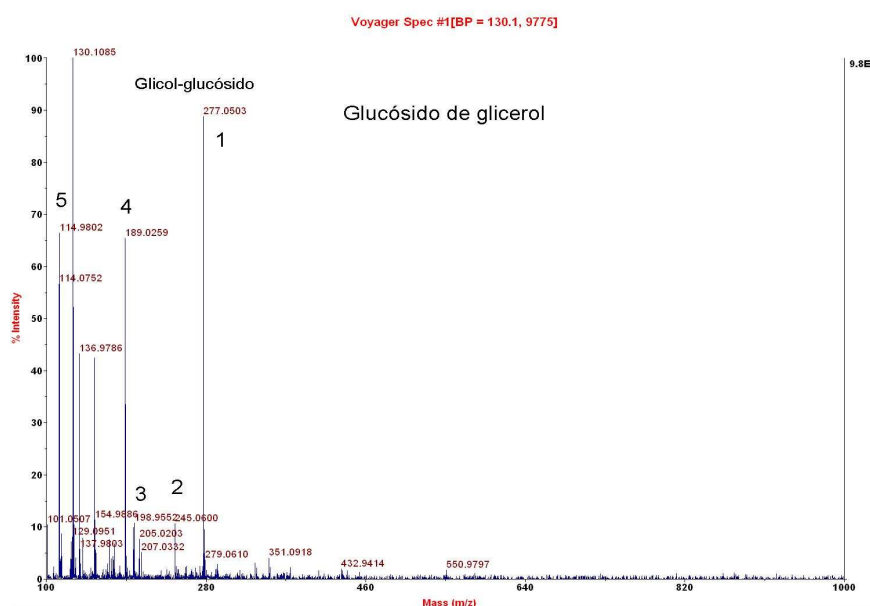


En el espectro de masas MALDI TOF de la Figura 3.13 del glucósido (GG) obtenido por glucosilación del almidón con glicerol se observa un pico de alta intensidad a 277 m/z, un pico de mediana intensidad a 187 m/z y dos picos de baja intensidad a 241 y 205 m/z, respectivamente. Estos picos evidencian la formación del glucósido de glicerol (GG). Se observa un pico de mediana intensidad relacionado con el glicerol sin reaccionar. Se observan algunos picos entre 100 y 140 m/z que corresponden a los azúcares de bajo peso molecular. Los valores se muestran en la Tabla 3.5. Las fracciones en masa de los productos de la reacción de glucosilación del almidón con glicerol fueron las siguientes: Glicerol 25 +/-3%, Glicerol-glucósido 70 +/-3 %, y según el análisis no se produjo Glicerol-di-glucósido. Se determinó que cerca del 70 +/- 3% del almidón se transforma en glucósido cuando se utiliza glicerol.

Tabla 3.5. Componentes individuales del glucósido de glicerol (GG) identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF.

Número	Estructura	m/z Observada	m/z Calculada	Intensidad
1	<i>glicerol-glucósido + Na</i>	277.05	277	0.9
2	glicerol-glucósido + Na - 2*H ₂ O	245	241	0.12
3	glicerol-glucósido + Na - 4*H ₂ O	205	205	0.12
4	<i>glicerol-glucósido + Na -5*H₂O</i>	189	187	0.66
5	<i>Glicerol + Na</i>	115	115	0.66
6	Sin identificar	130.1	-	0.90

Figura 3.13. Espectro de masas del glucósido de glicerol (GG) por MALDI TOF en el intervalo de 100-1500 m / z.

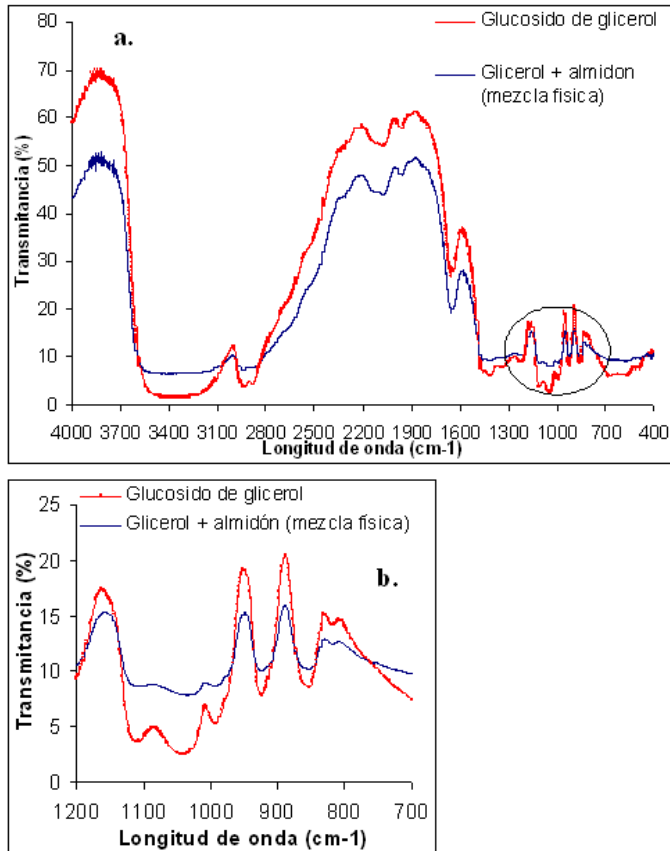


3.1.4.1.2 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.14 se muestra el espectro infrarrojo del glucósido de glicerol comparado con el espectro de la mezcla física glicerol+almidón. Se observa un incremento en la banda correspondiente a los grupos -OH a una longitud de onda de 3400 cm^{-1} . Adicionalmente, la mezcla física no muestra ningún pico significativo entre una longitud de onda de 1100 y 1000 cm^{-1} , mientras que el glucósido de glicerol si los registra. Un detalle de este espectro entre una longitud de onda de 1200 y 700 cm^{-1} se muestra en la Figura 3.14.b. Estos picos están relacionados a la banda de absorción de los grupos

O-C-O que se forman debido a la glucosilación del almidón. Por otro lado, los ensayos de iodometría realizados al glucósido de etilenglicol (GE) y al glucósido de glicerol (GG) no revelaron la presencia de cadenas de almidón (no se observó el color violeta característico en estos ensayos cuando se detecta la presencia de almidón).

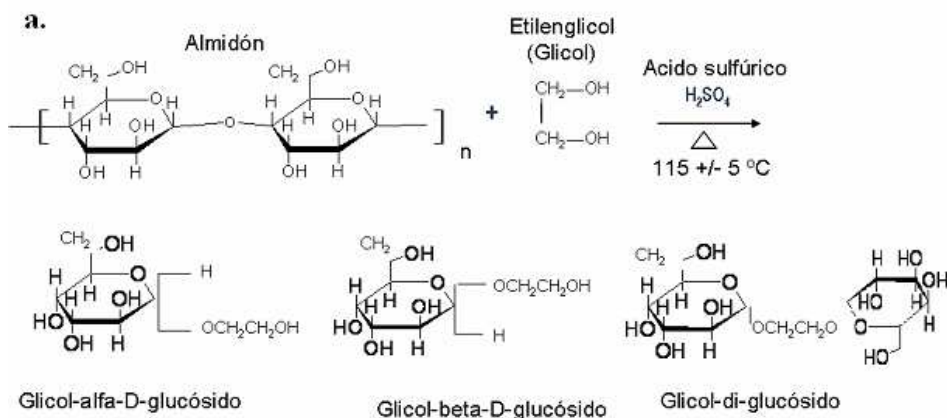
Figura 3.14. a. Espectro FTIR del glicerol glucósido y la mezcla física glicerol + almidón y b. detalle del espectro entre una longitud de onda de 1200 cm^{-1} y 700 cm^{-1} .



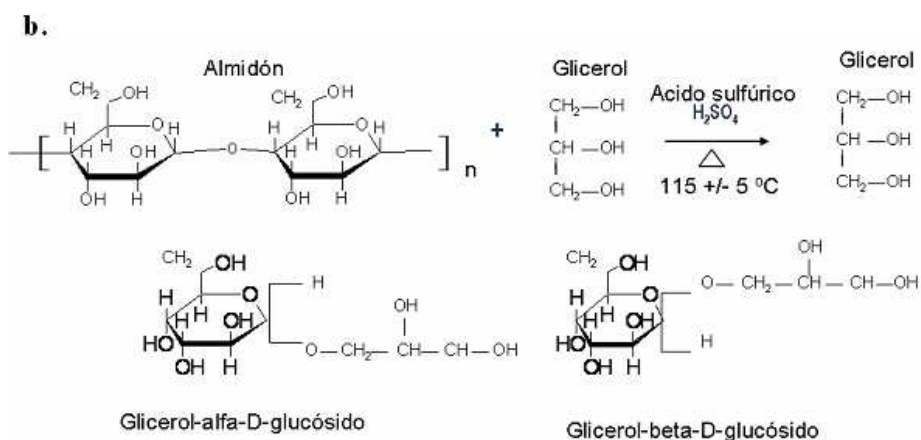
3.1.4.1.3 Esquema de la reacción de glucosilación del almidón

Los esquemas de la reacción de glucosilación del almidón con etilenglicol y glicerol se presentan en la Figura 3.15. Se muestra que cuando se utilizó etilenglicol para la glucosilación del almidón se obtienen los isómeros glicol- α -glucósido y glicol- β -glucósido, y el glicol-di-glucósido. Figura 3.15.a. Se observa que cuando se modificó el almidón con glicerol se obtienen los isómeros glicerol- α -glucósido y glicerol- β -glucósido, más glicerol sin reaccionar. Figura 3.15.b.

Figura 3.15. Esquema de la reacción de glucosilación del almidón usando a. etilenglicol y b. glicerol para obtener glucósidos GE y GG, respectivamente.



Derivados de la reacción de glucosilación entre el almidón y el etilenglicol



Derivados de la reacción de glucosilación entre el almidón y el Glicerol

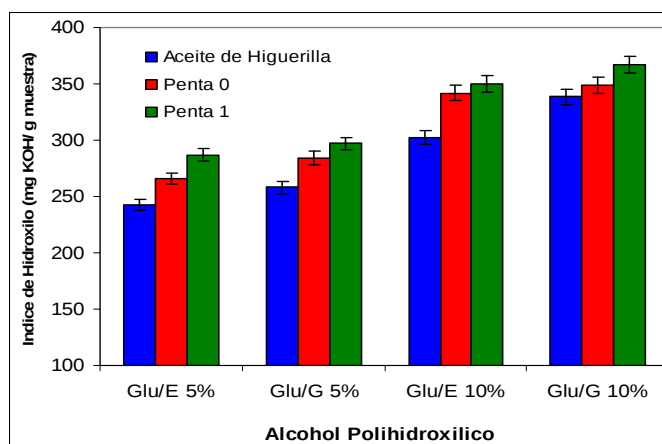
3.1.4.2 Resultados de la caracterización de los poliol-glucósido

3.1.4.2.1 Índice de hidroxilo

En la Figura 3.16 se muestra el índice de hidroxilo de los poliol-glucósidos preparados a partir del aceite de higuera (CO), polioles penta 0 (P0) y penta 1 (P1), respectivamente. Se encontró que el índice de hidroxilo es mayor cuando el poliol (CO, P0 o P1) reacciona por transesterificación con el glucósido de glicerina (GG) que con el glucósido de etilenglicol (GE). Se observa que al aumentar el contenido de glucósido del 5% al 10% durante la transesterificación,

el índice de hidroxilo –en todos los casos- aumenta. De igual forma, se muestra que el índice de hidroxilo es mayor para el poliol P1-glucósido, que para el correspondiente poliol P0-glucósido y este es mayor que el aceite-glucósido.

Figura 3.16. Índice de hidroxilo de los poliol-glucósidos



3.1.4.2.2 Espectroscopia de masas MALDI TOF y espectroscopia de infrarrojos FTIR

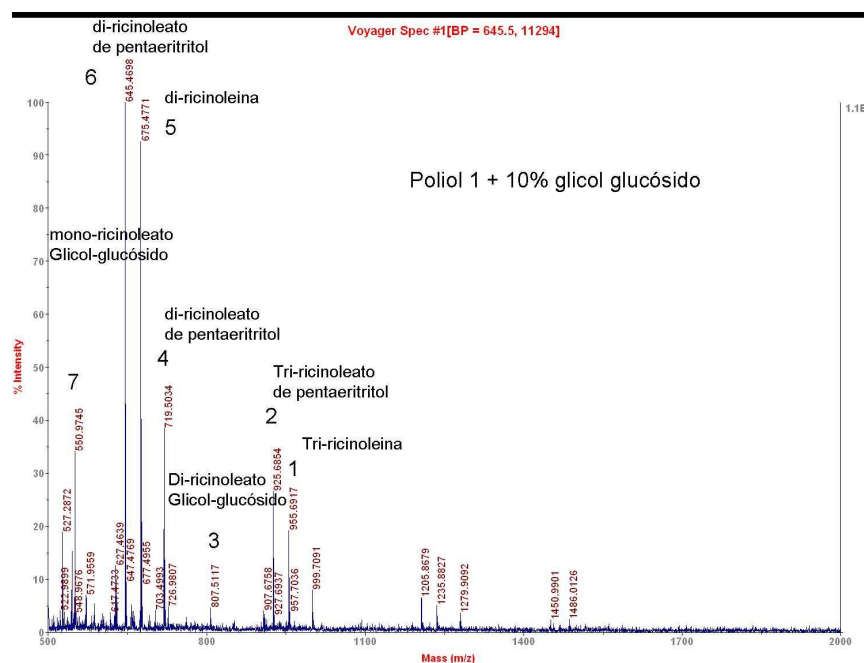
En la Figura 3.17 se muestra el espectro de masas MALDI TOF del poliol-glucósido P1GE-10% entre 500 y 2000 m/z. Se observan dos picos de alta intensidad a 675 y 643 m/z, que corresponden al di-glicérido del ácido ricinoleico y al di-ricinoleato de pentaeritritol, respectivamente. Se observan tres picos de mediana intensidad relacionados con el triglicérido del ácido ricinoleico, el tri-ricinoleato de pentaeritritol y el di-ricinoleato de pentaeritritol a 955, 925 y 719 m/z, respectivamente. Se muestra un pico de mediana intensidad a 527 m/z que corresponde al mono-ricinoleato de glicol-glucósido y un pico de baja intensidad a 807 m/z relacionado con el di-ricinoleato de glicol-glucósido.

Tabla 3.6. Componentes individuales identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF del poliol-glucósido (P1GE-10%), preparado a partir del poliol P1 y contiene 10% del glucósido de glicerol.

Número	Estructura	m/z Observada	m/z Calculada	Intensidad
1	tri-ricinoleina +Na	955.69	955	0.2

2	Tri-ricinoleato depentaeritritol+H – 3* H2O	925.68	923	0.27
3	Di-ricinoleato de glicol- glucósido+Na	807.51	807	0.06
4	di-ricinoleato de pentaeritritol+Na	719.5	719	0.39
5	di-ricinoleina +Na	675.47	675	0.9
6	di-ricinoleato de pentaeritritol+H – 3* H2O	645.46	643	0.99
7	Mono-ricinoleato de glicol- glucósido+Na	527.28	527	0.2
8	Sin identificar	550.97	-	0.3

Figura 3.17. Espectro de masas del poliol-glucósido (P1GE-10%) preparado del poliol P1 y contiene 10% del glucósido de glicerol por MALDI TOF entre 500-2000 m/z.

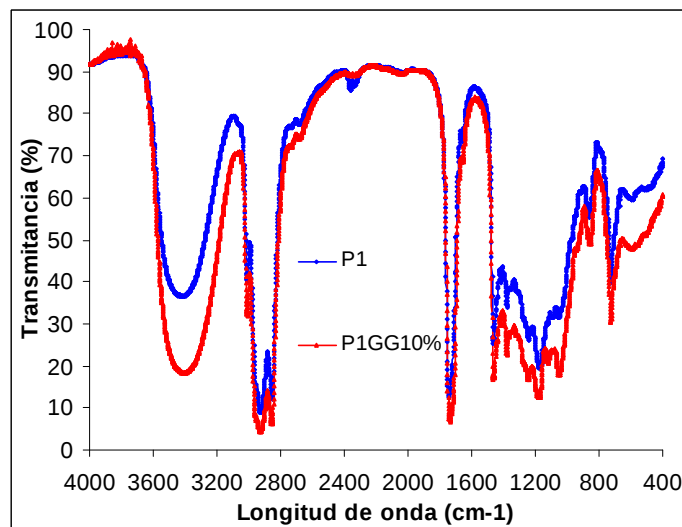


En la Figura 3.18 se presenta el espectro FTIR del poliol-glucósido preparado a partir del poliol penta 1 (P1) con un contenido de glucósido de glicerol del 10%, comparado con el espectro del poliol P1. El poliol-glucósido muestra un incremento en la banda correspondiente a los grupos –OH a una longitud de onda de 3400 cm^{-1} relacionado con el incremento en la funcionalidad del poliol. Se observa también un incremento en la banda correspondiente al grupo O-C-O a una longitud de onda de 1200 cm^{-1} . El cambio en la banda asociada con el

grupo O-C-O se debe a la presencia de los glucósidos resultado de la modificación química del almidón.

Estos resultados evidencian la obtención de un nuevo poliol (poliol-glucósido) y confirma el porque se obtienen altos valores del índice de hidroxilo de los poliol-glucósido, debido a la modificación química del almidón por glucosilación.

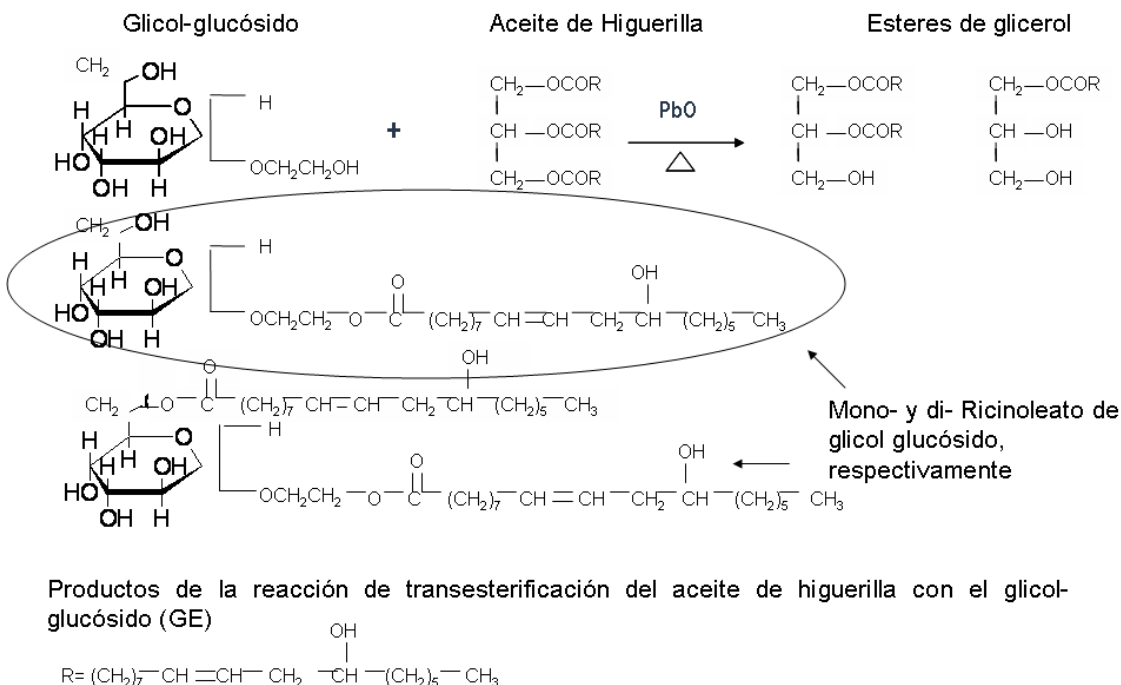
Figura 3.18. Espectro infrarrojo FTIR del poliol penta 1 (P1) y del poliol-glucósido (P1GE-10%) preparado del poliol P1 y contiene 10% del glucósido de glicerol.



3.1.4.2.3 Esquema de la reacción de obtención de los poliol-glucósido

En la Figura 3.19 se muestra el esquema de la reacción de transesterificación entre el aceite de higuera y el glucósido de etilenglicol. Dentro de los productos de la reacción se encuentran el mono- y el di- ricinoleato de glicol glucósido, y los glicéridos del ácido ricinoleico.

Figura 3.19. Esquema de la reacción de obtención del poliol-glucósido a partir del aceite de higuera (CO) y el glucósido de etilenglicol (GE)

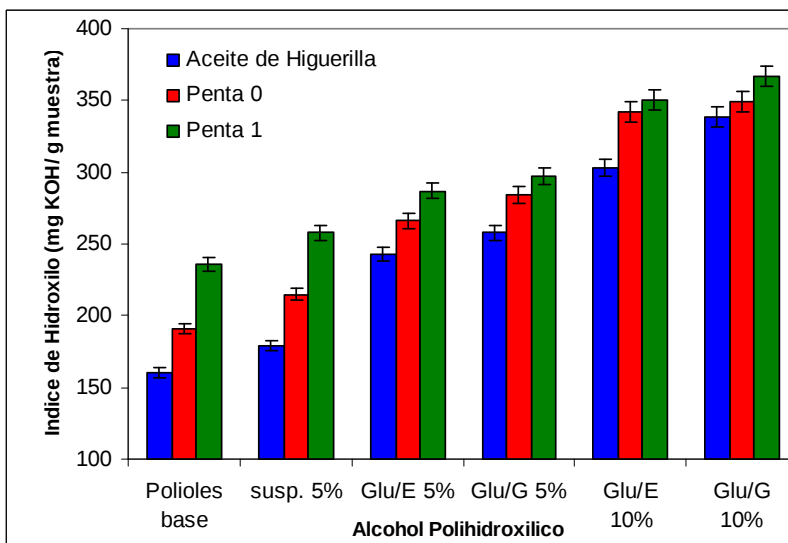


3.1.5 Análisis comparativo del índice de hidroxilo de los polioles obtenidos a partir de las 3 rutas planteadas.

En la Figura 3.20 se muestra el valor del índice de hidroxilo de los polioles P0 y P1 obtenidos por transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol, de los poliol-suspensión al 5% (mezcla física almidón-poliol) y los poliol-glucósido (PGE y PGG con 5% y 10% de glucósido, obtenidos a partir de la modificación química del almidón por glucosilación). Para los tres poli-alcoholes (aceite de higuera: CO, penta 0: P0 y penta 1: P1) se observa un incremento en el índice de hidroxilo a medida que se utiliza un agente modificador de mayor funcionalidad (en este caso, la funcionalidad del poliol-glucósido de glicerol es mayor que la del poliol-glucósido de etilenglicol) y a medida que se incrementa la cantidad de este. Se evidencia igualmente que para un mismo porcentaje de agente modificador (en este caso un 5%) se obtiene un mayor índice de hidroxilo para el poliol-glucósido obtenido a partir de la modificación química del almidón

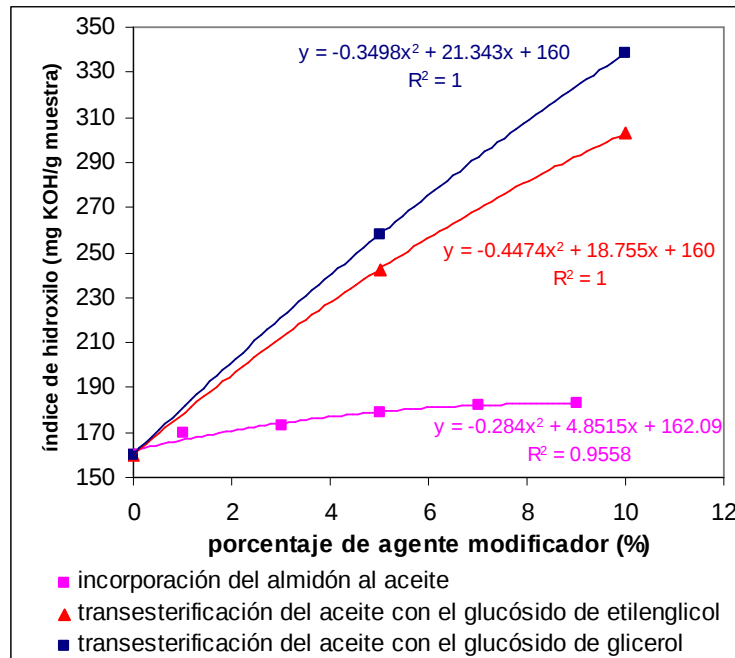
que para el respectivo poliol-suspensión, en los cuales el almidón se adicionó de manera directa –sin ninguna modificación- para obtener la suspensión.

Figura 3.20. Índice de hidroxilo de los polioles obtenidos según la ruta de modificación



En la Figura 3.21 se muestra la relación entre el índice de hidroxilo y el porcentaje de agente modificador para los polioles obtenidos a partir del aceite de higuierilla y a. incorporación del almidón sin modificar (SUS-CO), b. transesterificación del aceite con el glucósido de etilenglicol (CO-GE) y c. transesterificación del aceite con el glucósido de glicerol (CO-GG). Se observa que cuando se modificó químicamente el almidón por glucosilación, el índice de hidroxilo del poliol resultante es mayor que cuando el almidón se adicionó sin ninguna modificación. Se observa también que el índice de hidroxilo es mayor cuando el aceite se modificó por transesterificación con el glucósido de glicerol, debido a que la funcionalidad del glucósido de glicerol es mayor que la del glucósido de etilenglicol

Figura 3.21. Relación entre el porcentaje de agente modificador y el índice de hidroxilo del poliol obtenido a partir del aceite de higuera y almidón de yuca sin modificar (mezcla física), y modificado por glucosilación con etilenglicol o glicerol y posterior transesterificación con el aceite



3.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS POLIURETANOS SINTETIZADOS

3.2.1 Poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol

A continuación se presentan los resultados de la caracterización de los elastómeros de poliuretano obtenidos a partir del aceite de higuera y de los elastómeros de poliuretano obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol y glicerina. Se evaluó el efecto de la modificación del aceite sobre las propiedades fisicoquímicas, fisicomecánicas y morfológicas de los materiales sintetizados. El índice de hidroxilo de los polioles que se utilizaron en la síntesis de poliuretanos se encuentra en la Tabla 3.7. Se incluyen los valores de los polioles obtenidos a través de la modificación del aceite de higuera con glicerol. Los resultados obtenidos son similares a los valores reportados en trabajos previos [10, 11, 12].

Tabla 3.7. Índice de hidroxilo de los polioles obtenidos por transesterificación del aceite con pentaeritritol y glicerol.

POLIOL	INDICE DE HIDROXILO (mg KOH/ g muestra)
Aceite de higuera (CO)	160.00
Transesterificación con pentaeritritol	
Penta 0 (P0)	191.23
Penta 1 (P1)	236.28
Penta 2 (P2)	250.20
Transesterificación con Glicerol	
Glice 1 (G1)	201
Glice 2 (G2)	219
Glice 3 (G3)	222

3.2.1.1 Caracterización fisicoquímica

3.2.1.1.1 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.22 se observa el espectro FTIR del diisocianato y el poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera con una relación NCO/OH=1. Al comparar los espectros se observa en el espectro del poliuretano la desaparición de la banda de absorción correspondiente al grupo NCO del diisocianato (2280 cm^{-1}), y la aparición de la banda de absorción del grupo uretano a una longitud de onda de 1740 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} . En el espectro del poliuretano se observan también el pico correspondiente al grupo N-H a una longitud de onda de 3450 cm^{-1} , el pico correspondiente al grupo carbonilo C=O a una longitud de onda de 1750 cm^{-1} y el pico correspondiente al grupo -CH a una longitud de onda de 2934 cm^{-1} . El análisis FTIR evidencia la obtención del poliuretano.

En la Figura 3.23 se muestran los espectros de los poliuretanos obtenidos del aceite de higuera (CO) y del poliol penta 1 (P1). La base de comparación fue la banda de absorción de los grupos CH_2 a una longitud de onda de 2945 cm^{-1} . Puesto que los grupos CH_2 no reaccionan, se tomaron iguales intensidades del

pico de referencia de tal manera que las diferencias de intensidades en otras bandas de absorción reflejaran diferencias en las concentraciones de los respectivos grupos. Se observa un aumento en la banda correspondiente al grupo uretano a una longitud de onda de 3500 cm^{-1} , que obedece al incremento en el número de grupos uretano. También se observa un aumento en la banda de absorción del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) a una longitud de onda entre 1650 y 1800 cm^{-1} , relacionado con el incremento en el número de enlaces de hidrógeno [6, 20]. El aumento en la intensidad de estas bandas es debido al aumento en la funcionalidad del polioli penta P1.

Figura 3.22. Espectros FTIR del di-isocianato y el poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera (relación $\text{NCO}/\text{OH}=1$)

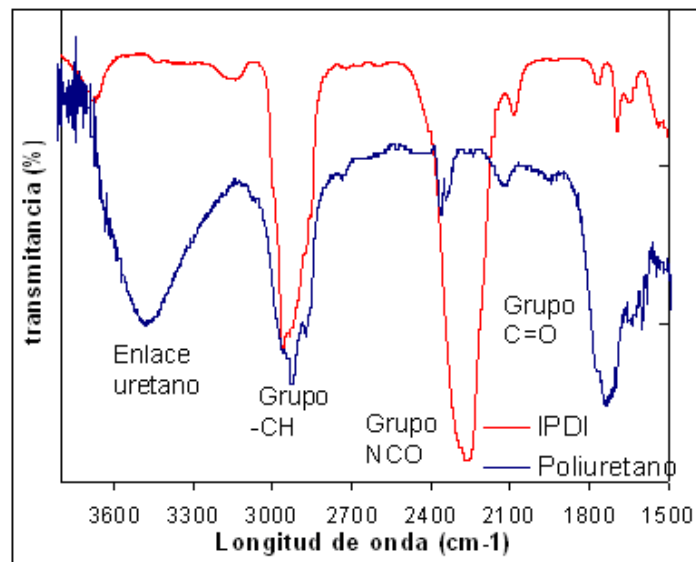
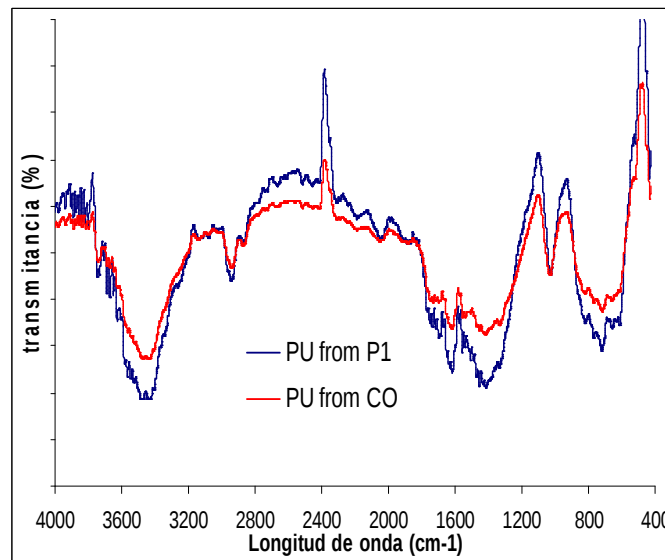


Figura 3.23. Espectro FTIR de los poliuretanos obtenidos del aceite de higuera (CO) y del poliol penta 1 (P1)



3.2.1.1.2 Esquema de obtención de la red de poliuretano a partir del aceite original y el aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol

En la Figura 3.24 se observan los esquemas de la reacción de obtención de la red de poliuretano a partir del aceite de higuera sin modificar y a partir del poliol obtenido por transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol. En los esquemas se evidencia que al cambiar la estructura química del poliol se modifica la estructura poliuretano. En la Figura 3.25 se muestra la forma como se establecen los enlaces de hidrógeno entre los segmentos del poliuretano.

Figura 3.24. Esquema de obtención de la red de poliuretano a. a partir del aceite de higuera y b. a partir de los polioles obtenidos del aceite de higuera modificado por transesterificación.

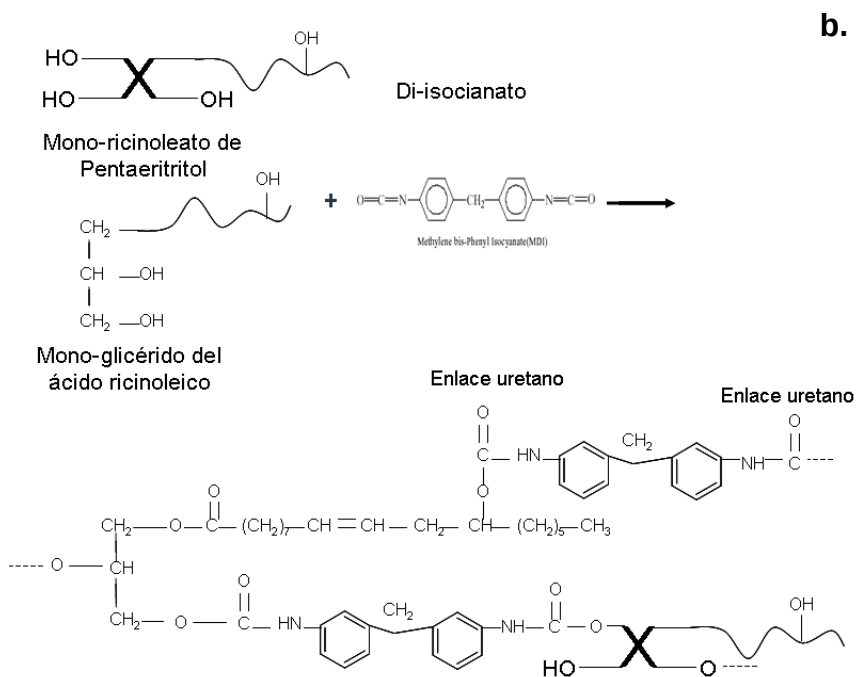
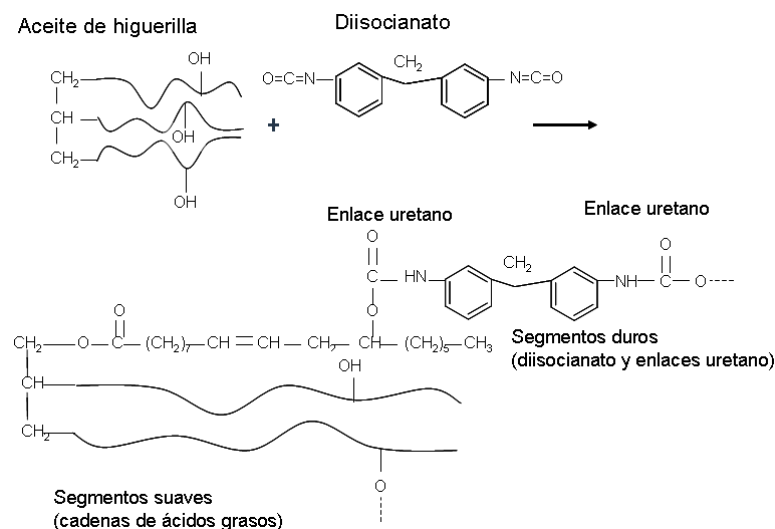
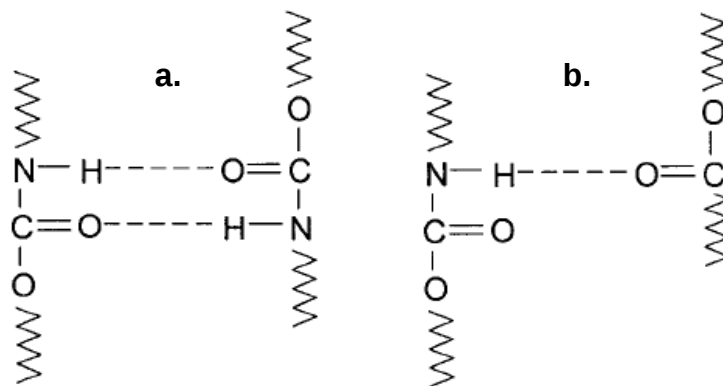


Figura 3.25. Enlaces de hidrógeno a. entre segmentos duros (que contienen grupos uretano) y b. entre segmentos duros y segmentos suaves (que contienen grupos ésteres).



3.2.1.1.3 Resistencia al ataque químico

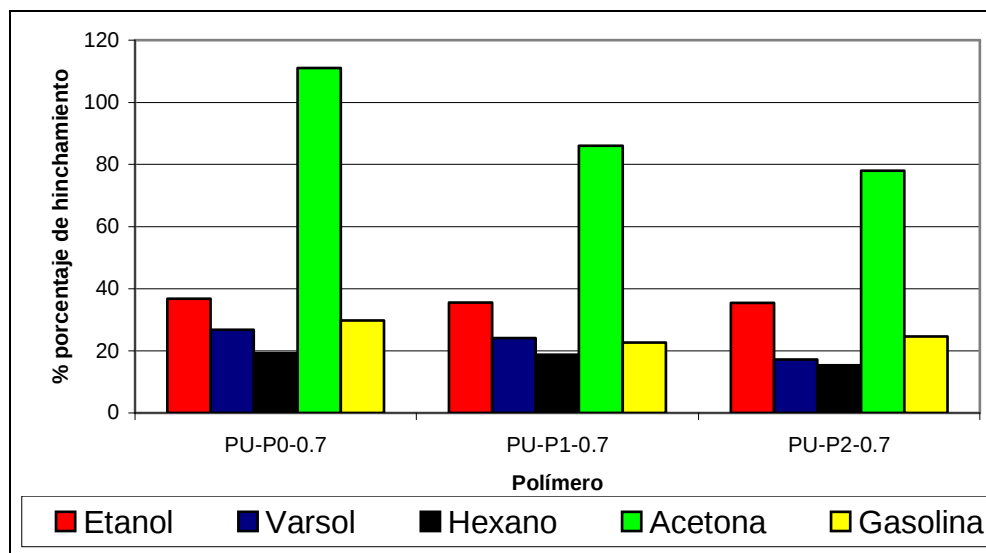
Los resultados del ensayo de resistencia al ataque químico de los poliuretanos sintetizados frente a diferentes solventes se presentan en la Tabla 3.8. Todos los poliuretanos obtenidos muestran resistencia a ácidos y bases (hinchamiento bajo en ácido clorhídrico al 10%, ácido acético e hidróxido de sodio al 10%). Se determinó que los poliuretanos no se ven afectados cuando son inmersos en agua bajo el tiempo específico de la prueba. Se encontró que los PU no son solubles en los solventes evaluados lo que indica que las interacciones entre las cadenas de la red son enlaces químicos y no atracciones físicas (las interacciones polímero-disolvente no son lo suficientemente fuertes para solvatar las cadenas de los poliuretanos sintetizados y provocar la disolución del material) [70].

Tabla 3.8. Ensayo de resistencia al ataque químico de los poliuretanos

Solvente	Grado de Hinchamiento
Agua destilada	bajo
Estireno	medio
Ácido clorhídrico al 10%	bajo
Tolueno	medio
Varsol	medio
Etanol	medio
Hidróxido de sodio al 10%	bajo
Ácido acético	bajo
Hexano	bajo
Gasolina	medio
Acetona	alto

Se observa en la Figura 3.26 el porcentaje de hinchamiento de los poliuretanos sintetizados a partir del aceite modificado con pentaeritritol. Todos los poliuretanos presentaron el mayor grado de hinchamiento en acetona atribuible a la polaridad de este solvente. El máximo hinchamiento lo presentó el poliuretano obtenido del Penta 0 (PU-P0-0.7), mientras que el mínimo lo registró el poliuretano obtenido del Penta 2 (PU-P2-0.7). Al incrementar la funcionalidad del poliol utilizado en la síntesis del PU disminuye la capacidad de penetración del solvente a la matriz del polímero debido al aumento en la densidad de entrecruzamiento del material (el material alcanza el equilibrio a un menor volumen de hinchamiento) [41, 78].

Figura 3.26. Porcentaje de hinchamiento de los poliuretanos sintetizados a partir del aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol.



La densidad de entrecruzamiento de algunos poliuretanos sintetizados se determinó por ensayos de hinchamiento. Muestras cilíndricas de dimensiones $1.6 \pm 0.1\text{cm}$ de diámetro y $0.3 \pm 0.1\text{cm}$ de espesor, fueron puestas en acetona durante 7 días a $27 \pm 2^\circ\text{C}$. Los PU mostraron el máximo hinchamiento en acetona en las pruebas de resistencia al ataque químico. La acetona posee un parámetro de solubilidad $\delta_1=20.1 \text{ (MPa)}^{1/2}$ y un volumen molar de $V_1=66.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Después de lograr el equilibrio -punto en el cual el grado de hinchamiento no cambia - se removió el exceso de acetona y se determinó el cambio de volumen en las muestras. En la Tabla 3.9 se muestran los parámetros de interacción χ_{12} calculados a partir de las unidades repetitivas de cada poliuretano. La unidad repetitiva representativa de los PU obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con glicerol y pentaeritritol se planteó con base en los componentes mayoritarios de cada poliol.

El parámetro de solubilidad del polímero, δ_2 , se calculó por el método de contribución de grupos desarrollado por Van Krevelen (los valores determinados a partir de este método son la mejor aproximación que se puede lograr) [56]. La

base del método de contribución de grupos es suponer que una molécula puede “dividirse” en una serie de grupos; es decir no se tiene en cuenta la configuración de la molécula sino simplemente los grupos funcionales que la conforman.

Los valores de $\chi_{12}, V_o, V - y - \frac{Vc}{V_o}$ para los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con glicerol y pentaeritritol se presentan en las Tablas 3.10 y 3.11, respectivamente.

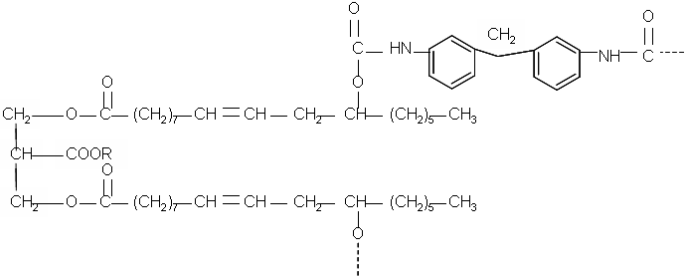
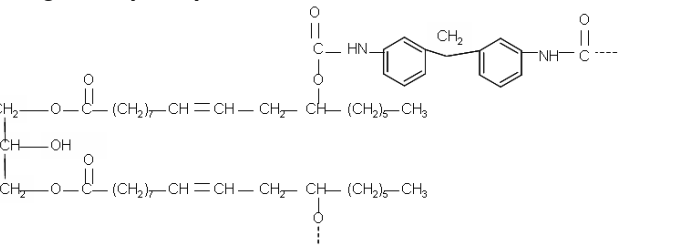
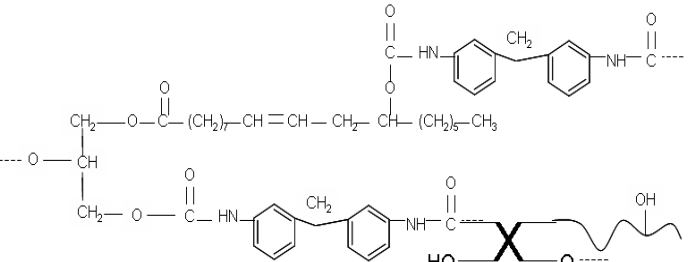
Tabla 3.10. Densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos del aceite modificado por transesterificación con glicerol.

Poliuretano obtenido a partir:	χ_{12}	$V_o(cm^3)$	$V(cm^3)$	$\frac{Vc}{V_o}(mol/m^3)$
del aceite de higuera (CO) (NCO/OH =0.9)	0.462	0.603	1.272	179.19
poliol glice 1 (G1) (NCO/OH =0.7)	0.439	0.567	1.196	193.38
poliol glice 2 (G2) (NCO/OH =0.7)	0.439	0.615	1.259	213.67
poliol glice 3 (G3) (NCO/OH =0.7)	0.439	0.651	1.292	237.21

Tabla 3.11. Densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos del aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol.

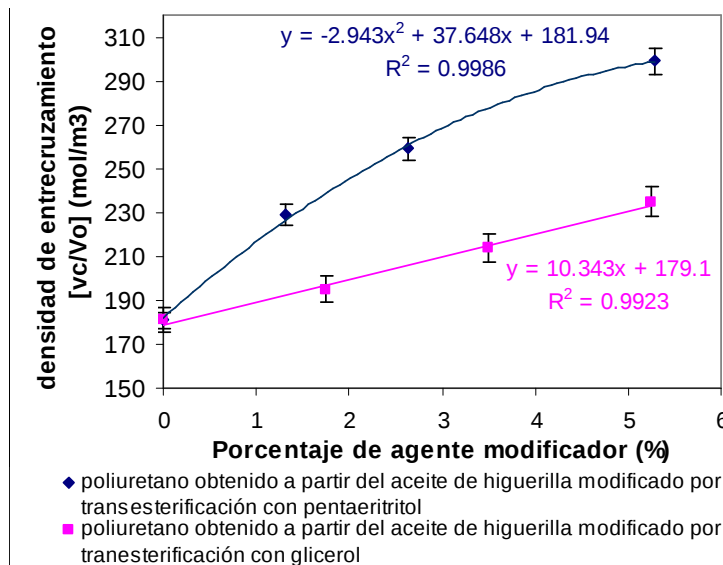
Poliuretano obtenido a partir:	χ_{12}	$V_o(cm^3)$	$V(cm^3)$	$\frac{Vc}{V_o}(mol/m^3)$
del aceite de higuera (CO) (NCO/OH =0.9)	0.462	0.603	1.272	179.19
poliol penta 0 (P0) (NCO/OH =0.7)	0.315	0.663	1.484	229.63
poliol penta 1 (P1) (NCO/OH =0.7)	0.315	0.640	1.362	263.30
poliol penta 2 (P2) (NCO/OH =0.7)	0.315	0.573	1.160	305.15

Tabla 3.9. Estimación de los parámetros de interacción de los PU obtenidos a partir del aceite original y el aceite modificado.

Unidad repetitiva del poliuretano obtenido a partir:	F $((\text{MPa})^{1/2} \cdot \text{cm}^3/\text{mol})$		V_2 (cm^3/mol)	δ_2 $(\text{MPa})^{1/2}$	χ_{12}
Del aceite de higuera (PU-CO) 	grupo CH ₃ -CH ₂ - >CH- -CH=CH- -COO- (éster) Uretano OH Aromático	Número de grupos 3 42 4 3 3 2 1 2	1157.143	19.977	0.462
	$\sum F_i$	23116			
Del aceite de higuera modificado por transesterificación con glicerol (PU-G) 	grupo -CH ₃ -CH ₂ - >CH- -CH=CH- -COO- (éster) Uretano OH Aromático	Número de grupos 2 29 3 2 2 2 1 2	891.445	19.972	0.439
	$\sum F_i$	17804			
Del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol (PU-P) 	grupo -CH ₃ -CH ₂ - >CH- -CH=CH- -COO- (éster) Uretano OH Aromático	Número de grupos 3 47 4 3 3 4 3 4	1574.153	19.992	0.315
	$\sum F_i$	31470			

En la Figura 3.27 se muestra la relación entre la densidad de entrecruzamiento y el porcentaje de agente modificador usado para la transesterificación del aceite de higuera. Los resultados muestran que la densidad de entrecruzamiento es mayor para los poliuretanos obtenidos de los polioles Penta -sintetizados a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol- debido a que estos polioles poseen una mayor funcionalidad hidroxílica, por lo que la habilidad para formar grupos uretano aumenta.

Figura 3.27. Relación entre la densidad de entrecruzamiento y el porcentaje de agente modificador (pentaeritritol o Glicerol) para los poliuretanos sintetizados a partir de aceite modificado por transesterificación (relación NCO/OH=0.7).



3.2.1.2 Caracterización fisicomecánica

3.2.1.2.1 Tensión-deformación y dureza Shore A

Los datos obtenidos de tensión de ruptura, elongación de ruptura, módulo de Young y dureza de los poliuretanos obtenidos del aceite de higuera sin modificar y el modificado por transesterificación con pentaeritritol y glicerol se reportan en la Tabla 3.12. Se observa un incremento en el módulo de elasticidad, la tensión de ruptura y la dureza Shore A, a medida que se utiliza -

para la síntesis del material- un poliol de mayor índice de hidroxilo. El incremento en los valores de la tensión de ruptura y módulo de Young fue: de 1960 KPa y 226 KPa para el poliuretano obtenido del aceite de higuera sin modificar, hasta 7323 KPa y 1120 KPa para el poliuretano obtenido del poliol penta 2 (P2), respectivamente. Al aumentar la cantidad de grupos –OH del aceite de higuera por transesterificación aumenta la rigidez del material debido al incremento en la densidad de entrecruzamiento del poliuretano. Al aumentar la funcionalidad del poliol también se incrementan las interacciones entre los segmentos del poliuretano [3, 6, 27].

Se observa que los PU obtenidos a partir del aceite de higuera modificado con pentaeritritol presentan mayores propiedades mecánicas que los PU obtenidos a partir del aceite de higuera modificado con glicerol. Al modificar la estructura química del aceite por transesterificación con pentaeritritol, además de cambiar la funcionalidad del poliol y por lo tanto la densidad de entrecruzamiento del polímero, se obtiene una estructura de red más compacta debido a la estructura simétrica del pentaeritritol (se restringe el movimiento de los segmentos suaves) [79, 80, 81]. Cuando el aceite se modifica por transesterificación con glicerol varía solamente la distribución de los ácidos grasos de los glicéridos [10, 11, 12].

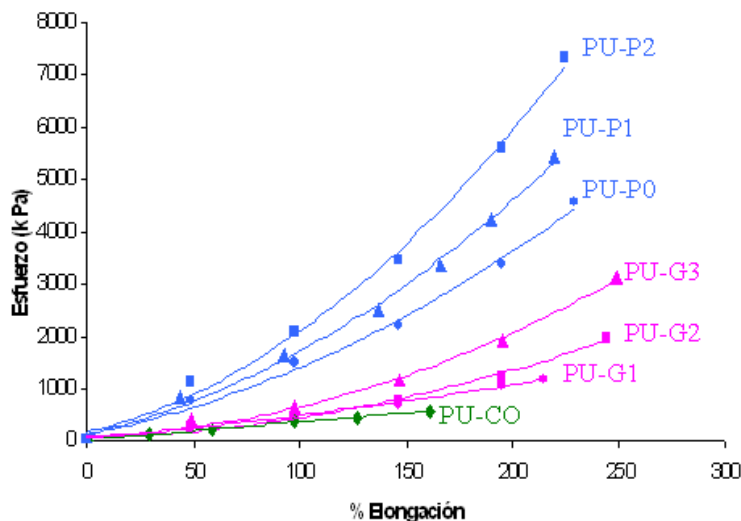
Tabla 3.12. Propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación.

Poliuretano	Tensión de ruptura (KPa)	% elongación de ruptura	Módulo de Young (KPa)	Dureza Shore A
Penta 2 (NCO/OH =0.7)	7320 ± 40	230 ± 10	1120 ± 10	64 ± 2
Penta 1 (NCO/OH =0.7)	5430 ± 40	220 ± 10	820 ± 10	60 ± 2
Penta 0 (NCO/OH =0.7)	4570 ± 40	230 ± 10	750 ± 10	50 ± 2
Glice 3 (NCO/OH =0.7)	3140 ± 40	250 ± 10	380 ± 10	50 ± 2
Glice 2 (NCO/OH =0.7)	1960 ± 40	240 ± 10	230 ± 10	48 ± 3
Glice 1 (NCO/OH =0.7)	1160 ± 30	210 ± 10	260 ± 10	38 ± 2
Aceite higuera (NCO/OH =0.9)	550 ± 40	160 ± 10	200 ± 10	38 ± 3
Aceite higuera* (NCO/OH =1)	1080 ± 50	150 ± 10	220 ± 10	52 ± 2

*Los resultados de las pruebas mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera sin modificar coinciden con los resultados obtenidos en trabajos previos [4, 7, 17, 27, 28].

Las curvas de tensión-deformación de los poliuretanos obtenidos muestran características típicas de materiales tipo elastómeros: bajo módulo de Young, elongación de ruptura elevada y valores medios del esfuerzo de ruptura (entre aprox. 2000 KPa y 8000 KPa). Se determinó la energía de ruptura o tenacidad a partir del área bajo la curva de los datos de tensión-deformación. Se observa un incremento simultáneo en la tenacidad y rigidez de los materiales en los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado con pentaeritritol en función de la cantidad de pentaeritritol. Las curvas tensión-deformación se muestran en la Figura 3.28.

Figura 3.28. Curvas tensión-deformación de poliuretanos a partir del aceite de higuera sin modificar, y polioles obtenidos a partir de la transesterificación del aceite con pentaeritritol y glicerol. Relación NCO/OH=0.7 (excepto el poliuretano del aceite de higuera que se sintetizó con una relación molar NCO/OH=0.9)

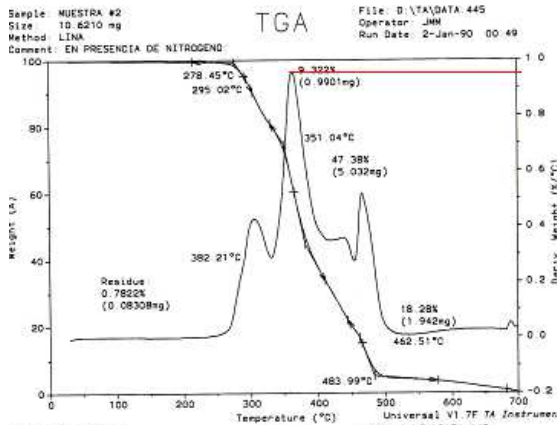


3.2.1.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

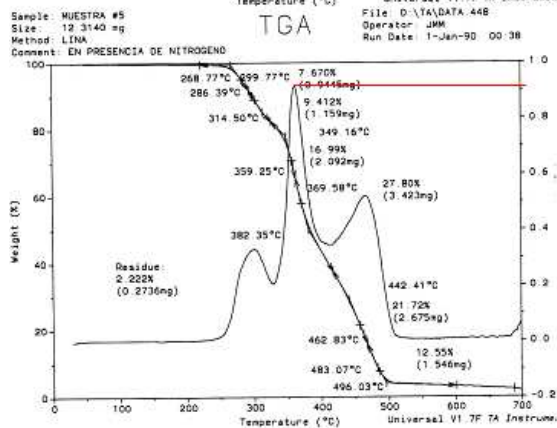
En la Figura 3.29 se muestran las curvas de TGA para los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado con pentaeritritol. En los termogramas se observa que todos los poliuretanos sintetizados son térmicamente estables por debajo de los 200 °C (pérdida aproximada de peso entre un 2-4 %) y se descomponen completamente cerca de los 500 °C. En los termogramas se presentan tres regiones de degradación. En la primera región, de 250 a 320 °C, hay una pérdida de aproximadamente el 10% en peso del material que corresponde a la degradación de componentes minoritarios del aceite de higuera. En segunda región comprendida entre 240 y 400 °C existe una pérdida cercana al 40% en peso. Esta etapa de descomposición corresponde al rompimiento de los enlaces uretano de los segmentos duros. La tercera región de degradación se relaciona con la descomposición de los segmentos suaves del poliuretano (cadenas de triglicéridos de ácidos grasos del aceite de higuera). Se observa también que la velocidad de degradación en la segunda región es menor para el PU-P2-0.7. Este resultado puede ser atribuible

a que al aumentar la funcionalidad del polirol se obtiene un poliuretano con una estructura de red más densa, por lo que el proceso de degradación de la red de poliuretano es más lento [58, 60].

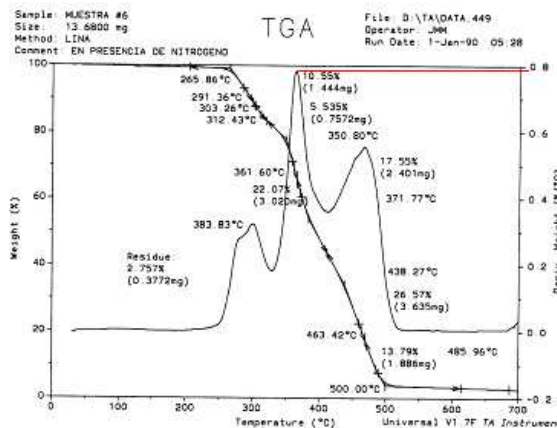
Figura 4.29. Termogramas TGA de los poliuretanos (relación NCO/OH=0.7) a. PU-P0-0.7 (poliol 0), b. PU-P1-0.7 (poliol 1) y c. PU-P2-0.7 (poliol 2)



Velocidad de degradación en la segunda región (%/°C)= 0.942



Velocidad de degradación en la segunda región (%/°C)= 0.9



Velocidad de degradación en la segunda región (%/°C)= 0.775

Las temperaturas de descomposición para varios porcentajes de pérdida de peso y el porcentaje de residuo a 500 °C se muestran en la Tabla 3.13. Se encontró que las temperaturas de descomposición para diferentes porcentajes de pérdida de peso y el porcentaje de residuo son mayores para el poliuretano PU-P2-0.7. El poliuretano obtenido a partir del polioli que contiene mayor porcentaje de pentaeritritol posee mayor termoestabilidad debido al incremento en la densidad de entrecruzamiento del material obtenido [32, 71,72].

Tabla 4.13. Temperaturas de descomposición para los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado con pentaeritritol

Degradación (%)	Temperaturas de descomposición		
	PU-P0-0.7	PU-P1-0.7	PU-P2-0.7
10	305 ± 2	306 ± 2	308 ± 2
25	355 ± 2	359 ± 2	362 ± 2
40	368 ± 2	374 ± 2	375 ± 2
50	380 ± 2	386 ± 2	392 ± 2
60	398 ± 2	415 ± 2	418 ± 2
80	453 ± 2	462 ± 2	462 ± 2
90	474 ± 2	480 ± 2	483 ± 2
% residuo a 500 °C ^x	0.78	2.22	2.75

^x El residuo a 500 °C se puede correlacionar con la cantidad de isocianato en el polímero

3.2.1.2.3 Análisis térmico dinamo-mecánico (DMTA)

Se determinó por DMTA el módulo de almacenamiento y la tan(delta) en función de la temperatura, del poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera sin modificar (PU-CO) y del poliuretano obtenido a partir del polioli penta 1 (PU-P1). En la Figura 3.30.a se observa que el módulo de almacenamiento E' es mayor para PU-P1 que PU-CO. Esto es una indicación de que el poliuretano PU-P1 es más rígido debido a que posee un mayor grado de entrecruzamiento y una mayor cantidad de enlaces tipo puente de hidrógeno.

Se observa en la Figura 3.30.b únicamente la relajación- α asociada a movimientos conformacionales de segmentos de la cadena principal del polímero. Ésta relajación depende del grado de entrecruzamiento del material, y esta directamente relacionada con la transición vítrea del material (T_g). Se observa que el pico de amortiguación dado por el máximo valor de $\tan(\delta)$ se desplaza a una mayor temperatura para el poliuretano obtenido a partir del poliol 1. Este resultado sugiere que los movimientos de la cadena principal del polímero disminuyen debido a que aumenta la densidad de entrecruzamiento debido al incremento en la funcionalidad del poliol [27, 28, 29]. Al aumentar la densidad de entrecruzamiento mayor es la T_g del polímero debido a las restricciones impuestas a los movimientos moleculares de las cadenas.

La densidad de entrecruzamiento del poliuretano (ν_e) obtenido a partir del aceite original y del poliuretano obtenido a partir del poliol 1 también se calculó por la siguiente ecuación [61]. Los resultados se presentan en la Tabla 3.14.

$$E' = 3 * \nu_e * (RT)$$

Como era de esperarse, al aumentar la funcionalidad del poliol la densidad de entrecruzamiento aumenta, como respuesta a una mayor probabilidad de formación de grupos uretano. Resultado que coincide con la densidad de entrecruzamiento obtenida a partir de mediciones del grado de hinchamiento. Se evidencia una vez más mayor grado de entrecruzamiento del poliuretano obtenido a partir del aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol.

Figura 3.30. Curvas dinamo-mecánicas del aceite de higuera (CO, Relación NCO/OH=0.9) y del polioli 1 (P1, Relación NCO/OH=0.7) en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento (E') y b. $\tan(\delta)$

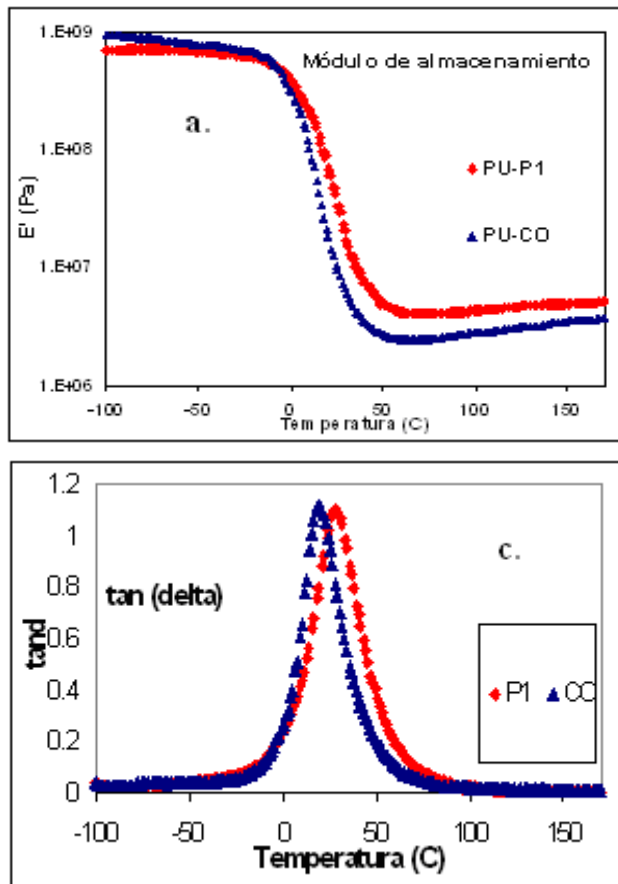


Tabla 3.14. Relación entre la densidad de entrecruzamiento y el módulo de almacenamiento del poliuretano (temperatura absoluta = 298 K), de los PU obtenidos del aceite original y el aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol (P1)

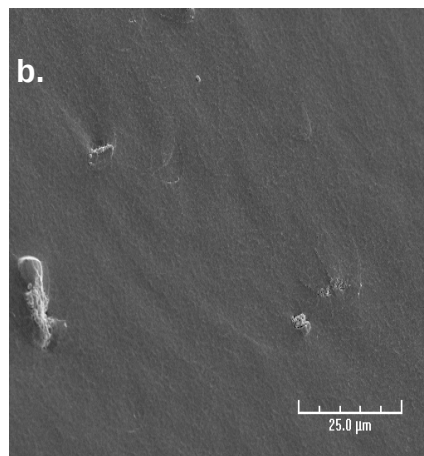
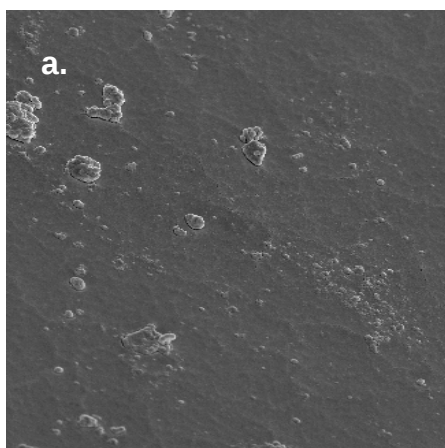
Poliuretano obtenido a partir del:	Temperatura absoluta en Kelvin ($T_g + 20$ K)	Módulo de almacenamiento E' (MPa)	Densidad de entrecruzamiento de red ν_e (mol / m ³)
Aceite de higuera original	313	1.49	191
Poliol 1 (P1)	321	2.16	270

3.2.1.3 Caracterización Morfológica

3.2.1.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las microfotografías del poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera y del obtenido a partir del aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol se muestran en la Figura 3.31. En la microfotografía correspondiente al PU-CO se observan puntos blancos debidos posiblemente a trazas de MDI sin reaccionar. La presencia de estas partículas de MDI se confirmó mediante el análisis por espectroscopia EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Debido a la baja funcionalidad del aceite de higuera original se produce una reacción química incompleta entre los grupos $-OH$ y los grupos $-NCO$ durante la polimerización. Se nota que a medida que se utiliza un poliol con mayor funcionalidad se reducen las trazas de MDI, ya que existe una mayor probabilidad de formación de enlaces uretano [78].

Figura 3.31. Microfotografías SEM de los poliuretanos a. del aceite de higuera sin modificar, relación $NCO/OH=0.9$ y b. del poliol 1, relación $NCO/OH=0.7$ (Con Potencial de aceleración: 15 Kv, Magnificación: *1200 ($25\mu m$), WD = 15 mm)



3.2.2 Poliuretanos obtenidos a partir de la incorporación de almidón

Los polioles obtenidos a partir de la incorporación del almidón de yuca al aceite de higuera y polioles derivados reaccionaron con MDI para obtener poliuretano. Al incorporar almidón se obtuvo un material con dos fases, que son, la matriz de poliuretano (fase continua) y los gránulos de almidón (fase dispersa). En esta parte el estudio se centró en obtener una mayor información con respecto a la relación estructura-propiedades en estos poliuretanos. Se evaluó la interacción del almidón con los segmentos del poliuretano, y la forma en que estas interacciones afectan las propiedades finales del material. Se modificó la cantidad de almidón y la relación NCO/OH del poliuretano con el fin de obtener estructuras con diferente grado de entrecruzamiento. Finalmente se evaluaron las propiedades de los poliuretanos sintetizados a partir de la incorporación de almidón a los polioles obtenidos por transesterificación del aceite.

3.2.2.1 Caracterización fisicoquímica

3.2.2.1.1 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.32 se observa que la intensidad de la banda correspondiente al grupo uretano a una longitud de onda de 3500 cm^{-1} no se modificó, mientras que se registró un aumento en la banda correspondiente al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) a una longitud de onda entre 1650 y 1800 cm^{-1} , que está relacionado con el incremento en el número de enlaces de hidrógeno de los grupos $\text{C}=\text{O}$. En el espectro IR del PU-SusCO-C-5% se observan las bandas correspondientes a la red de uretano y no se revela ninguna banda adicional, por lo que se desecha la posibilidad de cualquier interacción química entre el almidón y el poliuretano (para efectos de comparación el estudio cualitativo se basó en la intensidad de la banda correspondiente a los grupos $-\text{CH}_2$, a una longitud de onda de 2945 cm^{-1} , como banda de referencia debido a que no varía en intensidad) [23, 26, 55]

Se planteó un esquema de reacción de obtención del poliuretano a partir de la suspensión aceite de higuera-almidón de yuca. El esquema se muestra en la Figura 3.33.

Figura 3.32. Espectros IR de los poliuretanos obtenidos del aceite de higuera (PU-CO) y de la suspensión aceite de higuera-almidón con 5% (PU susCO-C-5), con relación molar NCO/OH=1

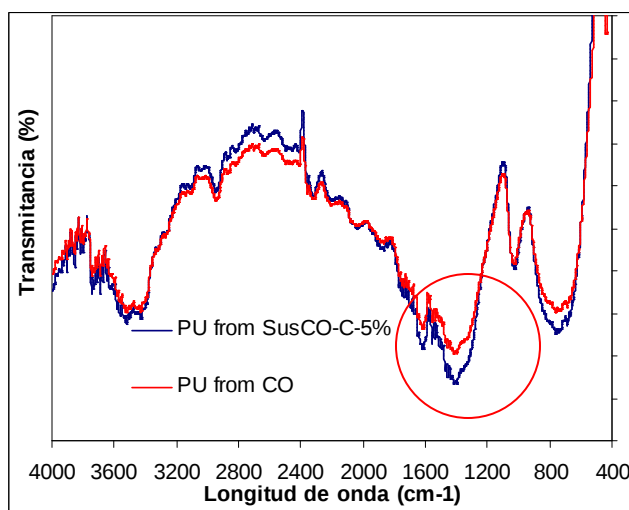
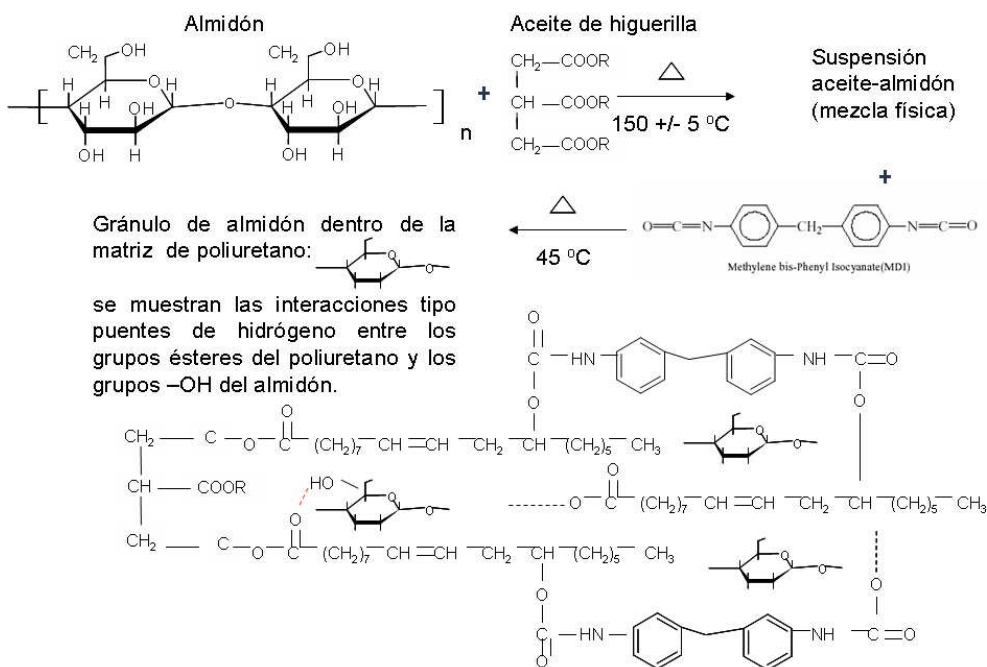


Figura 3.33. Estructura de la red de poliuretano obtenida a partir de la suspensión aceite de higuera-almidón



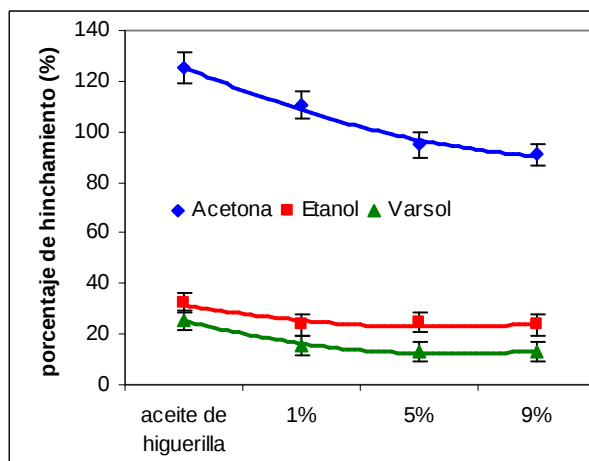
Se consideró que el almidón no hace parte de la matriz de poliuretano. Se observa como se presentan los enlaces de hidrógeno entre el almidón y los segmentos del poliuretano. La red de PU preparada consiste de un entrecruzamiento químico y un entrecruzamiento físico inducido. El entrecruzamiento físico se debe en general a fuerzas intermoleculares tipo enlaces de hidrógeno. Debido a los grupos hidroxilo del almidón y a la naturaleza polar de los grupos uretano y su habilidad para formar enlaces de hidrógeno se forman asociaciones intermoleculares entre el almidón y la matriz de poliuretano.

3.2.2.1.2 Resistencia al ataque químico

Efecto del contenido de almidón

Se encontró que los poliuretanos sintetizados a partir de las suspensiones aceite-almidón y poliol-almidón presentaron bajo hinchamiento en hidróxido de sodio (NaOH) al 10%, ácido clorhídrico (HCl) al 10 %, y un grado de hinchamiento apreciable en acetona, etanol y varsol. Los resultados se muestran en la Figura 3.34. Se observa que para porcentajes de almidón bajos se presenta una disminución en el grado de hinchamiento debido al alto grado de interacción entre el almidón y el poliuretano (formación de enlaces de hidrógeno). Al incrementar el contenido de almidón el grado de hinchamiento permanece aproximadamente constante debido a que las interacciones intermoleculares (entrecruzamiento físico) disminuyen por la formación de agregados [58].

Figura 3.34. Grado de hinchamiento en diferentes solventes de los poliuretanos sintetizados a partir de la suspensión aceite de higuera-almidón en función del contenido de almidón (almidón tipo comercial (C); relación NCO/OH=1)



Los PU mostraron el mayor hinchamiento en acetona en las pruebas de resistencia al ataque químico. La densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones aceite-almidón en función del porcentaje de almidón se determinó por ensayos de hinchamiento. Se tuvo en cuenta que al adicionar almidón sin modificar, el almidón actúa como relleno reforzante del material (no se modifica el entrecruzamiento químico del poliuretano), por lo que se tomó el parámetro de solubilidad del poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera original, calculado mediante el método de contribución de grupos de Van Krevelen [56]. Los valores del parámetro de solubilidad del poliuretano δ_2 en $(\text{MPa})^{1/2}$ y el parámetro de interacción χ_{12} obtenidos a partir del aceite de higuera se tomaron de la Tabla 3.9.

Pese a que se esperaba un comportamiento constante de la densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos se hicieron los cálculos correspondientes y se encontró una pequeña variación. La explicación de este fenómeno se relaciona con el posible aumento del entrecruzamiento físico debido a las interacciones almidón-poliuretano. Los valores de $\frac{v_c}{V_o}$ para los poliuretanos

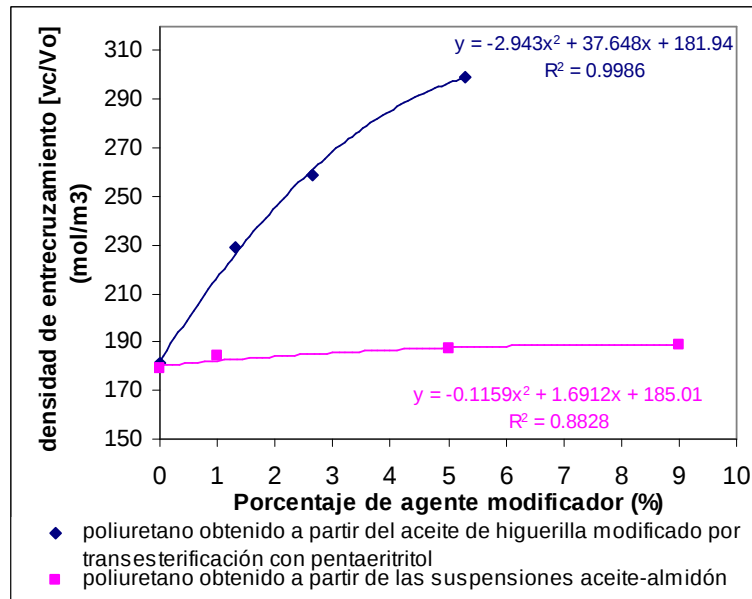
obtenidos a partir de las suspensiones aceite-almidón se presentan en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15. Densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones aceite de higuera-almidón de yuca –según el porcentaje de almidón incorporado- (relación NCO/OH=0.9).

Poliuretano obtenido a partir:	$\frac{v_c}{V_o} (mol / m^3)$
<i>Aceite de higuera original</i> (CO)	179
SusCO-C-1 (1%)	184
SusCO-C-5 (5%)	187
SusCO-C-9 (9%)	189

En la Figura 3.35 se muestra la relación existente entre la densidad de entrecruzamiento y el porcentaje del agente modificador utilizado para la modificación del aceite de higuera. Los resultados muestran que la densidad de entrecruzamiento es mayor para el poliuretano obtenido a partir del aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol que para los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones aceite-almidón. Este resultado obedece a que el poliol obtenido a partir de la modificación química del aceite por transesterificación con pentaeritritol posee una mayor funcionalidad hidroxílica. También, se observa que la densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones aceite-almidón es aproximadamente constante. Al adicionar almidón sin modificar la densidad de entrecruzamiento – para una misma relación NCO/OH- no se modifica, lo que valida que el efecto del almidón es actuar como relleno reforzante.

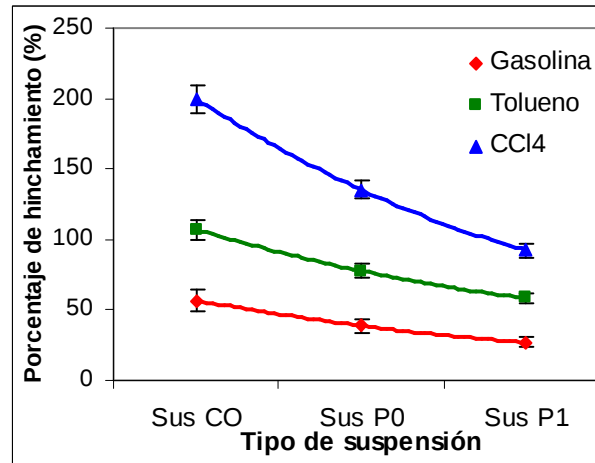
Figura 3.35. Relación entre la densidad de entrecruzamiento y el porcentaje de agente modificador para los poliuretanos sintetizados a partir de aceite modificado por transesterificación e incorporación de almidón (PU obtenido a partir del aceite modificado: relación NCO/OH=0.7; PU obtenido a partir de las suspensiones aceite-almidón: NCO/OH=0.9).



Efecto del tipo de poliol

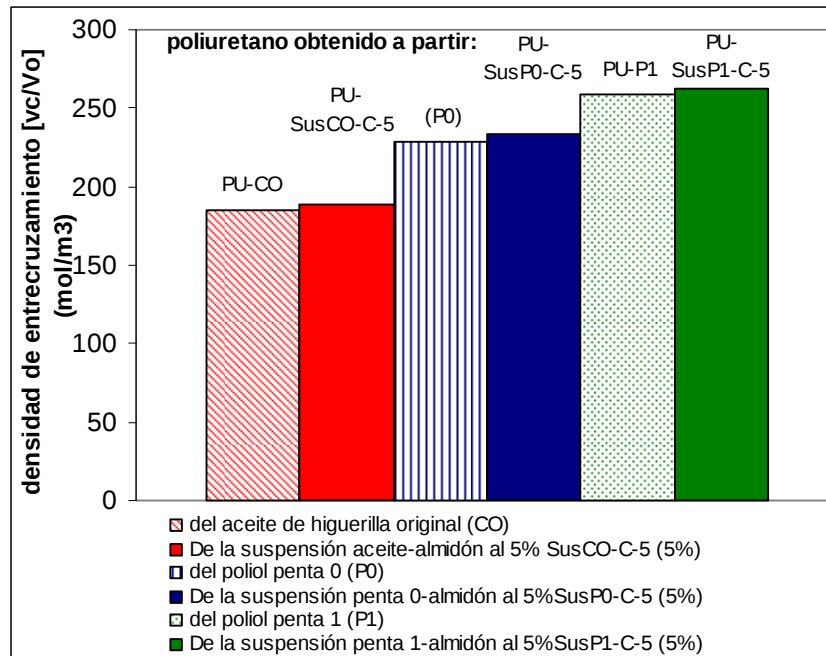
En la Figura 3.36 se muestran los resultados de la prueba de resistencia al ataque químico en función del poliol utilizado para la obtención de la suspensión. Un incremento en la funcionalidad del poliol promueve la formación de un polímero con mayor grado de entrecruzamiento, por lo que el grado de hinchamiento disminuye.

Figura 3.36. Resistencia al ataque químico de los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones aceite-almidón, penta 0-almidón y penta 1-almidón (contenido de almidón del 5% y especie comercial (C); relación NCO/OH=1)



Los valores de $\frac{V_c}{V_o}$ para los poliuretanos sintetizados a partir de las suspensiones obtenidas a partir del aceite de higuera modifico por transesterificación con pentaeritritol y almidón de yuca se presentan en la Figura 3.37. Estos resultados coinciden con los encontrados anteriormente, que muestran que al adicionar almidón de yuca de manera directa -sin ninguna modificación- la densidad de entrecruzamiento del PU no varía significativamente.

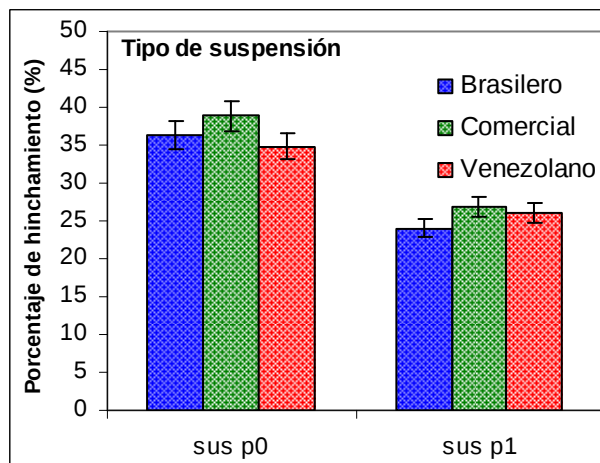
Figura 3.37. Dependencia de la densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite, poliol 0 y poliol 1, y las respectivas suspensiones poliol-almidón con un porcentaje de almidón tipo comercial del 5%.



Efecto de la especie de almidón

Se encontró que no existe una diferencia significativa en el porcentaje de hinchamiento de los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones penta 0-almidón y penta 1-almidón cuando se modificó la especie de almidón. Los resultados se muestran en la Figura 3.38.

Figura 3.38. Resistencia al ataque químico de los poliuretanos sintetizados a partir de las suspensiones penta 0-almidón y penta 1-almidón según la especie de almidón utilizada (solvente utilizado: gasolina; contenido de almidón del 5%; relación NCO/OH=1)



3.2.2.2 Caracterización físico-mecánica

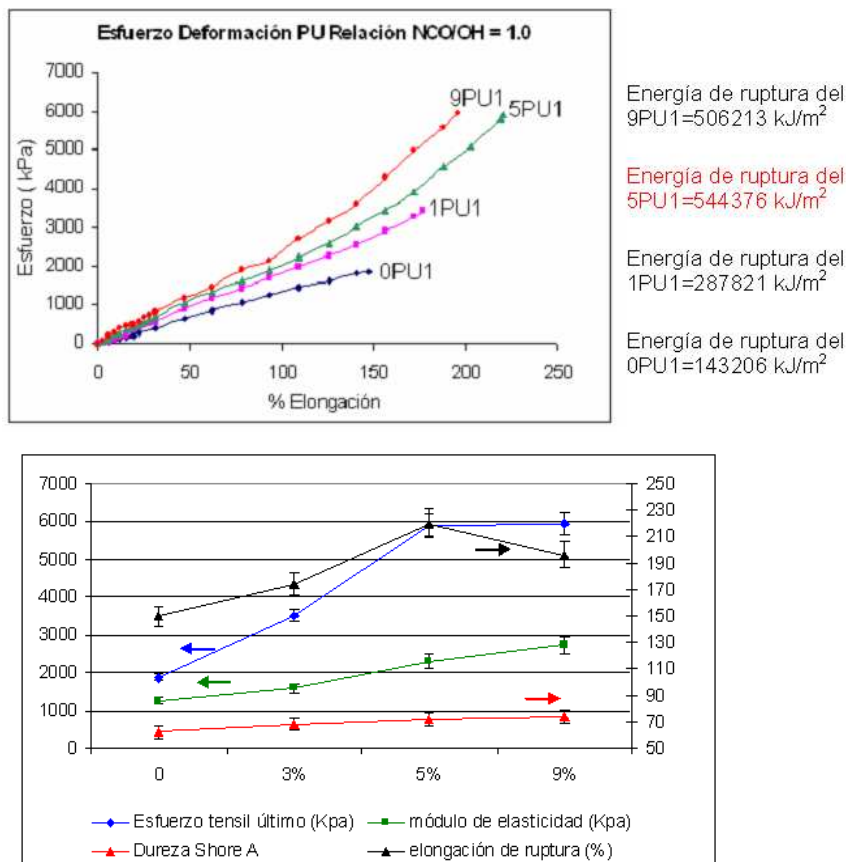
3.2.2.2.1 Tensión-deformación y dureza Shore A

Efecto del contenido de almidón

El efecto de la variación del contenido de almidón en las propiedades mecánicas del poliuretano se muestra en la Figura 3.39. Se observa un incremento progresivo de la tensión de ruptura, la elongación de ruptura, el módulo elástico y la dureza a medida que se incrementa el porcentaje de almidón hasta un 5%, resultado de las interacciones entre los grupos carbonilo presentes en la matriz de poliuretano y los grupos OH del almidón. Con un contenido de almidón del 9% el módulo se incrementa y la elongación de ruptura disminuye (la dureza y la tensión de ruptura permanecen casi constantes) básicamente porque al incrementar el contenido de almidón, este ya no está disperso, sino formando aglomerados. Con la formación de agregados disminuye el área de contacto entre los gránulos de almidón y la matriz de PU, por lo que las interacciones tipo enlaces de hidrógeno disminuyen. Estos aglomerados de almidón también proveen múltiples sitios en los cuales se puede iniciar la fractura. La

concentración de esfuerzos es producida por la gran diferencia que existe entre el módulo de elasticidad del poliuretano y el módulo de los gránulos de almidón. La incorporación de almidón incrementa las propiedades, pero principalmente debido a que este actúa como agente reforzante del material [14, 15, 16]. Al formarse los agregados de almidón la energía de ruptura del material disminuye debido a que los aglomerados disminuyen la movilidad de las cadenas, por lo que se reduce la habilidad del material para disipar energía.

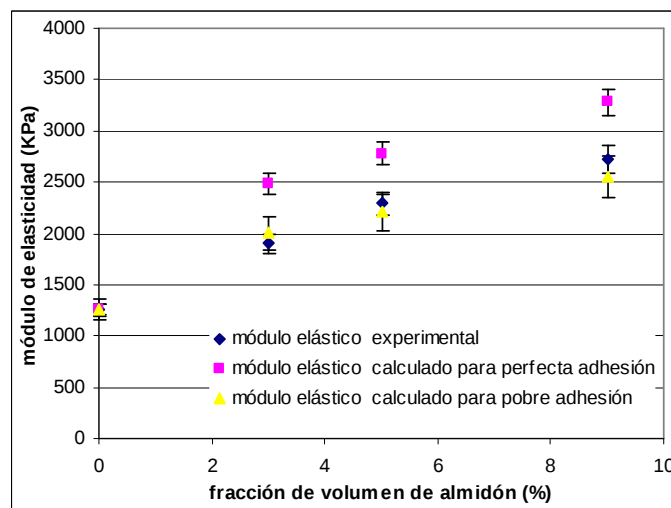
Figura 3.39. a. Curvas esfuerzo-deformación y b. propiedades mecánicas, de los poliuretanos obtenidos a partir de la suspensión aceite de higuera-almidón en función del contenido de almidón (preparados con almidón Comercial (C) y relación NCO/OH=1)



Se evaluó la compatibilidad entre el almidón y el poliuretano con base en los modelos teóricos desarrollados por Nielsen para los casos extremos de perfecta adhesión y no adhesión entre el relleno y la matriz de polímero [36]. Los

resultados se muestran en la Figura 3.40. El módulo de elasticidad aumenta a medida que aumenta el contenido de almidón debido al efecto de rigidez dado por los gránulos de almidón. Se observa que los resultados experimentales del módulo de elasticidad están más cercanos a los valores obtenidos para el caso de pobre adhesión entre el relleno y el polímero. Es posible que debido a la baja densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones aceite-almidón no exista una buena interacción almidón- matriz de PU, por lo que el efecto reforzante del almidón es pobre (la habilidad del PU para establecer asociaciones intermoleculares tipo enlaces de hidrógeno depende de la cantidad de grupos uretano de los segmentos duros).

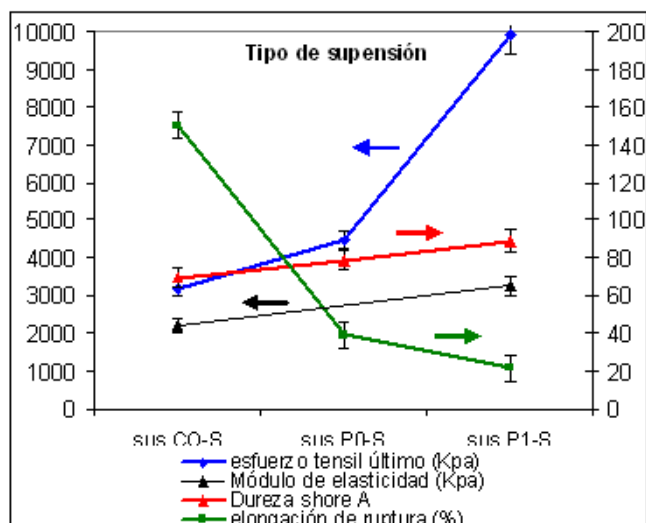
Figura 3.40 Módulo de elasticidad de los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones aceite-almidón en función del contenido de almidón



Efecto del tipo de polioli

En la Figura 3.41 se muestra las propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones aceite-almidón, penta 0-almidón y penta 1-almidón.

Figura 3.41. Variación de las propiedades mecánicas del poliuretano a partir de las diferentes suspensiones polialcohol-almidón (los poliuretanos fueron sintetizados con una relación molar NCO/OH=0.9, un contenido de almidón del 5%, y en todos los casos se utilizó almidón comercial)



Se observa un incremento de la tensión de ruptura, el módulo de elasticidad y dureza, y una disminución de la elongación de ruptura en los poliuretanos obtenidos al incrementar la funcionalidad del polioliol utilizado en la síntesis debido a que se incrementa el grado de entrecruzamiento del PU. El aumento de segmentos duros en la estructura del polímero debido al incremento de la densidad de entrecruzamiento puede promover un mejoramiento en la compatibilidad entre el almidón y el poliuretano como resultado de la interacción generada a través de los enlaces de hidrogeno entre el almidón y el poliuretano. Al incrementar la densidad de entrecruzamiento aumenta la energía de ruptura, que se evidencia en un aumento en el área de fractura. Al observar el corte del cuello de la probeta después del rompimiento, se presenta un corte curvo en lugar de un corte recto.

Efecto de la especie de almidón

En la Tabla 3.16 se muestran los valores de la tensión de ruptura y dureza Shore A de los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones penta 1-almidón y penta 0-almidón respecto a la especie de almidón. Se encontró que las propiedades mecánicas del poliuretano aumentaban cuando se utilizó la especie de almidón venezolana. Este comportamiento es debido a que la especie de almidón venezolana posee un mayor contenido de amilosa. Al incrementar el contenido de amilosa (estructura lineal) es probable que las

interacciones almidón-poliuretano aumenten, ya que los impedimentos estereoquímicos disminuyen (las cadenas lineales de amilosa podrían interactuar más fácilmente en la red de poliuretano).

Tabla 3.16. Propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones penta 1-almidón y penta 0-almidón (relación NCO/OH=0.9 y un contenido de almidón del 5%)

Poliuretano	Tensión de ruptura (KPa)	Dureza Shore A
<i>PU de suspensión penta 1-almidón (V)</i>	<i>11450 ± 50</i>	<i>96 ± 2</i>
<i>PU de suspensión penta 1- almidón (C)</i>	<i>9910 ± 50</i>	<i>89 ± 2</i>
<i>PU de suspensión penta 1- almidón (B)</i>	<i>8840 ± 40</i>	<i>95 ± 2</i>
<i>PU de suspensión penta 0- almidón (V)</i>	<i>8990 ± 40</i>	<i>83 ± 2</i>
<i>PU de suspensión penta 0- almidón (C)</i>	<i>4490 ± 30</i>	<i>79 ± 2</i>
<i>PU de suspensión penta 0- almidón (B)</i>	<i>7190 ± 30</i>	<i>87 ± 2</i>

3.2.2.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Efecto del contenido de almidón

Los termogramas de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera original y la suspensión aceite-almidón con 5% se muestran en la Figura 3.42. Se observan tres regiones: la primera que corresponde a la degradación del almidón y los componentes minoritarios del aceite del aceite de higuera, la segunda que corresponde a la degradación de los enlaces de uretano de los segmentos duros y la tercera región que corresponde a la degradación de los segmentos suaves del poliuretano. Se encontró que incrementar el contenido de almidón la velocidad de degradación en la segunda región del termograma no cambia (aproximadamente 0.82 %/ °C en ambos casos). Las temperaturas de descomposición para varios porcentajes de pérdida de peso y el porcentaje de residuo a 500 °C se muestran en la Tabla 3.17. Se encontró que las temperaturas de descomposición para diferentes porcentajes de pérdida de peso y que el porcentaje de residuo son similares para ambos poliuretanos.

Estos resultados señalan que al modificar el contenido de almidón no hay variación en la densidad de entrecruzamiento de la red, debido a que el almidón actúa como relleno reforzante de la estructura del poliuretano. Los resultados obtenidos en este estudio son consistentes con los resultados más relevantes disponibles en la literatura [58, 59, 60].

Figura 3.42. TGA de los poliuretanos obtenidos a partir: a. del aceite de higuera original y b. de la suspensión aceite-almidón con 5% (relación NCO/OH=1; almidón Comercial (C)).

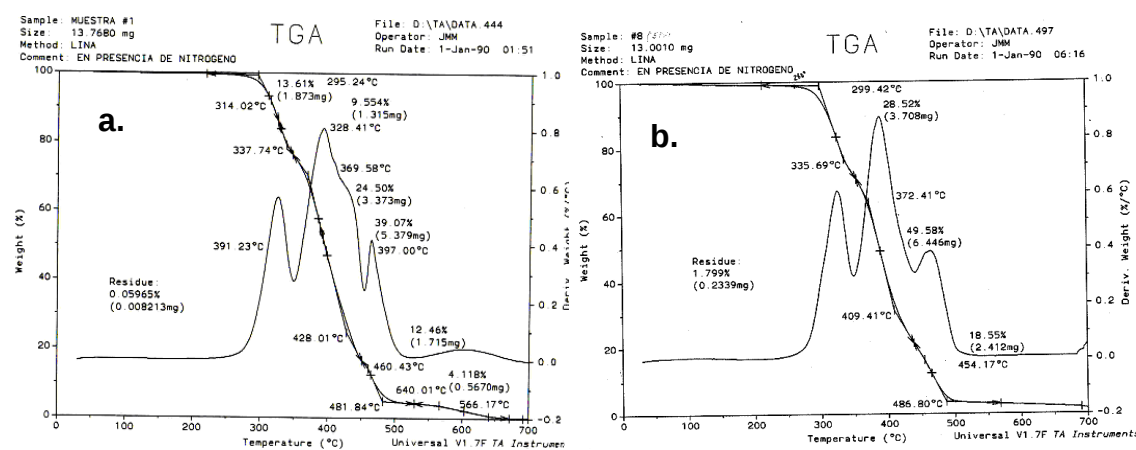


Tabla 3.17. Temperaturas de descomposición para los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado con pentaeritritol

Degradación (%)	Temperaturas de descomposición (°C)	
	PU aceite original	PU suspensión Aceite-almidón 5%
10	314 ± 2	315 ± 2
25	362 ± 2	361 ± 2
40	380 ± 2	375 ± 2
50	392 ± 2	389 ± 2
60	406 ± 2	403 ± 2
80	436 ± 2	447 ± 2
90	468 ± 2	474 ± 2
% residuo a 500 °C	1.2	1.8

3.2.2.2.3 Análisis térmico dinamo-mecánico (DMTA)

Efecto del contenido de almidón

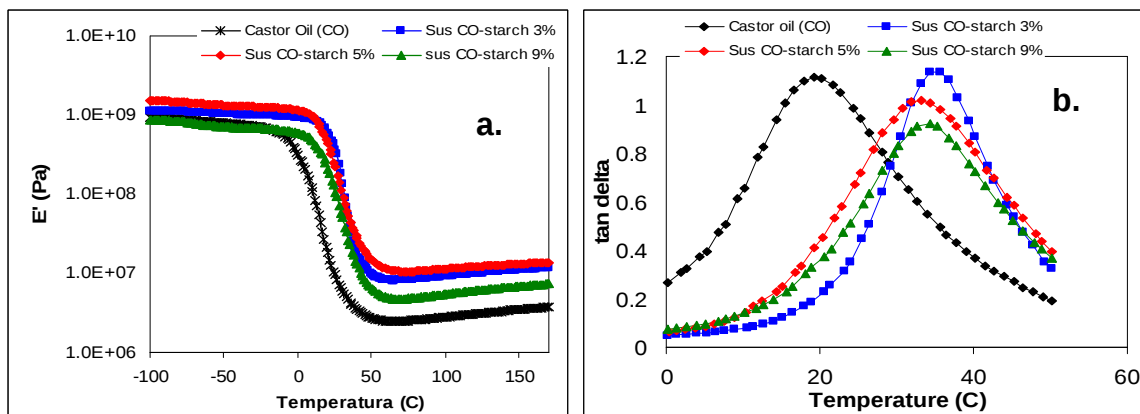
El módulo de almacenamiento E' y la $\tan(\delta)$ de los PU obtenidos a partir del aceite original y de los PU obtenidos de las suspensiones aceite-almidón, con diferente porcentaje de almidón en función de la temperatura, se presentan en las Figuras 3.43. En la Figura 3.43.a se observa que el módulo E' aumenta con la incorporación de almidón, aunque dicho aumento disminuye cuando el nivel de almidón alcanza el 9%, especialmente por encima de la temperatura de transición vítrea. El aumento de E' se puede interpretar como un efecto de rigidez proveniente de la presencia de los gránulos de almidón. En el caso del poliuretano que contiene 9% de almidón el tamaño de la región de almidón es muy grande en comparación con los casos de 3 y 5% de almidón. Habría entonces menor área de contacto entre las regiones para el caso del 9% de almidón y por consiguiente el efecto reforzante sería menor.

En la Figura 3.43.b se presenta $\tan(\delta)$ en función de la temperatura. Se observa un corrimiento hacia la derecha de la temperatura de transición vítrea con respecto al poliuretano del aceite de higuera sin modificar, que corrobora que el almidón incorporado tiene un efecto reforzante, de aumento de la rigidez del material. La medición del módulo E' en la región de comportamiento como caucho ($T = T_g = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, aproximadamente) se puede utilizar para recalcular la densidad de entrecruzamiento del poliuretano con base en la teoría clásica de la elasticidad. Los valores de la densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos se presentan en la Tabla 3.18 y los valores son comparables con los obtenidos mediante ensayos de hinchamiento utilizando la ecuación de Flory-Rehner. Las mediciones de densidad de entrecruzamiento indican que el almidón no aporta puntos de entrecruzamiento para la formación de la red de poliuretano, puesto que la densidad permanece prácticamente constante sin importar el contenido de almidón.

Tabla 3.18. Relación entre la densidad de entrecruzamiento y el módulo de almacenamiento del poliuretano (temperatura absoluta = 298 K).

Poliuretano obtenido a partir del:	Temperatura absoluta (T _g + 20 K)	E' (MPa)	ν_e (mol / m ³)
Aceite de higuera original (CO)	313	1.58	191
Suspensión aceite-almidón 3%	324	1.62	198
Suspensión aceite-almidón 5%	325	1.67	201
Suspensión aceite-almidón 9%	325	1.64	199

Figura 3.43. Curvas dinamo-mecánicas del poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera (CO), suspensión aceite-almidón 3%, suspensión aceite-almidón 5% y suspensión aceite-almidón 9% en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento E' y b. tan(delta)



Efecto de la relación molar NCO/OH

En la Figura 3.44 se presentan datos de módulos de almacenamiento y la $\tan(\delta)$ en función de la temperatura para poliuretanos obtenidos con diferente relación molar NCO/OH. Se observa que al aumentar la relación NCO/OH de 0.8 a 1 hay un desplazamiento hacia mayores temperaturas de transición vítrea, indicativo de que al aproximarse a la relación estequiométrica de grupos funcionales se produce un aumento en la densidad de entrecruzamiento. Los valores calculados se reportan en la Tabla 3.19 y corroboran la afirmación anterior.

Figura 3.44. Curvas dinamo-mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir de la suspensión P1-almidón 5% relación NCO/OH=1, suspensión P1-almidón 5% relación NCO/OH=0.9 y suspensión P1-almidón 5% relación NCO/OH=0.8 en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento E' y b. $\tan(\delta)$

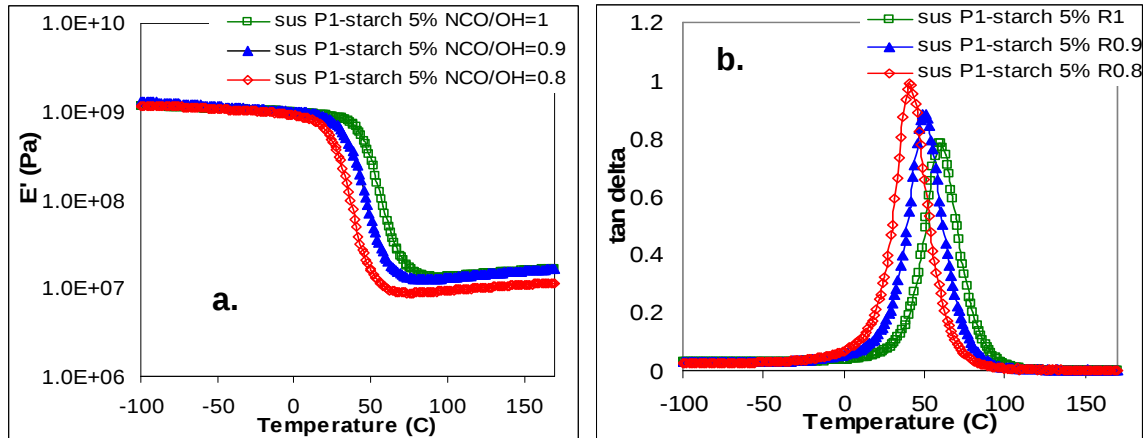


Tabla 3.19. Relación entre la densidad de entrecruzamiento y el módulo de almacenamiento del poliuretano de los poliuretanos obtenidos a partir de la suspensión penta 1-almidón con diferente relación molar NCO/OH

Poliuretano obtenido a partir del:	(Tg + 20 K)	E' (MPa)	$(\nu_e (mol / m^3))$
Suspensión poliol 1-almidón 5% (NCO/OH=1)	335	2.29	274
Suspensión poliol 1-almidón 5% (NCO/OH=0.9)	331	2.18	267
Suspensión poliol 1-almidón 5% (NCO/OH=0.8)	328	2.09	256

3.2.2.3 Caracterización morfológica

3.2.2.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Efecto del contenido de almidón

En la Figura 3.45 se muestra una microfotografía del gránulo de almidón dentro de la matriz de poliuretano en una mezcla que contiene 5% de almidón. Se

observa una clara separación entre las fases, gránulo de almidón y matriz de poliuretano lo que indica que no es posible lograr una buena incorporación a través de una simple mezcla física. El gránulo de almidón aparece intacto, es decir, aparentemente no sufrió alteraciones durante los procesos de mezcla y reacción química. Estos resultados contribuyen a soportar la afirmación de que la presencia del almidón solamente tiene un efecto reforzante. En la Figura 3.46 se muestran microfotografías de muestras con diferente contenido de almidón (3, 5 y 9%). Se observa que a mayor contenido de almidón mayor separación entre las fases. Esta morfología soporta los resultados del desempeño mecánico de los poliuretanos que contienen un 9% de almidón.

Figura 3.45. Detalle de la SEM microfotografía del gránulo de almidón dentro de la matriz de poliuretano

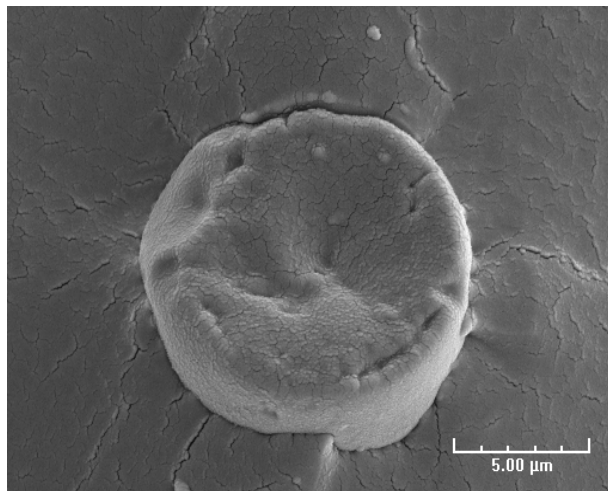
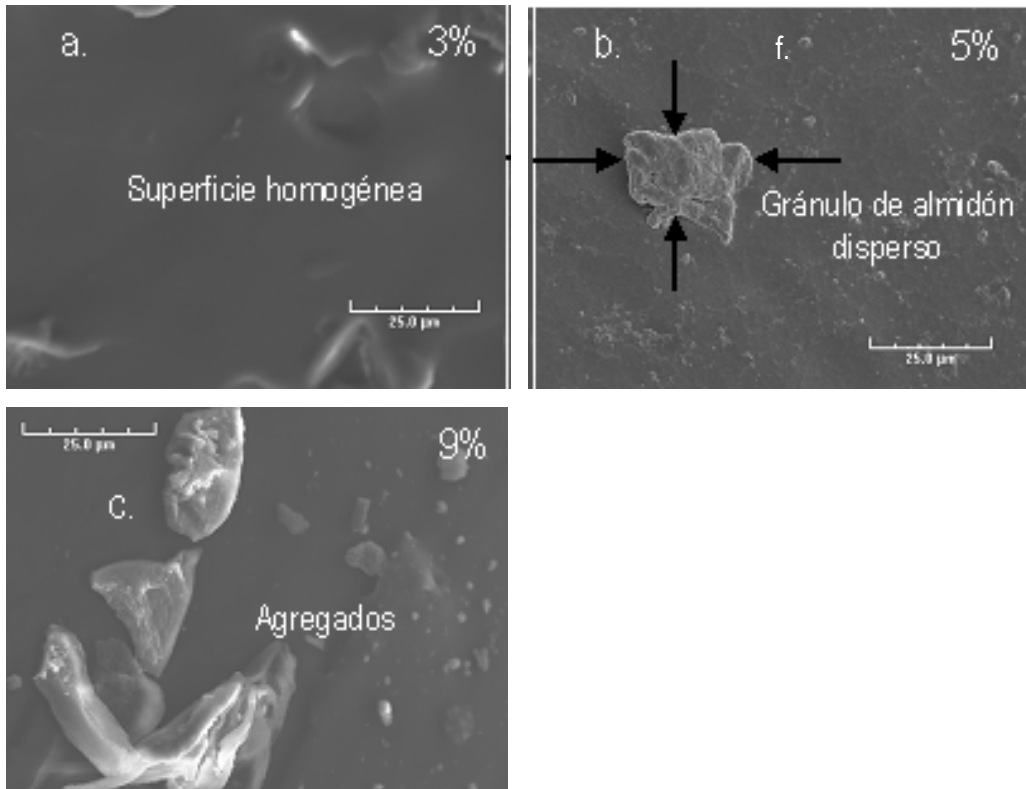


Figura 3.46. SEM microfotografías del poliuretano a partir de la suspensión aceite-almidón que contienen un porcentaje de almidón del a. 3%, b. 5% y c. 9% (relación NCO/OH=1 constante).



3.2.3 Poliuretanos sintetizados a partir de los poliol-glucósidos

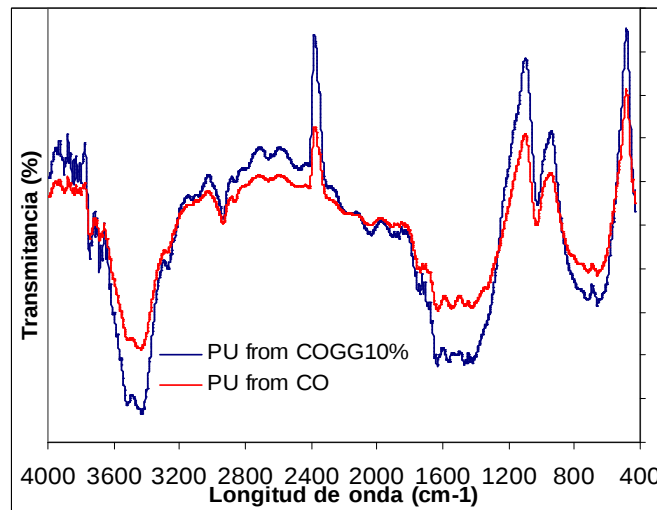
3.2.3.1 Caracterización fisicoquímica

3.2.3.1.1 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.47 se presenta el espectro infrarrojo de los poliuretanos sintetizados a partir del aceite sin modificar (CO) y del poliol-glucósido CO-GG10% (obtenido por transesterificación del aceite de higuera con 10% de glucósido de glicerol). Se observa en el espectro del poliuretano obtenido a partir del poliol-glucósido un incremento en las bandas correspondientes a los grupos uretano y grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), a una longitud de onda de 3400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , respectivamente. Al modificar químicamente el almidón los grupos OH incrementan el entrecruzamiento químico, mediante la formación de enlaces

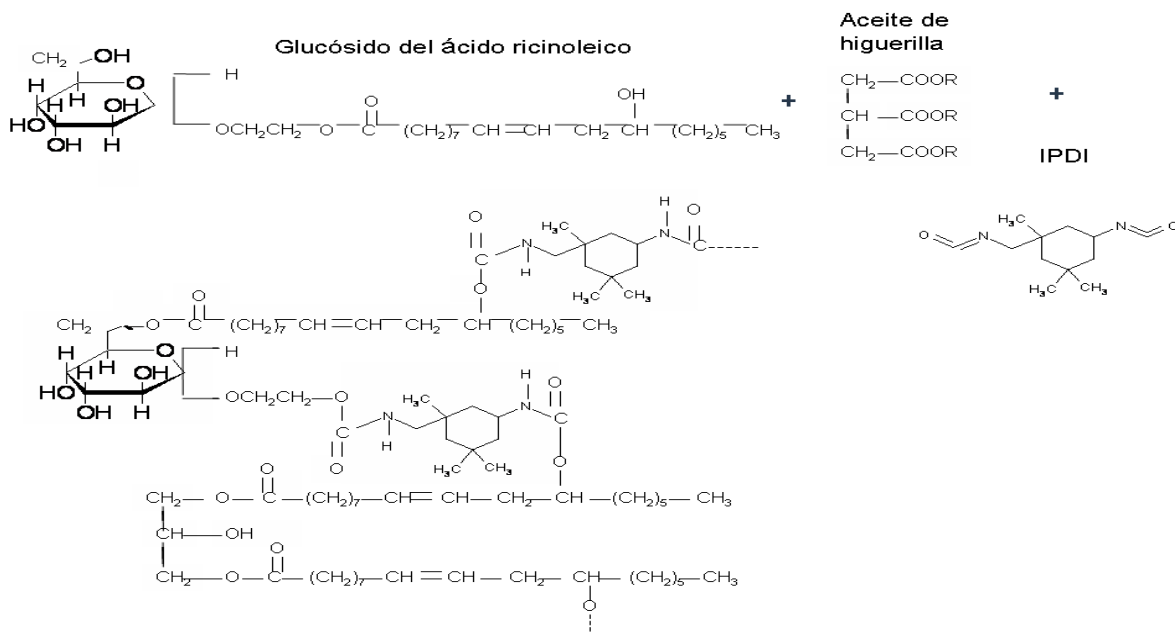
uretano, e incrementan entrecruzamiento físico, mediante las interacciones tipo enlaces de hidrógeno entre los segmentos del poliuretano.

Figura 3.47. Espectro infrarrojo FTIR de los poliuretanos sintetizados a partir del aceite sin modificar (CO) y del poliol-glucósido CO-GG10%



En la Figura 3.48 se encuentra la estructura del poliuretano a partir del aceite de higuera-glucósido de etilenglicol (CO-EG) usando isoforona diisocianato

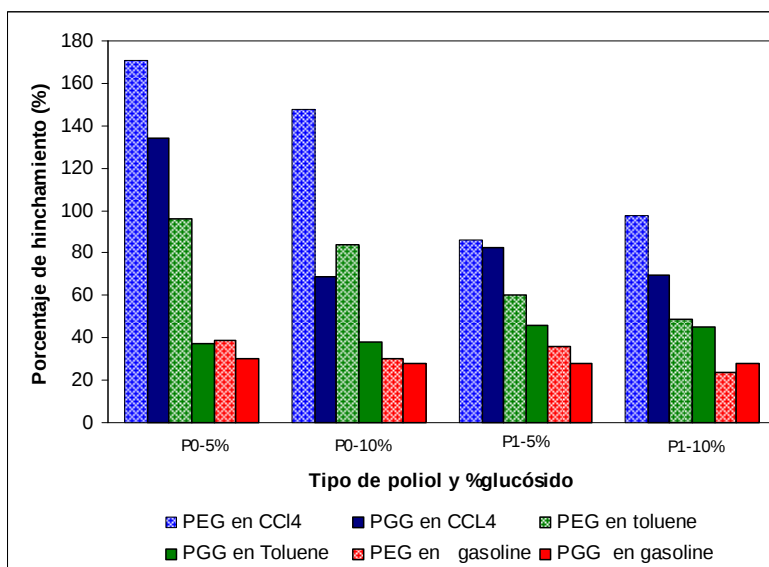
Figura 3.48. Estructura de la red de poliuretano sintetizada a partir del aceite de higuera-glucósido de etilenglicol (CO-EG)



3.2.3.1.2 Resistencia al ataque químico

Los poliuretanos preparados a partir de los polioliol-glucósidos no registraron un grado de hinchamiento significativo en los siguientes solvente: agua, HCl al 10%, NaOH al 10%, etanol y varsol; mientras que se registró un hinchamiento medio en CCl₄, tolueno y gasolina experimentaron. En la Figura 3.49 se observa que los PU preparados a partir de PGG presentan menor grado de hinchamiento que los PU obtenidos a partir de PGE bajo las mismas condiciones de síntesis, debido a que los polioliol PGG poseen un mayor índice de hidroxilo lo cual permite obtener una estructura con mayor densidad de entrecruzamiento.

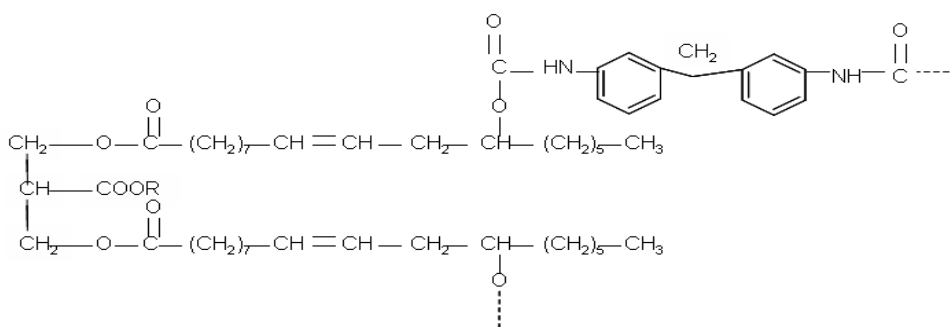
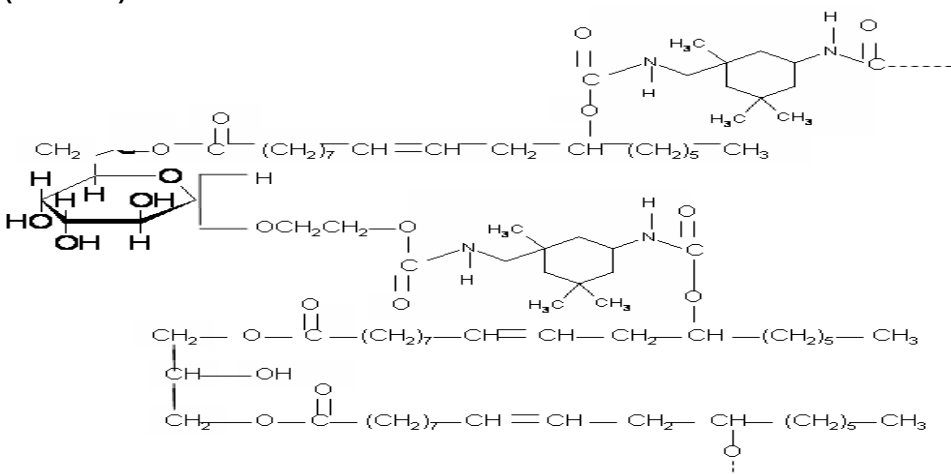
Figura 3.49. Resistencia al ataque químico de los poliuretanos obtenidos a partir de los polioliol-glucósidos (relación molar NCO/OH=0.9)

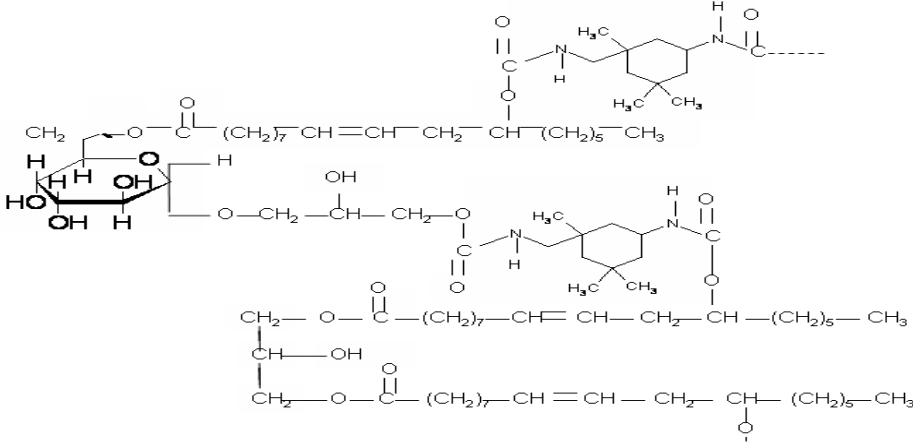
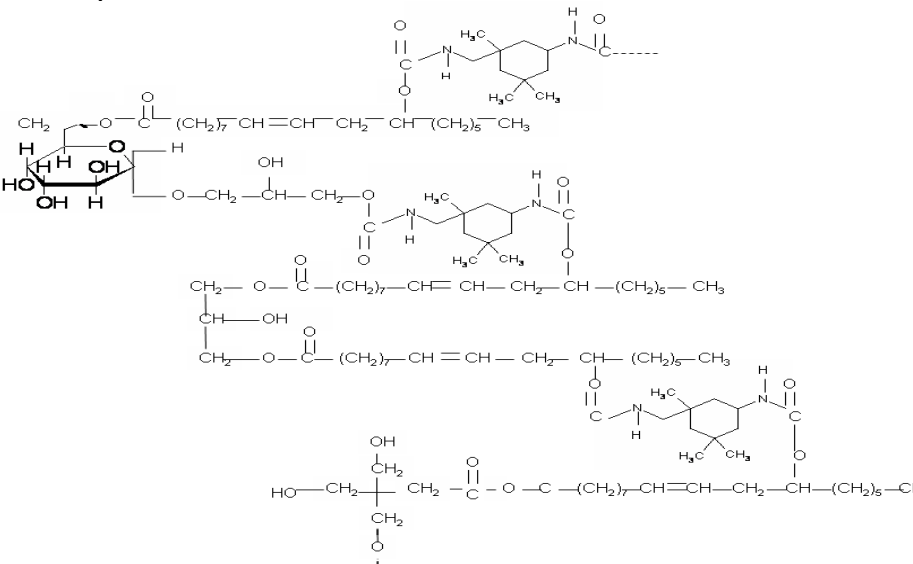


Se determinó la densidad de entrecruzamiento de algunos poliuretanos sintetizados por ensayos de hinchamiento. Se utilizó la ecuación de Flory-Rehner descrita anteriormente. Muestras cilíndricas de dimensiones 1.6 ± 0.1 cm de diámetro y 0.3 ± 0.1 cm de espesor, fueron puestas en tetracloruro de carbono durante 7 días a 27 ± 2 °C (el CCl₄ posee un parámetro de solubilidad $\delta_1=17.8$ (MPa)^{1/2} y un volumen molar de $V_1=95$ cm³/mol). Después de lograr el equilibrio,

se removió el exceso de solvente y se determinó el cambio en el volumen en las muestras. En la Tabla 3.20 se muestran los parámetros de interacción χ_{12} calculados a partir de las unidades repetitivas de cada poliuretano.

Tabla 3.20. Estimación de los parámetros de interacción de los PU obtenidos a partir del aceite original y el aceite modificado.

Unidad repetitiva del poliuretano obtenido a partir:		F $((\text{MPa})^{1/2} \cdot \text{cm}^3/\text{mol})$		V_2 (cm^3/mol)	δ_2 $(\text{MPa})^{1/2}$	χ_{12}	
Del aceite de higuera (PU-CO)		grupo	F	Número de grupos	1157.143	19.977	0.462
		CH3	420	3			
		-CH2-	280	42			
		>CH-	140	4			
		-CH=CH-	444	3			
		-COO-	668	3			
		(éster)					
		Uretano	1206	2			
		OH	754	1			
		Aromático	1517	2			
		$\sum Fi$	23116				
Del almidón modificado por glucosilación con etilenglicol y posterior transesterificación con el aceite de higuera (PU-CO-EG)		grupo	F	Número de grupos	1949.070	17.705	0.346
		-CH3	420	9			
		-CH2-	280	46			
		>CH-	140	5			
		-CH=CH-	444	3			
		-COO- (éster)	668	3			
		-O- (éter)	256	1			
		Uretano	1206	4			
		OH	754	4			
		Ciclohexil	1950	2			
		Unidad glucopiranosil	1814	1			
				$\sum Fi$			
Del almidón modificado por glucosilación con glicerol y posterior transesterificación con el aceite de higuera (PU-CO-GG)		grupo	F	Número de grupos	2091.959	17.710	0.311
		-CH3	420	9			
		-CH2-	280	47			
		>CH-	140	5			
		-CH=CH-	444	3			
		-COO- (éster)	668	3			
		-O- (éter)	256	1			

	<table><tr><td>Uretano</td><td>1206</td><td>4</td></tr><tr><td>OH</td><td>754</td><td>7</td></tr><tr><td>Ciclohexil</td><td>1950</td><td>2</td></tr><tr><td>Unidad glucopiranosil</td><td>1814</td><td>1</td></tr><tr><td></td><td>$\sum Fi$</td><td>37048</td></tr></table>	Uretano	1206	4	OH	754	7	Ciclohexil	1950	2	Unidad glucopiranosil	1814	1		$\sum Fi$	37048																								
Uretano	1206	4																																						
OH	754	7																																						
Ciclohexil	1950	2																																						
Unidad glucopiranosil	1814	1																																						
	$\sum Fi$	37048																																						
Del almidón modificado por glucosilación con glicerol y posterior transesterificación con el aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol (PU-P1-GG) 	<table><tr><th>grupo</th><th>F</th><th>Número de grupos</th></tr><tr><td>-CH₃</td><td>420</td><td>3</td></tr><tr><td>-CH₂-</td><td>280</td><td>47</td></tr><tr><td>>CH-</td><td>140</td><td>4</td></tr><tr><td>-CH=CH-</td><td>444</td><td>3</td></tr><tr><td>-COO- (éster)</td><td>668</td><td>3</td></tr><tr><td>Uretano</td><td>1206</td><td>4</td></tr><tr><td>OH</td><td>754</td><td>3</td></tr><tr><td>Aromático</td><td>1517</td><td>4</td></tr><tr><td>Ciclohexil</td><td></td><td>3</td></tr><tr><td>Unidad glucopiranosil</td><td></td><td>1</td></tr><tr><td></td><td>$\sum Fi$</td><td>48.682</td></tr></table>	grupo	F	Número de grupos	-CH ₃	420	3	-CH ₂ -	280	47	>CH-	140	4	-CH=CH-	444	3	-COO- (éster)	668	3	Uretano	1206	4	OH	754	3	Aromático	1517	4	Ciclohexil		3	Unidad glucopiranosil		1		$\sum Fi$	48.682	2746.476	17.725	0.216
grupo	F	Número de grupos																																						
-CH ₃	420	3																																						
-CH ₂ -	280	47																																						
>CH-	140	4																																						
-CH=CH-	444	3																																						
-COO- (éster)	668	3																																						
Uretano	1206	4																																						
OH	754	3																																						
Aromático	1517	4																																						
Ciclohexil		3																																						
Unidad glucopiranosil		1																																						
	$\sum Fi$	48.682																																						

Los valores de $\chi_{12}, V_o, V_y - \frac{V_c}{V_o}$ para los poliuretanos obtenidos a partir del almidón de yuca modificado por glucosilación con etilenglicol y glicerol, y posterior transesterificación con el aceite de higuera y polioles derivados del aceite de higuera modificado con pentaeritritol se presentan en la Tabla 3.21 y Tabla 3.22, respectivamente.

Tabla 3.21. Densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos del almidón de yuca modificado por glucosilación con etilenglicol y posterior transesterificación con el aceite de higuera y polioles derivados del aceite de higuera modificado con pentaeritritol

Poliuretano obtenido a partir:	χ_{12}	$V_o(cm^3)$	$V(cm^3)$	$\frac{V_c}{V_o}(mol / m^3)$
Aceite-glucósido de etilenglicol 5% (CO-GE-5%) (NCO/OH =1)	0.376	0.614	1.165	226.63
Aceite-glucósido de etilenglicol 10% (CO-GE-10%) (NCO/OH =1)	0.376	0.620	1.158	255.39
Penta 0-glucósido de etilenglicol 5% (P0-GE-5%) (NCO/OH =1)	0.216	0.610	1.135	331.28
Penta 0-glucósido de etilenglicol 10% (P0-GE-10%) (NCO/OH =1)	0.216	0.629	1.118	379.36
Penta 1-glucósido de etilenglicol 5% (P1-GE-5%) (NCO/OH =1)	0.216	0.607	1.067	392.35
Penta 1-glucósido de etilenglicol 10% (P1-GE-10%) (NCO/OH =1)	0.216	0.625	1.089	402.21

Tabla 3.22. Densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos del almidón de yuca modificado por glucosilación con glicerol y posterior transesterificación con el aceite de higuera y polioles derivados del aceite de higuera modificado con pentaeritritol

Poliuretano obtenido a partir:	χ_{12}	$V_0(cm^3)$	$V(cm^3)$	$\frac{v_c}{V_0}(mol/m^3)$
Aceite-glucósido de glicerol 5% (CO-GG-5%) (NCO/OH =1)	0.311	0.598	1.158	246.72
Aceite-glucósido de glicerol 10% (CO-GG-10%) (NCO/OH =1)	0.311	0.6	1.132	266.27
Penta 0-glucósido de glicerol 5% (P0-GG-5%) (NCO/OH =1)	0.209	0.628	1.135	364.60
Penta 0-glucósido de glicerol 10% (P0-GG-10%) (NCO/OH =1)	0.209	0.609	1.078	387.67
Penta 1-glucósido de glicerol 5% (P1-GG-5%) (NCO/OH =1)	0.209	0.615	1.077	400.58
Penta 1-glucósido de glicerol 10% (P1-GG-10%) (NCO/OH =1)	0.209	0.601	1.046	407.74

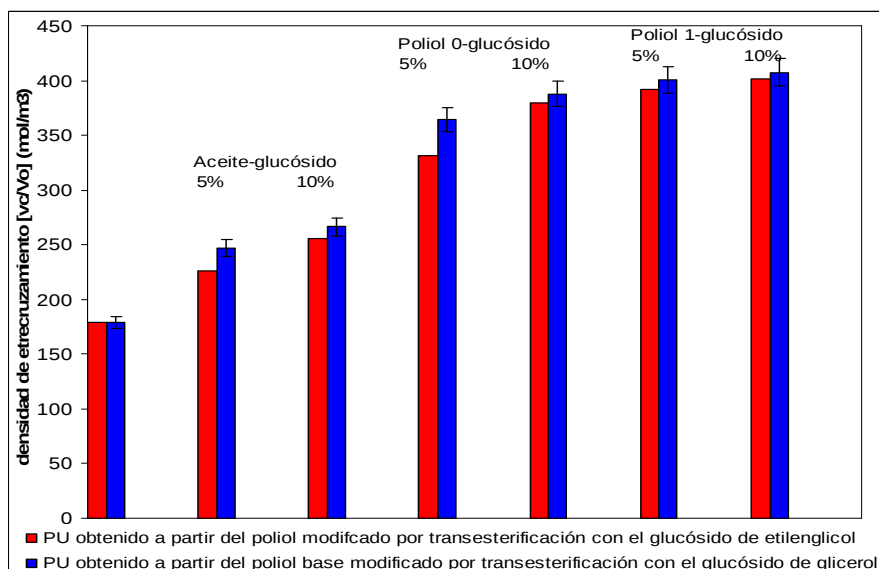
De los resultados se observa que:

- la densidad de entrecruzamiento es mayor para el PU que contiene un mayor porcentaje de glucósido (P1-GG-10%>P1-GG-5%)
- la densidad de entrecruzamiento es mayor para el PU obtenido del poliol sintetizado a partir del glucósido de glicerol que para el PU obtenido a partir del glucósido de etilenglicol (P0-GG-5%>P0-GE-5%)
- la densidad de entrecruzamiento es mayor para el PU sintetizado a partir del poliol 1 que para el PU sintetizado a partir del poliol 0 (P1-GG-10%>P0-GG-10%)

La Figura 3.50 muestra la relación existente entre la densidad de entrecruzamiento y el tipo de poliol base y el porcentaje de glucósido. Se observa que la densidad de entrecruzamiento es mayor para los poliuretanos

obtenidos de los poliols 1-glucósido; resultado que indica que al combinar las rutas de modificación del aceite por transesterificación y del almidón por glucosilación se obtiene un material altamente entrecruzado.

Figura 3.50. Dependencia de la densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos a partir del almidón modificado por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite, penta 0 y penta 1 (porcentaje de glucósido: 5% y 10%)



3.2.3.2 Caracterización fisicomecánica

3.2.3.2.1 Tensión-deformación y dureza Shore A

Las propiedades mecánicas tales como la tensión de ruptura, la elongación de ruptura y la dureza Shore A de los poliuretanos obtenidos, en función del tipo de poliols usado y el tipo y porcentaje del glucósido utilizado en la transesterificación, se muestran en las Figuras 3.51, 3.52 y 3.53 respectivamente.

Se observa que la tensión de ruptura y la dureza Shore A aumenta y la elongación de ruptura disminuye en los poliuretanos obtenidos a partir de los polioliol-glucósidos en función:

- del incremento del porcentaje de glucósido
- del tipo de glucósido: los polioliol-glucósido de glicerol (P1-GG) exhiben propiedades mecánicas mayores que los poliuretanos obtenidos a partir de los polioliol-glucósido de etilenglicol (P1-EG)
- del tipo de polioliol : los polioliol 1-glucósido de glicerol (P1-GG) exhiben propiedades mecánicas mayores que los poliuretanos obtenidos a partir de los polioliol 0-glucósido de glicerol (P0-GG) y poliuretanos obtenidos a partir de los aceite-glucósido de glicerol (CO-GG)

Figura 3.51. Propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir de los polioliol-glucósido (relación molar NCO/OH =0.9): Esfuerzo tensil último (MPa)

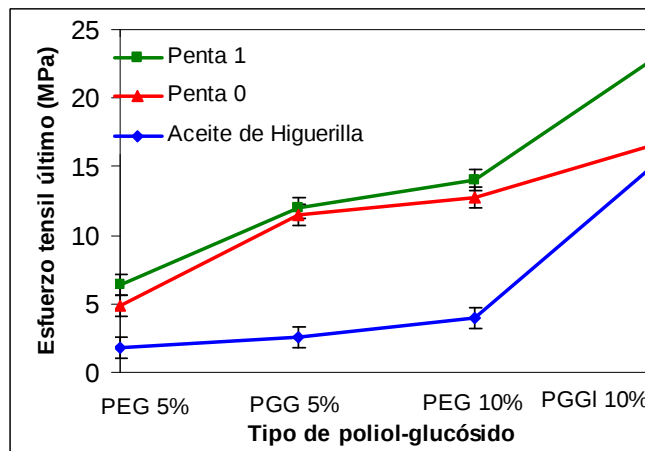


Figura 3.52. Propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir de los poli-ol-glucósido (relación molar NCO/OH =0.9): Elongación de ruptura (%)

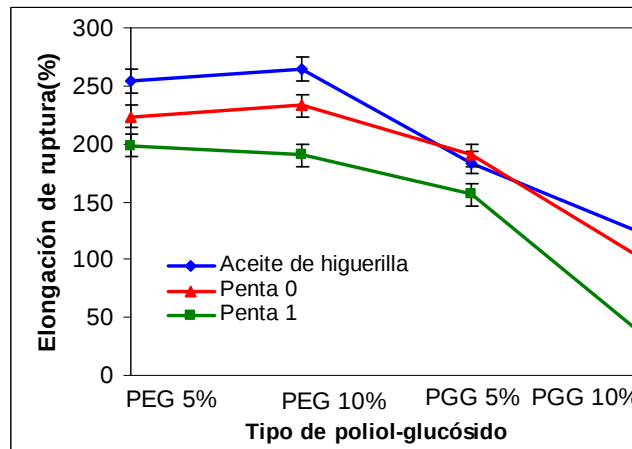
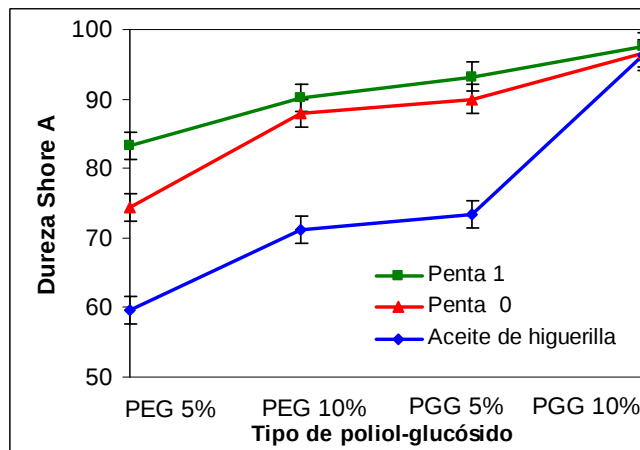


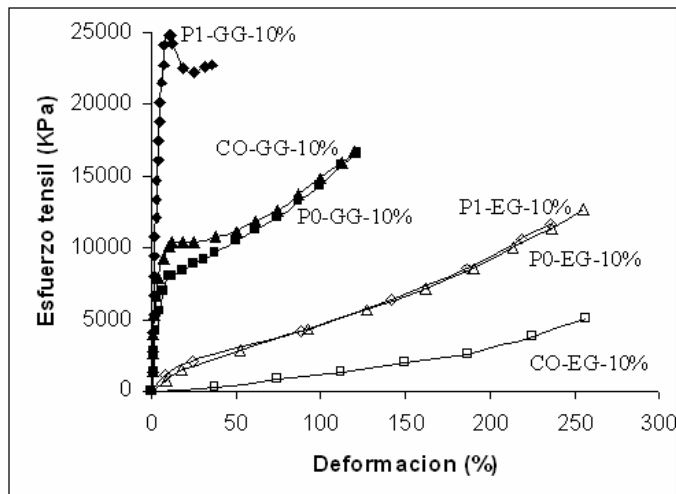
Figura 3.53. Propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir de los poli-ol-glucósido (relación molar NCO/OH =0.9): Dureza shore A



Las curvas de tensión-deformación que se muestran en la Figura 3.54 indican el amplio intervalo de materiales que se pueden obtener, ya que el comportamiento se extiende desde: elastómeros suaves y tenaces preparados a partir de CO-EG-10%, hasta materiales plásticos duros y resistentes preparados a partir de P1-GG-10%. Estos últimos tienen un valor de esfuerzo máximo cercano a los 25 MPa y un comportamiento similar al poliestireno de alto impacto. Los poliuretanos obtenidos de los CO-GG-10% y P0-GG-10% poseen alto módulo de elasticidad, elevada tensión de ruptura y moderada elongación de ruptura por lo que podrían tener interés comercial en la búsqueda de

reemplazar materiales derivados del PVC o elastómeros termoplásticos de elevado costo.

Figura 3.54. Curvas tensión-deformación de poliuretanos preparados a partir de CO-EG, CO-GG, P0-EG, P0-GG, P1-EG y P1-GG que contienen 5 y 10% de glucósido (Relación molar NCO/OH=0.9)



3.2.3.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los termogramas de los poliuretanos obtenidos a partir de los poliol-glucósido CO-GG-5% y P1-GG-5% se muestran en la Figura 3.55. Se observan tres regiones: la primera que corresponde a la degradación de componentes minoritarios del aceite de higuera y a la descomposición de las unidades D-glucopiranosil del almidón modificado. La segunda que corresponde a la degradación de los enlaces de uretano de los segmentos duros y la tercera región que corresponde a la degradación de los segmentos suaves del poliuretano. Las temperaturas de descomposición para varios porcentajes de pérdida de peso se muestran en la Tabla 3.23. Se observa que la estabilidad térmica varía de la siguiente manera: PU-P1-GG-5% > PU-P0-GG-5% > PU-CO-GG-5%. Se observa también que los poliuretanos que contienen glucósido de glicerol poseen mayor estabilidad térmica que los poliuretanos que contienen glucósido de etilenglicol (P1-GG-5% > P1-EG-5%). Este resultado confirma que

al aumentar la densidad de entrecruzamiento del poliuretano aumenta la estabilidad térmica.

Figura 3.55. Termogramas TGA de los poliuretanos (relación NCO/OH=0.9) a. PU-CO-GG-5% (aceite de higuera con 5% de glucósido de glicerol) y b. PU-P1-GG-5% (penta 1 con 5% de glucósido de glicerol)

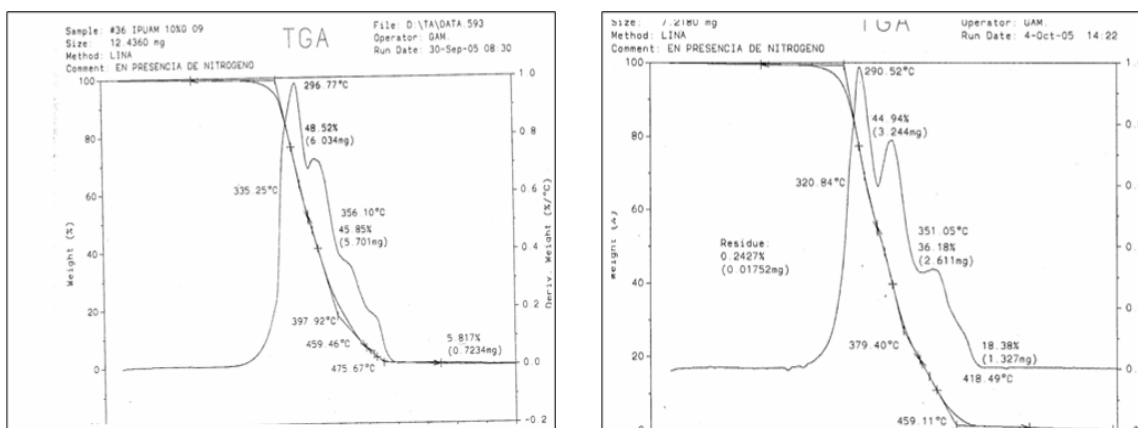


Tabla 3.23. Temperaturas de descomposición para los poliuretanos PU-CO-GG-5%, PU-P0-GG-5%, PU-P1-GG-5% y PU-P1-EG-5%

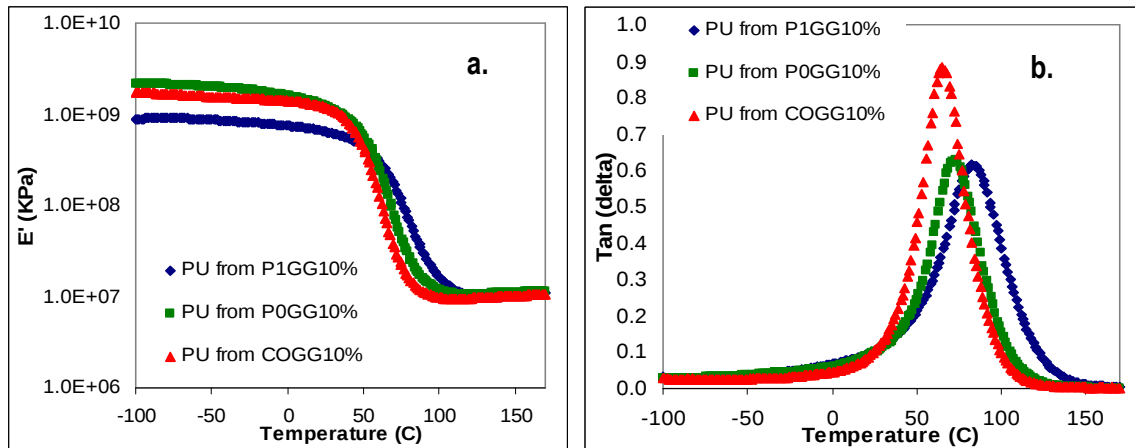
Degradación (%)	Temperaturas de descomposición			
	CO-GG-5%	P0-GG-5%	P1-GG-5%	P1-EG-5%
10	301 ± 2	303 ± 2	305 ± 2	295 ± 2
25	324 ± 2	322 ± 2	328 ± 2	319 ± 2
40	335 ± 2	335 ± 2	342 ± 2	332 ± 2
50	350 ± 2	350 ± 2	355 ± 2	342 ± 2
60	364 ± 2	362 ± 2	371 ± 2	350 ± 2
80	405 ± 2	404 ± 2	405 ± 2	391 ± 2
90	433 ± 2	435 ± 2	442 ± 2	430 ± 2

3.2.3.2.3 Análisis térmico dinamo-mecánico (DMTA)

El módulo E' de los poliuretanos obtenidos a partir de los polioliol-glucósido del aceite de higuera, penta 0 y penta 1, varía de la siguiente manera, de mayor a menor: PU de P1GG10% > PU de P0GG10% > PU de COGG10%. Figura 3.56.a. Al aumentar la funcionalidad del polioliol aumenta la densidad de entrecruzamiento del PU, por lo tanto el módulo de almacenamiento aumenta como respuesta al esfuerzo aplicado (es decir el material es más rígido a una frecuencia y

temperatura constantes). En la Figura 3.56.b se observa que la temperatura de transición vítrea (T_g) es mayor para el PU obtenido del P1GG10%; se observa también que la intensidad del pico de $\tan(\delta)$ para este poliuretano disminuye (la restricción en la movilidad de las cadenas aumenta debido al incremento en el grado de entrecruzamiento del PU). Estos resultados evidencian la tendencia al aumento de la rigidez de los materiales obtenidos a partir de los poliol-glucósidos, debido al incremento en la densidad de entrecruzamiento del poliuretano en función del índice de hidroxilo del poliol utilizado en la síntesis.

Figura 3.56. Curvas dinamo-mecánicas del poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera-glucósido (COGG10%), penta 0-glucósido (P0GG10%), y el penta 1-glucósido (P1GG10%) en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento E' y b. $\tan(\delta)$



En la Tabla 3.24 se muestran los valores de la densidad de entrecruzamiento determinados a partir de la teoría de la elasticidad; los valores determinados a partir de la teoría de la elasticidad son considerablemente mayores que los valores determinados a partir de ensayos de hinchamiento. Es posible que la diferencia estos valores se deba a que la teoría de elasticidad está formulada para estructuras tipo elastómero, y los PU obtenidos a partir de los poliol-glucósido se desvían de este comportamiento.

Tabla 3.24. Relación entre la densidad de entrecruzamiento y el módulo de almacenamiento del poliuretano (temperatura absoluta = 298 K), de los PU obtenidos a partir de aceite-glucósido, penta 0-glucósido y penta 1-glucósido

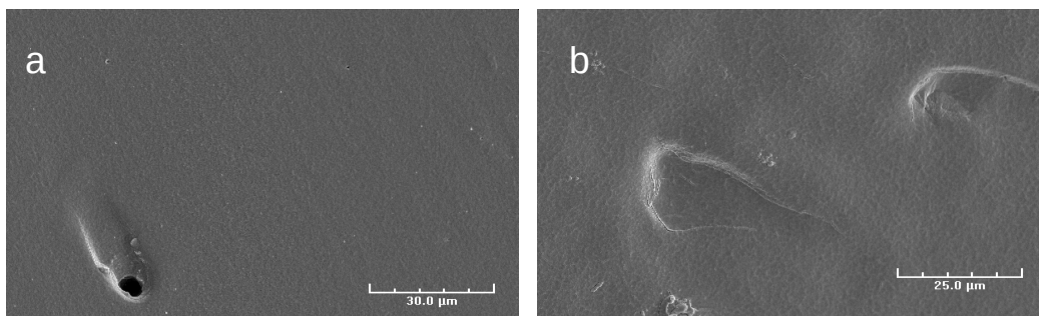
Poliuretano obtenido a partir del:	Temperatura absoluta en Kelvin (Tg + 20 K)	$E'(MPa)$	$v_e (mol / m^3)$
Aceite de higuera-glucósido (COGG10%)	362	3.21	350
Penta 0-glucósido (P0GG10%)	368	3.62	405
Penta 1-glucósido (P1GG10%)	378	3.88	423

3.2.3.3 Caracterización morfológica

3.2.3.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 3.57 se muestran las microfotografías SEM de los poliuretanos preparados a partir de los poliál-glucósido P1GG10% y P1GE10%. Las microfotografías revelan que se obtiene un material de una fase. No se detecta la presencia de gránulos de almidón en la matriz de poliuretano lo que evidencia la modificación química del almidón por glucosilación.

Figura 3.57. Microfotografías SEM de los poliuretanos obtenidos: a. del poliál-glucósido P1GG10% obtenido del poliál penta 1 con un porcentaje del 10% del glucósido de glicerol y b. del poliál-glucósido P1EG10% obtenido del poliál penta 1 con un porcentaje del 10% del glucósido de etilenglicol (relación molar NCO/OH=0.9)



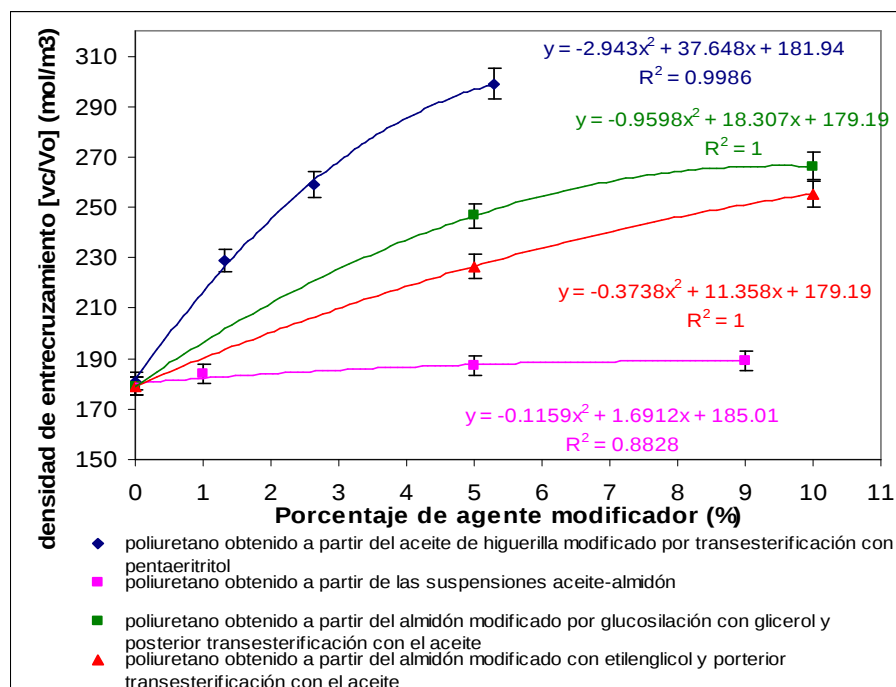
3.2.4 Análisis comparativo de los resultados obtenidos a partir de los polioles penta (transesterificación del aceite con pentaeritritol), los poliol-suspensión (mezcla física almidón-poliol) y los poliol-glucósido (modificación química del almidón por glucosilación)

3.2.4.1 Caracterización fisicoquímica

3.2.4.1.1 Determinación de la densidad de entrecruzamiento a partir de ensayos de hinchamiento

En la Figura 3.58 se observa la relación entre la densidad de entrecruzamiento del PU y la cantidad de agente modificador utilizado en la modificación del aceite según las tres rutas planteadas en este trabajo.

Figura 3.58. Relación entre la densidad de entrecruzamiento y el porcentaje de agente modificador para los poliuretanos sintetizados a partir de aceite modificado por las tres rutas planteadas



Se observa que se obtienen los poliuretanos con mayor densidad de entrecruzamiento a partir de los polioles obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol; este resultado obedece a que al modificar el aceite por esta ruta se consigue un poliol con elevada funcionalidad hidroxílica. En contraste, se observa que la densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones aceite-almidón no varía significativamente en función del contenido de almidón, evidenciando nuevamente que no es posible lograr una buena incorporación del almidón al aceite a través de una simple mezcla física.

3.2.4.2 Caracterización fisicomecánica

3.2.4.2.1 Tensión-deformación y dureza shore A

El esfuerzo último y la dureza shore A de los poliuretanos obtenidos a partir del poliol denominado puro (aceite de higuera (CO), penta 0 (P0) y penta 1 (P1)), de las suspensiones poliol-almidón con un contenido de almidón del 5% (suspensión aceite-almidón (SusCO-S5%), suspensión penta 0-almidón (susP0-S5%) y suspensión penta 1-almidón (SusP1-S5%)) y de los poliol-glucósido preparados con un 5% del glucósido de glicerol (aceite de higuera-glucósido (CO-GG5%), penta 0-glucósido (P0GG5%) y penta 1-glucósido (P1GG5%)) se presentan en la Figura 3.59 y Figura 3.60.

Figura 3.59. Esfuerzo tensil máximo de los poliuretanos según el tipo de poli-alcohol utilizado en la síntesis.

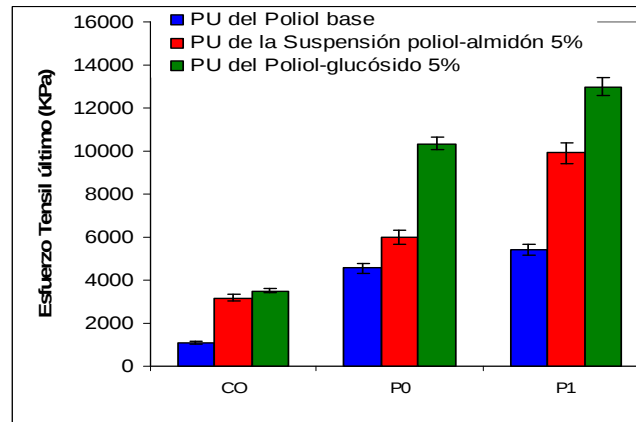
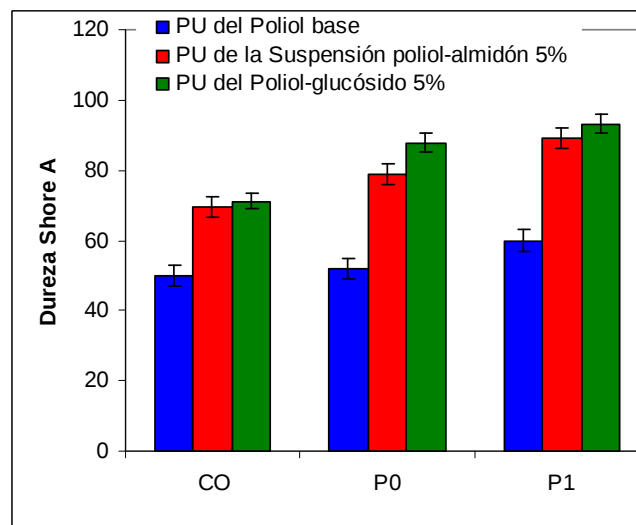


Figura 3.60. Dureza shore A de los poliuretanos según el tipo de poli-alcohol utilizado en la síntesis.

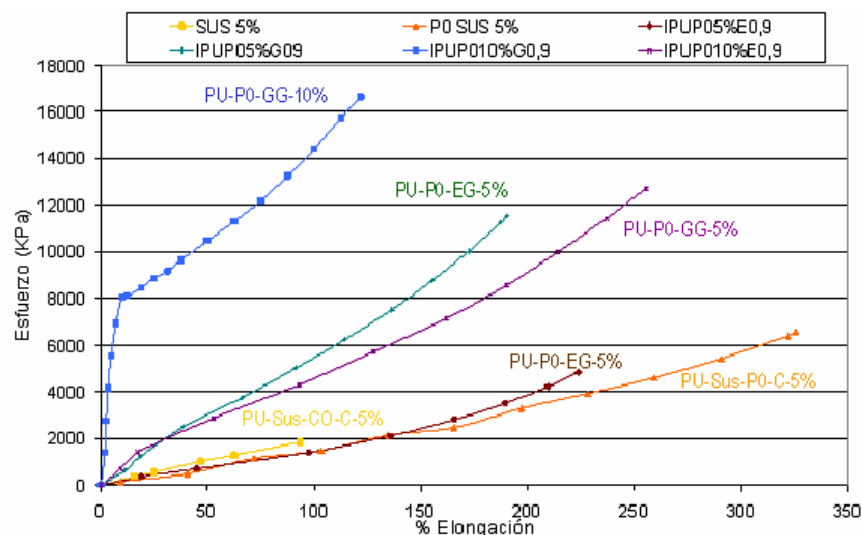


El incremento en las propiedades mecánicas al adicionar almidón de manera directa se debe al efecto reforzante del almidón sobre la estructura de poliuretano. Sin ninguna modificación, el almidón no puede reaccionar con el diisocianato para obtener poliuretanos. Mientras que, al modificar químicamente

el almidón los grupos hidroxilo del glucósido reaccionan con los grupos isocianato para formar enlaces uretano. De esta manera, se obtiene una red de poliuretano con mayor densidad de entrecruzamiento.

En la Figura 3.61 se muestran las curvas de tensión-deformación de poliuretanos obtenidos a partir de diferentes polioliol-suspensión y polioliol-glucósido elaborados del polioliol penta 0 (P0). Se muestra un cambio en el comportamiento de los PU dependiendo del grado de entrecruzamiento. Los materiales obtenidos a partir de los polioliol-glucósido son en general duros y tenaces (poseen un esfuerzo de ruptura y un módulo de elasticidad elevados, y una elongación de ruptura moderada); mientras que, los materiales sintetizados a partir de los polioliol-suspensión son en general blandos y tenaces (poseen un esfuerzo de ruptura y un módulo de elasticidad bajos, y una elongación de ruptura elevada). Estos resultados confirman el alto grado de entrecruzamiento de las estructuras sintetizadas a partir de los polioliol-glucósido, debido a la modificación química del almidón por glucosilación.

Figura 3.61. Curvas de tensión-deformación de los poliuretanos obtenidos a partir de la suspensión aceite-almidón y penta 0-almidón, y los polioliol-glucósido (P0EG5%, P0EG10%, P0GG5% y P0GG10%). Relación molar NCO/OH-0.9

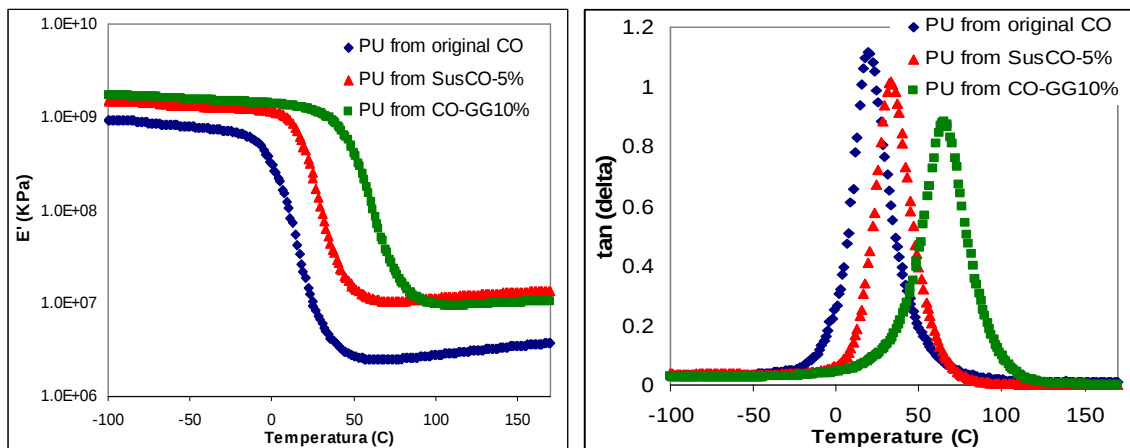


3.2.4.2.2 Análisis térmico dinamo-mecánico (DMTA)

Los resultados del comportamiento dinamomecánico de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera original, de la suspensión aceite-almidón con 5% de almidón y del aceite-glucósido de glicerol con 5% de GG se muestran en la Figura 3.62. Se observa que el módulo E' es mayor para el poliuretano obtenido del aceite-glucósido que para el poliuretano obtenido a partir de la suspensión aceite-almidón, y este mayor que el poliuretano obtenido del aceite de higuera sin modificar. Los resultados confirman que los poliuretanos obtenidos de los poliál-gucósido poseen un mayor grado de entrecruzamiento que los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones poliál-almidón, debido a que al modificar químicamente el almidón los grupos hidroxilo del almidón promueven la formación de una estructura con un elevado grado de entrecruzamiento. Mientras que, al adicionar el almidón de manera directa-sin ninguna modificación- este actúa como relleno reforzante del poliuretano.

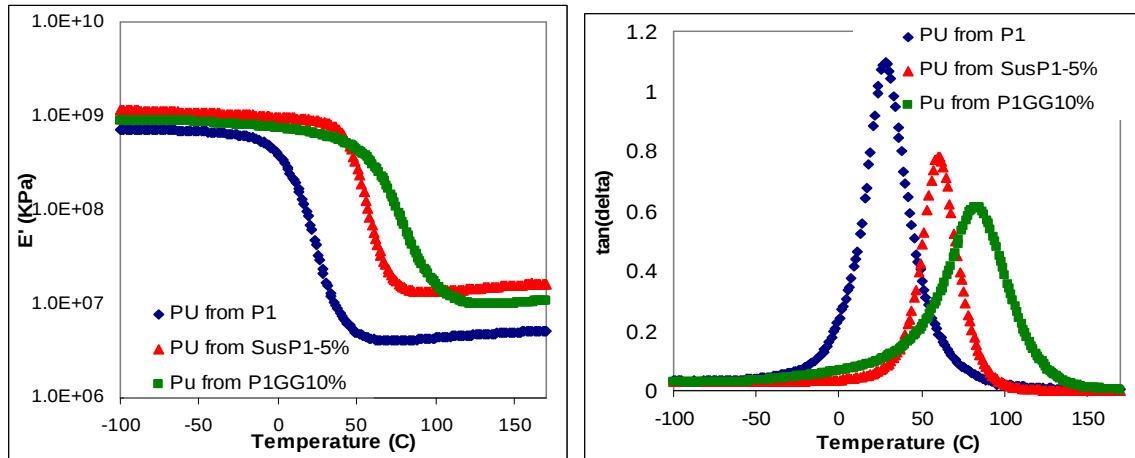
En la Figura 3.62.b se observa que la T_g de los poliuretanos sigue la misma tendencia: T_g del PU de COGG10% > T_g del PU de SusCO-5% > T_g del PU de CO. Se observa que el valor de T_g del poliuretano obtenido de la suspensión aceite-almidón y del aceite original son bastante similares, debido a que existe una pobre adhesión entre el almidón y el PU obtenido a partir del aceite sin modificar. Es decir, en este caso no varía significativamente el entrecruzamiento físico del material obtenido.

Figura 3.62. Curvas dinamo-mecánicas del poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera original (CO, sin modificación), de la suspensión aceite de higuera-almidón al 5% (SusCO-5%) y del aceite de higuera-glucósido (COGG10%), en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento E' y b. $\tan(\delta)$ (relación molar NCO/OH=0.9)



En la Figura 3.63 se observan los valores del módulo de almacenamiento y la $\tan(\delta)$ en función de la temperatura, del poliuretano obtenido a partir del polirol penta 1 (P1), de la suspensión penta 1-almidón con 5% de almidón y del penta 1-glucósido de glicerol con 10% de GG. Se observa el material más rígido es el obtenido a partir de penta 1-glucósido. Se observa también que la T_g del poliuretano obtenido a partir de la suspensión es significativamente mayor que la T_g del poliuretano obtenido a partir del polirol 1. Este resultado confirma que existe un mayor grado de entrecruzamiento físico entre el almidón y el poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera modificada, debido a que se incrementan los enlaces de hidrógeno.

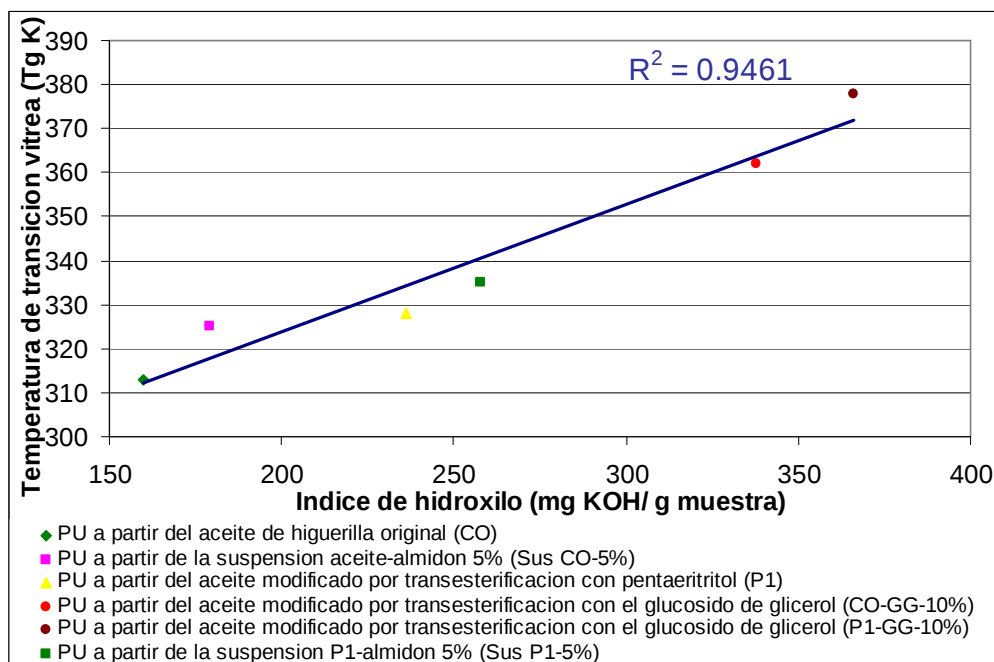
Figura 3.63. Curvas dinamo-mecánicas del poliuretano obtenido a partir de penta 1 (P1, obtenido por transesterificación del aceite con pentaeritritol), de la suspensión penta 1-almidón al 5% (SusP1-5%) y de penta 1-glucósido (P1GG10%), en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento E' y b. $\tan(\delta)$ (relación molar NCO/OH=0.9)



Relación entre el índice de hidroxilo y la temperatura de transición vítrea T_g

En la Figura 3.64 se muestra la dependencia entre la temperatura de transición vítrea determinada por DMTA y el número de grupos hidroxilo del polioli, para los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera original y el aceite de higuera modificado por las rutas planteadas. En este estudio se encontró una relación lineal entre el índice de hidroxilo de los polioles y la temperatura de transición vítrea, con un parámetro de correlación de 0.946. Al aumentar la densidad de entrecruzamiento del polímero se incrementa la T_g debido a que aumentan las restricciones impuestas sobre los movimientos de las cadenas. Petrovic y colaboradores [6] reportaron un resultado similar para diferentes polioles derivados de aceites vegetales. Se obtienen poliuretanos duros con elevada densidad de entrecruzamiento a partir de polioles con funcionalidad elevada. Y por el contrario, se obtienen poliuretanos blandos y elásticos con baja densidad de entrecruzamiento a partir de polioles con bajo índice de hidroxilo [56]. Utilizando los resultados de la Figura 3.64 se puede predecir los valores de la densidad de entrecruzamiento de un PU con base en el índice de hidroxilo del polioli (para una determinada relación NCO/OH).

Figura 3.64. Dependencia de la temperatura de transición vítrea determinada por DMTA de los poliuretanos obtenidos sobre el índice de hidroxilo de los polioles (todos los PU fueron obtenidos con una relación NCO/OH=1).



3.3 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LAS REDES INTERPENETRADAS DE POLÍMERO SINTETIZADAS

En esta parte de la disertación el estudio se enfocó en sintetizar y caracterizar IPNs poliuretano/poliestireno en las cuales la red de poliestireno se sintetizó a partir del estireno monómero, el agente entrecruzante divinilbenceno (DVB) y el iniciador peróxido de benzoílo (PBO) por una reacción de poliadición, y la red de poliuretano se sintetizó a partir del aceite de higuera y de los polioles derivados del aceite modificado por reacción de transesterificación mediante una reacción de policondensación (se mantuvo constante la relación NCO/OH del poliuretano y la densidad de entrecruzamiento del poliestireno). En la Figura 3.66 se observa el esquema de obtención de la red interpenetrada de polímero simultáneamente formada (SIN) poliuretano/poliestireno. Se asume que la reacción entre los grupos $-OH$ y $-NCO$ es completa y que el doble enlace presente en la red de poliuretano (correspondiente a las insaturaciones del triglicérido del ácido ricinoleico) no reacciona durante la etapa de curado.

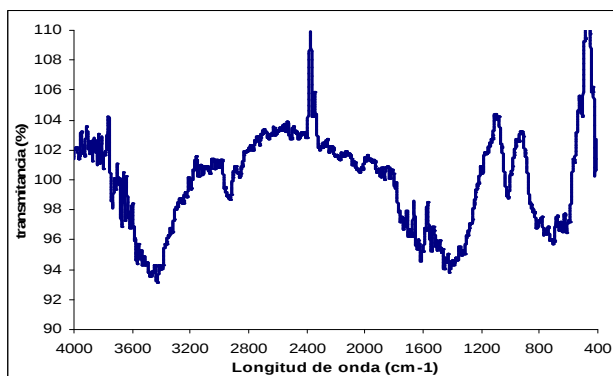
3.3.1 Propiedades de los SIN obtenidos a partir del aceite de higuera modificada por transesterificación con pentaeritritol

3.3.1.1 Caracterización fisicoquímica

3.3.1.1.1 Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3.65 se muestra el espectro FTIR de una IPN sintetizada a partir del aceite de higuera modificada. Se muestran los picos característicos al grupo uretano a una longitud de onda de $3420-3220\text{ cm}^{-1}$ y al grupo C=O a una longitud de onda de $1740-1660\text{ cm}^{-1}$. Se muestra un pico de baja intensidad a una longitud de onda de 3050 cm^{-1} que corresponde al grupo C-H . Se observa también el pico característico relacionado con el grupo aromático a una longitud de onda de 750 cm^{-1} debido a los grupos fenil del poliestireno. Se observa en el espectro las bandas correspondientes a la red de poliuretano y a la red de poliestireno y no se muestra la aparición de bandas adicionales. Esto es un indicativo de que no existe interacción química entre los componentes del polímero, lo que sugiere la formación de una IPN sin enlaces covalentes y con solo el enredamiento físico producido por la interpenetración entre las redes [46, 66, 69].

Figura 3.65. Espectro de una IPN Poliuretano/poliestireno (PU/PS=80/20 y relación molar NCO/OH=1)



3.3.1.1.2 Resistencia al ataque químico

Los resultados de la prueba de resistencia al ataque de solventes que se realizaron a los SIN obtenidos a partir del aceite original y el modificado por transesterificación con pentaeritritol, se muestran en la Tabla 3.25. Todos los SIN obtenidos presentaron buena resistencia a ácidos y bases (hinchamiento no significativo en: ácido clorhídrico al 10%, ácido acético e hidróxido de sodio al 10%). Se registró un hinchamiento medio de los materiales obtenidos en CCL₄, acetona, etanol y varsol. El porcentaje de hinchamiento de los SIN's se muestra en la Figura 3.67. Se observa que los SIN sintetizados a partir de los polioles obtenidos del aceite transesterificado con pentaeritritol registraron un menor hinchamiento que los SIN sintetizados a partir del aceite original bajo las mismas condiciones de reacción. En el caso de la IPN obtenida a partir del aceite de higuera el hinchamiento es mayor; debido a la baja densidad de entrecruzamiento el solvente puede penetrar en el interior de la matriz del IPN con más facilidad.

Figura 3.66. Esquema de obtención de la red interpenetrada de polímero poliuretano/poliestireno

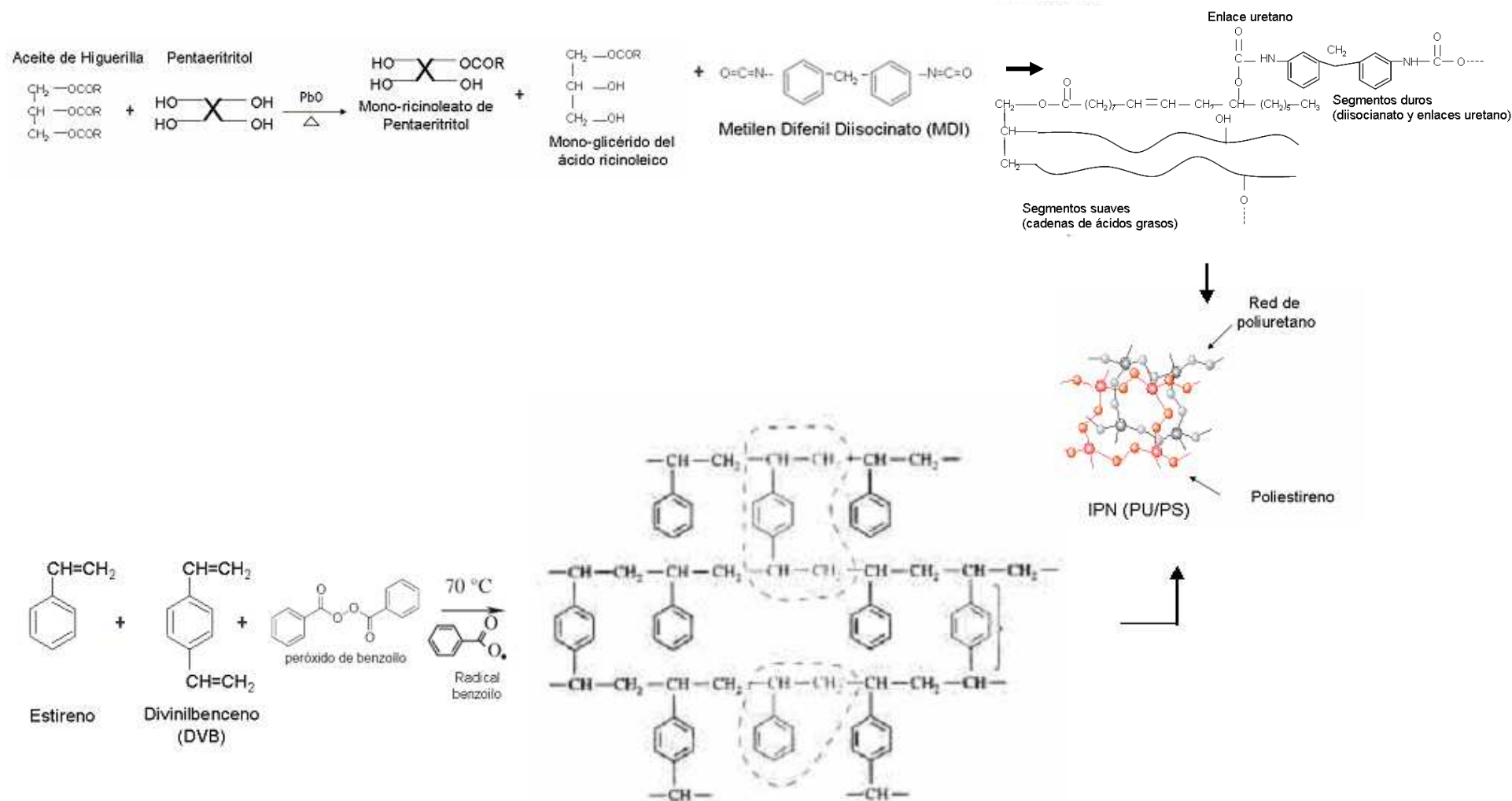
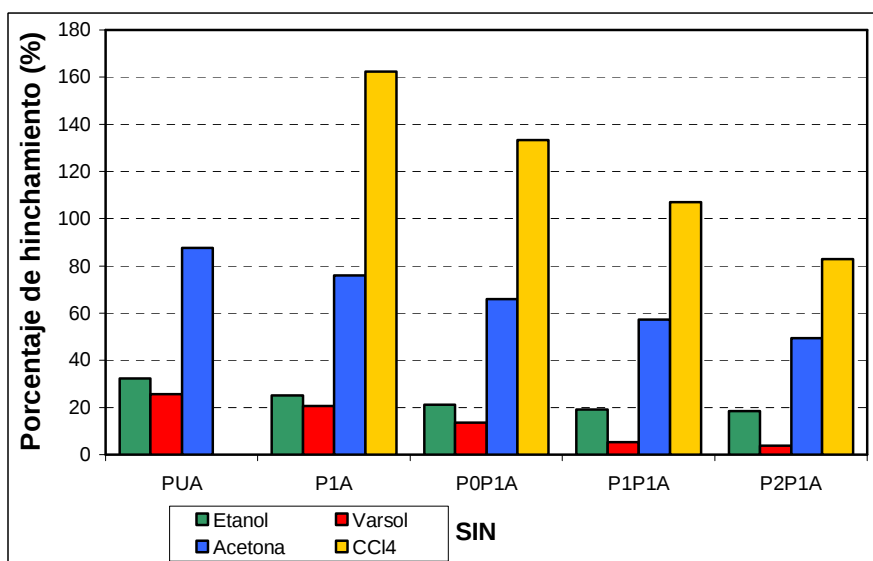


Tabla 3.25. Ensayo de resistencia al ataque químico de los SIN.

Solvente	Grado de Hinchamiento
Acetona	medio
Agua destilada	nulo
Hidróxido de sodio 10%	nulo
Amoniaco comercial	nulo
Ácido clorhídrico 10%	nulo
Gasolina	bajo
Varsol	bajo
Etanol	bajo
Tolueno	medio
Tetracloruro de carbono (CCl ₄)	medio
Ácido acético	nulo

Figura 3.67. Porcentaje de hinchamiento frente a los solventes evaluados de los SIN obtenidos a partir del aceite original y modificado (PU/PS=90/10 y NCO/OH=1). PUA: elastómero de poliuretano del aceite original. P1A: SIN derivado del aceite original. P0P1A: SIN sintetizado de penta 0. P1P1A: SIN obtenido de penta 1. P2P1A: SIN derivado de penta 2.

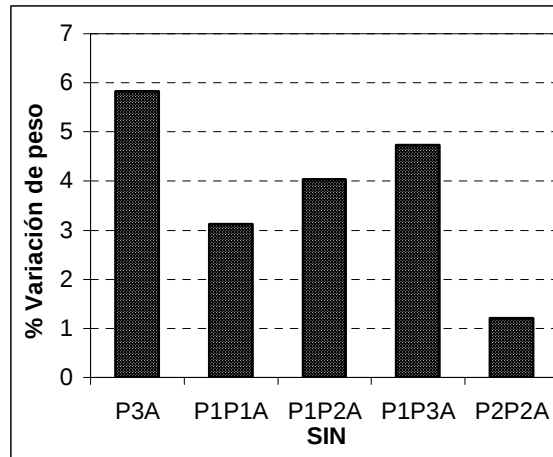


Determinación de las fracciones solubles

Se estimó el porcentaje de poliestireno lineal en los SIN sintetizados por medio de una extracción con tolueno. Los resultados se muestran en la Figura 3.68.

Dicho porcentaje varió entre 1.2 y 5.9 % en peso. También se realizó la prueba de solubilidad de las IPNs mediante extracción con diversos solventes que fueron utilizados en los ensayos de resistencia química de los poliuretanos. Se determinó el contenido de poliuretano soluble en todos los casos fue menor al 2% en peso.

Figura 3.68. Variación de peso de las muestras sometidas a extracción con tolueno (la Extracción Soxhlet se realizó a algunas muestras de SIN tomando probetas rectangulares de 4cm*2cm*0.3cm, sometidas a extracción con tolueno por un periodo de 24 horas; luego, las muestras fueron secadas a una temperatura de 90°C durante 24 horas).



Se determinó el porcentaje teórico de hinchamiento de algunas IPN (A_{ipn}) a partir de los porcentajes de hinchamiento de las redes individuales A_1 y A_2 y la fracción de cada red:

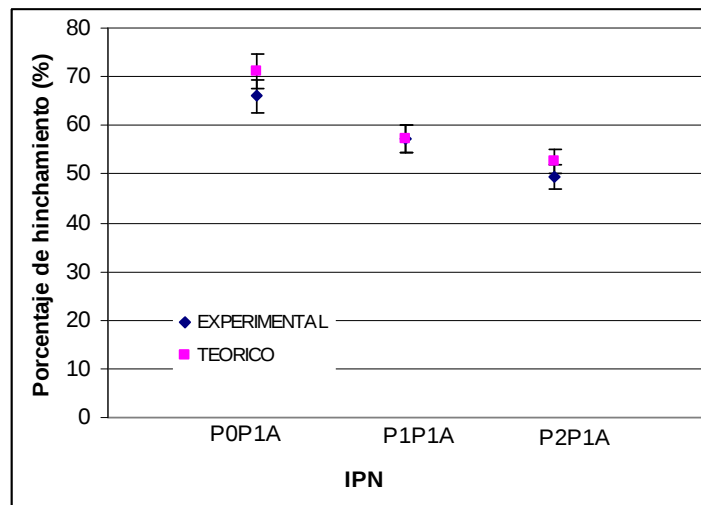
$$\frac{1}{A_{ipn}} = \frac{w_1}{A_1} + \frac{w_2}{A_2}$$

w_1 : fracción en peso de la red de poliuretano y w_2 : fracción en peso de la red de poliestireno. A_1 y A_2 : porcentaje de hinchamiento las redes individualmente

La ecuación anterior no tiene en cuenta ningún tipo de entrecruzamiento físico entre las redes. Por lo tanto, si existe interpenetración química entre las redes el valor experimental debe ser menor al valor calculado por la ecuación [57]. En la

Figura 3.69 se muestra el porcentaje de hinchamiento teórico y el porcentaje de hinchamiento experimental. Se observa que los valores calculados teóricamente son cercanos a los obtenidos experimentalmente, lo que confirma que no existen interacciones químicas entre las redes poliuretano y poliestireno de la IPN y valida el resultado obtenido por espectroscopia de infrarrojos FTIR.

Figura 3.69. Porcentaje de hinchamiento teórico y experimental de algunos IPNs.



3.3.1.2 Caracterización Físico-mecánica

3.3.1.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

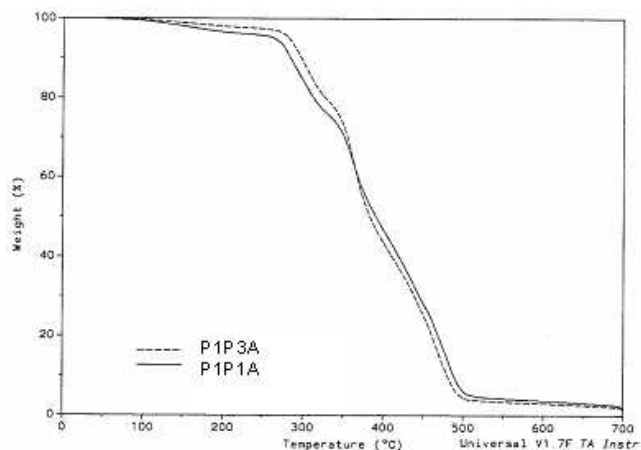
La evaluación de los termogramas revela que todas las muestras son estables térmicamente por debajo de los 200 °C. Se observa una pérdida de peso rápida a los 400 °C, aunque la completa descomposición del material se presenta cerca de los 500 °C. Las curvas TGA de los IPNs obtenidos muestran cuatro etapas de degradación a las temperaturas de 280, 380, 430 y 480 °C (en contraste con las del poliuretano que presentaban tres regiones de degradación). La pérdida de peso en la etapa inicial entre 260 y 340 °C es atribuida a la descomposición del poliuretano. La pérdida de peso relacionada con los picos a 380 y 430 °C, de la segunda y tercera etapa respectivamente, se debe a la degradación del

entrecruzamiento del IPN. En estas etapas ocurre la mayor pérdida de peso de la IPN, cerca del 40%. La última etapa que ocurre en el intervalo de temperatura entre 450 y 500 °C se debe a la completa descomposición del IPN. Los resultados se muestran en la Figura 3.70. Se observa que al incrementar el contenido de poliestireno aumenta la estabilidad térmica del IPN [67, 73, 76]. La interpenetración de ambas redes resulta en un incremento de la estabilidad térmica y en una disminución de las velocidades de descomposición en todo el intervalo de temperatura.

Figura 3.70. Termogramas comparativos de IPNs obtenidos a partir del aceite de higuierilla sin modificar en función del porcentaje de poliestireno

P1P1A: SIN obtenido de penta 1, relación NCO/OH=1 y composición PU/PS= 90/10

P1P3A: SIN obtenido de penta 1, relación NCO/OH=1 y composición PU/PS= 70/30



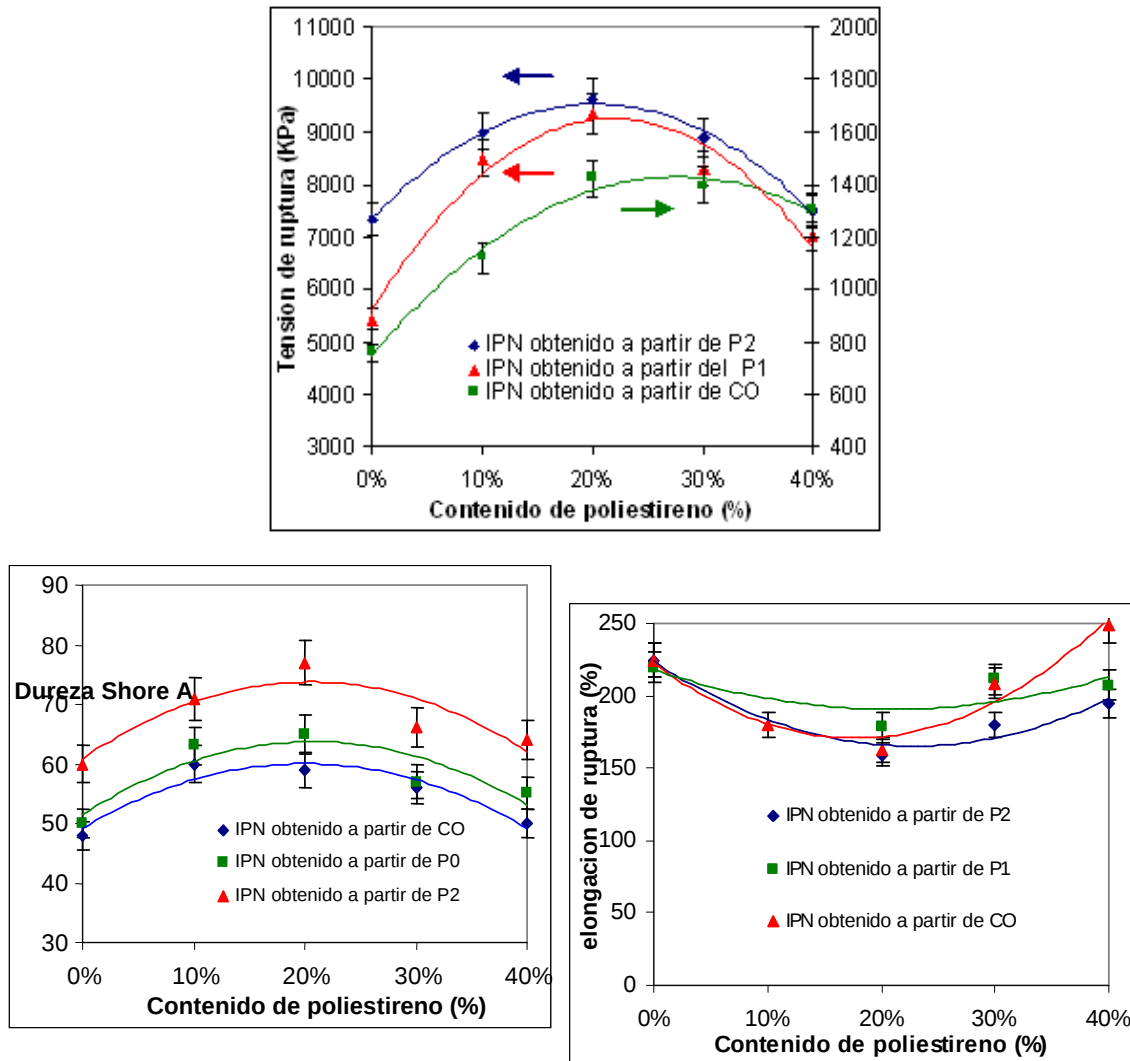
3.3.1.2.2 Tensión-deformación y dureza Shore A

En la Figura 3.71 se muestra el efecto sobre las propiedades mecánicas de las IPNs con relación al poliols utilizado para la síntesis de la red de poliuretano y el contenido de poliestireno. Se observa que la tensión de ruptura y dureza shore A de los SIN obtenidos a partir de penta (P1) fueron mayores que la de los SIN obtenidos a partir de penta 0 (P0) y del aceite de higuierilla (CO), debido a que la densidad de entrecruzamiento del poliuretano del SIN obtenido a partir de penta 1 es mayor.

Se observa en todos los sistemas que la tensión de ruptura y la dureza Shore A disminuyen, mientras que la elongación de ruptura aumenta, para un porcentaje de poliestireno mayor al 20%. El cambio en la tendencia a la composición PU/PS (80/20) indica que a esta composición se inicia la inversión de fases. Para un porcentaje de poliestireno del 20% el pico en las propiedades mecánicas señala que en este punto existe la mayor miscibilidad entre las redes de poliuretano y de poliestireno. Al aumentar el porcentaje de poliestireno en el IPN la miscibilidad de los componentes del polímero disminuye y explica la disminución en las propiedades mecánicas del IPN [81, 82]. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por Susheela Bai y colaboradores [54], quienes estudiaron IPNs simultáneamente obtenidos a partir de poliuretanos del aceite de higuera y poliestireno, con diferentes relaciones PU/PS. El estudio reveló que la inversión de fases ocurría entre un 20-30% de poliestireno y demostró que la miscibilidad entre las redes afecta de manera importante la estructura y las propiedades del IPN [54].

Generalmente, la separación de fases ocurre durante la polimerización. La inversión de las fases en los SIN –sintetizados bajo las condiciones descritas anteriormente- esta controlada principalmente por factores cinéticos. El factor clave en este caso es la viscosidad relativa de la mezcla de los monómeros. Al incrementar el contenido de estireno monómero por encima del 20% durante la polimerización, la viscosidad de la mezcla reaccionante disminuye por lo que la velocidad y extensión de la separación entre las fases aumenta debido a que disminuye la restricción a la difusión durante la formación de la redes [29, 30, 31].

Figura 3.71. Propiedades de los SIN sintetizados en los cuales la red de poliuretano se obtuvo a partir del aceite de higuera (CO), penta 1 (P1) y penta (P2) con una relación molar NCO/OH=1 a. tensión de Ruptura, b. elongación máxima y c. dureza Shore A



3.3.1.2.3 Análisis térmico dinamo-mecánico (DMTA)

Efecto del contenido de poliestireno

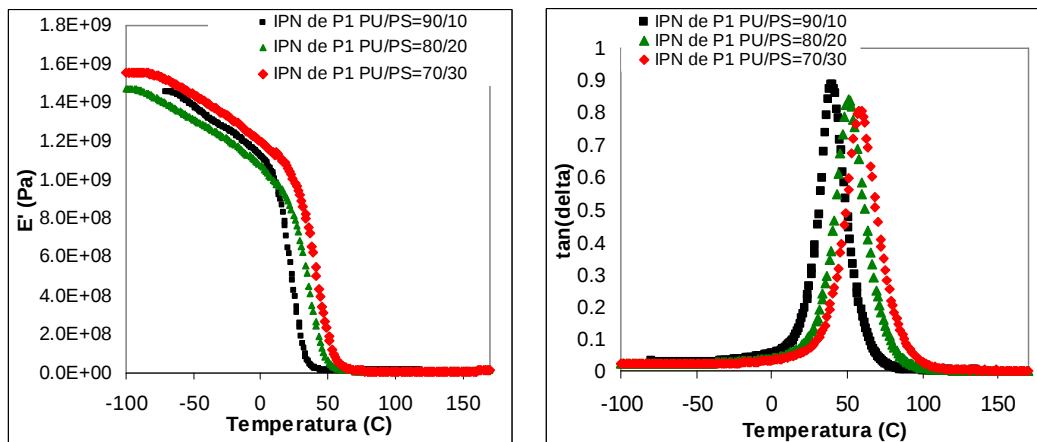
En la Figura 3.72 Curvas dinamo-mecánicas de los IPNs sintetizados con diferente composición poliuretano/poliestireno (PU/PS) en función de la temperatura. En la Figura 3.73.a se observa que a medida que aumenta el

contenido de PS el módulo E' aumenta indicando un aumento en la rigidez debido a la incorporación del componente plástico (la fase de poliuretano es flexible mientras que el poliestireno es rígido) [50, 53]. En la Figura 3.73.b se observa un solo pico ancho máximo de $\tan(\delta)$ correspondiente a la temperatura de transición vítrea del IPN (entre las temperaturas de transición vítrea del poliuretano y el poliestireno, aproximadamente a 100 °C). La aparición de una sola temperatura de transición vítrea indica la formación de una red interpenetrada de polímero (IPN) con algún grado de interpenetración entre las redes (Tabla 2.1) [62, 63, 76]. Se observa que con el incremento en la concentración de poliestireno la temperatura de transición vítrea del IPN tiende a la temperatura de transición vítrea del poliestireno. La temperatura de transición vítrea del IPN se calculó teóricamente a partir de la ecuación empírica de Wood según la relación [37]:

$$T_g = w_1 * T_{g1} + w_2 * T_{g2}$$

T_g es la determinada a partir de las T_g de cada polímero en la mezcla, w_1 es la fracción de peso del polímero 1 que tiene una T_{g1} , y w_2 es la fracción de peso del segundo polímero que tiene una T_{g2} .

Figura 3.72. Curvas dinamo-mecánicas de los IPNs sintetizados con diferente composición poliuretano/poliestireno (PU/PS), en los cuales la red de poliuretano fue obtenida a partir de penta 1 (P1) con una relación NCO/OH=1, en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento (E') y b. $\tan(\delta)$.



Se encontró que los datos experimentales de la temperatura de transición vítrea de los SIN sintetizados obtenidos por DMTA son similares a los datos teóricos obtenidos según la ecuación de Wood. Lo anterior indica que existe una posible miscibilidad entre las redes que conforman la IPN. Los resultados se presentan en la Tabla 3.26. En la Tabla 3.26 también se presentan los valores del factor de compatibilidad calculado según la ecuación teórica de DiBeneditto modificada por Xiao y colaboradores [63, 64]:

$$[T_g(\text{calcd}) - T_g(\text{DMTA})] / T_g(\text{calcd}) = -\theta / (1 + \theta)$$

Se determinó que el factor de compatibilidad θ es menor para la IPN PU/PS=80/20, lo que implica que para esta composición existe una mayor compatibilidad entre las redes. A medida que se incrementa la concentración de poliestireno el proceso de inversión de fases se hace más evidente, por lo que la compatibilidad entre las redes disminuye. Se confirman los resultados obtenidos de los ensayos de tensión-deformación y dureza. Finalmente, estos resultados coinciden con los obtenidos en trabajos previos que indican que la separación de fases ocurre cuando la composición de poliestireno es cercana al 20%.

Tabla 3.26. Temperatura de transición vítrea obtenida de los datos experimentales por DMTA y según la ecuación empírica de Wood, y el factor de compatibilidad (θ) calculado según la ecuación de Xiao [63, 64].

SIN (PU con NCO/OH =1)	Tg (de DMTA datos)	Tg (ecuación de Wood)	Factor Compatibilidad (θ)
IPN a partir de penta 1 (composición PU/PS =90/10)	50 ± 2 C	42	0.17
IPN a partir de penta 1 (composición PU/PS =80/20)	52 ± 2 C	48	0.077
IPN a partir de penta 1 (composición PU/PS =70/30)	60 ± 2 C	55	0.092

La relación entre el módulo de almacenamiento E' y la composición de poliestireno se analizó para los SINS obtenidos usando ecuaciones teóricas basadas en modelos mecánicos. Se utilizaron los siguientes modelos [75]:

1. Modelo de Takayanagi (límite – inferior): aplica para mezclas en las cuales la fase “suave” (poliuretano) es la fase continua

$$E' = \left(\frac{\vartheta_1}{E'_1} + \frac{\vartheta_2}{E'_2} \right)^{-1}$$

2. Modelo de Davies: para sistemas en los cuales ambas fases se presentan como fases continuas (continuidad bifásica)

$$E'^{1/5} = \left(\vartheta_1 * E'_1{}^{1/5} + \vartheta_2 * E'_2{}^{1/5} \right)$$

3. Modelo de Budiansky: predice la inversión de fases en el intervalo medio de composición.

$$\frac{\vartheta_1}{1 + \varepsilon * \left(\frac{E'_1}{E' - 1} \right)} + \frac{\vartheta_2}{1 + \varepsilon * \left(\frac{E'_2}{E' - 1} \right)} = 1$$

Para todos los modelos:

E' : módulo del IPN

E'_1 : módulo del polímero rígido (poliestireno)

E'_2 : módulo del polímero flexible o suave (poliuretano)

ϑ_1 y ϑ_2 : Fracción de volumen del polímero rígido y el suave, respectivamente.

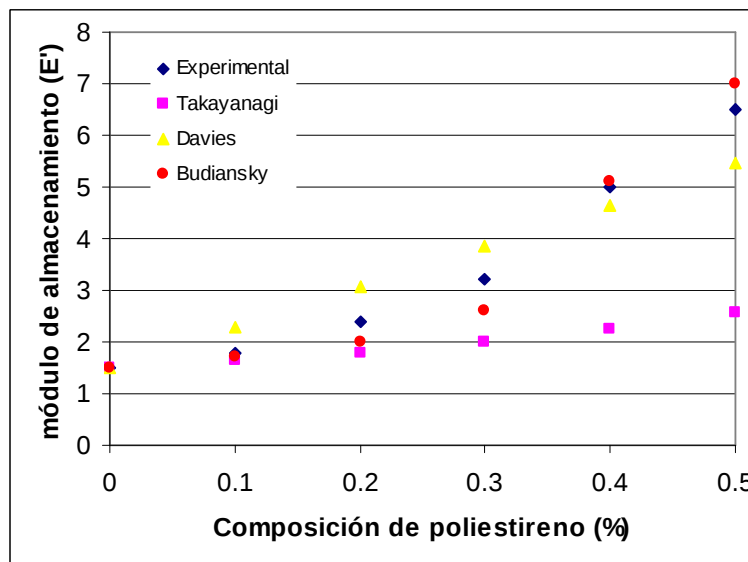
$$\varepsilon = \frac{2 * (4 - 5\nu_p)}{15 * (1 - \nu_p)}$$

ν_p : Relación de Poisson para el IPN

Para los homopolímeros se tomó la relación de Poisson, $\nu = 0.5$ para el poliuretano y $\nu = 0.35$ para el poliestireno. La relación de Poisson para el IPN se calculó a partir de una regla de mezcla lineal de volúmenes.

En la Figura 3.73 se observa el módulo E' experimental y las curvas obtenidas por los modelos anteriores en función de la composición de poliestireno. Aunque los puntos experimentales no se ajustan exactamente a ninguno de los modelos planteados, se puede observar que la ecuación de Budiansky [75], la cual implica inversión de fases en el intervalo medio de composición, es la mejor aproximación. Para bajas composiciones de poliestireno hay una fase dominante de poliuretano. Subsecuentemente al aumentar el contenido de poliestireno la morfología cambia a una microestructura bifásica (inversión de fases). Con base en el modelo de Budiansky se observa que la inversión de fases ocurre para una composición de poliestireno cerca del 30%. Resultado que coincide con los obtenidos en este trabajo en el cual se evidencio la inversión de fases para una composición de poliestireno del 20%.

Figura 3.73 Módulo de almacenamiento experimental versus composición para los SIN poliuretano/poliestireno comparado con los modelos módulo-composición

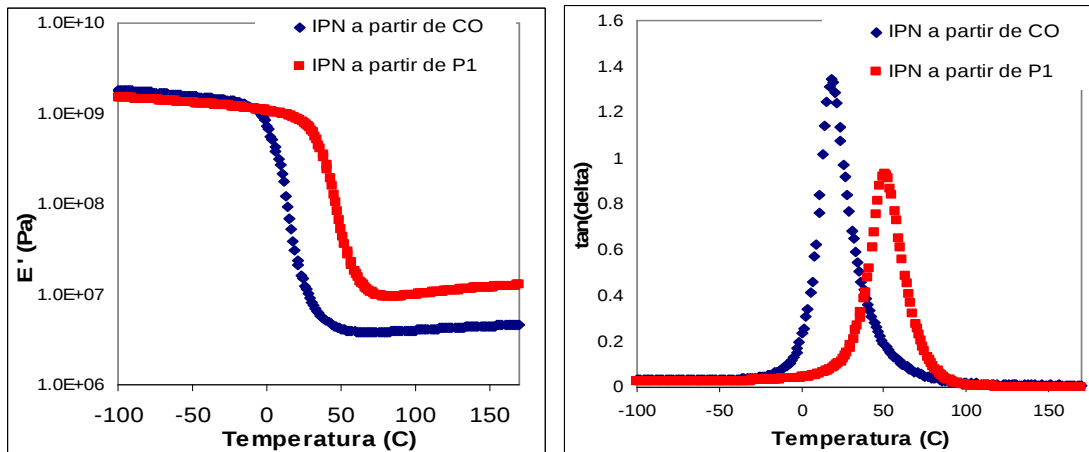


Efecto del tipo de polioli

El módulo de almacenamiento y la $\tan(\delta)$ de los IPNs sintetizados con una composición PUPS=80/20, en los cuales la red de poliuretano fue obtenida a

partir del aceite de higuera (CO) y de penta (P1), se muestran en la Figura 3.74. Se observa que para el IPN obtenido a partir de P1, el módulo E' aumenta indicando una mayor rigidez de este material. En la Figura 3.72.b observa que la temperatura de transición vítrea del IPN obtenido a partir del P1 aumenta y que la intensidad del pico de $\tan(\delta)$ disminuye [45]. Estos resultados pueden ser explicados considerando que en el caso del IPN obtenido a partir del aceite de higuera original debido al bajo grado de entrecruzamiento las cadenas poseen mayor movilidad, mientras que en el caso del IPN obtenido a partir del aceite modificado con pentaeritritol el alto grado de entrecruzamiento restringe la movilidad de las cadenas [76].

Figura 3.74. Curvas dinamo-mecánicas de los IPNs sintetizados con una composición PUPS=80/20, en los cuales la red de poliuretano fue obtenida a partir del aceite de higuera (CO) y de penta 1 (P1) con una relación NCO/OH=1, en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento (E') y b. $\tan(\delta)$

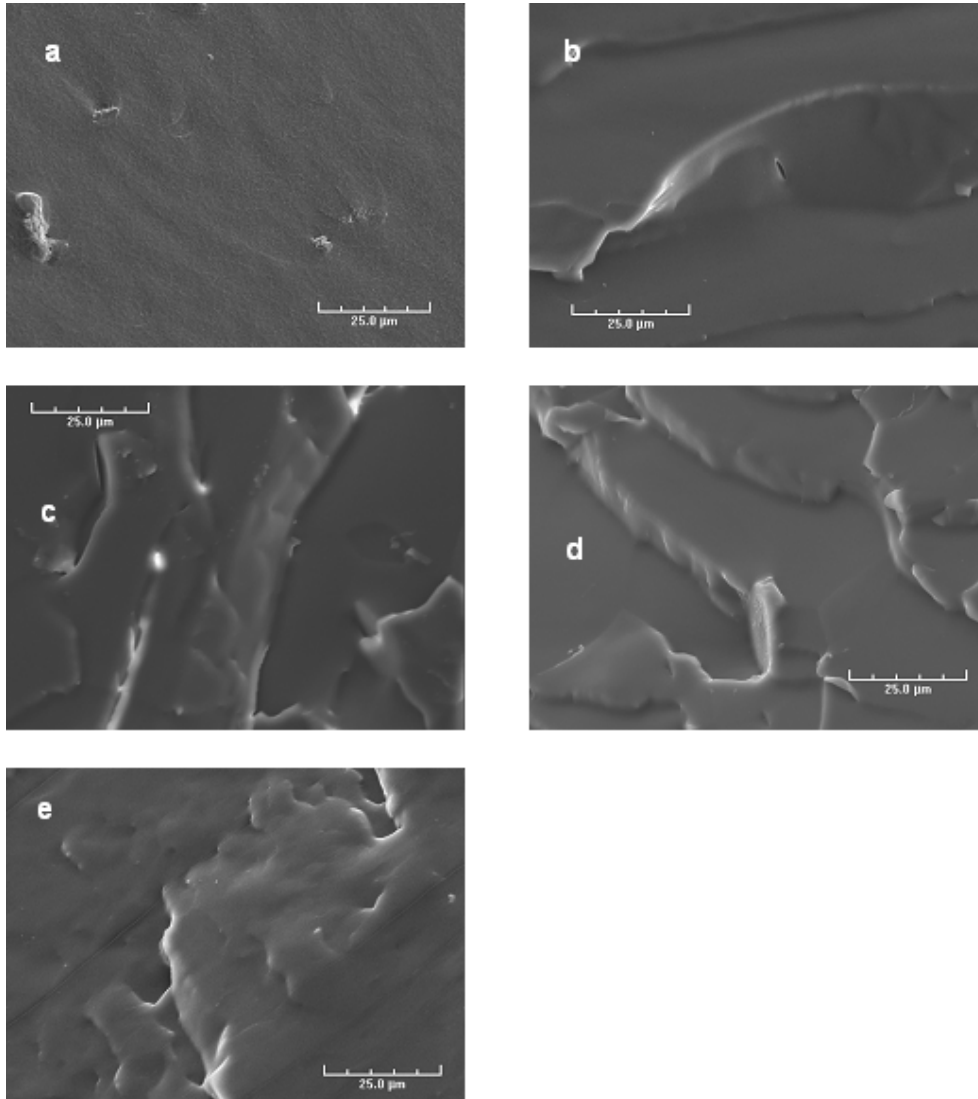


3.3.1.3 Caracterización Morfológica (Microscopia electrónica de barrido)

Efecto del contenido de poliestireno

La Figura 3.75 muestra las microfotografías SEM de los SIN sintetizados a partir de penta 1 en función de la composición PU/PS del IPN. Las porciones blancas representan la fase de poliestireno y la porción oscura la matriz de poliuretano (los dobles enlaces del aceite de higuera son oscurecidos con tetróxido de Osmio, OsO_4). Las estructuras contienen dominios de fase de poliestireno sobre una fase continua de poliuretano. Se observa que a medida que se incrementa la composición de poliestireno el tamaño de los dominios de las fases se incrementa, lo cual indica que al aumentar la concentración de poliestireno disminuye la compatibilidad entre las redes (la fase de poliestireno aparece menos dispersa dentro de la matriz de poliuretano al incrementar la cantidad de PS) [21]. El incremento en el tamaño de los dominios de las fases al aumentar el contenido de PS puede ser atribuido a que al incrementar el contenido de estireno monómero disminuye la viscosidad de la mezcla, lo que favorece que ocurra la separación de fases a medida que avanza el proceso de polimerización y el entrecruzamiento entre las redes [57]. Este hallazgo explica el comportamiento mecánico encontrado para los IPNs PU/PS en función de la composición de las redes y evidencia que existe una mejor interpenetración entre las redes para concentraciones de poliestireno inferiores al 20% [54].

Figura 3.75. Microfotografías SEM de SINS preparados de penta 1 (P1), con diferente composición de poliestireno y una relación NCO/OH=1(a): PU/PS = 100/0, (b): PU/PS = 90/10, (c): PU/PS = 80/20, (d): PU/PS = 70/30 y (e): PU/PS = 60/40

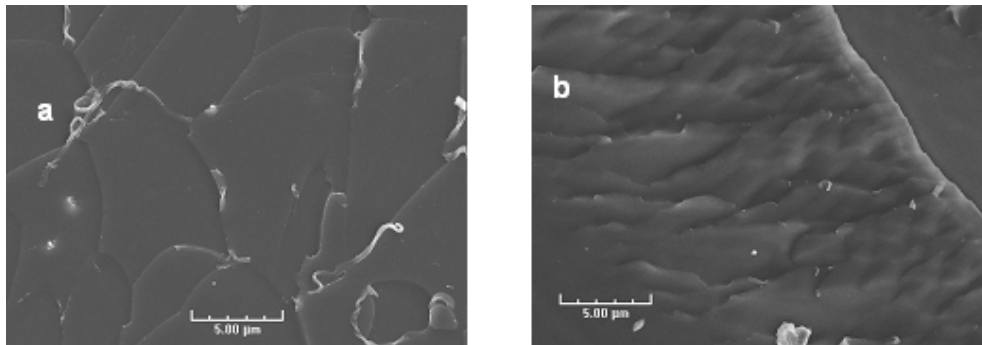


Efecto del tipo de polioli

La Figura 3.76 muestra las microfotografías SEM de los SIN sintetizados a partir del polioli 1 (P1) y el aceite de higuera (CO) con una relación molar NCO/OH=1 y una composición PU/PS=80/20. Se observa que al aumentar la densidad de entrecruzamiento del polímero que se forma primero – en este caso el

poliuretano-, el tamaño de los dominios de la segunda red –en este caso la de poliestireno- disminuye. Este efecto se debe a que la red inicialmente formada con mayor densidad de entrecruzamiento puede restringir el tamaño de las regiones en las cuales el segundo polímero puede formarse como una fase separada [70].

Figura 3.76. Microfotografías SEM de SINs con composición de poliestireno PU/PS = 80/20 y una relación NCO/OH=1 preparados a partir de (a): penta 1 (P1), (b): aceite de higuera (CO)



CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Poliol

1. Se determinó que:

Cambio en grupos hidroxilo:

- Transesterificación con pentaeritritol y glicerol → Si hubo
- Con almidón en suspensión → No hubo
- Con almidón glucosilado → Si hubo

Con base en los resultados experimentales y en los esquemas de reacción y estructura correspondientes se encontró que cuando el almidón se adiciona de manera directa no hubo cambio en la estructura del almidón. Mientras que se determinó el cambio en la estructura cuando el aceite de higuera reaccionó por transesterificación con pentaeritritol y con el almidón glucosilado. Se logró el objetivo de obtener poliols de diferente funcionalidad, a partir de la modificación de la estructura química del aceite.

2. Mediante los resultados de MALDI TOF MS se logró identificar los productos de la reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol y el almidón glucosilado. Técnica de reciente aplicación para caracterizar aceites. Se destaca que su utilización en esta investigación resultó adecuada para establecer la composición de los poliols desarrollados. Se destaca el aporte en la utilización e interpretación de los resultados.

Poliuretanos

3. La modificación de la estructura química del aceite conduce a la formación de poliuretanos con diferente grado de entrecruzamiento. Densidad de entrecruzamiento que se determinó mediante ensayos de hinchamiento y mediciones dinamomecánicas.

Se destaca la utilización del aceite de higuera y almidón de yuca en la síntesis de PU como fuente de innovación tecnológica, basándose en el cuidado del medio ambiente y en la utilización de materiales provenientes de recursos renovables. Se destaca también el encontrar materiales con altas propiedades mecánicas, como el caso de los poliuretanos obtenidos a partir de los poliol-glucósidos (derivados de recursos renovables como el aceite de higuera y el almidón de yuca), comparables con materiales tradicionales de ingeniería como el poliestireno de alto impacto. Premisa importante: Bio-polímeros pueden ser obtenidos bajo costo con excelentes propiedades mecánicas.

4. Se determinó que el principal efecto del almidón es reforzante. Se identificó la separación de fases entre el gránulo de almidón y la matriz de poliuretano. Se destaca que en este trabajo se logró cuantificar el efecto reforzante del almidón en función de la suspensión utilizada en la síntesis del PU: la adición de almidón incrementa el esfuerzo de ruptura y el módulo de elasticidad del material, resultado del entrecruzamiento físico formado por los enlaces de hidrógeno (a través de los grupos hidroxilo presentes en el almidón). El efecto reforzante del almidón disminuye con la formación de agregados.

Estos materiales que mostraron propiedades superiores a los obtenidos a partir del aceite de higuera original son candidatos para ser utilizados a escala comercial debido a su carácter biodegradable (amigables con el medio ambiente).

Conclusión general

5. El cambio de la estructura del aceite de higuera, consistente en aumento de grupos $-OH$, conduce a la formación de poliuretanos de estructura diferente, mayor grado de entrecruzamiento.

Correspondiente con el cambio de estructura, mayor entrecruzamiento, se observa un cambio en las propiedades fisicoquímicas y fisicomecánicas.

Algunas relaciones encontradas fueron:

- * $\text{-OH} = F1$ (tipo de modificador, cantidad de modificador)
- * $V_e = F2$ (-OH , relación estequiométrica NCO/OH)
- * Propiedades mecánicas = $F3(F2, F1)$

Se cuantificó el efecto del agente modificador sobre las propiedades mecánicas y se dedujeron relaciones que pueden ser utilizadas para predecir dicho comportamiento (variación de la temperatura de transición vítrea vs. índice de hidroxilo del poliol).

Por lo anterior el interés del presente estudio doctoral recae en dos aspectos:

- Desde el punto de vista académico y científico, se contribuyó al entendimiento de la relación estructura-propiedades de poliuretanos a partir de aceite de higuera modificado, en especial, de las propiedades mecánicas en función del grado de entrecruzamiento logrado (ya que se habían identificado pocos trabajos sobre la evaluación de dichas propiedades a partir del aceite de higuera modificado).
- Desde el punto de vista técnico, a partir de la modificación del aceite se logró obtener productos, poliuretanos e IPNs, con mejores propiedades de resistencia mecánica. De lo anterior emergen nuevas posibilidades de uso del aceite de higuera en la síntesis de poliuretanos

Redes interpenetradas de polímero (IPNs)

6. El hallazgo de un solo pico de transición vítrea (entre las temperaturas de transición vítrea del poliuretano y el poliestireno, aproximadamente a 100 °C) indica la formación de una red interpenetrada de polímero (IPN) con algún grado de interpenetración entre las redes. Dicha temperatura de transición varía en función del contenido de poliestireno. Se demostró que las redes no están unidas químicamente, pero no pueden ser separadas debido al entrecruzamiento de las cadenas creado durante la síntesis.

7. Fenómeno de inversión de fases:

Cambios significativos en la estructura y propiedades del IPN se observan en función de la composición, relacionados con la inversión de fases.

- Cambio en la propiedades mecánicas = F (%PS)
- Modelo de Buadiansky

A bajos porcentajes de poliestireno (hasta un 20%PS) puede existir miscibilidad; luego inicia la inversión de fases con aumento del dominio de las fases (SEM) y disminuye la miscibilidad (factor de compatibilidad θ) → afecta las propiedades mecánicas. La estructura depende de la relación de composición entre las dos redes, y dependiendo de esta relación la inversión de fases puede ocurrir.

* Estructura IPN = F5 (-OH, %PS)

* Propiedades mecánicas = F6 (estructura)

(Tg, σ_u , E' vs. %PS)

CAPÍTULO 5

RECOMENDACIONES

- 1.** Estudiar la cinética de la reacción de polimerización de los poliuretanos obtenidos a partir de los polioles derivados de la funcionalización del aceite de higuera a partir de las rutas evaluadas y la cinética de la reacción de polimerización de las redes que componen el IPN, para evaluar el efecto de la miscibilidad de los componentes poliméricos y su relación con el proceso de separación de fases durante la polimerización del IPN. Complementar estos estudios con ensayos de microscopía electrónica de transmisión (TEM) con el fin de relacionar el tamaño de los dominios de las fases con los resultados de la cinética de polimerización.
- 2.** Tomando en consideración las propiedades mecánicas y el acabado de los materiales obtenidos se recomienda explorar la posibilidad de utilizarlos como recubrimientos, adhesivos, fabricación de suelas de zapato y otras.
- 3.** Se recomienda evaluar el carácter biodegradable y los mecanismos de biodegradación de los materiales obtenidos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Singh P. Kaushik A. Gupta P. Characterization of castor oil and diphenyl methane diisocyanate-based polyurethane-polystyrene interpenetrating networks. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. Vol. 24 no. 14. **2005**.
2. Zhang Liucheng y Ding Huilee. Study on the properties, morphology and applications of Castor Oil polyurethane-Poly(methyl methacrylate) IPNs. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.34, 1803-1815. **1987**.
3. Somani K. Kansara S. Parmar R. Patel N. High solids polyurethane coatings from castor oil-oil-based polyester-polyols. *International Journal of Polymeric Materials*. Vol. 53: 283-293. **2004**.
4. Breno N. Melo y Vanya M. D. Pasa. Thermal and morphological study of polyurethanes based Eucalyptus Tar Pitch and castor oil. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.92, 3287-3291. **2004**.
5. Yeganeh Hamid y Hojati-Talemi Pejman. Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks on castor oil and poly (ethylene glycol). *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 92. 450-459. **2007**.
6. Petrovic Zoran S, Ferguson James, Hudson Nick, Javni Ivan y Vranes Marija. The effect of hard segment structure on rheological properties of solutions of segmented polyurethanes. *European Polymer Journal*. Vo. 28, 637-642. **1992**.
7. Tran N. B y Q. T. Pham. Castor Oil-based polyurethanes. I: Structural characterization of castor oil-Nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. *Polymer*. Vol. 38 (10). 2467-2473. **1997**.
8. Sperling L.H. Interpenetrating polymer networks and related materials. *J. Polym. Sci. Macromolecules Rev.* Vol. 12 (1). 141-180. **1981**.
9. L. H Sperling y V. Mishra., The current Status of Interpenetrating Polymer Networks. *Polymers for advanced technologies*. Volume 7, pp 197-208. **1998**.

10. Prashantha P., K. Vasanth Kumar Pai, B.S. Sherigara, S. Prasannakumar. 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. **2001.**

11. Athawale V y Kolekar S. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and polymethyl methacrylate. *European Polymer Journal*. Vol. 34, No. 10, p.p 1447-1451. **1998.**

12. Sanmathi C.S. Prasannakumar S. Sherigara B.S. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly (2-ethoxyethyl metacrylate): synthesis, chemical, mechanical, thermal properties, and morphology. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 94, 1029-1034. **2004.**

13. Kaushik A. Paramjit S. Synthesis and characterization of castor oil-trimethylol propane polyol as raw materials for polyurethanes using Time-of-Flight mass spectroscopy. *International Journal of Polymer Anal. Charact.* Vol. 10, 373–386. **2005.**

14. Sonal Desai, I.M. Thakore, B.D. Sarawade, Surekha Devi. Structure-property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker. *Polym. Eng. Sci.* 40(5), 1200. **2000.**

15. Seung Kyu Ha y H. C. Broecker. 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. **2003.**

16. Seung Kyu Ha y H. C. Broecker. Characteristics of polyurethanes incorporating starch granules. *Polymer*. Vol. 43. 5227-5234. **2002.**

17. F. Seniha Güner, Yusuf Yağcı, A. Tuncer Erciyes. Polymers from triglyceride oils. *Prog. Polym. Sci.* Vol. 31. pp. 633–670. **2006**

18. Diaz García Armando y Sotolongo Pérez José. Modelación matemática de la reacción de transesterificación. *Tecnología Química*. Vol. XXVII, No. 3, **2007.**

19. Bhabhe M. D. Athawale V. D. Chemoenzymatic Synthesis of urethane on special functional group oil. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 69, 1451–1458. **1998**.
20. United States Patent Application 20030088054. Chasar Dwight W. y colaboradores. Method of making oleochemical oil-based polyols. May 8, **2003**.
21. United States Patent 6,258,310. Sardanopol y colaboradores. Cross-linking thermoplastic polyurethane. July 10, **2001**.
22. United States Patent 6,897,283. Gerber y colaboradores. Polyhydroxyl-compositions derived from *castor oil* with enhanced reactivity suitable for *polyurethane*-synthesis. May 24, **2005**.
23. Yongshang L. Tighzert L. Dole P. Erre D. Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable recourses. *Polymer*. Vol. 46, 9863-9870. **2005**.
24. Rudrapatnam N. Tharanathan. Starch-Value addition by modification. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45:371–384. **2005**
25. M. E. Carr. Starch-derived glycol and glycerol glucosides prepared by reactive extrusion processing. *Journal Applied Polymer Science*. Vol. 42, 45-53. **1991**.
26. Yongshang L. Tighzert L. Berzin F. Rondot S. Innovative plasticized starch fills modified with waterborne polyurethane from renewable recourses. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 61, 174-182. **2005**.
27. Youn Yeo-O. Structure-morphology-rheology relationships in thermoplastics polyurethanes. PhD Dissertation. University of Akron. **2004**.
28. Youn Eung Lee. Process property studies of melt blown thermoplastic polyurethane polymers. PhD Dissertation. University of Tennessee. **2004**.
29. Vinay Mishra. Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) based on polyurethanes. PhD Dissertation. Lehigh University. **1995**.

30. Yun-Jun Lan Li-Hong Bao and Shu-Fen Zhang. Synthesis and properties of waterborne polyurethane dispersions with Ions in the soft segments. *Journal of Polymer Research*. Volume 13, Number 6 / December, **2006**.
31. Yun-Jun Lan Li-Hong Bao and Shu-Fen Zhang. Effect of NCO/OH molar ratio on the structure and properties of aqueous polyurethane from modified castor oil. *Iranian Polymer Journal*. **15** (9), 737-746. **2006**.
32. V. D. Athawale. P. S. Pillay. S. L. Kolekar. Polyurethane based on hydrogenated castor oil. *European Coatings Journal*. Vol. 1-2, pp 18-24. **2001**
33. B. K. Kendaganna Swamy, Siddaramaiah. Structure–property relationship of starch-filled chain-extended polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 90. N^o 11. **2003**.
34. Schroeter J.; Hobelsberger M. On the mechanical properties of native starch granules. *Journal of Applied Polymer Science*. vol. 44, n^o7, pp. 247-252. **1992**.
35. Willet J. L. Extrusion of Waxy Maize Starch - Melt Rheology and Molecular-Weight Degradation of Amylopectin. *Polymer*, Vol.38, No.24, 5983-5989, **1997**.
36. Jo Ann Ratto. Peter J. Stenhouse. Margaret Auerbach. John Mitchell. Richard Farell. Processing, performance and biodegradability of thermoplastic aliphatic polyester/starch system. *Polymer*. Vol. 40. 6777-6788. **1999**.
37. Boo-Youeng Shin. Sang Lee. Young-Sub Shin. Sunder Balakrishnan. Ramani Narayan. Rheological. Mechanical and biodegradation studies on blends of thermoplastic starch and polycaprolactone. *Polymer engineering and Science*. Vol. 44 (8). August **2004**.
38. Xiadong Cao. Yixiang Wang. Lina Zhang. Effects of ethyl and benzyl groups on the miscibility and properties of castor-based polyurethane / starch derivate semi interpenetrating polymer networks. *Macromolecular Bioscience*. Vol. 5. 863-871. **2005**.
39. Albertsson A-C. Griffin, G J L. Karlsson S. Nishimoto K. Watanabe Y. Spectroscopic and mechanical changes in irradiated starch-Filled LDPE. *Polym. Degrad. Stab*. 45, 173-178. **1994**.
40. Pfannemuller B. ; Welte W.; Amphiphilic properties of synthetic glycolipids based on amide linkages. I: Electron microscopic studies on aqueous gels. *Chemistry and physics of lipids*. vol. 37, n^o3, pp. 227-240. **1985**.

41. Somani Keyur, Kansara Sujata, Patel Natvar y Rakshit Animesh. Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. Vol. 23. 269-275. **2003**.
42. Sandip Desai. Anurag Emanuel y Vijay Kumar Sinha. Biomaterial based polyurethane adhesive for bonding rubber and wood Joints. *Journal of Polymer Research*. Vol. 10. 275-281. **2003**.
43. Sandip Desai. Jigar V. Patel y Vijay Kumar Sinha. Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. Vol. 23. 393-399. **2003**.
44. Vinay Mishra. Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) based on polyurethanes. PhD Dissertation. Lehigh University. **1995**.
45. Yuri S. Lipatov y Tatiana T. Alekseeva. Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks. *Adv Polym Sci*. 208: 1–227. **2007**
46. Shanjun Gao. Lina Zhang. Qilin Huang. Effect on the synthesis route on the structure and properties of polyurethane/nitrokonjac glucomannan semi-interpenetrating polymer networks. *Journal Applied Polymer Science*. Vol. 90, 1948-1954. **2003**.
47. Yenwo G.M., L.H. Sperling, J. Pulido, J.A. Manson, A. Conde, "Castor oil based interpenetrating polymer networks. IV: Mechanical behavior", *Polym. Eng. Sci*. 17(4), 251 **1977**.
48. Yenwo G.M., J.A. Manson, J. Pulido, L.H. Sperling, A. Conde, N. Devia, "Castor oil based interpenetrating polymer networks: Synthesis and characterization", *J. Appl. Polym. Sci*. 21(6), 1531. **1977**.
49. Devia N., A. Conde, G. Yenwo, J. Pulido, J.A. Manson, L.H. Sperling, "Castor oil based interpenetrating polymer networks. II: Synthesis and properties of emulsion-polymerized products", *Polym. Eng. Sci*. 17(5), 294. **1977**.
50. Xie H.Q., J.S. Guo, G.G. Wang, *Eur. Polym. J*. 29, 1547. **1993**.
51. Kumar V., M. Rama Rao, T.R. Guruprasad, K.V.C. Rao, *J. Appl. Polym. Sci*. 34, 1803. **1987**.
52. Nayak P.L., S. Lenka, S.K. Panda, T. Patnaik, *J. Appl. Polym. Sci*. 47, 1089, 1993.

53. V.G. Kumar, M. Rama Rao, T.R. Guruprasad, K.V.C. Rao. Correlation of mechanical property crosslink density and thermogravimetric behavior of castor oil polyurethane – polystyrene divinyl benzene simultaneous IPN networks. *Journal of applied polymer science*. Vol.34, 1803-1815. **1987**.
54. Susheela Bai, S.V. Khakhar, V.M. Nadkarni. Mechanical properties of simultaneous interpenetrating polymer networks of castor oil based polyurethane and polystyrene. *Polymer*. Vol. 38, #17, 4319-4323. **1997**.
55. Youn Eung Lee. Process property studies of melt blown thermoplastic polyurethane polymers. PhD Dissertation. University of Tennessee. **2004**.
56. A. F. M. Barton, CRC Handbook of polymer-liquid Parameters and Solubility Parameters, CRC Press, Boca Raton, FL, **1990**.
57. Jean-Marc Chenal, Jean-Michel Widmaier. Entanglements in interpenetrating polymer networks evidenced by simple physicochemical investigations. *Polymer*. Vol 46. 671-675. **2005**.
58. Luaciane L. Monteavaro. Isabel C. Riegel. Cesar L. Petzhold. Dimitiros Samios. Thermal stability of soy-based polyurethanes. *Polímeros ciencia y tecnología*. Vol. 15. No. 2 April/June **2005**.
59. Mehdi Barikani ; Hepburn C.; Isocyanurate crosslinking as a means of producing thermally stable polyurethane elastomers. *Cellular polymers*. vol. 5, nº3, pp. 169-185. **1986**.
60. Mehdi Barikani ; Hepburn C.; The relative thermal stability of polyurethane elastomers. III: Influence of chain extender structure. *Cellular polymers*. vol. 6, nº2, pp. 47-66. **1987**.
61. Luciano L. Monteavaro. Eduardo O. Da Silva. Ana Paula O. Costa. Dimitiros Samios. Annelise E. Gerbase. Cesar L. Petzhold. Polyurethane Networks from formiated soy polyols: Synthesis and Mechanical Characterization. *Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)*. May 82 (5). **2005**.
62. Douglas J. Hourston. Franz-Ulrich Schafer. John S. Bates. Michael H. S. Gradwell. TMXDI-based poly(ether urethane)/polystyrene Interpenetrating Polymer Networks: 1. morphology and thermal properties. *Polymer*. Vol. 39 No. 15, pp. 3311-3320. **1998**.
63. K. C. Frisch , D. Klempner , H. X. Xiao , E. Cassidy , H. L. Frisch. Recent studies on interpenetrating polymer networks. *Polymer Engineering and Science*. Volume 25 Issue 12, Pages 758 – 764. **2004**.

64. K. C. Frisch, D. Klemperer, H. X. Xiao, E. Cassidy, H. L. Frisch. Two and three component interpenetrating polymer networks. *Polymer Engineering and Science*. 8, Pages 488-493. **2004**.
65. S. B. Pandit, S. S. Kulkarni, V. M. Nadkarni. Interconnected Interpenetrating Polymer Networks of polyurethane and Polystyrene. 2. Structure-Property relationships. *Macromolecules*. Vol. 27. 4595-4604. **1994**.
66. K. C. Frisch. Topologically Interpenetrating Polymer Networks. Polymer Institute, University of Detroit, Detroit, Michigan 48221, USA. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*. Volume 8 Issue 6, Pages 921 – 935 10 Mar **2003**.
67. Siddaramaiah. Characterization of castor based interpenetrating polymer networks of PU/PS. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 68. 1739-1743. **1998**.
68. W. J. Work, K. Horie, M. Mess, R. F. T. Stepto. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. *Pure and Pure Applied Chemistry*, Vol. 76, No. 11, pp. 1985-2007, **2004**.
69. Utracki L. Polymer blends and alloys. Hansen: New York. **1989**.
70. Jose Vega Baudrit, Maria Sibaja Ballester, Maria Helena Hernandez-Hernandez, Patricia Alvarado Aguilar. Síntesis y caracterización de redes elastoméricas de poliuretano (EPU) utilizado en la elaboración de calzado. Estudio de la relación estructura Propiedad. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. Volumen 7 (2). Marzo de **2006**.
71. Ivan Javni, Zoran S. Petrovic, Andrew Guo, Rachel Fuller. Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils. *Journal of applied polymer science*. Vol. 77. 1723-1734. **2000**
72. Suthar. Thermal stability of castor Oil based interpenetrating polymer networks. *Termochimica Acta*, 228, 213-218. **1993**.
73. Siddaramaiah. Interpenetrating polymer Networks from castor Oil-based polyurethane and polystyrene. *Polymer*, Vol. 63, 305-309. **1999**.
74. United States Patent 6,359,023. Kluth y colaboradores. Polyurethane prepolymer containing NCO groups. March 19, **2002**
75. X. Ramis, A. Cadenato, J. M. Moranco, J. M. Salla. Polyurethane-unsaturated polyester interpenetrating polymer networks: thermal and dynamic mechanical thermal behavior. *Polymer*. Vol. 42. pp. 9469-9479. **2001**.

76. Bikiriakis D. Prinos J. Botev M. Betchev C. Panayaitou C. Blends of polymers with similar glass transition temperatures: A DMTA and DSC study. *Journal of applied polymer science*. Vol. 93, 726-735. **2004**.
77. Gerald Stübiger, Ernst Pittenauer and Günter Allmaier. Characterization of Castor Oil by On-line and Off-line Non-aqueous Reverse-phase High performance Liquid Chromatography–Mass Spectrometry (APCI and UV/MALDI). *Phytochemical Analysis*. Vol. 14, 337–346. **2003**.
78. Alisa Zlatanovic. Charlene Lava. Wei Zhang. Zoran S. Petrovic. Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils. *Journal of Polymer Science: Part B : Polymer Physics*. Vol. 42. 809-819. **2004**.
79. Minoru Negata. Hidehiko Ibuki. Wataru Sakai. Naoto Tsutsumi. Synthesis, Characterization, and Enzymatic degradation of novel Regular Network aliphatic Polyesters Based on Pentaerythritol. *Macromolecules*. Vol. 30. 6525-6530. **1997**.
80. I.M. Thakore, Sonal Desai, B.D. Sarawade, Surekha Devi. Studies on biodegradability, morphology and thermomechanical properties of LDPE/modified starch blends. *European Polymer Journal*. Vol. 37. pp 151±160. **2001**
81. I.M. Thakore, Sonal Desai, B.D. Sarawade, Surekha Devi. Effect of polyols and diisocyanates on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethanes. *European Polymer Journal*. Vol. 36. pp 711±725. **2000**
82. S. M. Ashraf, Sharif Ahmad, Ufana Riaz, Manawwer Alam, H. O. Sharma. Miscibility Behavior of Blend of Polyesteramides of Linseed Oil and Dehydrated Castor Oil with Poly(methacrylic acid). *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 103, 1367–1374. **2007**