

Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de polioliol-suspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca

Jorge Enrique Pulido Flórez, Juan Manuel Cabrera Anaya, Kelly Johanna Navas Gómez, Manuel Fernando Valero Valdivieso*

Grupo de Investigación en Polímeros, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. A. A. 678, Bucaramanga, Colombia.

(Recibido el 14 junio de 2005. Aceptado el 31 de agosto de 2006)

Resumen

En este trabajo se llevó a cabo una doble modificación del aceite de higuera mediante transesterificación con pentaeritritol y posterior incorporación de almidón de yuca, obteniéndose los denominados polioliol-suspensiones, los cuales se caracterizaron mediante: índice de hidroxilo, viscosidad y gravedad específica. A partir de los polioliol-suspensiones se sintetizaron elastómeros de poliuretano, utilizando MDI como diisocianato. Estos materiales se caracterizaron mediante resistencia a la tensión, dureza y ataque químico. Se utilizaron diferentes cantidades de pentaeritritol y tres especies de almidón en la doble modificación del aceite con el fin de aumentar la funcionalidad hidroxílica y el porcentaje de amilopectina. Además, se varió la relación de grupos funcionales reactivos NCO/OH en la síntesis de los materiales. Se encontró que la adición de un 5% de almidón a los polioliol generó incrementos del índice de hidroxilo en los polioliol-suspensiones y una mejora de las propiedades físico-mecánicas en los materiales sintetizados al compararlos con los sintetizados por vías independientes de modificación del aceite, obteniéndose una amplia gama de materiales.

----- *Palabras clave:* aceite de higuera, almidón de yuca, transesterificación, poliuretanos.

* Autor de correspondencia. Teléfono: +57+7 634 47 46, fax: +57+7 634 46 84, correo electrónico: jpulido@uis.edu.co.

Synthesis and characterization of polyurethane elastomers from polyol-suspensions of castor oil and yucca starch

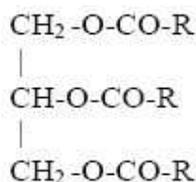
Abstract

A double modification of castor oil by means of transesterification with pentaerythritol followed by incorporation of yucca starch was conducted. This led to obtaining the so-called polyol-suspensions, which were characterized by: hydroxyl value, viscosity and specific gravity. Polyurethane elastomers were then synthesized from the suspensions, using MDI as diisocyanate. The elastomers were characterized by tensile strength, hardness and resistance to chemical attack. In order to enhance the hydroxylic functionality and the percentage of amylopectin, different amounts of pentaerythritol and three starch species were used in the double modification; the ratio of the reactive functional groups NCO/OH in the synthesis was also varied. It was found that the addition of a 5% of starch to polyols caused increments of the hydroxyl value in the polyol-suspensions, as well as improvements of the physical-mechanical properties of synthesized materials, compared to those materials synthesized from independent ways of oil modification, therefore obtaining a wide range of materials.

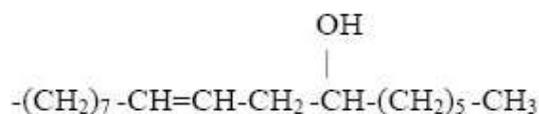
----- *Key words:* castor oil, yucca starch, transesterification, polyurethane.

Introducción

El aceite de higuera, extraído de la semilla de la planta de higuera (*Ricinus communis*), es uno de los pocos glicéridos naturales casi puros, pues aproximadamente el 90% de su composición corresponde al triglicérido del ácido ricinoleico, el cual tiene la siguiente estructura:



El grupo R contiene un enlace insaturado y un grupo hidroxilo:



Numerosos estudios se han realizado empleando el aceite de higuera como materia prima para la obtención de elastómeros debido a su estructura química y funcionalidad. En la búsqueda de nuevas aplicaciones industriales para productos renovables en el campo de los materiales poliméricos, con el fin de reemplazar polioles sintéticos en la producción de poliuretanos entrecruzados con alta resistencia al impacto, se han desarrollado algunas investigaciones con aceite de higuera modificado. En el tema de los poliuretanos se encuentran trabajos de gran interés, entre ellos el de Desai [1], quien utilizó el almidón como entrecruzante en elastómeros de poliuretano, y el de Seung-Kyu [2], quien 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 mientras que la fuerza tensil aumenta.

En el Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander se han publicado trabajos recientes en los que se utiliza aceite de higuera modificado por dos vías: a) reacción de transesterificación con pentaeritritol [3] y b) incorporación de almidón de yuca [4]. Con estas

modificaciones se obtuvieron polioles de mayor índice de hidroxilo que fueron utilizados en la síntesis de elastómeros de poliuretano, los cuales presentaron una estructura más compleja debido a la formación de elastómeros compuestos por varias redes de poliuretano, dada la estructura hidroxílica del almidón.

La novedad de este trabajo consiste en combinar las dos rutas anteriores al hacer una doble modificación del aceite para obtener polioliol-suspensiones, los cuales se emplearán en la síntesis de elastómeros; además, se estudiará el efecto que tiene la doble modificación sobre las propiedades fisicomecánicas, térmicas y fisicoquímicas de los materiales obtenidos.

Procedimiento experimental

Materiales

El análisis del aceite de higuera empleado, distribuido comercialmente en Bucaramanga, es el siguiente: índice de hidroxilo: 160 mg KOH/g; índice de acidez: 2,33 mg KOH/g; viscosidad Brookfield a 26 °C: 572 cp; gravedad específica: 0,958; contenido de ácido ricinoleico: 90,36%. El análisis del almidón se reporta en la tabla 1.

Modificación del aceite de higuera con pentaeritritol

Esta primera modificación consistió en una reacción de transesterificación a 210 ± 5 °C del aceite de higuera con pentaeritritol como agente modificador y óxido de plomo como catalizador, para obtener un polioliol de mayor funcionalidad. Esto se llevó a cabo en un balón de dos litros con cuatro bocas esmeriladas sobre una manta de calentamiento. En cada una de las bocas del balón se ubicaron: un termómetro, un condensador de reflujo para evitar pérdidas de reactivos y productos, un agitador mecánico de vidrio a una velocidad constante de 200 r. p. m. y un corcho con capilares, que al adicionar y retirar nitrógeno, mantiene una atmósfera inerte dentro del balón. Se emplearon tres relaciones másicas de pentaeritritol/aceite de higuera

Tabla 1 Análisis del almidón empleado (CIAT-CLAYUCA)

Característica	Variedad de almidón	
	Brasileira (B)	Venezolana (V)
Nombre regional		
Genotipo CIAT	MCOL 2737	MCOL 2215
Humedad (%)	6,18	5,34
Densidad aparente (g/mL)	0,73	0,71
Contenido de amilosa (%)	11,9	19,3
Tg, Temperatura de gelatinización °C	65,12	70,75

obteniéndose sendos polioles (P) así: poliol 0 (P0): 1,32%, poliol 1 (P1): 2,64%, poliol 2 (P2): 5,28%.

Incorporación del almidón de yuca al aceite modificado

En esta segunda modificación, se incorporó 5% de almidón de yuca (este porcentaje relaciona la masa de almidón y el volumen total de poliol-suspensión) a cada uno de los polioles preparados en la etapa anterior. Se utilizó un montaje similar al de la primera modificación (esta vez sin utilizar el condensador de reflujo) y a 130 ± 5 °C. Se emplearon tres especies de almidón de yuca, cada una con cantidades diferentes de amilosa: venezolano V (19,3%), brasileiro B (11,9%) y comercial C, obteniéndose los denominados poliol-suspensiones, es decir, polioles modificados con almidón.

Caracterización de polioles y poliol-suspensiones

Se realizaron mediciones de las siguientes propiedades físicas y químicas de los polioles y poliol-suspensiones:

Gravedad específica, según la norma ASTM D792-86.

Viscosidad, medida en un viscosímetro marca Brookfield, modelo DV - III + Rheometer, a 200 r. p. m., utilizando aguja tamaño 31.

Índice de hidroxilo, según la norma ASTM D1957-86.

Síntesis de elastómeros de poliuretano

Esta etapa se llevó a cabo en reactores de vidrio de 250 mL, desarrollándose los siguientes pasos: 1) eliminación de humedad del poliol mediante rotoevaporación, 2) reacción de prepolimerización a partir de MDI líquido y poliol-suspensión en el reactor, 3) vertimiento del prepolímero a un molde para el endurecimiento del material, 4) curado durante 4 horas y a 90 °C.

Caracterización de elastómeros

Resistencia al ataque químico, según norma ASTM D543-87. Los reactivos usados para tal fin fueron: agua destilada (a temperatura ambiente y a 70 °C), tolueno, amoníaco comercial, ácido clorhídrico al 10%, gasolina y tetracloruro de carbono.

Dureza Shore A, según la norma ASTM D785.

Resistencia a la tensión, según la norma ASTM D638. La energía de ruptura se determinó calculando el área bajo la curva esfuerzo-deformación.

Análisis termogravimétrico TGA, se realizó en una balanza termogravimétrica TA 2050. La velocidad de prueba fue de 10 °C/min en un rango de temperatura de 25-700 °C, en una atmósfera de nitrógeno.

Resultados y discusión

Poliolios y polioliol-suspensiones

Gravedad específica

En la figura 1 se observa un aumento en la gravedad específica a medida que se incrementa la

cantidad de pentaeritritol. Los polioliol-suspensiones obtenidos con almidón brasilero presentaron mayor gravedad específica; esto debido a que esta especie contiene en su estructura un mayor porcentaje de amilopectina, estructura ramificada de mayor densidad, en comparación con la estructura lineal de la amilosa.

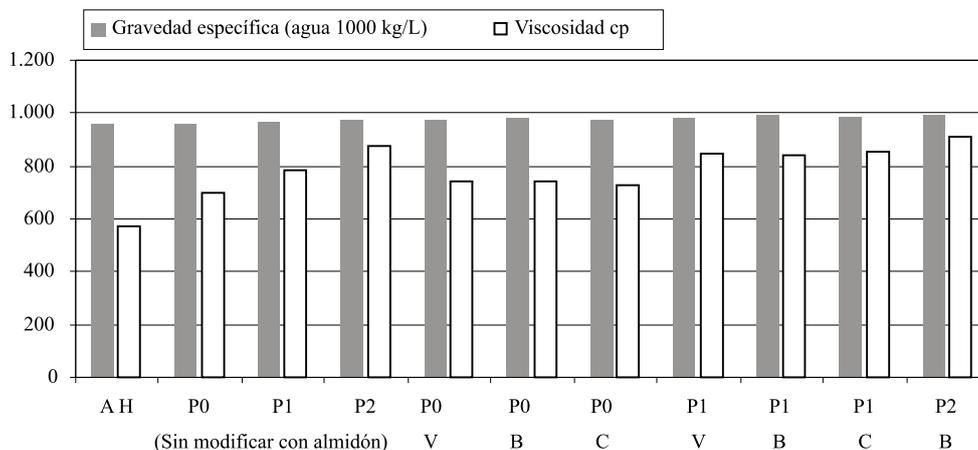


Figura 1 Gravedad específica y viscosidad de polioliolios y polioliol-suspensiones (AH: aceite de higuera sin modificar; V, B y C: especies de almidón)

En general, la gravedad específica de los polioliol-suspensiones es mayor que la de las suspensiones [4], así como de la de los polioliolios a partir de los cuales se prepararon, es decir, ésta aumenta cuando se combinan las vías de modificación del aceite.

Viscosidad

La viscosidad (figura 1) se incrementó con la cantidad de modificador del aceite (pentaeritritol). Por otra parte, la variación de la especie de almidón no afectó la viscosidad de los polioliol-suspensiones.

Índice de hidroxilo

El índice de hidroxilo (figura 2) se incrementó a medida que aumentó la cantidad de pentaeritritol, lo cual es de esperarse ya que de esta forma crece la funcionalidad del aceite.

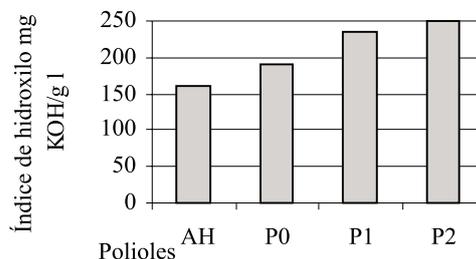


Figura 2 Índice de hidroxilo de polioliolios

No fue posible medir el índice de hidroxilo de los polioliol-suspensiones con la norma ASTM 1957-86, debido a la precipitación del almidón dado su carácter hidrofílico; hay que tener en cuenta además que dicha norma se refiere específicamente a aceite de higuera, aceite de higuera deshidratado y derivados, pero nunca menciona suspensiones. Por lo anterior, el índice se calculó siguiendo un procedimiento teórico a partir de

datos experimentales del índice de polioles y de suspensiones [5].

Análisis de infrarrojo

El área de la banda correspondiente al grupo OH (longitud de onda 3.400 cm^{-1}) de un poliil-suspensión de P1 aumenta respecto a uno de P0, es decir, al aumentar la cantidad de pentaeritritol. Las demás bandas características (C=O (1.740 cm^{-1}), C-CH₃ (1.370 cm^{-1}) y C-O (1.240 cm^{-1})) se mantuvieron constantes.

Elastómeros de poliuretano

Dureza

La dureza (figura 3) de los materiales sintetizados a partir de los polioles P0 y P1 es independiente de la relación NCO/OH empleada, prácticamente no tuvieron diferencia en su dureza al variar la especie de almidón.

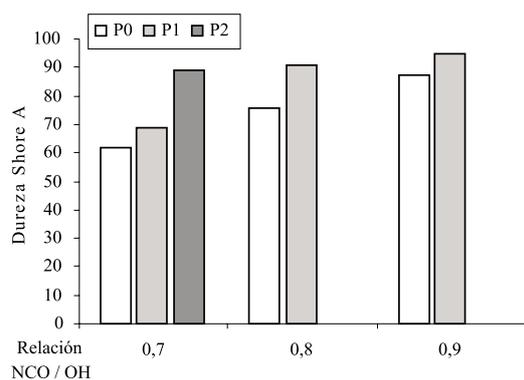


Figura 3 Dureza de elastómeros sintetizados con almidón brasilero, varias relaciones NCO/OH

Se observa un aumento considerable en la dureza del material al utilizar poliil con mayor cantidad de pentaeritritol, debido al incremento del número de grupos hidroxilo y a su vez, la densidad de entrecruzamiento. Al aumentar la relación NCO/OH se observa también un incremento en la dureza del elastómero, debido a que al aumentar dicha relación, crece el número de enlaces uretano.

Resistencia a la tensión

Variación de la especie de almidón

Mientras que para relaciones NCO/OH de 0,7 y 0,8 se encontró que las propiedades físico-mecánicas son invariables respecto a la especie de almidón, en la relación 0,9 el almidón venezolano fomentó una mayor elongación y resistencia a la tensión (figura 4), lo cual es mucho más notorio en materiales obtenidos a partir de poliil P1 que en los de P0, especialmente en el módulo de elongación.

Variación de la relación NCO/OH

En la figura 5 se observa que en láminas de P0 a medida que se incrementa la relación NCO/OH, aumentan las propiedades físico-mecánicas y en las láminas de P1 el material va adquiriendo un comportamiento plástico, conforme aumenta la relación NCO/OH, debido al incremento de la densidad de entrecruzamiento del material. Este entrecruzamiento aumenta también la resistencia a la deformación, lo cual se ve al observar el corte del cuello de la probeta después del rompimiento, presentándose una curvatura en lugar de un corte recto. La resistencia a deformarse es tal, que la energía que recibe el material es disipada durante el rompimiento, generando una mayor superficie de fractura.

Variación del poliil

La figura 6 muestra que un aumento progresivo de la cantidad de pentaeritritol aumenta la tensión y el módulo del material, es decir, adquiere un comportamiento plástico, debido al incremento en la densidad de entrecruzamiento.

Resistencia al ataque químico. En la figura 7 se observa un incremento progresivo de hinchamiento en gasolina, tolueno y tetracloruro de carbono (CCl₄). A medida que aumenta la cantidad de pentaeritritol, es decir, al pasar de P0 a P1 y a P2, el hinchamiento disminuye para los tres solventes; lo mismo ocurre al aumentar la relación NCO/OH. Este resultado es de esperarse

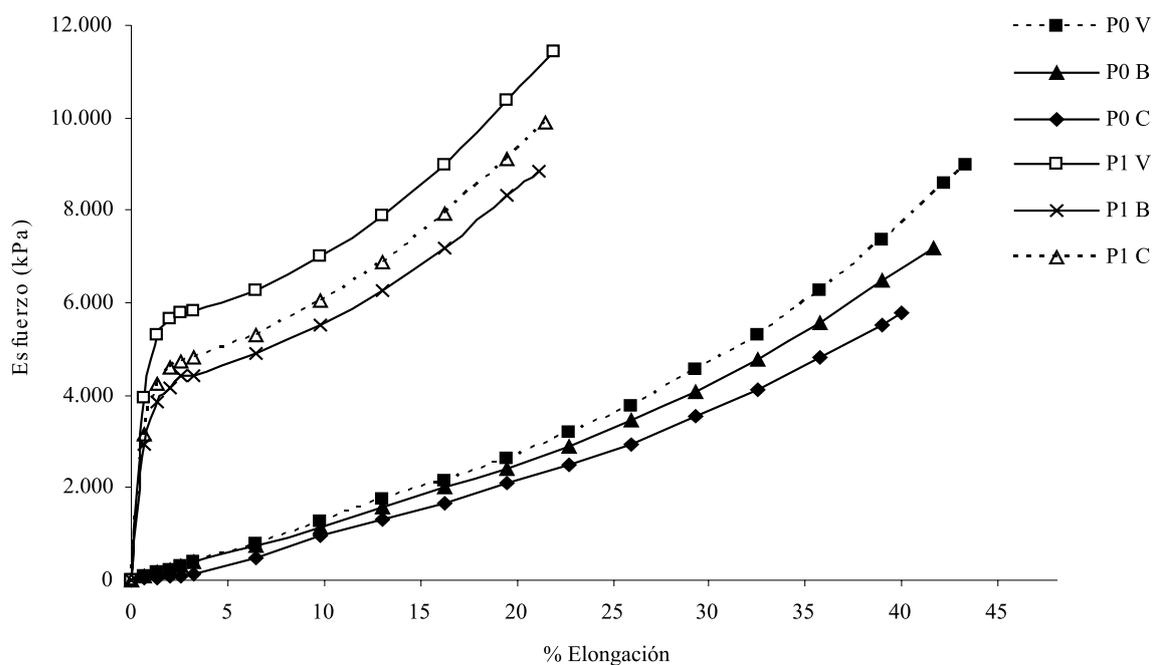


Figura 4 Curvas tensión deformación de elastómeros NCO/OH = 0,9 a partir de P0 y P1, diferentes especies de almidón

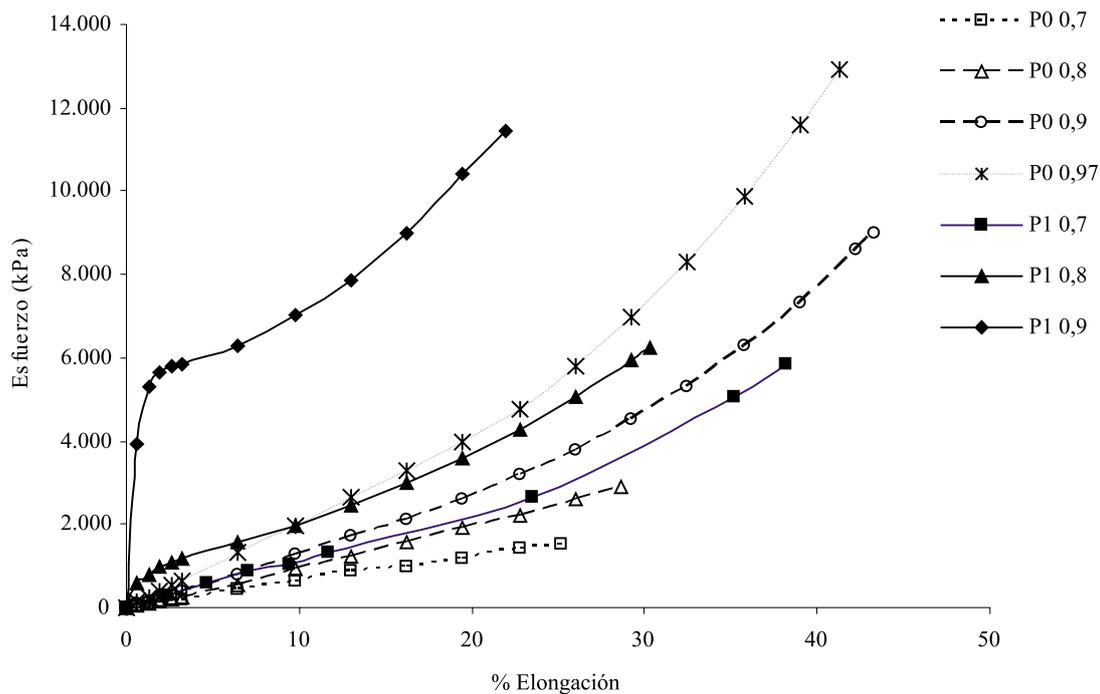


Figura 5 Curvas tensión deformación de elastómeros, almidón venezolano a partir de P0 y P1, diferentes relaciones NCO/OH

ya que un aumento de la densidad de entrecruzamiento en el material dificulta el ataque de la red de poliuretano por parte de los solventes. En general, la especie de almidón no afectó considerablemente el grado de hinchamiento de

los elastómeros de poliuretano. Por otra parte, no hubo variación en el peso de las muestras al someterlos al ataque con amoníaco comercial, ácido clorhídrico al 10% y agua (a temperatura ambiente y a 70 °C).

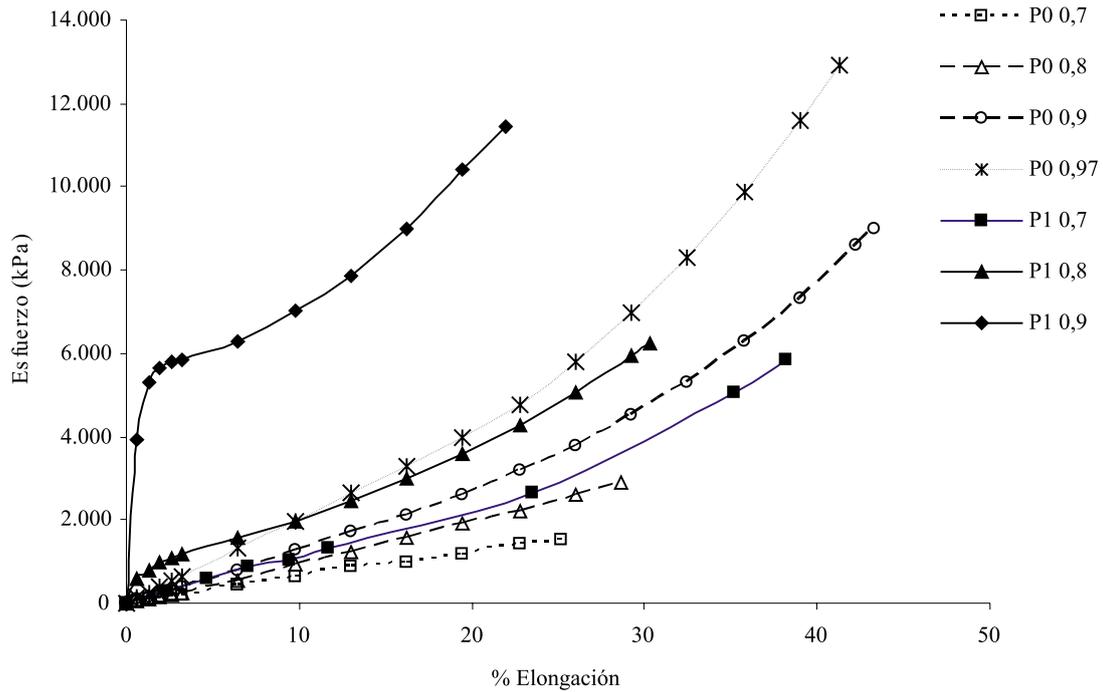


Figura 6 Curvas tensión deformación de elastómeros, almidón brasileiro, NCO/OH = 0,7 y 0,9, a partir de diferentes polioles

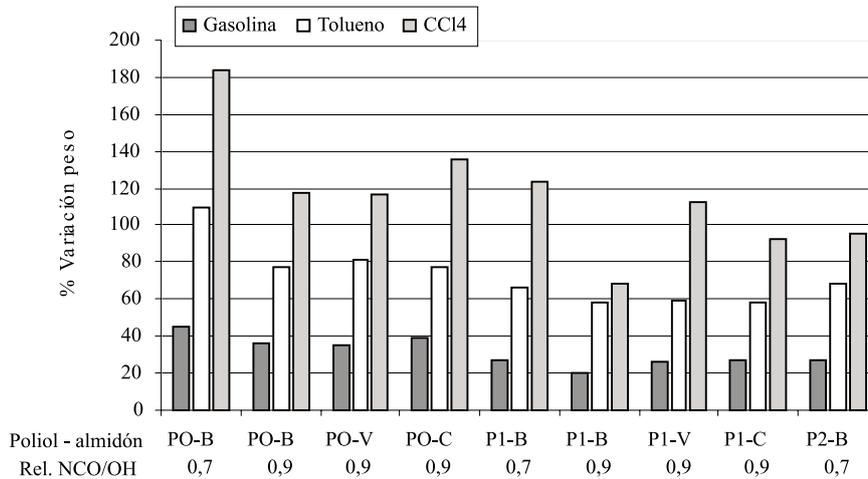


Figura 7 Hinchamiento de los elastómeros en diferentes solventes

Análisis termogravimétrico. La curva de TGA para elastómeros de poliuretano presenta tres zonas de degradación. En la primera, de 160 a 330 °C, hay una pérdida de 30% en peso del material que corresponde a pérdida de humedad, hidrocarburos alifáticos lineales del aceite de higuera, almidón y oligómeros. La segunda zona, comprendida entre 340 y 450 °C, representa la volatilización de las ramificaciones presentes en las moléculas que se encuentran formando los enlaces uretano (secciones de ácidos, ésteres o isocianato que están unidos a la red principal, pero que no alcanzaron a reaccionar), así como compuestos de peso molecular promedio o almidón presente en los elastómeros. Finalmente, en la tercera zona se da la descomposición de las redes uretano. La tabla 2 relaciona los intervalos de temperaturas de degradación térmica para tres diferentes muestras.

Tabla 2 Análisis de TGA de los elastómeros de poliuretano

<i>Muestra</i>	<i>T inicial (°C)</i>	<i>T final (°C)</i>
P0B 0,9	279,96	468,82
P1C 0,9	284,50	491,49
P1V 0,9	270,07	462,16

Se encontró que estos intervalos son muy similares a los presentados en los materiales obtenidos por vías independientes en trabajos anteriores [3, 4]. La segunda zona presenta mayor pérdida de peso, esto indica una gran formación de redes uretano. Al aumentar la cantidad de pentaeritritol, es decir al comparar las láminas de P0 a P1, se observa que el porcentaje de pérdida de peso en la segunda zona se hace menor, pero en la tercera zona aumenta, esto último indica la formación de una cadena principal más fuerte. Se observa también que las láminas con almidón venezolano presentan una mayor formación de redes uretano que las obtenidas con las otras especies.

Comparación entre materiales obtenidos a partir de polioli-suspensiones, polioles y suspensiones

Se compararon los materiales obtenidos en este trabajo a partir de una doble modificación, es decir, polioli-suspensiones, con los obtenidos en trabajos previos con polímeros a partir de vías independientes de modificación, es decir, polioles [3] (aceite modificado sólo con pentaeritritol) y suspensiones [4] (aceite modificado sólo con almidón). La comparación se hizo con polioli-suspensiones de almidón brasilero.

Índice de hidroxilo

En la figura 8 se observa que la adición de un 5% de almidón a los polioles generó incrementos del índice de hidroxilo que van desde un 16% en el caso del aceite sin modificar hasta 8% en el de polioli P2. Se observa cómo el aporte de grupos OH provenientes del almidón va disminuyendo a medida que aumenta la funcionalidad hidroxílica del polioli.

Vale aclarar además que el almidón está en suspensión en forma de gránulo que oscila entre 5 y 15 µm [5]; de esta forma, los grupos hidroxilo que podrían ser detectados en el índice de hidroxilo son los que forman la superficie del gránulo, más no los que están dentro.

Se podría pensar en una transesterificación de parte del almidón en el polioli, sin embargo, esto no es muy probable dada las condiciones de incorporación del almidón al polioli, que distan mucho de las necesarias para una reacción de transesterificación.

Dureza

La dureza de los materiales obtenidos a partir de polioli-suspensiones es mayor que la de los obtenidos en trabajos anteriores por vías independientes, es decir, a partir de polioles y de suspensiones. En la figura 9 es evidente la mejora en la dureza del elastómero de poliuretano obtenido al incorporar almidón al polioli, incrementándose desde un 80% en el polioli P0 hasta un 40% en

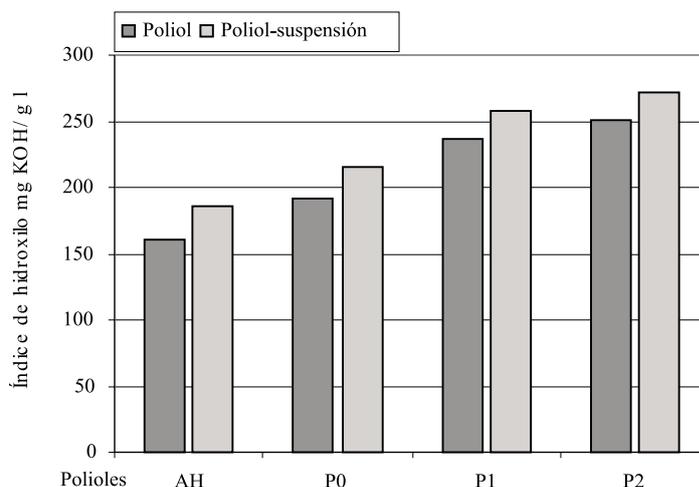


Figura 8 Comparación del índice de hidroxilo de polioles y polioli-suspensiones

el polioli P2. Esto concuerda con la tendencia observada en el índice de hidroxilo de los polioli-

suspensiones y con investigaciones reportadas por Desai [1].

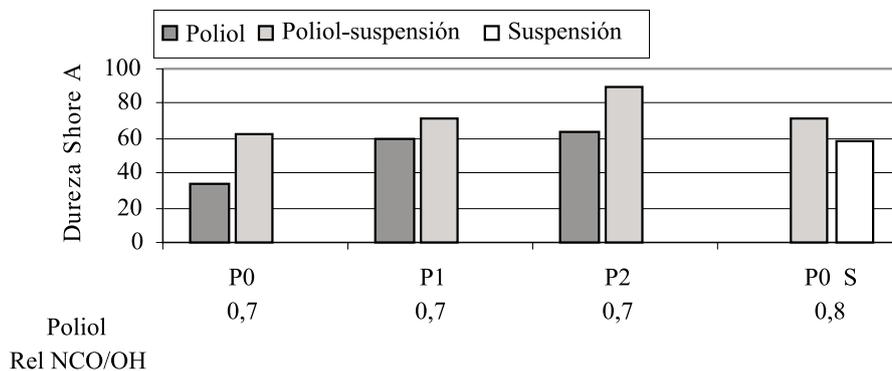


Figura 9 Comparación de la dureza de elastómeros obtenidos a partir de polioles, suspensiones y polioli-suspensiones

Resistencia a la tensión

La figura 10 muestra que a medida que aumenta la cantidad de pentaeritritol en el polioli, el incremento en el módulo al incorporar 5% de almidón aumenta desde dos veces en el aceite sin modificar (índice de hidroxilo 160) hasta casi 50 veces en el polioli P2 (índice de hidroxilo 250); por el contrario, la elongación disminuye desde un 50% en el aceite sin modificar hasta 90% en el polioli P2. Es decir, la diferencia en las propiedades

crece a medida que aumenta la funcionalidad del polioli antes de la incorporación del almidón.

Resistencia al ataque químico

La figura 11 indica que los poliuretanos obtenidos a partir de polioli-suspensiones se hinchan más en gasolina que los obtenidos de polioles y suspensiones, a pesar del aumento de la densidad de entrecruzamiento que presentan los primeros.

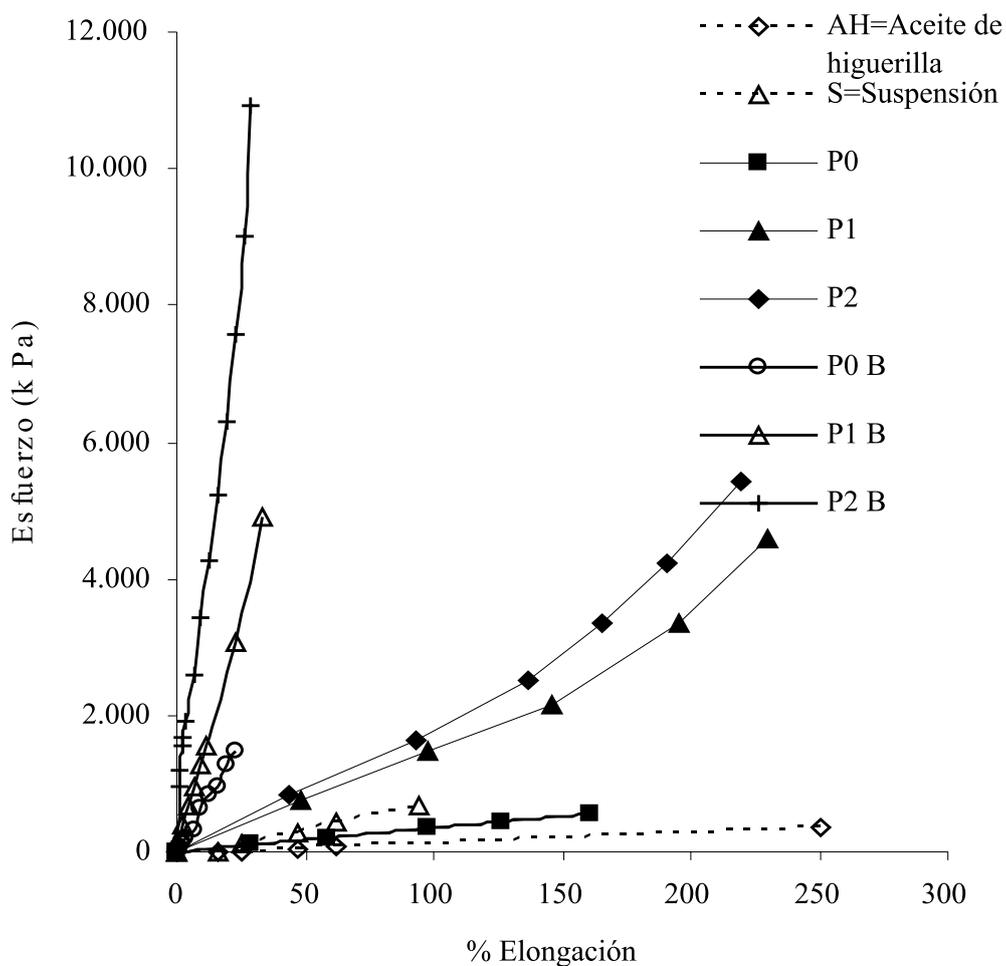


Figura 10 Comparación de la resistencia a la tensión de elastómeros obtenidos a partir de poliols, suspensiones y polioli-suspensiones. Relación NCO/OH = 0,7 (para el elastómero a partir de aceite se usó relación NCO/OH = 0,8)

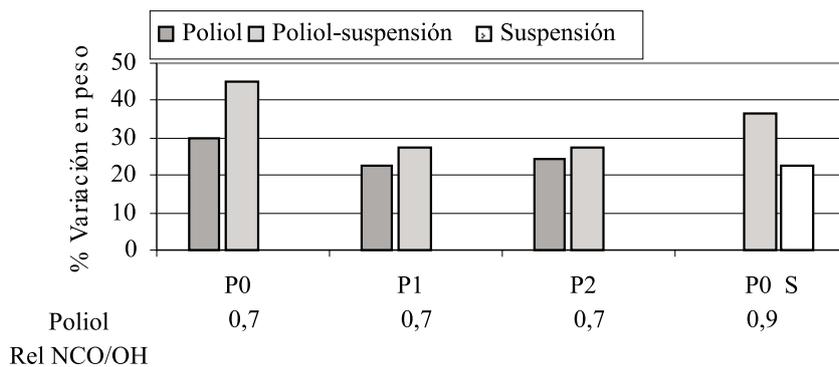


Figura 11 Comparación de hinchamiento en gasolina de materiales obtenidos a partir de poliols, suspensiones y polioli-suspensiones

Es evidente que la incorporación de almidón está mejorando las propiedades del material. Existen dos posibles papeles del almidón dentro de la red poliuretano: como agente entrecruzante [2] y como relleno de refuerzo [6]. Ambos papeles van a aumentar las propiedades físico-mecánicas del material (le confiere rigidez), el problema radica en saber qué tanto del almidón es relleno, y qué tanto es entrecruzante. El almidón está en forma de gránulos, pues éste no se somete a tratamiento previo, así que los gránulos están presentes en la red de poliuretano. Entonces no todos los grupos hidroxilo del almidón están reaccionando con el MDI para formar enlaces uretano, pues existe almidón que está dentro del gránulo y sin contacto con el MDI. En otras palabras, muy probablemente el componente reactivo del almidón es sólo su superficie. Este reactivo forma enlaces uretano con el MDI, construyendo a su vez, la red poliuretano. Es decir, los gránulos de almidón forman enlaces uretano en su superficie, mientras que su interior forma un relleno de refuerzo dentro de la red.

Conclusiones

Se obtuvieron poli-ol-suspensiones con una funcionalidad hidroxílica mayor que la de polioles y suspensiones homólogos. Además, se logró una amplia gama de materiales, en la cual los elastómeros de poliuretano sintetizados a partir de poli-ol-suspensiones tienen propiedades físico-mecánicas mayores que las obtenidas con los polioles y suspensiones homólogos debido a la presencia del almidón bien como relleno o bien como agente de entrecruzamiento en la red. Por otro lado, la variación de la especie de almidón no afectó considerablemente las propiedades de los materiales sintetizados.

Agradecimientos

Al convenio Colciencias-Sena-Universidad Industrial de Santander por la financiación del proyecto. A CIAT-CLAYUCA por el suministro del almidón. Al Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander.

Referencias

1. S. Desai, I. Thakore, B. Sarawade, S. Devi. "Structure-Property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker". *Polymer Engineering & Science*. Vol. 40. 2004. pp. 1200-1210.
2. H. Seung-Kyu, H. Broecker. "The crosslinking of polyurethane incorporated with starch granules and the rheological properties: influences of starch content and reaction conditions". *Macromolecular Materials & Engineering*. Vol. 288. 2003. pp. 569-577.
3. M. Valero, M. Martínez, H. Ramírez, M. Valdivieso, D. Duarte, A. Ramírez, J. Pulido. "Preparación y comportamiento de polímeros de redes simultáneamente interpenetradas (SIN), formadas por poliuretano de aceite de higuera modificada y poliestireno". *Memorias del Congreso Colombiano de Ingeniería Química*. Manizales (Colombia). 2005.
4. M. Duarte, J. Socarrás, J. Pulido, A. Ramírez. *Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de metileno difenil diisocianato (MDI) y aceite de higuera modificada con almidón de yuca*. Tesis de pregrado en Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga (Colombia). 2005. pp. 20-30.
5. J. Cabrera, K. Navas, J. Pulido, A. Ramírez. *Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano y redes interpenetradas (IPN) a partir de poli-ol-suspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca, y estireno*. Tesis de pregrado en Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga (Colombia). 2005. pp. 20-30.
6. J. Siddaramaiah, B. Kendaganna. "Structure property relationship of the starch-filled chain-extended polyurethane". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 90. 2003. pp. 2945-2954.