

ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA Y ALMIDÓN DE YUCA MODIFICADO QUÍMICAMENTE: SÍNTESIS Y PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS, FÍSICOMECAÑICAS Y TÉRMIICAS

J. PULIDO FLOREZ^{*}; M. VALERO VALDIVIESO^{**}; L. HIGUITA ARIAS^{***}; S. RODRÍGUEZ GÓMEZ^{****};

^{*}Ingeniero Químico, M.Sc. Profesor titular, Universidad Industrial de Santander, Director, Grupo de Investigación en Polímeros. jpulido@uis.edu.co

^{**}Ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. Codirector. mfernando4@yahoo.com

^{***}Ingeniera química. Universidad Industrial de Santander. luzstellahiguita@hotmail.com

^{****}Ingeniera química. Universidad Industrial de Santander. samyrogo@hotmail.com

Fecha Recepción: 5 de Marzo de 2008

Fecha Aceptación: 25 de Abril de 2008

RESUMEN

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. 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 físicas-mecánicas, térmicas y físicoquímicas. Se analizó el efecto de la modificación de la estructura de almidón de yuca sobre la adhesión interfacial entre el AMP y PU.

Palabras claves: almidón modificado, anhídrido propiónico, suspensiones

ABSTRACT

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. 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, as well as by the thermal properties and the physical-chemical properties. The modification of the yucca starch structure was analyzed on the interface adhesion between the AMP and the PU matrix.

Keywords: Modified starch, propionic anhydride, suspensions

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 et al. (2000), 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. *Santayanon et al.* (2003), 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 en 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 [8] y estudios que involucran la modificación del almidón por glucosilación [5]. 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.

METODOLOGÍA 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 [5].
- Isoforona diisocianato (IPDI): Está constituido por dos grupos funcionales de $-N=C=O$. Son grupos de elevada reactividad dado el alto contenido de instauración [4].
- 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 [1] (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 [3].

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. 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 \pm 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 [8].

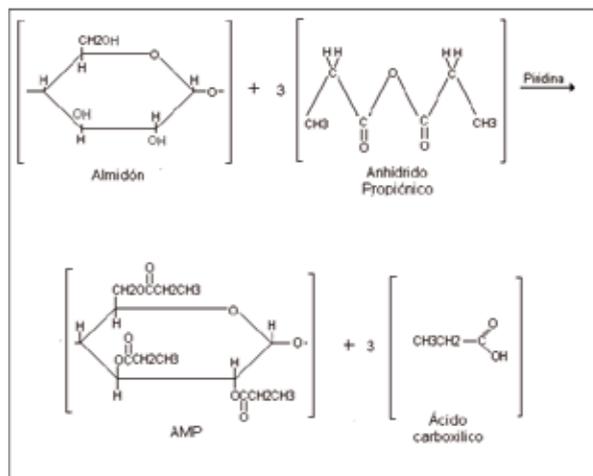


Figura 1 Reacción de acilación de la molécula de almidón de yuca con anhídrido propiónico.

Síntesis de elastómeros de poliuretano

Se mezclaron las suspensiones aceite-AMP con el diisocianato de isoforona (IPDI), según la relación NCO/OH=1. La mezcla se agitó mecánicamente hasta alcanzar una consistencia y viscosidad (formación del prepolímero). El prepolímero se sometió a vacío para retirar las burbujas de aire. Se vertió en un molde de dimensiones 15 cm*15 cm*0.3 cm. 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 [8].

Caracterización de elastómeros de poliuretano

- **Tensión-deformación:** 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 50000 N. La velocidad de prueba fue 2cm/min a una temperatura 19 \pm 2 °C, según la norma ASTM D638.
- **Dureza Shore A:** La dureza de los materiales se determinó según la norma ASTM D785.

- **Análisis termogravimétrico (TGA):** 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.

- **Ensayos de hinchamiento:** Esta prueba se evaluó según norma ASTM D543-67. Se utilizó acetona como solvente (presentó el mayor grado de hinchamiento).

ANÁLISIS Y RESULTADOS

CARACTERIZACIÓN DE SUSPENSIONES

Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

En la Figura 2 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 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 3100-3700 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.

La Figura 3 muestra los espectros FTIR de 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 (3429-3377cm⁻¹), CH (3006-2854 cm⁻¹), éster (1743 cm⁻¹), CH₂-CH₃ (1454 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.

Se midió también gravedad específica y viscosidad, no reportadas en este artículo, al no considerarlas indispensables para el mismo.

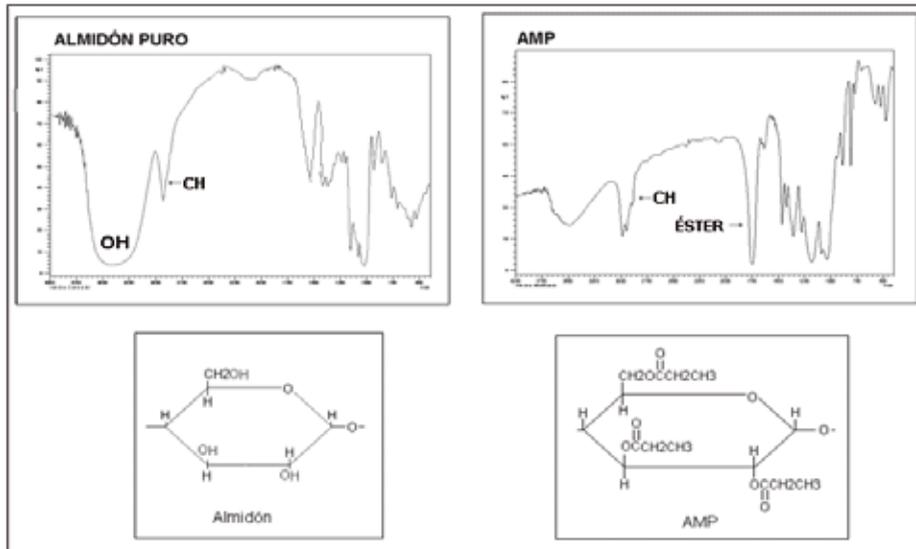


Figura 2 Espectros FTIR y estructuras químicas del almidón puro y AMP.

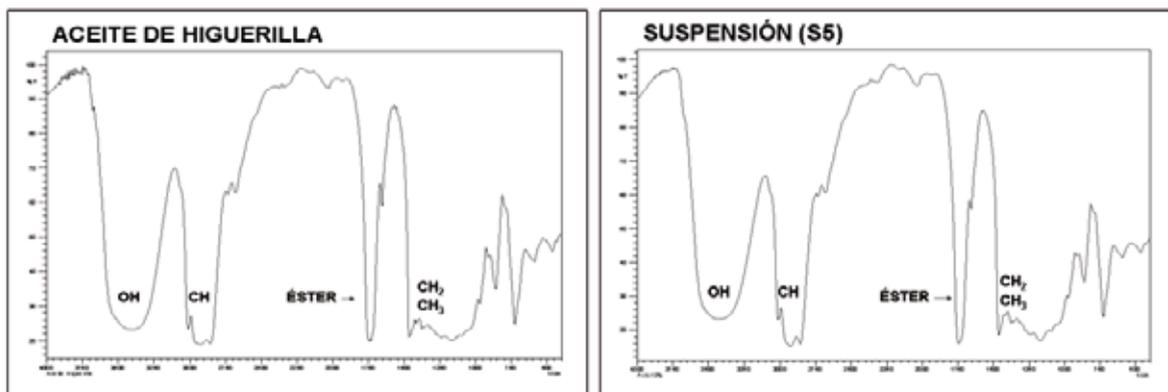


Figura 3 Espectros FTIR del aceite de higuera y las suspensiones aceite-AMP.

Índice de hidroxilo. La Figura 4 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.

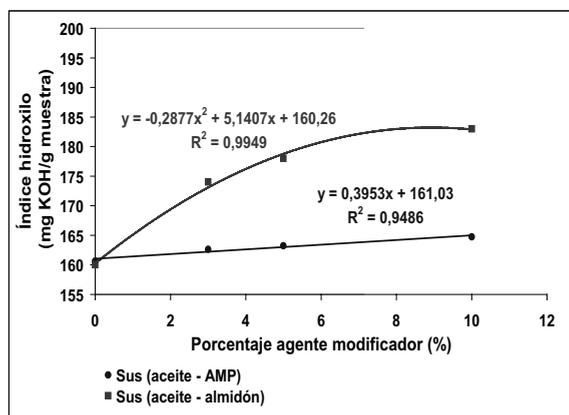


Figura 4 Índices de hidroxilo de las suspensiones aceite-AMP y suspensiones aceite-almidón.

Caracterización de elastómeros de poliuretano

Tensión-deformación y dureza shore A. En las Figuras 5 y 6 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

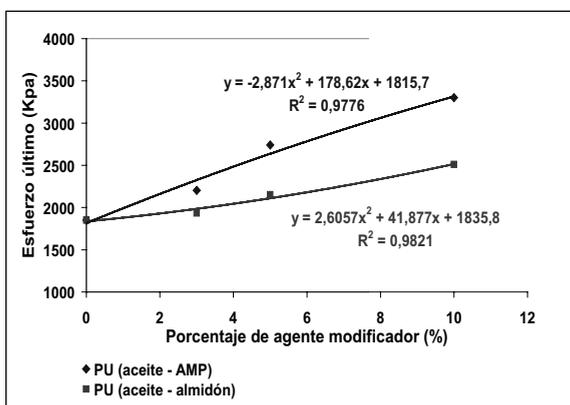


Figura 5 Relación entre el esfuerzo último de los PU y el porcentaje de agente modificador.

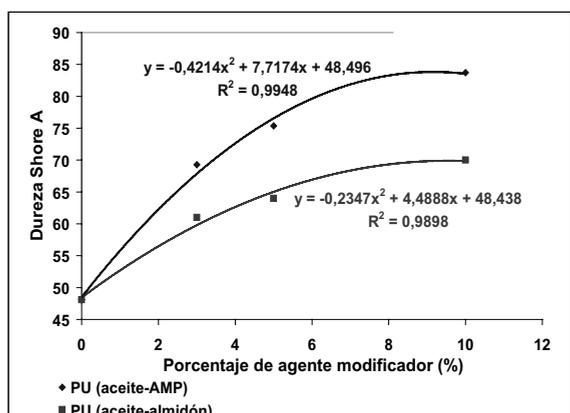


Figura 6 Relación entre la dureza Shore A de los PU y el porcentaje de agente modificador.

En la Figura 7 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

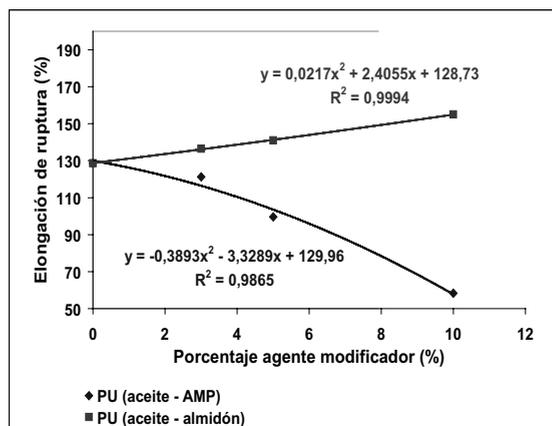


Figura 7 Relación entre la elongación de ruptura de los PU y el porcentaje de agente modificador.

Análisis termogravimétrico. Los PU sintetizados a partir de suspensiones aceite-AMP presentaron tres zonas de degradación. Las temperaturas de descomposición se registran en la tabla 1. 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 úretanos (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^[8]. Este análisis valida el hecho de que no hubo cambios en la estructura de PU.

Ensayos de hinchamiento. En las Figuras 8 y 9 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.

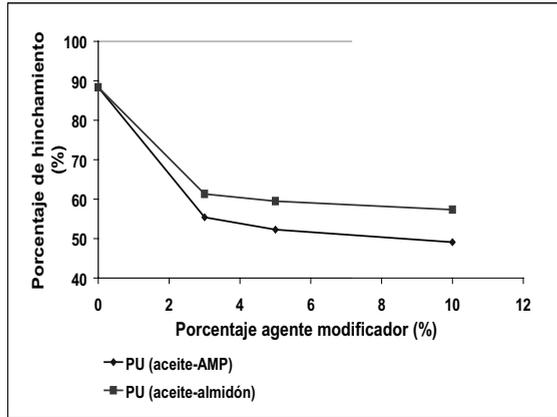


Figura 8 Grado de hinchamiento de los lastómeros de PU a partir de las suspensiones aceite-AMP y suspensiones aceite-almidón.

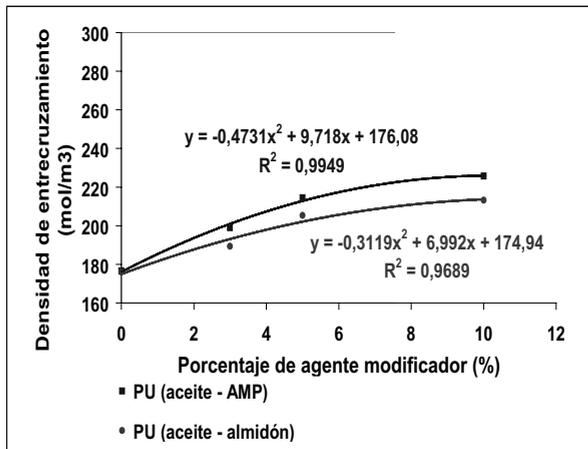


Figura 9 Densidad de entrecruzamiento de los PU obtenidos a partir de suspensiones aceite-AMP y suspensiones aceite-almidón.

Tabla 1 Temperaturas de descomposición de los PU obtenidos a partir de suspensiones aceite-AMP.

Muestra	Temperatura (°C)	Porcentaje peso perdido (%)	Porcentaje de residuo (%)
P0	220.00	1	1.385
	326.09	10	
	430.00	60	
	550.00	99	
P3	210.00	1	0.0873
	327.09	21	
	420.00	63	
	560.00	98	

P5	209.00	1	1.497
	323.75	18	
	450.00	65	
	579.94	97	
P10	210.00	1	0.5940
	315.76	14	
	430.00	63	
	546.16	98	

Fuente: Datos reportados del equipo TA 2050 TGA

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 [7,9] (ver Figura 10). 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 [7]. 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 $\left(F = 3.706 * 10^{-42} \frac{C^2}{A^2} \right)$ es mayor con respecto a la fuerza entre la matriz de PU y el almidón original $\left(F = 2.832 * 10^{-42} \frac{C^2}{A^2} \right)$. 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.

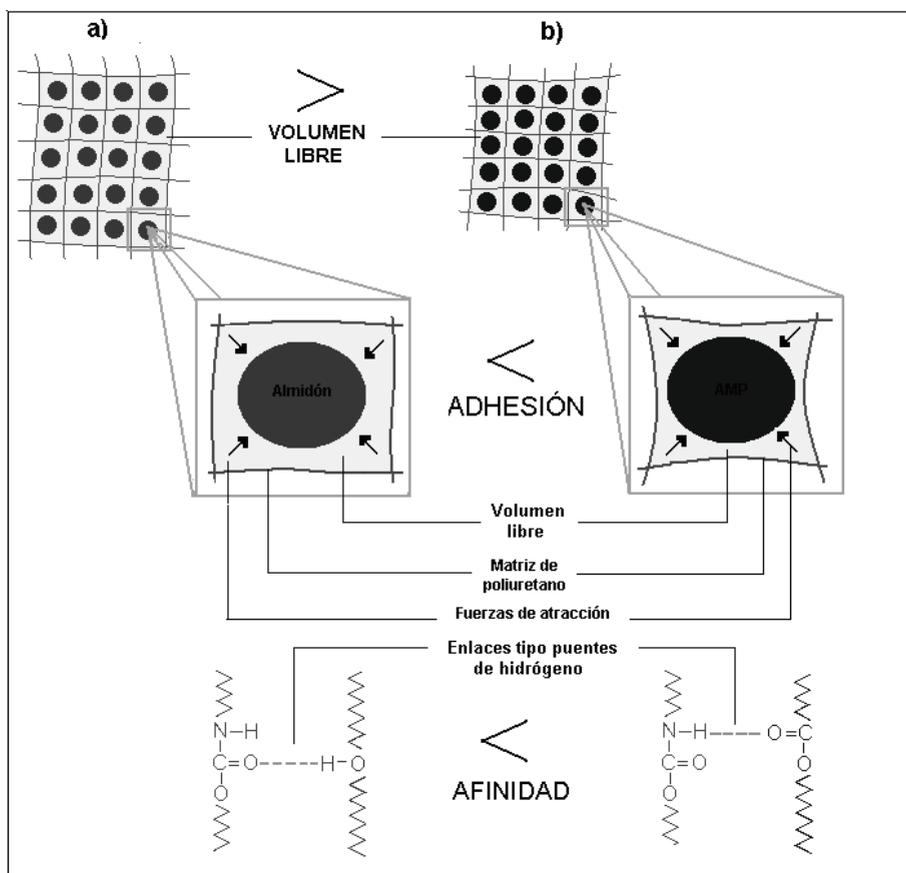


Figura 10 Esquema de la adhesión interfacial de la matriz de PU con a) la molécula de almidón, b) la molécula de AMP.

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.

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.

BIBLIOGRAFIA

- [1] CAREY, F. (1999). Química Orgánica, Tercera edición, McGrawHill, España. 111, 421, 725.
- [2] DESAI, S.; THAKORE, I.; SARAWADE, B.; DEVI, S.; (2000). Structure–Property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker, Polym. Eng. Sci., 40 (5), 1200.
- [3] GONZÁLES, C.; RUÍZ, L.; PULIDO, J.; RAMÍREZ, A. (2008). 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.
- [4] HARPER, C. (1975). Handbook of plastics and elastomers, McGraw-Hill, 106 -118.
- [5] HERNÁNDEZ, J.; POSADA, J.; PULIDO, J.; RAMÍREZ, A. (2005). Síntesis y caracterización
- [6] SANTAYANON, R.; WOOTHKANOKKHAN, J. (2003) Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. Carbohydrate Polymers, 51, 17.
- [7] SPEAKMAN, J. (1975) The hydrogen bond and other intermolecular forces, first published, London: The chemical society, 2-5.
- [8] VALERO, M.; PULIDO, J.; RAMÍREZ, A.; CHENG, Z. (2007) Relación estructura - propiedades de poliuretanos obtenidos a partir de recursos renovables, Rev. Iberoamer. Polím., 8(3), 203
- [9] WILEY, J.; & Sons. (1971). Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Plastics, Resins, Rubbers, Fibers. Edit. Board. United States of America. Vol. 11, 526-529 .