

**ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA Y  
ALMIDÓN DE YUCA MODIFICADO QUÍMICAMENTE: SÍNTESIS Y  
PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS, FISICOMECAÑICAS Y TÉRMICAS.**

**LUZ STELLA HIGUITA ARIAS  
SANDRA MILENA RODRÍGUEZ GÓMEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2008**

**ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA Y  
ALMIDÓN DE YUCA MODIFICADO QUÍMICAMENTE: SÍNTESIS Y  
PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS, FISICOMECAÑICAS Y TÉRMIICAS.**

**LUZ STELLA HIGUITA ARIAS  
SANDRA MILENA RODRÍGUEZ GÓMEZ**

Tesis de Grado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Químico

Directores

**Prof. JORGE ENRIQUE PULIDO**

**Prof. ÁLVARO RAMÍREZ**

Codirector

**Ing. MANUEL VALERO**

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

**BUCARAMANGA**

**2008**

## **AGRADECIMIENTOS**

Ingeniero Manuel Fernando Valero, coordinador del Grupo de Investigación de Polímeros de la U.I.S

Profesores Jorge Enrique Pulido y Álvaro Ramírez, directores de este proyecto y del Grupo de investigación de Polímeros U.I.S

Luís Eduardo Carreño y Wilson Eduardo Carreño, técnicos del laboratorio de operaciones unitarias de la escuela de Ingeniería Química.

Ingenieros Guillermo Acero y Jesús Mendoza.

Ingeniero Jorge Eliécer Castellano, coordinador del laboratorio de análisis de la empresa Colombiana de Extrusión S.A.

## CONTENIDO

	Pág.
1 INTRODUCCIÓN	1
2 PARTE EXPERIMENTAL	3
2.1 MATERIALES	3
2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	5
2.2.1 Metodología experimental	5
2.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	6
2.3.1 Preparación de suspensiones aceite de higuera – almidón de yuca modificado con anhídrido propiónico en presencia de un catalizador.	6
2.3.2 Caracterización de las suspensiones	7
2.3.2.1 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	7
2.3.2.2 Gravedad específica	7
2.3.2.3 Viscosidad	7
2.3.2.4 Índices de hidroxilo	7
2.3.3 Síntesis de elastómeros de poliuretano	8
2.3.4 Caracterización de elastómeros de poliuretano	9
2.3.4.1 Caracterización fisicomecánica de los poliuretanos	9

2.3.4.1.1	Tensión-deformación y dureza Shore A	9
2.3.4.1.2	Análisis termogravimétrico (TGA)	9
2.3.4.2	Caracterización fisicoquímica de los poliuretanos	9
2.3.4.2.1	Ensayos de hinchamientos	9
3	ANÁLISIS Y RESULTADOS	11
3.1	CARACTERIZACIÓN DE SUSPENSIONES	11
3.1.1	Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	11
3.1.2	Gravedad específica	12
3.1.3	Viscosidad	13
3.1.4	Índice de hidroxilo	13
3.2	CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANOS	14
3.2.1	Caracterización fisicomecánica de los poliuretanos	14
3.2.1.1	Tensión-deformación y dureza Shore A	14
3.2.1.2	Análisis termogravimétrico	16
3.2.2	Caracterización fisicoquímica de los poliuretanos	17
3.2.2.1	Ensayos de hinchamientos	17
4	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	19
5	CONCLUSIONES	22
6	RECOMENDACIÓN	23
7	BIBLIOGRAFÍA	
8	ANEXOS	

## LISTA DE CUADROS

	Pág.
Cuadro 1 Composiciones de las suspensiones aceite-AMP	7
Cuadro 2 Composiciones de los elastómeros de poliuretano	8
Cuadro 3 Temperaturas de descomposición de los PU obtenidos a partir de suspensiones aceite-AMP	17

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Reacción de acilación de la molécula de almidón de yuca con anhídrido propiónico	4
Figura 2 Diagrama de la metodología experimental	5
Figura 3 Montaje para la preparación de las suspensiones aceite-AMP	6
Figura 4 Preparación láminas de elastómeros de poliuretano	8
Figura 5 Espectros FTIR y estructuras químicas del almidón puro y AMP	11
Figura 6 Espectros FTIR del aceite de higuera y las suspensiones aceite-AMP	12
Figura 7 Gravedad específica de las suspensiones aceite-AMP	12
Figura 8 Viscosidad de las suspensiones aceite-AMP	13
Figura 9 Índices de hidroxilos de las suspensiones aceite-AMP y suspensiones aceite-almidón	14
Figura 10 Relación entre el esfuerzo último de los PU y el porcentaje de agente modificador	15
Figura 11 Relación entre la dureza Shore A de los PU y el porcentaje de agente modificador	15
Figura 12 Relación entre la elongación ruptura de los PU y el porcentaje de agente modificador	16
Figura 13 Grado de hinchamiento de los elastómeros de PU a partir de las suspensiones aceite-AMP y suspensiones aceite-almidón	18
Figura 14 Densidad de entrecruzamiento de los PU obtenidos a partir de suspensiones aceite-AMP y suspensiones aceite-almidón	18
Figura 15 Esquema de la adhesión interfacial de la matriz de los PU con a) la molécula de almidón, b) la molécula de AMP	21

## **OBJETIVO**

Analizar el efecto de la estructura de almidón de yuca modificado químicamente con anhídrido propiónico sobre las propiedades fisicomecánicas, térmicas y fisicoquímicas de los elastómeros de poliuretano sintetizados a partir de suspensiones aceite-almidón modificado y compararlos con las propiedades de los poliuretanos obtenidos a partir de suspensiones aceite-almidón sin modificar.

## RESUMEN

### TITULO

ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA Y ALMIDÓN DE YUCA MODIFICADO QUÍMICAMENTE: SÍNTESIS Y PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS, FÍSICOMECÁNICAS Y TÉRMICAS\*.

### AUTORES

LUZ STELLA HIGUITA ARIAS  
SANDRA MILENA RODRÍGUEZ GÓMEZ\*\*

### PALABRAS CLAVES

Almidón modificado, anhídrido propiónico, aceite de higuera, suspensiones.

### CONTENIDO

Se prepararon elastómeros de poliuretano (PU) a partir de suspensiones obtenidas de la mezcla de aceite de higuera con almidón de yuca modificado por reacción de acilación con anhídrido propiónico (AMP). El contenido de AMP en las suspensiones aceite-AMP fue de 0, 3, 5 y 10% con relación masa AMP/volumen de suspensión. Las suspensiones aceite-AMP se denominaron S0, S3, S5 y S10. Las suspensiones se caracterizaron con pruebas de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), gravedad específica, viscosidad e índice de hidroxilo. Estas se utilizaron para la síntesis de PU. Se definió una relación molar entre los grupos funcionales diisocianato/grupo hidroxilo  $NCO/OH=1$  para los PU obtenidos denominados PU0, PU3, PU5 y PU10. Los PU se caracterizaron con respecto a sus propiedades físico-mecánicas como tensión-deformación y dureza Shore A, térmicas como la prueba de análisis termogravimétrico (TGA) y propiedades físico-químicas como ensayos de hinchamiento. Se determinó la densidad de entrecruzamiento a partir de ensayos de hinchamiento aplicando la ecuación de Flory-Rehner. Se analizó el efecto de la modificación de la estructura de almidón de yuca sobre la adhesión interfacial entre el AMP y la matriz de PU con respecto a los materiales homólogos que contienen almidón sin modificar en la síntesis de PU.

---

\* Proyecto de Grado

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

## ABSTRACT

### TITLE

POLYURETHANE ELASTOMERS FROM CASTOR OIL AND CHEMICALLY MODIFIED YUCCA STARCH: SYNTHESIS AND PHYSICAL-CHEMICAL, PHYSICAL-MECHANICAL AND THERMICAL PROPERTIES<sup>†</sup>.

### AUTHORS

LUZ STELLA HIGUITA ARIAS  
SANDRA MILENA RODRÍGUEZ GÓMEZ\*\*

### KEY WORDS

Modified starch, propionic anhydride, castor oil, suspensions.

### CONTAINED

Polyurethane elastomers (PU) were prepared using suspensions of the mixture obtained from castor oil and yucca starch that was modified by a propionic anhydride reaction (AMP). The content of AMP in the castor oil-AMP suspensions was of 0, 3, 5 and 10% according to the relation: AMP mass/volume of suspension. The castor oil-AMP suspensions were denominated S0, S3, S5 and S10. The suspensions were characterized by means of tests based on The Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Specific Gravity, Viscosity and the Hydroxyl Index. The castor oil-AMP suspensions were used for the PU synthesis. For the obtained PU that were denominated PU0, PU3, PU5 and PU10 a molar relation was defined between the diisocyanate group and hydroxyl group ( $NCO/OH=1$ ). The PU were characterized by their physical-mechanical properties like tension- deformation and Shore A. hardness, as well as by the thermal properties through the thermal gravimetric analysis (TGA) and the physical-chemical properties by means of the swelling test. The density crosslinking of from swelling tests was determined by applying the Flory-Rehner equation. The modification of the yucca starch structure was analyzed on the interface adhesion between the AMP and the PU matrix in relation to the materials homologous that contain starch without modifying in the PU synthesis.

---

<sup>†</sup> Degree Project

<sup>\*\*</sup> Faculty of Physical-Chemistry Engineerings. Director Chemical Engineer M.Sc. Jorge E. Pulido.  
Co-director Chemical Engineer Manuel F. Valero

## 1 INTRODUCCIÓN

La síntesis de elastómeros de PU y el estudio de sus propiedades ha recibido notable atención. Recientes desarrollos de mezclas de polímeros con almidón modificado y sin modificar muestran que las propiedades de los PU cambian debido a la incorporación de esta molécula en la matriz de PU. *Desai* y colaboradores [3] utilizaron el almidón como agente entrecruzante en elastómeros de PU. El principal problema que hallaron al adicionar almidón al PU fue el carácter hidrofílico de la molécula en contraste con el carácter hidrofóbico de la estructura de PU. Este contraste produce una baja adhesión interfacial entre los gránulos de almidón y la matriz de PU. *Santayanan* y colaboradores [11] incorporaron almidón de yuca modificado por reacción de acilación con anhídrido propiónico a un sistema de PU previamente sintetizado. Este estudio reveló que la molécula de almidón modificado tuvo mayor afinidad con la estructura de PU de carácter hidrofóbico, debido a que al modificar el almidón los grupos hidroxilo de carácter hidrofílico presentes cambiaron a grupos éster de carácter hidrofóbico.

El Grupo de Investigación de Polímeros perteneciente a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander ha desarrollado una serie de trabajos basados en la síntesis y caracterización de elastómeros de PU a partir de recursos renovables. Dentro de estos trabajos se encuentra la utilización del aceite de higuera y almidón de yuca para la obtención de elastómeros de PU [14] y estudios que involucran la modificación del almidón por glucosilación [6]. Se encontró que las propiedades mecánicas de estos materiales a partir de la modificación del almidón por glucosilación son mayores que las de los PU obtenidos a partir de almidón de yuca sin modificar. Este resultado se debe a que al modificar el almidón aumentan los grupos hidroxilos los cuales pueden

reaccionar con el diisocianato, por lo que se obtiene un PU con una mayor densidad de entrecruzamiento.

Este trabajo surgió de investigaciones relacionadas con PU sintetizados a partir de suspensiones aceite-almidón. Los resultados de estos materiales muestran que el esfuerzo máximo y la elongación de ruptura aumentan. Este efecto se debe primordialmente a que el almidón actúa como relleno reforzante del material. Es decir, la densidad de entrecruzamiento no varía, por que el almidón refuerza la red pero no hace parte de ella.

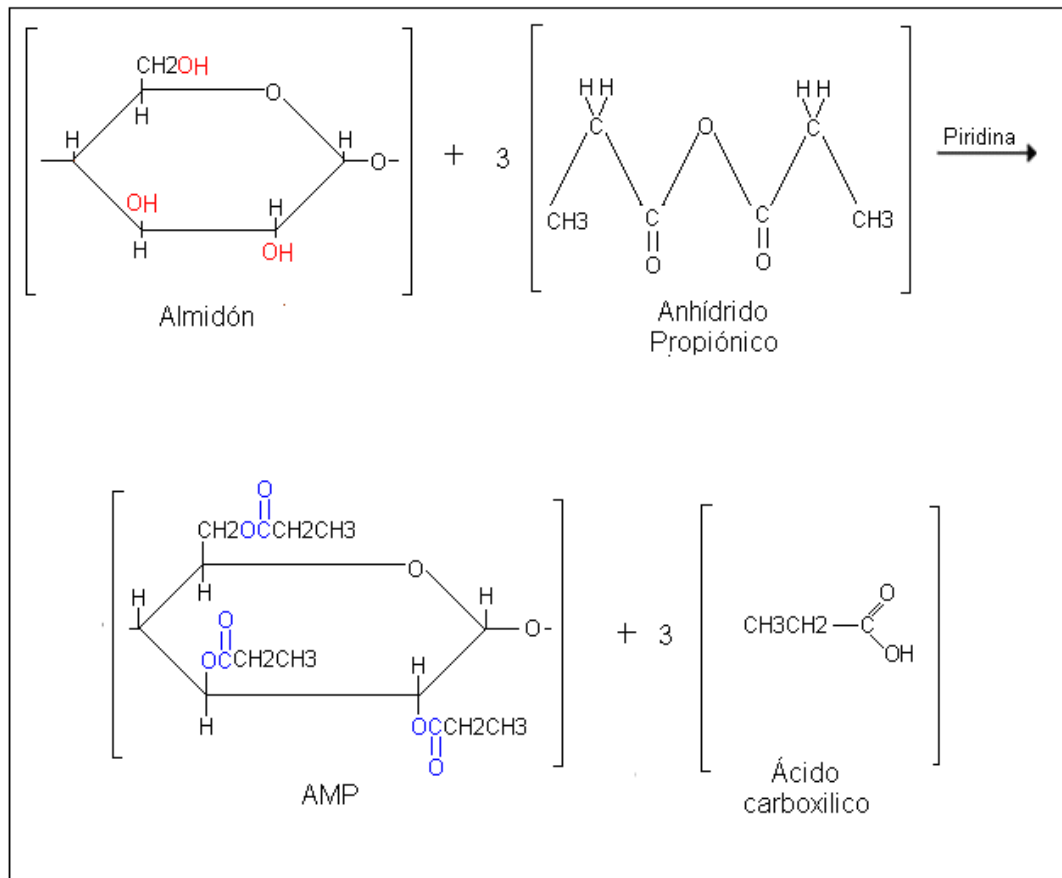
El principal aporte del trabajo fue modificar el almidón por reacción de acilación con anhídrido propiónico para posteriormente mezclarlo con el aceite de higuera. Estas suspensiones se emplearon en la síntesis de los PU. Al modificar los grupos hidroxilos del almidón por grupos ésteres las propiedades de los PU variaron. Se buscó comprender como afectaron las interacciones del agente modificador (AMP) en las propiedades fisicomecánicas, térmicas y fisicoquímicas de los elastómeros de PU y compararlos con los homólogos obtenidos a partir de suspensiones aceite-almidón. Al modificar el almidón la adhesión interfacial con la matriz de PU cambió con respecto a la molécula de almidón sin modificar, debido a la afinidad de los grupos funcionales presentes en las moléculas.

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### MATERIALES

- Aceite de higuera: Es un aceite que se caracteriza por que el 90% de él corresponde al triglicérido de ácido ricinoléico. El ácido ricinoléico contiene grupos hidroxilos. El índice de hidroxilo del aceite de higuera es 161+/-2 mg KOH/g [9].
- Isoforona diisocianato (IPDI): Está constituido por dos grupos funcionales de  $-N=C=O$ . Son grupos de elevada reactividad dado el alto contenido de insaturación [5].
- Almidón modificado por reacción con anhídrido propiónico (AMP): Se encontró un problema con el carácter hidrofílico de la molécula de almidón en contraste con la molécula de PU. Se estudió la reacción de acilación como una estrategia para modificar el carácter del almidón original. Esta reacción ocurre cuando los grupos alcoholes de los carbohidratos se convierten en ésteres por reacción con anhídridos de ácidos carboxílicos [2] (ver Figura 1). La molécula de AMP se caracteriza por que el 38% de ella corresponde al grupo propionato. El AMP fue sintetizado y suministrado por un proyecto paralelo a este, realizado por el Grupo de Investigación de Polímeros [4].

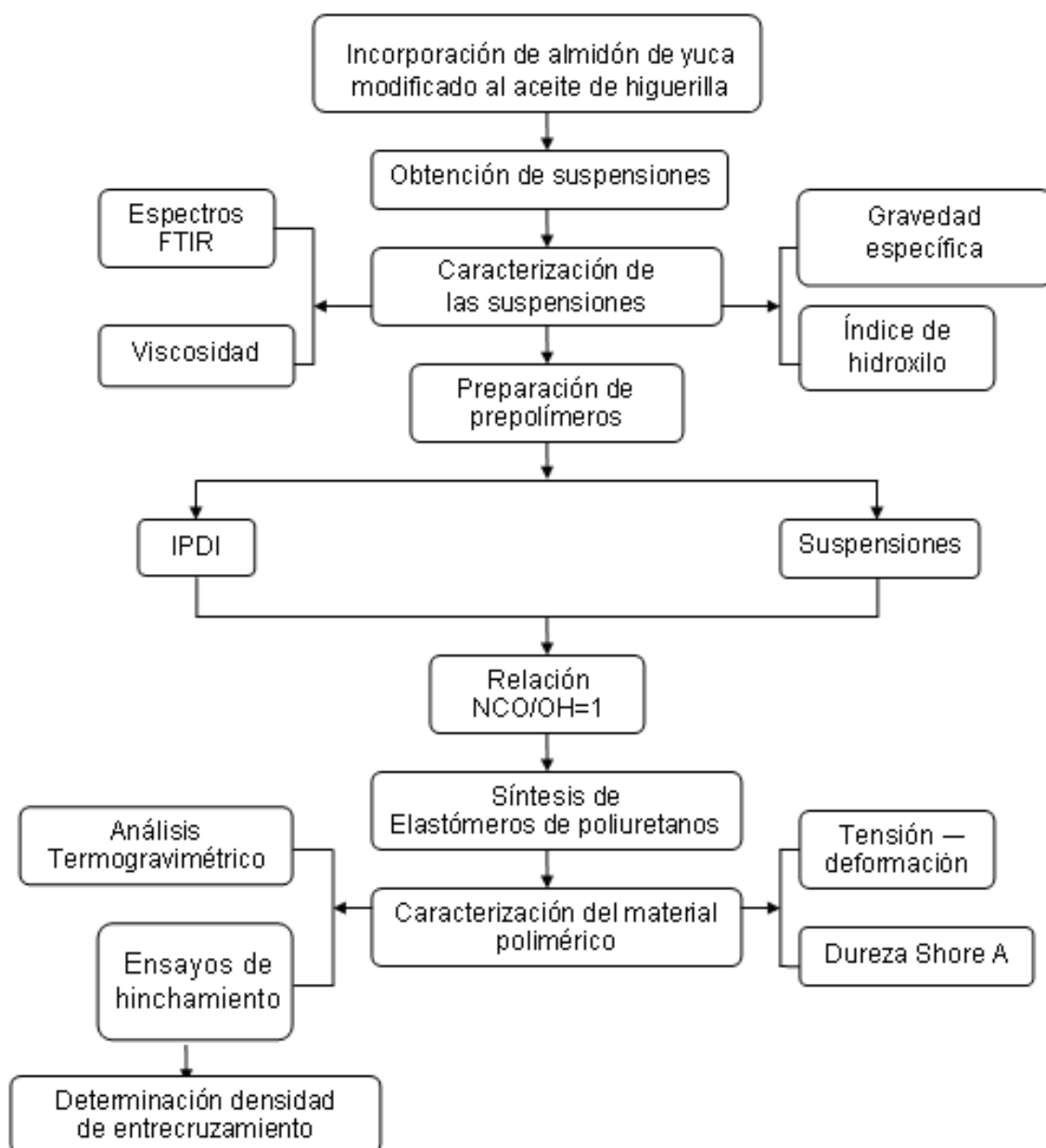
**Figura 1** Reacción de acilación de la molécula de almidón de yuca con anhídrido propiónico [4]



## 2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.2.1 Metodología experimental

Figura 2 Diagrama de la metodología experimental

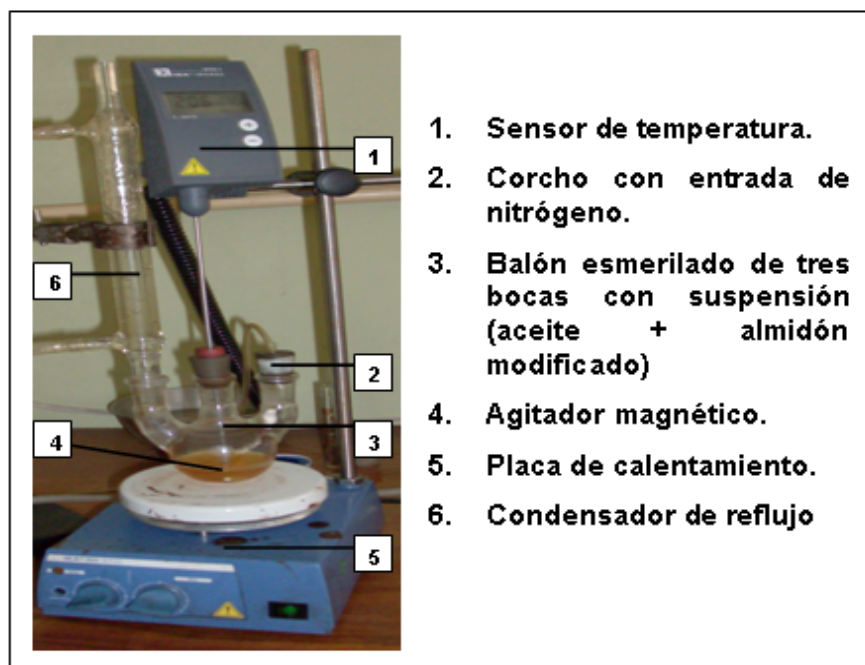


## 2.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.3.1 Preparación de suspensiones aceite de higuera-almidón de yuca modificado con anhídrido propiónico en presencia de un catalizador

Se realizó en un balón-reactor de 3 bocas equipado con sensor de temperatura, agitador magnético de 200 rpm, atmósfera inerte de nitrógeno y condensador de reflujo (ver Figura 3). El aceite de higuera se cargó y se mantuvo a 100°C durante 10 minutos para retirar las trazas de humedad. La temperatura se elevó lentamente a 130°C y posteriormente se adicionó los gránulos de AMP y óxido de plomo como catalizador (PbO) con relación 0.05% (masa PbO/masa de aceite). El proceso de incorporación de AMP se llevó a cabo a 210+/-5°C por 2 horas. El contenido de AMP en las suspensiones aceite-AMP fue de 0, 3, 5 y 10% con relación masa de AMP/volumen de suspensión. Se prepararon cuatro suspensiones, como se muestra en el cuadro 1 [14].

**Figura 3** Montaje para la preparación de las suspensiones



**Cuadro 1** Composiciones de las suspensiones aceite-AMP

Muestra		%P/V	Masa Almidón Modificado (g)	Masa Catalizador (g)	volumen suspensión (ml)	Masa Aceite Higuierilla (g)
Suspensión 0	S0	0	0.00	0.000	30	30
Suspensión 3	S3	3	0.91	0.010	30	25
Suspensión 5	S5	5	1.51	0.010	30	20
Suspensión 10	S10	10	5.00	0.020	50	41

El (%P/V) relaciona la masa de almidón y el volumen total de suspensión  
Fuente: autores del proyecto

### 2.3.2 Caracterización de las suspensiones

Las suspensiones aceite-AMP se caracterizaron en sus propiedades fisicoquímicas a través de las siguientes pruebas:

2.3.2.1 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR): Los espectros infrarrojos del almidón puro, AMP, aceite de higuierilla y las suspensiones aceite-AMP se obtuvieron en el equipo espectrómetro FTIR Nicolet Avatar 360 en un intervalo de longitud de onda entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ .

2.3.2.2 Gravedad específica: Se determinó utilizando un picnómetro de 2ml y se midió la gravedad específica con respecto a la densidad del agua a 25°C con base en la norma ASTM D792-86.

2.3.2.3 Viscosidad: Esta propiedad se midió en un viscosímetro marca Brookfield, utilizando una aguja No 31, a una frecuencia de 200 rpm y una temperatura de 27 $\pm$ 2°C.

2.3.2.4 Índice de hidroxilo: Esta prueba se realizó con el fin de medir y observar el aumento de grupos hidroxilos en las suspensiones preparadas con respecto al valor del aceite puro. Es una medida importante para establecer la reactividad de

las suspensiones aceite-AMP con diisocianatos. El índice de hidroxilo se determinó con base en la norma ASTM D1957-86.

### 2.3.3 Síntesis de elastómeros de poliuretano

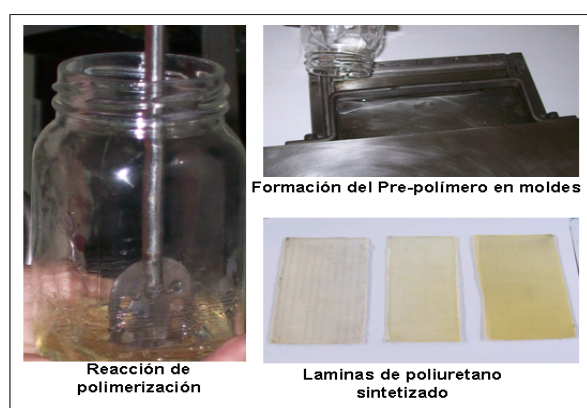
Se mezclaron las suspensiones aceite-AMP con el diisocianato de isoforona (IPDI), según la relación NCO/OH previamente establecida (ver Cuadro 2). La mezcla se agitó mecánicamente hasta alcanzar una consistencia y viscosidad (formación del prepolímero, ver Figura 4). El prepolímero se sometió a vacío para retirar las burbujas de aire. Se vertió en un molde de dimensiones 15cm\*15cm\*0.3cm. El periodo de curado constó de dos etapas, la primera a temperatura ambiente de 4 horas y la segunda a 90 °C durante 12 horas [1,14].

**Cuadro 2** Composiciones de los elastómeros de PU

Muestra		%P/V	Valor Índice OH $\left[ \frac{mgKOH}{gmuestra} \right]$	W <sub>SUSPEN</sub> SIÓN (g)	W <sub>IPDI</sub> (g)	$\left( \frac{NCO}{OH} \right)$
Suspensión 0	S0	0	160.62	20.2	6.37	1
Suspensión 3	S3	3	162.63	17.94	5.90	1
Suspensión 5	S5	5	163.23	12.66	4.20	1
Suspensión 10	S10	10	164.74	28.09	9.25	1

Fuente: autores del proyecto

**Figura 4** Preparación láminas de elastómeros de PU



## **2.3.4 Caracterización de elastómeros de poliuretano**

### **2.3.4.1 Caracterización fisicomecánica de los poliuretanos**

2.3.4.1.1 Tensión-deformación y dureza Shore A: Las pruebas de resistencia a tensión-deformación se realizaron en la empresa COLOMBIANA DE EXTRUSIÓN S.A. en un equipo de prueba universal Tinius-Olsen de carga máxima 50000N. La velocidad de prueba fue 2cm/min a una temperatura 19+/-2°C, según la norma ASTM D638. Las dimensiones de las probetas de PU fueron de 40mm\*6mm\*3mm. Se tomaron medidas a tres probetas de PU sintetizadas.

La dureza de los materiales se determinó según la norma ASTM D785. Esta prueba se realizó utilizando un durómetro Shore A y se tomaron medidas en 10 puntos dentro de la lámina del PU.

2.3.4.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA): El comportamiento térmico de las muestras de PU 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. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min en un intervalo de temperatura entre 25-700°C. Los ensayos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno.

### **2.3.4.2 Caracterización fisicoquímica de los poliuretanos**

2.3.4.2.1 Ensayos de hinchamiento: Esta prueba se evaluó según norma ASTM D543-67. Las muestras de PU tomadas fueron cilindros de 1.2 de diámetro y 0.2 de espesor. Se utilizó acetona como solvente (presentó el mayor grado de hinchamiento). Las muestras se sumergieron en el solvente por 7 días. Durante este tiempo se registraron cambios en la superficie de los PU. Al finalizar este periodo, las muestras se secaron y se removió el exceso de acetona [16].

El porcentaje de absorción fue calculado usando la siguiente ecuación

$$\% \text{Hinchamiento} = \frac{m_t - m_i}{m_i} * 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

$m_t$ : masa de la muestra en el tiempo  $t$  (7 días en este caso)

$m_i$ : masa de la muestra inicial.

Este procedimiento se llevó a cabo en tres muestras de cada PU sintetizado para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

La densidad de entrecruzamiento de los PU se calculó usando la ecuación de Flory-Rehner [16]:

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

Donde:

$\nu_c$  = Número efectivo de cadenas entrecruzadas

$V_1$  = Volumen molar del solvente

$\chi_{12}$  = Parámetro de interacción solvente-polímero

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

$V_o$  = Volumen del polímero sin hinchar (seco)

$V$  = Volumen del polímero hinchado en el punto de equilibrio (punto en el cual el grado de hinchamiento no cambia)

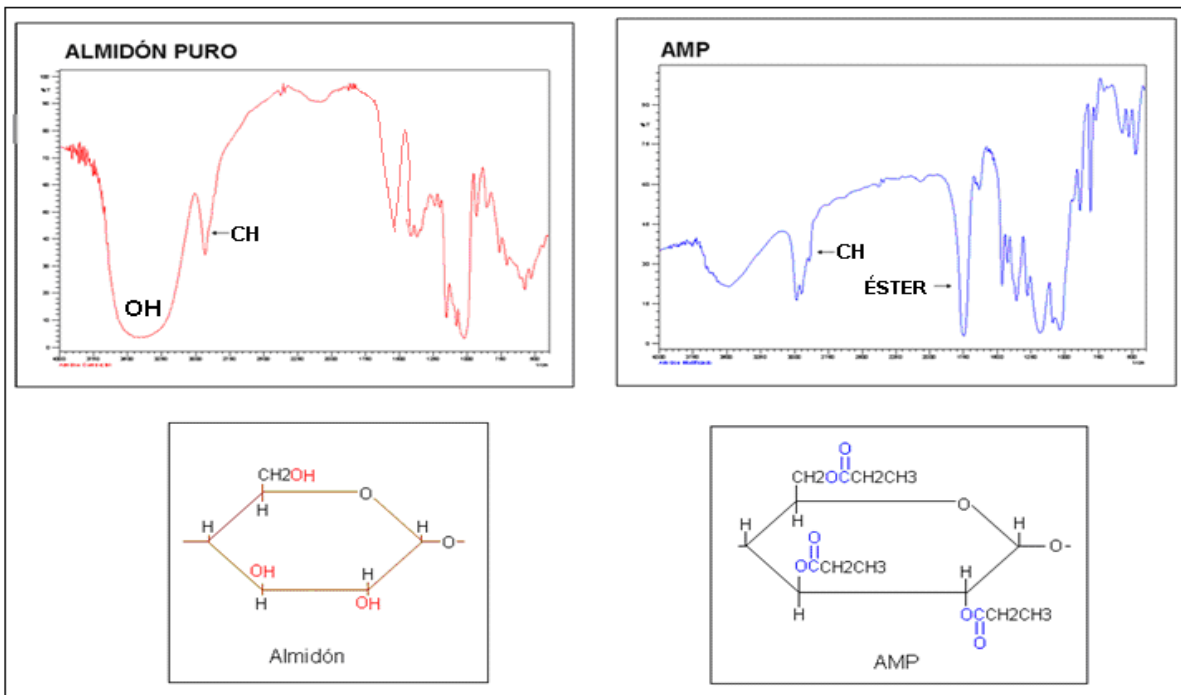
El parámetro de interacción  $\chi_{12} = 0.462$  fue tomado de los datos reportados por Valero y colaboradores [14].

### 3 ANÁLISIS Y RESULTADOS

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DE SUSPENSIONES

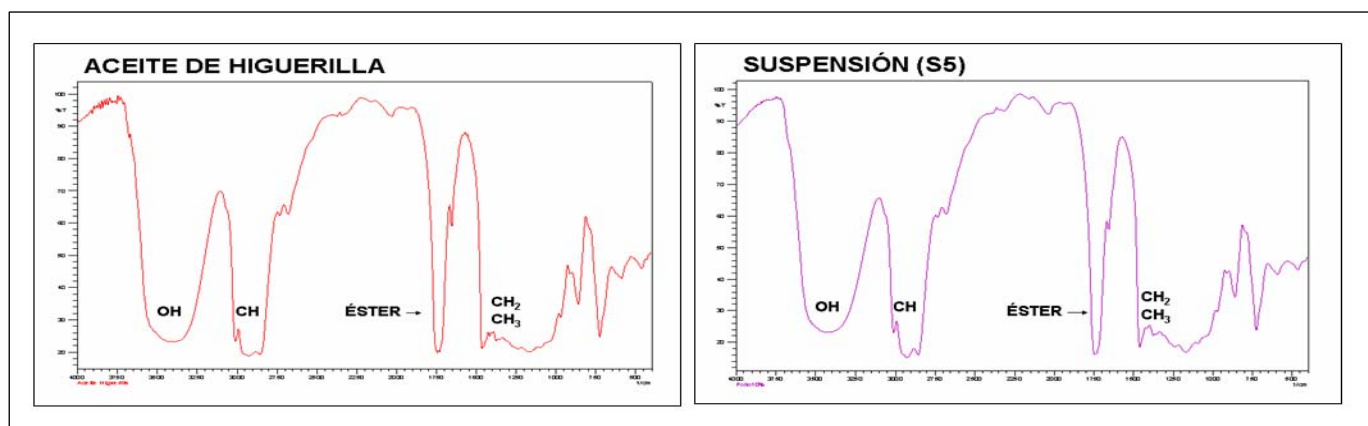
**3.1.1 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).** En la figura 5 se muestra el espectro del almidón puro y el espectro del AMP. Se observa en el espectro del AMP un pico de fuerte intensidad a una longitud de onda de  $1750\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la banda de absorción del grupo éster, mientras que el espectro del almidón original no la registra. Se observa también que la banda correspondiente a los grupos OH a una longitud de onda de  $3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  disminuye la intensidad en el espectro del AMP en comparación al almidón puro. Este efecto se debe a que al modificar el almidón puro por reacción de acilación se reemplazan los grupos hidroxilos de la molécula de almidón por grupos ésteres.

**Figura 5** Espectros FTIR y estructuras químicas del almidón puro y AMP



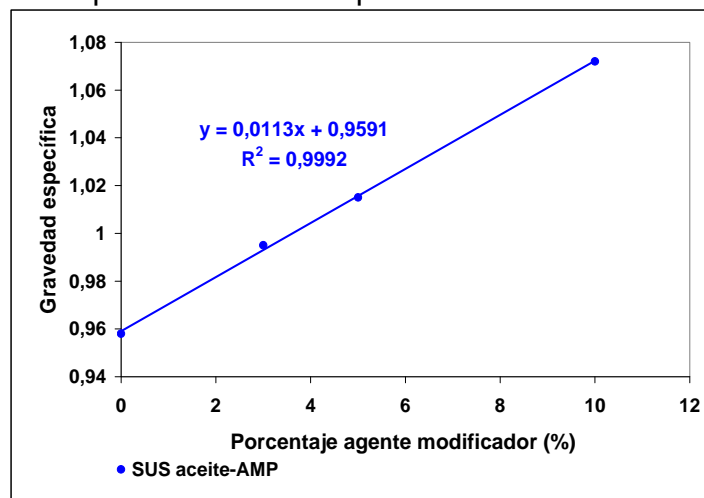
La Figura 6 muestra los espectros FTIR del aceite de higuera y las suspensiones aceite-AMP. No se presentaron cambios en ninguna de las bandas de absorción. Las bandas corresponden a los grupos OH ( $3429-3377\text{cm}^{-1}$ ), CH ( $3006-2854\text{cm}^{-1}$ ), éster ( $1743\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  ( $1454\text{cm}^{-1}$ ). Al incorporar el AMP al aceite de higuera a través de una mezcla física no ocurre cambios en la estructura. Este resultado valida los datos obtenidos del índice de hidroxilo de las suspensiones aceite-AMP.

**Figura 6** Espectros FTIR del aceite de higuera y las suspensiones aceite-AMP.



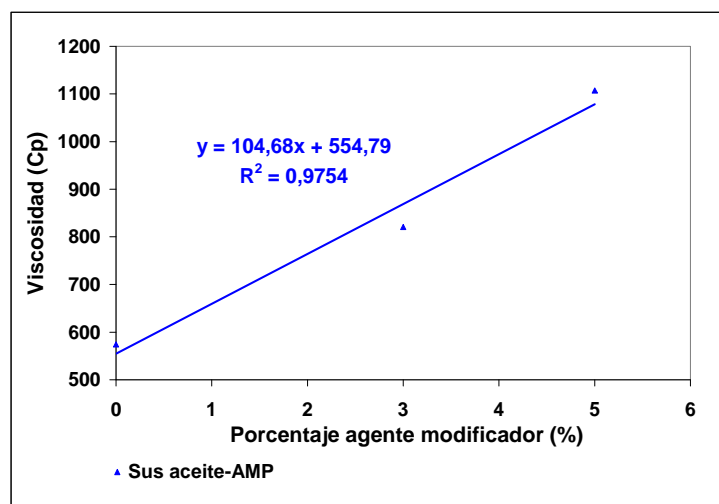
**3.1.2 Gravedad específica.** En la Figura 7 se observa un aumento de la gravedad específica en función del incremento del porcentaje de agente modificador (AMP). Esto es lógico por que al adicionar mayor masa de AMP a la suspensión la gravedad específica de esta aumenta.

**Figura 7** Gravedad específica de las suspensiones aceite-AMP



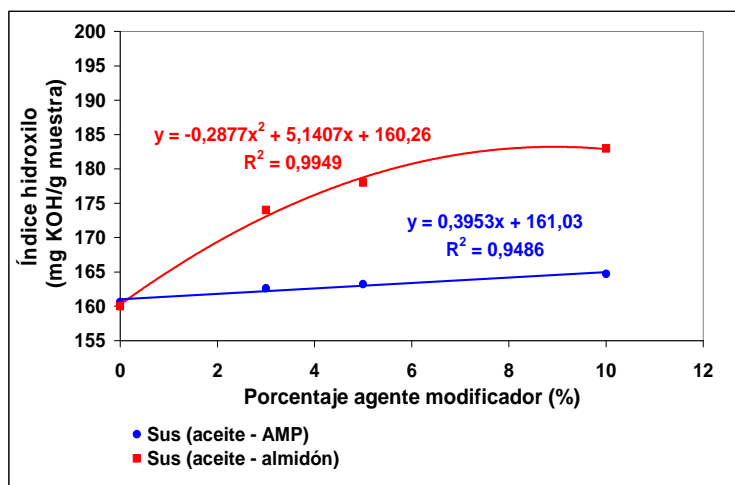
**3.1.3 Viscosidad.** La Figura 8 muestra un crecimiento de la viscosidad a medida que aumenta el porcentaje de AMP hasta un 5%. Al adicionar una mayor concentración de AMP a la suspensión aumenta la resistencia a fluir. Para suspensiones que contenían un porcentaje superior al 5 % de AMP, la propiedad en el equipo utilizado no se pudo medir adecuadamente.

**Figura 8** Viscosidad de las suspensiones aceite-AMP



**3.1.4 Índice de hidroxilo.** La Figura 9 muestra la relación existente entre el índice de hidroxilo de las suspensiones y el agente modificador (almidón puro y AMP). Los valores en el índice de hidroxilo de las suspensiones aceite-AMP no variaron significativamente a diferencia de las suspensiones aceite-almidón que mostraron un aumento. Este resultado se debe a que al modificar el almidón por acilación se reemplazan los grupos hidroxilos por grupos ésteres. Por lo tanto, disminuye la funcionalidad hidroxilica en comparación con el almidón original.

**Figura 9** Índices de hidroxilos de las suspensiones aceite-AMP y suspensiones aceite-almidón.

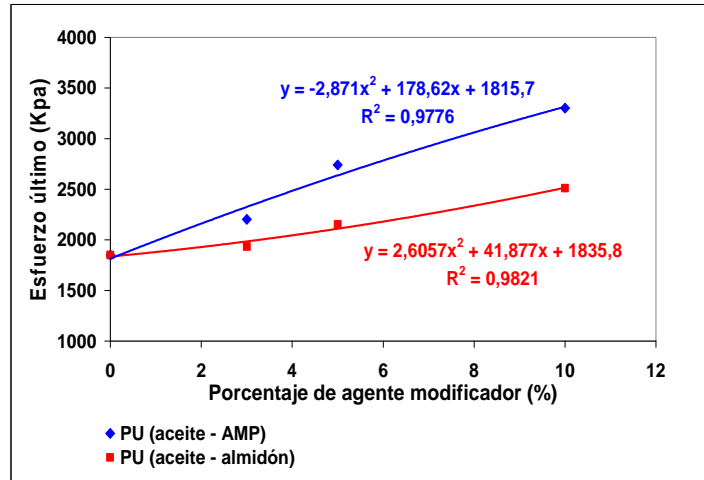


## 3.2 CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO

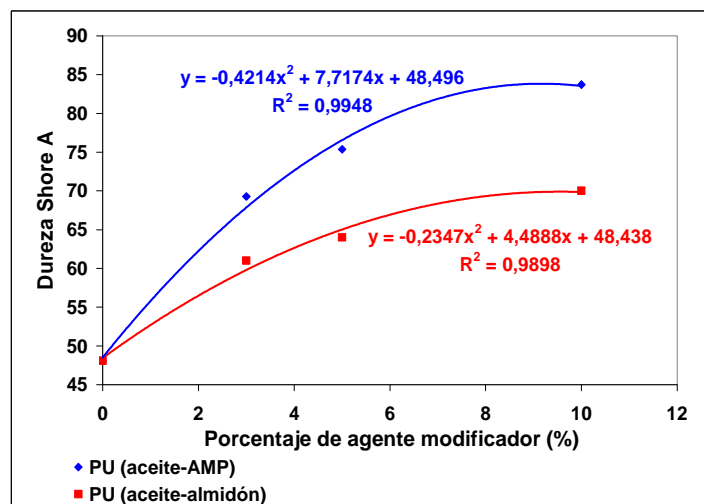
### 3.2.1 Caracterización fisicomecánica de los poliuretanos

**3.2.1.1 Tensión-deformación y dureza shore A.** En las Figuras 10 y 11 se observa un incremento en el esfuerzo último y dureza Shore A en función del porcentaje de agente modificador incorporado para los PU obtenidos de suspensiones aceite-AMP y suspensiones aceite-almidón. También se observa que el incremento en el esfuerzo último y dureza Shore A es mayor para los PU a partir de aceite-AMP que para los homólogos obtenidos a partir de aceite-almidón puro (anexo B1).

**Figura 10** Relación entre el esfuerzo último de los PU y el porcentaje de agente modificador.

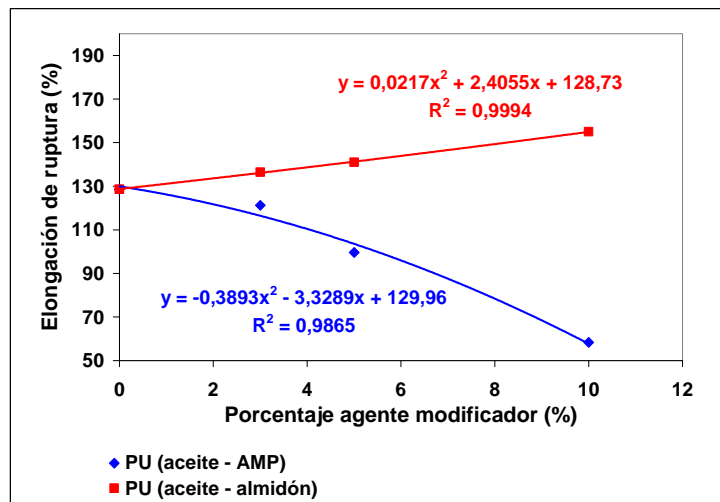


**Figura 11** Relación entre la dureza Shore A de los PU y el porcentaje de agente modificador.



En la Figura 12 se observa que para los PU obtenidos a partir de suspensiones aceite-almidón original la elongación de ruptura aumenta en función del porcentaje de agente modificador, mientras que la elongación de ruptura disminuye para los materiales obtenidos a partir de suspensiones aceite-AMP (anexo B1).

**Figura 12** Relación entre la elongación de ruptura de los PU y el porcentaje de agente modificador.



**3.2.1.2 Análisis termogravimétrico.** Los PU sintetizados a partir de suspensiones aceite-AMP presentaron tres zonas de degradación. Las temperaturas de descomposición se registran en el cuadro 3. La primera zona comprendida entre 210-330 °C presentó una pérdida de 20% en peso del material. Correspondiente a la pérdida de hidrocarburos alifáticos lineales del aceite de higuera. La segunda zona comprendida entre 330-450°C corresponde a la volatilización de los grupos presentes en las moléculas que forman los enlaces úreanos (isocianatos y ésteres que no reaccionaron). En la tercera zona entre 450-579°C se dio la descomposición de las redes de uretano.

Estas tres zonas de degradación son similares a las presentadas por los PU homólogos a partir de suspensiones aceite-almidón [14]. Este análisis valida el hecho de que no hubo cambios en la estructura de PU.

**Cuadro 3** Temperaturas de descomposición de los PU obtenidos a partir de suspensiones aceite-AMP.

Muestra	Temperatura	Porcentaje peso perdido (%)	Porcentaje de residuo (%)
<b>P0</b>	220.00	1	1.385
	326.09	10	
	430.00	60	
	550.00	99	
<b>P3</b>	210.00	1	0.0873
	327.09	21	
	420.00	63	
	560.00	98	
<b>P5</b>	209.00	1	1.497
	323.75	18	
	450.00	65	
	579.94	97	
<b>P10</b>	210.00	1	0.5940
	315.76	14	
	430.00	63	
	546.16	98	

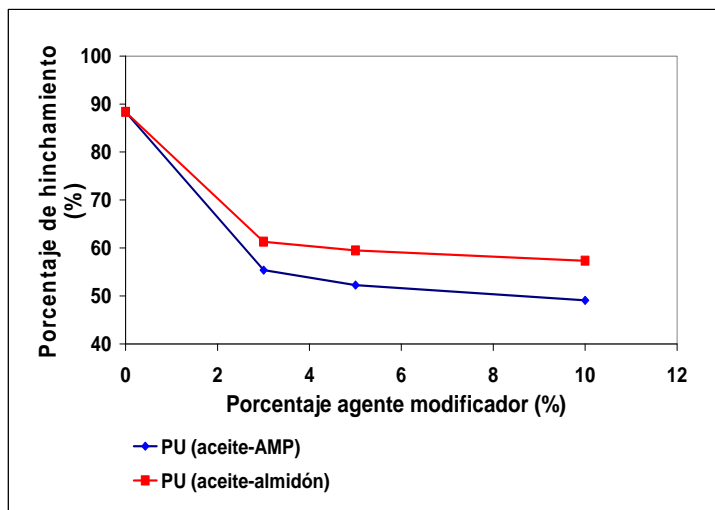
Fuente: Datos reportados del equipo TA 2050 TGA

### 3.2.2 Caracterización fisicoquímica de los poliuretanos

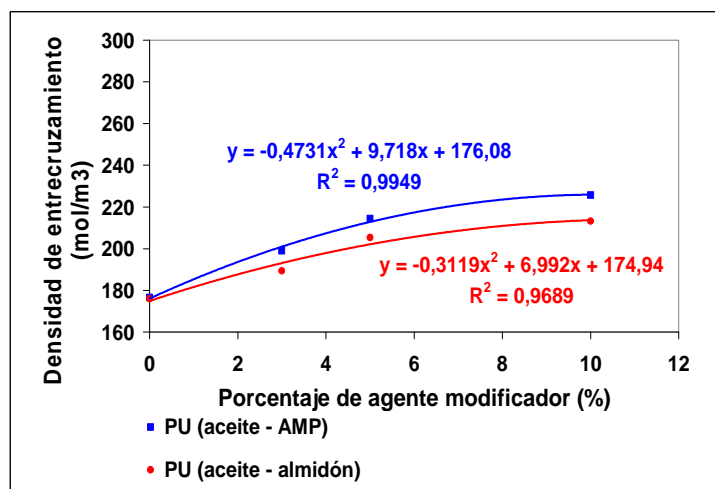
**3.2.2.1 Ensayos de hinchamiento.** En las Figuras 13 y 14 se observa una disminución en el porcentaje de hinchamiento y un aumento en la densidad de entrecruzamiento en función del porcentaje de agente modificador adicionado. También se observa que la disminución en el grado de hinchamiento es mayor para los PU obtenidos a partir de suspensiones aceite-almidón que para los homólogos obtenidos a partir de suspensiones aceite-AMP. El aumento en la

densidad de entrecruzamiento es mayor para los PU obtenidos a partir de suspensiones aceite-AMP que para los materiales obtenidos a partir de suspensiones aceite-almidón (anexo B2).

**Figura 13** Grado de hinchamiento de los elastómeros de PU a partir de las suspensiones aceite-AMP y suspensiones aceite-almidón.



**Figura 14** Densidad de entrecruzamiento de los PU obtenidos a partir de suspensiones aceite-AMP y suspensiones aceite-almidón.



## 4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados mostraron que los PU obtenidos a partir de suspensiones aceite-AMP poseen un mayor esfuerzo último y dureza Shore A, mientras que la elongación de ruptura disminuye, en comparación con las propiedades de los PU obtenidos a partir de las suspensiones aceite-almidón sin modificar. Estos resultados se deben al cambio en las interacciones que existen entre la matriz de PU y el almidón sin modificar y modificado. Cuando se utilizó el almidón original, los enlaces tipo puentes de hidrógeno ocurren entre los grupos OH del almidón y los grupos carbonilos del grupo uretano. Mientras que, cuando se utilizó AMP los puentes de hidrógeno ocurren entre los grupos carbonilos del AMP y los grupos N-H del grupo uretano [8,12] (ver Figura 15). Las fuerzas intermoleculares presentes entre los grupos se calcularon por la ley de Coulomb basada en los enlaces-longitud y la relación de las fuerzas de Van der Waals entre dos moléculas polares [12]. Para el cálculo se tuvo en cuenta el momento dipolar (indicador de la polaridad general de una molécula) del grupo éster ( $\mu=2$  D), grupo OH ( $\mu=1.5$  D) y se estimó el momento dipolar del grupo uretano ( $\mu=3.5$  D). La fuerza de atracción que existe entre la matriz de PU y el AMP

$\left( F = 3.706 * 10^{-42} \frac{C^2}{\text{Å}^2} \right)$  es mayor con respecto a la fuerza entre la matriz de PU y el

almidón original  $\left( F = 2.832 * 10^{-42} \frac{C^2}{\text{Å}^2} \right)$ . Los cálculos de estas fuerzas se muestran

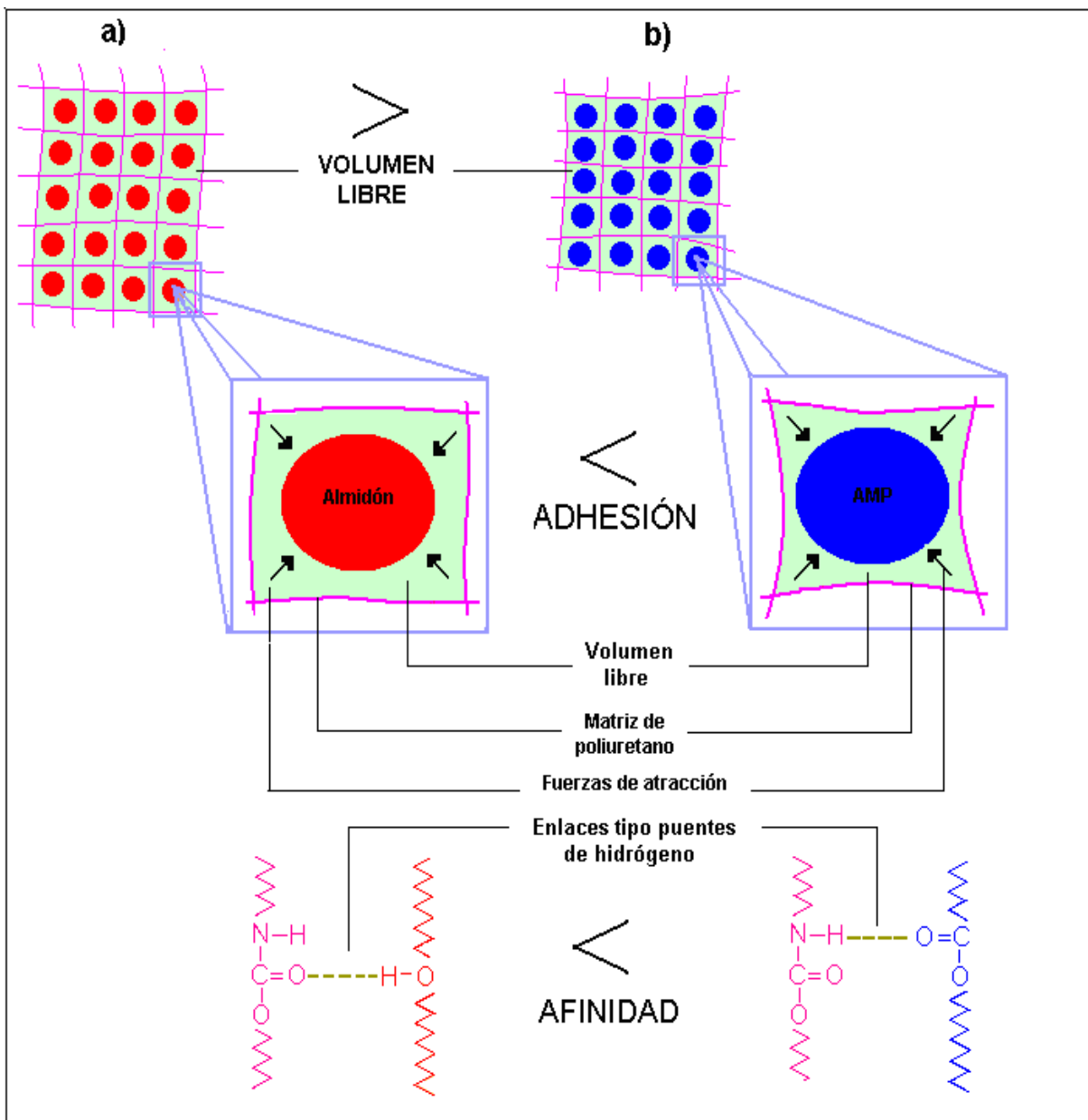
en el anexo C. Al aumentar la polaridad entre los grupos funcionales crece la afinidad entre la matriz de PU y el AMP, por lo que las cadenas se atraen y el volumen libre del polímero disminuye en comparación con el polímero sintetizado a partir del almidón original. Los resultados obtenidos de la variación del porcentaje de hinchamiento validan este comportamiento.

En los sistemas de PU obtenidos a partir de suspensiones aceite-AMP se encontró que la disminución en el porcentaje de hinchamiento obedece a un incremento en la adhesión interfacial entre el PU y el AMP.

Los resultados encontrados de la densidad de entrecruzamiento a partir de ensayos de hinchamiento de los materiales obtenidos de suspensiones aceite-AMP sustentan el incremento en la adhesión interfacial debido a que la densidad de entrecruzamiento aumentó en función de la concentración de AMP como respuesta a una mayor afinidad y no relacionado con el cambio en el entrecruzamiento de la red polimérica.

La explicación de los resultados de la densidad de entrecruzamiento también se relacionó con el tipo de ensayo que se utilizó para determinarla. Esta prueba es función del volumen libre. Por lo tanto, se encontró que no fue la adecuada para PU sintetizados a partir de almidón modificado y sin modificar que actúan como agente reforzante de la red.

**Figura 15** Esquema de la adhesión interfacial de la matriz de PU con a) la molécula de almidón, b) la molécula de AMP.



## 5 CONCLUSIONES

- Se encontró que no fue posible lograr una incorporación química del AMP al aceite de higuera al hacer la suspensión, debido a que no hubo una interacción química entre los grupos hidroxilo del aceite de higuera y los grupos propionato del AMP. Por lo tanto, este actuó como agente reforzante de la red.
- Los elastómeros de PU obtenidos de las suspensiones aceite-AMP poseen un mayor esfuerzo último, una mayor dureza y una menor elongación de ruptura que los materiales homólogos obtenidos a partir de suspensiones aceite-almidón. Estas propiedades obedecieron a una mayor adhesión interfacial presente entre los gránulos de AMP (fase dispersa) y la matriz de PU (fase continua), debido a que las fuerzas de atracción (relacionada con la polaridad de las moléculas) son mayores entre el PU y el AMP que para PU y almidón original, bajo las condiciones de síntesis teniendo la misma relación NCO/OH e igual porcentaje de agente modificador.

## **6 RECOMENDACIÓN**

Se sugiere cambiar el tipo de ensayo para determinar la densidad de entrecruzamiento de PU sintetizados a partir de suspensiones aceite-AMP, por el modelo descrito de la teoría de elasticidad para corroborar el comportamiento constante que se esperaba obtener de esta propiedad.

## 7 BIBLIOGRAFIA

- 1 Cabrera, J., Navas, K., Pulido, J., Valero, M., Síntesis y caracterización de redes poliméricas interpenetradas (SINs) formadas por poliestireno y poliuretano obtenido a partir de polioliol-suspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca. *Revista Ingeniería e Investigación*. 27(1), 51 (2007).
- 2 Carey, F., *Química Orgánica*, Tercera edición, McGrawHill, España 1999. 111, 421, 725 p.
- 3 Desai, S., Thakore, I., Sarawade, B., Devi, S., Structure–Property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker, *Polym. Eng. Sci.*, 40 (5), 1200 (2000).
- 4 Gonzáles, C., Ruíz, L., Pulido, J., Ramírez, A., Obtención de almidón de yuca modificado a partir de una reacción de acilación con anhídrido propiónico., Tesis en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2008.
- 5 Harper, C., *Handbook of plastics and elastomers*, McGraw-Hill, 1975. 106-118 p.
- 6 Hernández, J., Posada, J., Pulido, J., Ramírez, A., Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretanos a partir de almidón de yuca y aceite de higuera modificados., Tesis en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2005.
- 7 Monteavaro, L., Da Silva, E., Costa, A., Polyurethane networks from formiated soy polyols: synthesis and mechanical characterization. *Journal of*

- the American Oil Chemists' Society, ProQuest Science Journals. 365(2005).
- 8 Wiley, J., & sons., Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Plastics, Resins, Rubbers, Fibers. Edit. Board. United States of America, 1971. Vol. 11, 526-529 p.
  - 9 Othmer, K., Enciclopedia temática de química. 1ª Ed. México: Limusa, 1998 tomo 1, 8 p.
  - 10 Ratto, J., Stenhouse, P., Auerbach, M., Mitchett, J., Farrell, R., Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system, Polymer 40, 6777 (1999).
  - 11 Santayanon, R., Wootthikanokkhan, J., Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. Carbohydrate Polymers, 51, 17 (2003).
  - 12 Speakman, J., The hydrogen bond and other intermolecular forces, first published, London: The chemical society, 1975. 2-5p.
  - 13 Valero, M., Pulido, J., Ramírez, A., Cheng, Z., Determinación de la densidad de entrecruzamiento de poliuretanos obtenidos a partir de aceite de ricino modificado por transesterificación, Rev. Polímeros Ciencia y Tecnología. Aceptado para publicación.
  - 14 Valero, M., Pulido, J., Ramirez, A., Cheng, Z., Relación estructura-propiedades de poliuretanos obtenidos a partir de recursos renovables, Rev. Iberoamer. Polím., 8(3), 203 (2007)

- 15 Vega, J., Sibaja, M., Hernández, M., Alvarado, P., Síntesis y caracterización de redes elastoméricas de poliuretano (EPU) utilizado en la elaboración de calzado. I. Estudio de la relación estructura – propiedad. *Rev. Iberoamer. Polím.*, 7(2), 99 (2006)
  
- 16 Yongshang, L., Zhang, L., Zhang, X., Zhou, Y., Effects of secondary structure on miscibility and properties of semi-IPN from polyurethane and benzyl Konjac glucomannan, *Polymer*, 44, 6689 (2003).

## 7 ANEXOS

### Anexo A

#### A1. Calculo del índice de hidroxilo (Según Norma ASTM D1857-86)

Según la norma ASTM D1857-86, el índice de hidroxilo calculado como el número de miligramos de KOH equivalente al contenido de Grupos OH presentes en un gramo de la muestra estudiada, se expresa así:

$$IndiceOH = \frac{56.1 * N * \left( B + \frac{S * A}{C} - V \right)}{S} \quad \left[ \frac{mgKOH}{gmuestra} \right]$$

Donde:

N = Normalidad de la solución de KOH.

A = Volumen de KOH para el valor ácido (ml).

B = Volumen de KOH para el blanco (ml).

C = Muestra usada para el valor ácido (g)

V = Volumen de KOH para la muestra (ml)

S = Muestra usada para la acetilación (g)

#### A2. Procedimiento para la medición del índice de hidroxilo

Se pesan 2g de suspensión en un balón redondo de 250ml. Se agregan 5ml de solución piridina – anhídrido acético. La muestra se calienta en baño María durante una hora (la muestra debe agitarse cada 5 min. aprox.); luego se agrega por la boca del condensador 10ml de agua destilada, y se calienta por 10 minutos mas. Cuando la muestra este fría, se le agrega 25ml de butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5N (una vez agregada la fenolftaleina).

Se pesan de 9 a 11 g de la muestra en otro balón, para determinar el valor ácido. Se le adicionan 10ml de piridina neutralizada. La muestra se calienta en baño María durante una hora (la muestra debe agitarse cada 5 minutos aprox.); luego se agrega por la boca del condensador 10ml de agua destilada y se calienta por 10 minutos mas. Cuando la muestra este fría, se le agregan 25ml de butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5N (una vez agregada la fenolftaleina).

Para determinar el blanco se toman 5ml de la solución piridina – anhídrido acético. Se calienta en baño María durante una hora (debe agitarse cada 5 minutos aprox.); luego se agregan por la boca del condensador 10ml de agua destilada, y se calienta por 10 minutos más. Cuando la solución este fría, se le agregan 25ml de butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5N (una vez agregada la fenolftaleina).

## Anexo B

**Cuadro B1 Resultados caracterización fisicomecánica de los poliuretanos**

Agente modificador	Poliuretanos	Esfuerzo último (kpa)	Elongación de ruptura (%)	Dureza Shore A
almidón	PU0	1800	128,1	48,1
	PU3	1934	136,5	61,3
	PU5	2153	141,1	64,3
	PU10	2509	155,1	70,1
AMP	PU0	1800	128,3	48,3
	PU3	2203	121,2	69,3
	PU5	3232	99,5	75,4
	PU10	3300	58,3	83,7

**Cuadro B2 Resultados caracterización fisicoquímica de los poliuretanos**

Agente modificador	Poliuretanos	Grado de hinchamiento	Densidad de entrecruzamiento (mol/m <sup>3</sup> )
almidón	PU0	88,35	176,61
	PU3	61,33	189,33
	PU5	59,47	205,28
	PU10	57,32	213,22
AMP	PU0	88,35	176,63
	PU3	55,00	199,02
	PU5	52,26	214,49
	PU10	49,00	225,72

## Anexo C

### Cálculo de las fuerzas intermoleculares.

El cálculo de la fuerza total se determinó por la siguiente ecuación [12]:

$$F = F_A - F_R = \left[ \frac{a_1^2}{d_1^2} + \frac{a_2^2}{d_2^2} \right] - \left[ \frac{a_3^2}{d_3^2} + \frac{a_4^2}{d_4^2} \right]$$

Donde:

$$F_A = \text{Fuerza de atracción} \left( \frac{C^2}{\text{\AA}^2} \right)$$

$$F_R = \text{Fuerza de repulsión} \left( \frac{C^2}{\text{\AA}^2} \right)$$

$$a^2 = q_1 \cdot q_2 \text{ (C}^2\text{)}$$

$$q = \text{Carga} = \mu/d \text{ (C)}$$

$$\mu = \text{Momento dipolar (D)}$$

$$d = \text{Radios de enlace} \left( \text{\AA} \right)$$

**Figura C** Fuerzas de atracción entre la matriz de PU con a) la molécula de almidón, b) la molécula de AMP.

