

# PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO, ALMIDÓN Y ESTIRENO

A. RAMÍREZ\*, J.E. PULIDO\*, M. F. VALERO\*, J.M CABRERA\*, K. NAVAS\*, J.C. HERNÁNDEZ\*, J.A. POSADA\*, Z. CHENG\*\*

\* Grupo de Investigación en Polímeros, Escuela de Ingeniería Química,  
Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

\*\* Chemical Engineering Department, Texas A&M University, College Station, TX, USA.

\*email: argarcia@uis.edu

Fecha Recepción: 15 de Agosto de 2006

Fecha Aceptación: 4 de Octubre de 2006

## RESUMEN:

Se sintetizaron poliuretanos (PU) de polioles obtenidos del aceite de higuera y almidón de yuca, y metil difenil diisocianato (MDI) y/o isoforona diisocianato (IPDI). Estos polioles fueron producidos mediante dos rutas: la primera, fue la obtención de una mezcla física entre el aceite y polioles derivados por transesterificación del aceite con pentaeritritol, y el almidón denominada suspensión. La segunda, fue la modificación química del almidón por glucosilación utilizando etilenglicol y glicerol; y posterior transesterificación con el aceite de higuera y polioles derivados. El índice de hidroxilo, gravedad específica y viscosidad de los polioles fueron determinados. Se determinaron las propiedades mecánicas, la resistencia al ataque químico y propiedades térmicas de los materiales producidos; la morfología fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados muestran que los PU obtenidos a través de la modificación química tienen mejores propiedades que los obtenidos a través de la simple mezcla física.

**Palabras claves:** Aceite de higuera, Almidón, Glucosilación, Poliuretanos

## INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevas alternativas de uso para los recursos renovables, es un área de continuo crecimiento. El aceite de higuera y el almidón figuran dentro de los principales candidatos, debido a su abundancia y bajo costo. El interés por el aceite de higuera deriva debido a su alta pureza, casi el 90% compuesto por el triglicérido del ácido ricinoléico, y a su estructura química y funcionalidad hidrofílica. Existen numerosas referencias que reportan el uso del aceite de higuera no modificado en la síntesis de poliuretanos y redes interpenetradas [7,5,6]. Sin embargo, las estructuras obtenidas tienen pobres propiedades mecánicas debido al bajo índice de hidroxilo del aceite. Una de las formas de solucionar este problema es mediante la reacción de transesterificación con otro poliol [3]. Trabajos previos realizados muestran que al emplear polioles obtenidos por transesterificación del aceite con pentaeritritol los poliuretanos derivados poseen mejores propiedades que los materiales obtenidos del aceite sin modificar; a medida que se incrementa la cantidad de grupos hidroxilo se obtiene una estructura con un mayor grado de entrecruzamiento [1].

El almidón es un polisacárido compuesto de amilosa y amilopectina; ambos polímeros están constituidos por unidades 1,4- $\alpha$ -glucopiranosil ( $C_6H_{10}O_5$ ), pero se diferencian en que la amilosa es de cadena lineal y la amilopectina de cadena ramificada. Varios investigadores han estudiado el comportamiento del almidón en diferentes sistemas de uretano. Al incorporar almidón en la estructura se incrementa el módulo de Young, fuerza tensil, elongación de ruptura y dureza del poliuretano. El factor clave que determina el mejoramiento de las propiedades del poliuretano puede ser atribuido a las interacciones intermoleculares (puentes de hidrogeno) entre el almidón y el poliuretano. Sin embargo, estos autores concluyen que existe una gran incompatibilidad entre el almidón y el poliuretano, debido al carácter hidrofílico del almidón y el carácter hidrofóbico del material polimérico [8,4].

En este trabajo se propone incrementar la funcionalidad del aceite de higuera y los polioles obtenidos de este por transesterificación con pentaeritritol, a través de la adición de almidón de yuca mediante dos rutas: la primera, es la obtención de una mezcla física o suspensión aceite-almidón, donde simplemente se agrega el almidón al poliol de manera directa, sin ninguna modificación. En

contraste, en la segunda ruta, el almidón es previamente modificado químicamente por reacción de glucosilación; por medio de la reacción de glucosilación se divide el almidón en unidades monosacáridas. El producto de esta reacción se incorpora al aceite por reacción de transesterificación. Esta nueva gama de polioles se utilizó en la síntesis de estructuras de poliuretano. Se busca comprender la forma en que el almidón actúa dentro de la red de poliuretano teniendo en cuenta la ruta de adición y la forma como se afecta el grado de entrecruzamiento del sistema polimérico resultante y su relación con las propiedades mecánicas, químicas, térmicas y morfológicas.

## PARTE EXPERIMENTAL

### • *Materiales*

El aceite de higuera (índice de hidroxilo: 161 +/- 2 mg KOH/g e Índice de acidez: 2,33 mg KOH/g), y Almidón de yuca comercial, (marca Yucarina, Fabricado por DISA S.A.) fueron obtenidos del mercado local. Pentaeritritol marca Fisher, Oxido de plomo marca Merck y MDI (Metilén difenil diisocianato) marca Aldrich.

### • *Transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol (polioles 0 y 1)*

En un balón-reactor equipado con termómetro, agitador, entrada de nitrógeno y condensador de reflujo; inicialmente se carga el aceite de higuera, se incrementa la temperatura a 100°C por 30 +/- 5 min. para retirar las trazas de humedad. La temperatura se incrementa y se agregan el pentaeritritol y el óxido de plomo. La reacción se lleva a cabo a 215 +/- 5°C por 2 horas. Los productos de la reacción se denominaron polioliol 0 y polioliol 1; el polioliol 0 contiene 1,35 +/- 0,1% y el polioliol 1 contiene 2,7 +/- 0,1% (masa de pentaeritritol/masa de aceite).

### • *Incorporación del almidón de yuca sin modificación al aceite, y polioles 0 y 1*

Se utilizó el mismo reactor descrito anteriormente. La temperatura se incrementa hasta 130 +/- 5°C (la temperatura de descomposición del almidón es 150°C); la mezcla se agita durante 2 ½ horas, sin presencia de catalizador. El contenido de almidón en las suspensiones aceite-almidón va desde el 1% hasta el 9%. Las suspensiones polioliol-almidón se prepararon con un contenido de almidón del 5%, únicamente.

### • *Preparación de los glucósidos a partir de etilenglicol y glicerina*

Se mezclan el etilenglicol y el catalizador, ácido sulfúrico concentrado, en relación 0,5% p/p en un balón de tres bocas equipado con agitador

magnético, termómetro, entrada de nitrógeno y línea de vacío. La mezcla se calienta a 80°C por 10 min. bajo atmósfera de nitrógeno y presión reducida de 125 +/- 5 mm Hg. Se agrega el almidón y la reacción se lleva a cabo a 110 +/- 5°C por 2 horas. Se adiciona óxido de bario, para retirar el ácido sulfúrico y el producto se filtra. Finalmente se aumenta la temperatura a 150 +/- 5°C para retirar el etilenglicol que no reaccionó. Para obtener los glucósidos de glicerol se siguió exactamente el mismo procedimiento.

### • *Transesterificación del aceite, y polioles 0 y 1, usando los glucósidos de etilenglicol y glicerina*

Se siguió el mismo procedimiento descrito para la transesterificación con pentaeritritol. Se utilizó el indicativo GE para los polioles-glucósidos de etilenglicol y la sigla GG para los polioles-glucósidos de glicerol. Se prepararon polioles-glucósidos con 5, 10 y 20% en relación masa de glucósido/ masa de aceite (o polioliol). Se determinó el índice de hidroxilo de los polioles obtenidos, según la norma ASTM D1957-86. Los polioles también fueron caracterizados por espectroscopia FT-IR; los ensayos fueron llevados a cabo en un espectrómetro Nicolet Avatar 360 FT-IR. En el caso de los glucósidos se verificó el rompimiento mediante el análisis de los productos de reacción por HPLC; adicionalmente se realizó el test de yodo yoduro, que se utiliza para la detección de almidón.

### • *Síntesis de poliuretanos*

Se agrega el aceite o el polioliol, con la cantidad requerida del diisocianato (MDI o IPDI) según el índice de hidroxilo y la relación NCO/OH requerida. La mezcla se agitó vigorosamente por aprox. 5 minutos (el tiempo depende del tipo de polioliol); ésta se sometió a vacío para retirar las burbujas de aire y se vertió en un molde de acero. El prepolímero se curó inicialmente a temperatura ambiente por 4 horas y a 90°C por otras 4 horas.

### • *Caracterización de los poliuretanos*

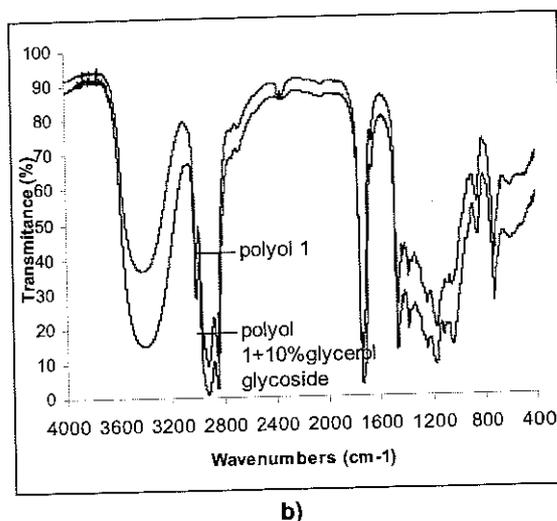
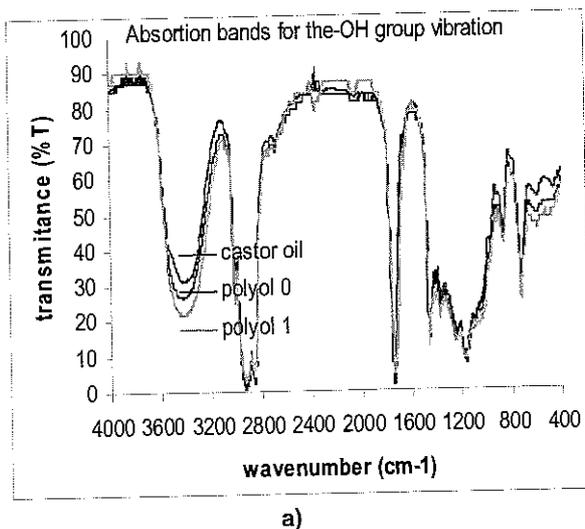
Los espectros infrarrojo, obtenidos usando pellets de KBr en un espectrómetro Nicolet Avatar 360 FT-IR. La resistencia al ataque químico se determinó según norma ASTM D543-67. Se utilizaron muestras circulares de diámetro aprox. de 1,6 cm., y se evaluaron en los siguientes solventes: hidróxido de sodio (NaOH) al 10%, ácido clorhídrico (HCl) al 10 %, estireno, varsol y etanol. La dureza Shore A se determinó según la norma ASTM D785. El módulo de Young, esfuerzo máximo y elongación de ruptura se obtuvieron en una máquina de tensión universal Instron a una velocidad de de 2,5 cm/s a una temperatura de 23 ± 2°C, según norma ASTM D638. El análisis Termogravimétrico se llevó a cabo en TA 2050 TGA, la velocidad calentamiento fue de

10°C/min en un rango de temperatura de 25-700°C, bajo una atmósfera de nitrógeno. La morfología se estudió por SEM (Scanning Electron Microscopy); las observaciones fueron realizadas utilizando un JEOL JSM-6400 equipado con EDS (Energy disversive Spectrometry). La muestra fue criogénicamente fracturada usando nitrógeno líquido.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

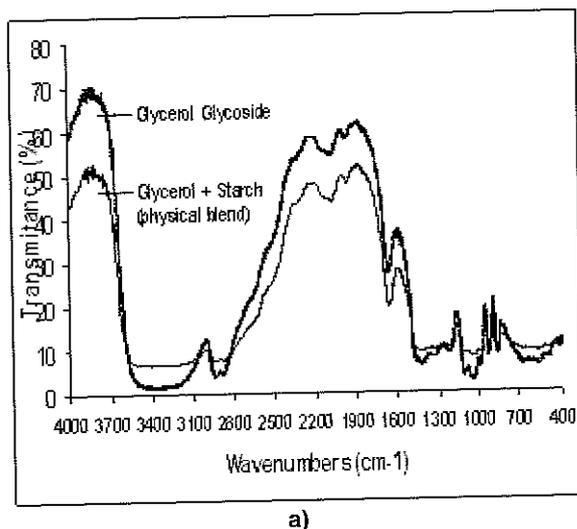
La Figura 1 muestra el espectro IR del aceite y de los polioles 0 y 1 por transesterificación con pentaeritritol. Muestran un incremento en la banda correspondiente al grupo OH, número de onda 3400 cm<sup>-1</sup>. Se encontró que al aumentar la cantidad de pentaeritritol el índice de hidroxilo aumenta; los polioles 0 y 1 obtenidos poseen un índice de hidroxilo de 191 +/- 2 mg de KOH/g de muestra y 236 +/- 2 mg de KOH/g de muestra, respectivamente. Se encontró que el índice de hidroxilo de las suspensiones, obtenidas al adicionar 5% de almidón, no tiene una gran diferencia con el valor del índice de hidroxilo del polialcohol correspondiente. Este resultado podría deberse a que no se puede lograr un buen grado de interacción entre el polioliol y el almidón simplemente a través de una mezcla física. El índice de hidroxilo de las suspensiones aceite-almidón se incrementa a medida que el contenido de almidón se incrementa.

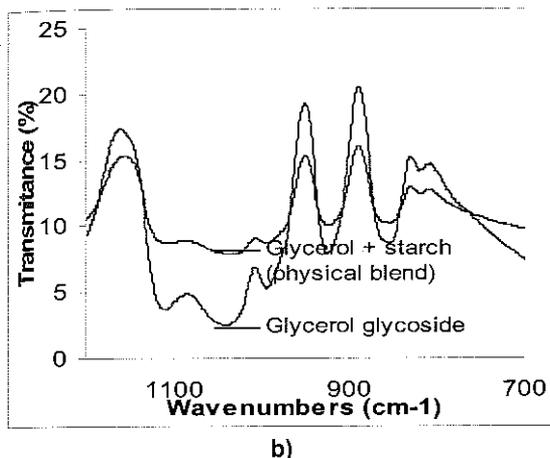
**Figura 1.** Espectro FT-IR del aceite de higuerrilla, a) polioliol 0 y polioliol 1 y b) comparación del espectro del polioliol 1 y el polioliol-glucósido obtenido.



La Figura 2 muestra el espectro FTIR del etilenglicol, de la mezcla física etilenglicol-almidón y del glicol glucósido, respectivamente. Se observa una diferencia fundamental en la banda correspondiente al enlace C-O-C a una longitud de onda de 1094 cm<sup>-1</sup> y 1052 cm<sup>-1</sup> la cual es debido a la glucosilación del almidón. Se observa como en el caso del aceite y los polioles, el pico correspondiente a los grupos OH a la longitud de onda de 3400 cm<sup>-1</sup>. Finalmente, el resultado negativo de la prueba de yodo-yoduro del glucósido, evidencia la ausencia de almidón en el producto de la reacción.

**Figura 2.** Espectros FTIR a) mezcla física Glicerol + almidón y glucósido de glicerol b) Detalle del espectro entre 1200 -700 cm<sup>-1</sup>.





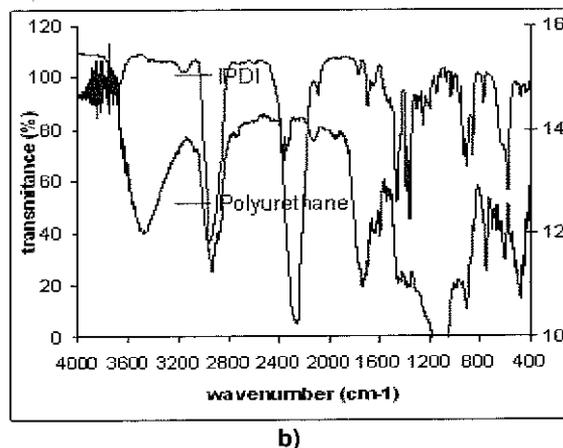
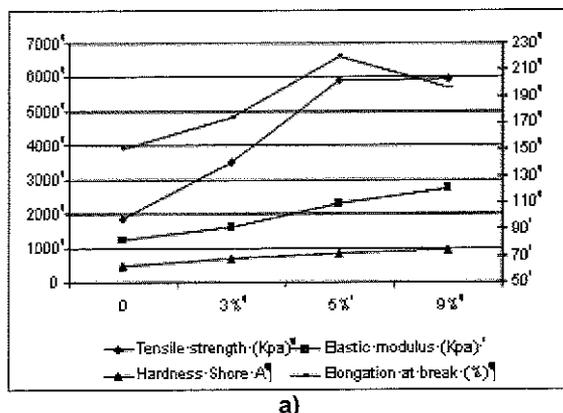
Se determinó un incremento en la cantidad de grupos OH a medida que se utiliza un agente modificador de mayor funcionalidad (en este caso, la funcionalidad del poliol-glucósido de glicerol es mayor que la del poliol-glucósido de etilenglicol) y a medida que se incrementa la cantidad de este. Se evidencia igualmente que se obtiene un mayor índice de hidroxilo al modificar el almidón químicamente, que al utilizarlo directamente para obtener la suspensión. Resultado similar se obtuvo al comparar los espectros FTIR en la Figura 1.b.

El análisis FTIR de la Figura 3.b, evidencia la obtención del poliuretano al comparar los espectros IR del poliol y el poliuretano; se observa en el espectro correspondiente al poliuretano la desaparición de las bandas de absorción correspondientes a los grupos OH del poliol y NCO del diisocianato, y la aparición de la banda de absorción del grupo uretano a una longitud de onda de  $1740\text{ cm}^{-1}$  y  $3410\text{ cm}^{-1}$  (relación NCH/OH = 1).

El efecto de la variación del contenido de almidón en las propiedades mecánicas del poliuretano se muestra en la Figura 3.a. Se observa un incremento progresivo del esfuerzo último, la elongación de ruptura, el módulo elástico y la dureza a medida que se incrementa el porcentaje de almidón hasta un 5%; este comportamiento se puede explicar debido a la presencia de interacciones entre los grupos carbonilo presentes en la matriz de poliuretano y los grupos OH del almidón. En contraste, para un contenido de almidón del 9% solo se incrementa el módulo, mientras que la elongación de ruptura disminuye, y la dureza y el esfuerzo último permanecen casi constantes; este efecto puede deberse a que al incrementar el contenido de almidón, este ya no está disperso sino formando conglomerados. Estos conglomerados crean una discontinuidad en el material, y debido a la rigidez del gránulo de almidón, podrían actuar como puntos

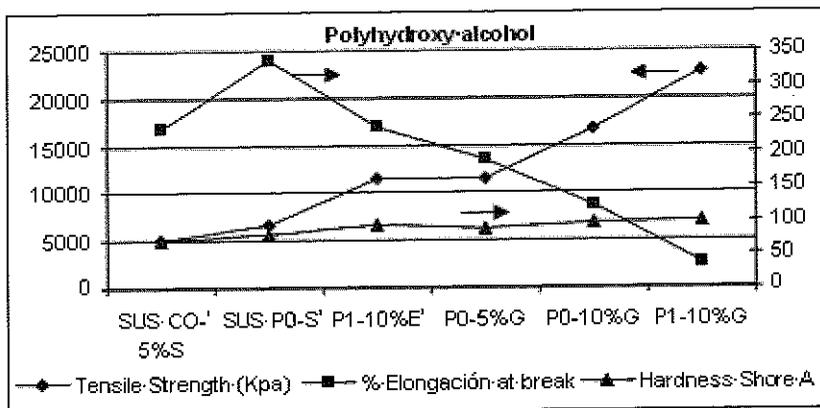
concentrados de esfuerzos que pueden dar origen a la fractura.

Figura 3. a) Variación de las propiedades mecánicas del poliuretano obtenido de suspensiones en poliol y b) Espectros FTIR del diisocianato y del poliuretano obtenido

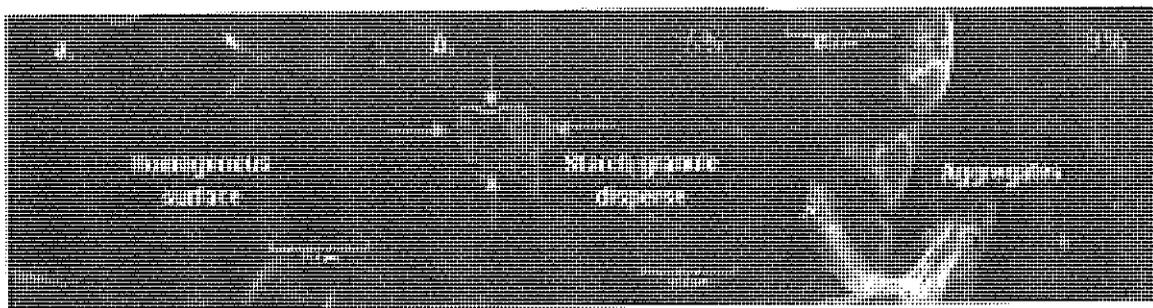


Esta hipótesis se validó mediante el análisis SEM que se muestran en la Figura 5. Las microfotografías correspondientes a una incorporación del 3% y 5%, muestran una superficie homogénea y a los gránulos de almidón dispersos en la matriz; mientras que la microfotografía que corresponde a la incorporación de un 9% de almidón revela la presencia de aglomerados. Adicionalmente, la microfotografía donde se muestra la magnificación del gránulo de almidón revela que no existe ninguna modificación en la superficie (se verificó la presencia del almidón mediante el análisis EDS, comparando el espectro del gránulo puro con el espectro del gránulo en la matriz de poliuretano). Es decir, la incorporación de almidón incrementa las propiedades, debido a que este actúa como relleno reforzante del material.

**Figura 4.** Propiedades mecánicas de poliuretanos a partir de diferentes poli-hidroxi alcoholes. Relación NCO/OH = 0,9.



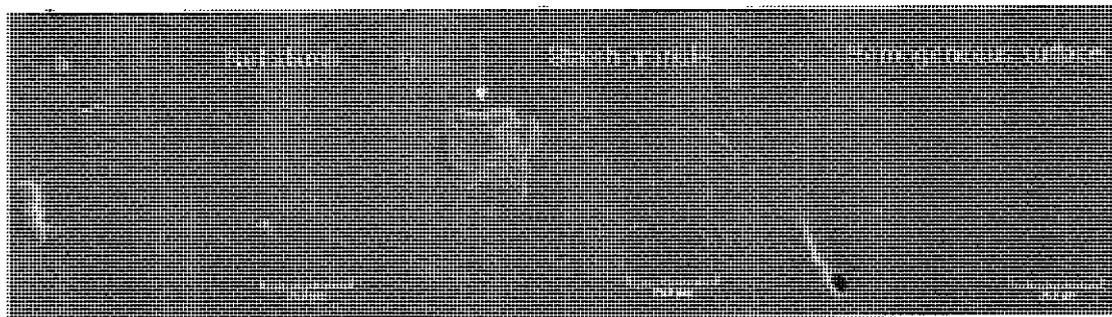
**Figura 5.** SEM microfotografías del poliuretano a partir de la suspensión aceite-almidón que contienen un porcentaje de almidón del a) 3%, b) 5% y c) 9% (relación NCO/OH = 1 constante).



En la Figura 4 se presentan las propiedades mecánicas de los poliuretanos sintetizados a partir de las suspensiones polialcohol-almidón y de los poliuretanos sintetizados a partir de los polioli-glucósidos de glicerina y etilenglicol. Como se muestra en la figura, el esfuerzo máximo se incrementa la elongación de ruptura disminuye y la dureza del material aumenta, cuando se utiliza el glucósido de glicerol y a medida que se incrementa la cantidad de glucósido. Se revela una marcada diferencia en las propiedades del sistema al utilizar un polioli en donde el almidón se adiciona directamente y otro obtenido a partir de la modificación química de éste. Al romper el almidón se aprovecha el mayor potencial hidrofílico para

generar enlaces de uretano, por lo que se obtiene una estructura de mayor densidad de entrecruzamiento y un material más rígido. Este resultado fue confirmado mediante el análisis de resistencia al ataque químico que reveló la obtención de estructuras con un mayor grado de entrecruzamiento. Las microfotografías SEM de la Figura 6 evidencian este comportamiento; en la microfotografía b, que corresponde al poliuretano obtenido a partir de la suspensión polioli 1-almidón (o mezcla física), se observa el gránulo de almidón sin modificaciones en su superficie. En contraste, la microfotografía c, correspondiente al poliuretano obtenido del polioli-glucósido revela una estructura homogénea.

**Figura 6.** SEM microfotografías de los poliuretanos sintetizados a partir de a) polioliol 1 (aceite de higuera modificada por transesterificación), b). suspensión polioliol 1-almidón 5% (mezcla física sin ninguna modificación del almidón) y c) polioliol 1-glucósido.



El análisis termogravimétrico indicó que todos los poliuretanos sintetizados presentan tres regiones 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. Sin embargo, al comparar el TGA de un poliuretano obtenido a partir de la suspensión y el TGA de un poliuretano obtenido a partir de un glucósido, se encontró que existe una gran diferencia en los porcentajes de pérdida de masa en la primera región; esta diferencia es causada por el incremento de formación de oligómeros que puede ocurrir debido al alto grado de entrecruzamiento del poliuretano generado por el glucósido.

## CONCLUSIONES

Los elastómeros de poliuretano sintetizados a partir de los polioliol-glucósidos de etilenglicol y glicerina, obtenidos por la modificación química del almidón por glucosilación, tienen mejores propiedades físico-químicas y físico-mecánicas que los materiales preparados usando los polioliol-suspensión, donde el almidón se adicionó directamente, para obtener una mezcla física.

## ABSTRACT

Yucca starch was converted into glycoside through glycosylation reactions with ethylene glycol and glycerol. Castor oil was first transesterified with pentaerythritol in order to obtain a wide range of polyols. The starch was reacted to glycosides in order to be chemically incorporated to the castor oil polyols by a second transesterification reaction to generate a sequence of polyol-glycosides with a high level of polyhydroxyl content. These products were characterized by the hydroxyl value, viscosity and specific gravity as a function of the glycoside type content and the kind of castor oil polyol prepared. Polyurethanes were synthesized from the polyol-glycosides by reaction with IPDI, under different NCO/OH molar ratios. The polymer characterization was accomplished by FTIR analysis, tensile stress-strain behavior, Shore A hardness, TGA, chemical resistance to solvents and scanning electron microscopy.

**Keywords:** Castor oil, Starch, Glucosilation, Polyurethanes

## BIBLIOGRAFÍA

1. BAI, S., D.V., K. y V.M., N. (1997). Mechanical properties of simultaneous interpenetrating polymer networks of castor oil based polyurethane and polystyrene. *Polymer* 38(17), 4319-4323.
2. PULIDO, J.E., RAMÍREZ, A., VALERO, M.F., MARTÍNEZ, M.A., RAMÍREZ, H., SOCARRAS, J.I. y DUARTE M.S. III Congreso Internacional de Materiales.
3. PRASHANTHA, P., K. VASANTH, K.P., SHERIGARA, B.S. y PRASANNAKUMAR, S. (2001). 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.
4. SEUNG, H.A. (2003). 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.
  5. SIDDARAMAIAH, J. (1998). Characterization of castor oil-based interpenetrating polymer networks of PU/PS. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 68, 1739-1743.
  6. SIDDARAMAIAH, J. (1999). Interpenetrating polymer Networks from castor oil-based polyurethane and polystyrene. *Polymer*, Vol. 63, 305-309.
  7. SIDDARAMAIAH, J. (2003). Structure property relationship of the starch-filled chain-extended polyurethane. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 90, 2945-2954.
  8. SONAL, I.M., THAKORE, B.D. y SARAWADE, S.D. (2000). Structure- Property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker. *Polym. Eng. Sci.*, 40(5), 1200.