

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, TÉRMICAS, REOLÓGICAS Y MORFOLOGÍA DE POLIURETANOS A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO POR TRANSESTERIFICACIÓN

Manuel F. Valero^{1*}, Jorge E. Pulido¹, Alvaro Ramírez¹, Zhengdong Cheng²

1) Grupo de Investigación en Polímeros, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander
A.A. 678, Bucaramanga, Colombia. *Correo electrónico:* mfernando4@yahoo.com
2) Chemical Engineering Department, Texas A&M University, College Station, 77840, TX, USA

Recibido: Mayo de 2007; Aceptado Diciembre de 2007

RESUMEN

El aceite de higuerilla (Castor Oil) fue transesterificado con pentaeritritol para incrementar la cantidad de grupos hidroxilo. Se utilizó la espectroscopia de masas tipo “*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectroscopy*” (MALDI TOF) para determinar los productos de la reacción de transesterificación. Los polioles obtenidos, denominados P0 y P1, se utilizaron para la síntesis de poliuretanos. Los polímeros obtenidos se caracterizaron con respecto a sus propiedades mecánicas de resistencia tensil, porcentaje de elongación y módulo de elasticidad. El comportamiento térmico de los elastómeros se determinó mediante el análisis termogravimétrico (TGA). Las propiedades reológicas y morfología se determinaron por análisis térmico dinamo-mecánico (DMTA) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se encontró que para los poliuretanos sintetizados a partir del aceite de higuerilla modificado se incrementan el esfuerzo tensil y el módulo, y la elongación de ruptura disminuye. Los resultados indican que al utilizar un poliol de mayor funcionalidad se incrementa el grado de entrecruzamiento del poliuretano obtenido. El análisis DMTA y las microfotografías SEM confirman este comportamiento.

Palabras Claves: Transesterificación, aceite de higuerilla, MALDI TOF, MS, DMTA, SEM.

ABSTRACT

Castor oil (CO) was transesterified with pentaerythritol to increase the hydroxyl groups. Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Type of Flight Mass spectroscopy (MALDI TOF) was used to determine the products of the transesterification reaction. The polyols obtained in the reaction were utilized for the synthesis of polyurethanes. The materials obtained were characterized by *Fourier* transform infrared spectroscopy (FTIR), dynamic

mechanical thermal analysis (DMTA) and measurements of mechanical properties. The thermal behavior of the polyurethane elastomers was determined by thermogravimetric analysis (TGA). Morphology of the polymers was examined by scanning electron microscopy (SEM). The results demonstrated that the polyurethanes synthesized from castor oil modified by transesterification exhibit better mechanical properties than the homologous materials derived from the unmodified oil. As confirmed by DMTA and SEM, the higher the OH functionality of the polyols the higher the crosslink density of the polyurethane network.

Key words: Transesterification, castor oil, MALDI TOF MS, DMTA, SEM.

1. INTRODUCCIÓN

El uso del aceite de higuerilla en la síntesis de elastómeros de poliuretano e IPNs ha sido reportado en numerosas investigaciones que muestran como se puede obtener un amplio rango de propiedades físicas y mecánicas dependiendo de los contenidos de aceite y de diisocianato reaccionante. La composición y la relación de grupos funcionales NCO/OH de los segmentos del poliuretano afectan la estructura, organización y flexibilidad del polímero, y por consiguiente la morfología y las propiedades mecánicas. Los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuerilla son típicamente flexibles, debido a las largas cadenas de ácidos grasos en su estructura; los materiales también se caracterizan por una excelente resistencia a la abrasión. La estructura de estos elastómeros es termoestable debido a la naturaleza trihidroxílica del aceite. Sin embargo, los elastómeros presentan algunas desventajas debido a la baja funcionalidad del aceite; algunas de estas desventajas son bajo módulo, baja resistencia al rasgado, baja resistencia a la oxidación y baja resistencia al tratamiento a altas temperaturas [1-6].

Una forma de modificar estas propiedades es la transesterificación del aceite con alcoholes poli-hidroxílicos para introducir más grupos hidroxílicos reactivos (Figura 1). Al aumentar los grupos hidroxilos se incrementa el grado de entrecruzamiento del poliuretano, por lo que las propiedades del poliuretano cambian. El término transesterificación es generalmente usado para describir una clase de reacciones orgánicas donde un éster es transformado en otro a través del intercambio del grupo alcoxi. En la transesterificación de aceites vegetales, un triglicérido reacciona con un alcohol en la presencia de un ácido o base fuerte produciendo una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol. El proceso

total es una secuencia de tres reacciones consecutivas irreversibles en la cual se forman los di y monoglicéridos como productos intermedios [11,14-16, 18].

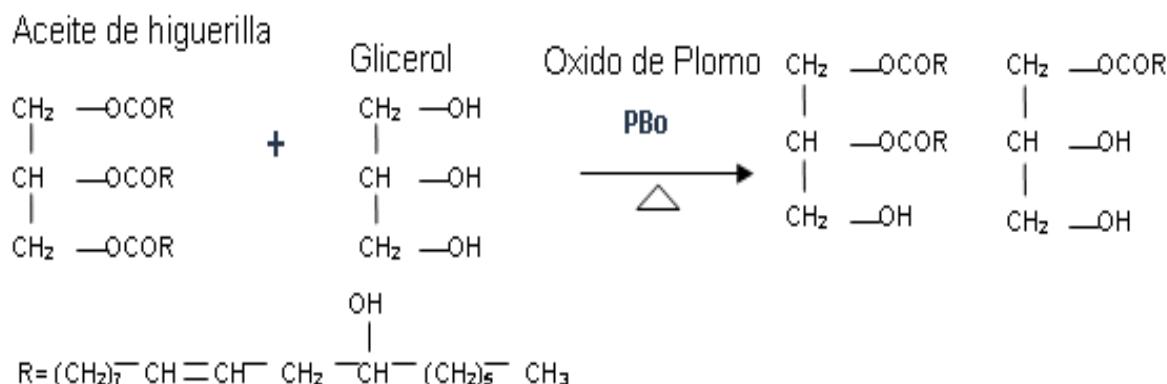


Figura 1. Reacción general de transesterificación. Productos de la reacción de transesterificación entre el aceite de higuerilla y el glicerol.

En este trabajo se propone mejorar estas desventajas mediante la modificación del aceite por transesterificación no con glicerol (como se reporta mayormente en la literatura) sino con pentaeritritol. En la transesterificación de aceites vegetales, un triglicérido reacciona con un alcohol en la presencia de un ácido o base fuerte produciendo una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol (véase la Figura 1). Al modificar el aceite por transesterificación, el nivel de injertamiento y la densidad de entrecruzamiento de la red de poliuretano cambian y, por consiguiente, se espera que varíen las propiedades del producto final [12,13].

El aceite de higuerilla se modificó por transesterificación con pentaeritritol, para obtener una nueva gama de polioles (P0 y P1) con mayor funcionalidad hidroxílica. La caracterización de los componentes de los polioles obtenidos se determinó por espectroscopía de masas tipo “*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectroscopy*” (MALDI TOF).

Estos polioles fueron utilizados en la síntesis de elastómeros de poliuretano. Se determinaron las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales obtenidos. Se realizó un estudio dinamo-mecánico para evaluar la influencia de las modificaciones de estructura molecular sobre las propiedades físicas de los poliuretanos. Se analizaron las relaciones entre estructura, morfología y propiedades mecánicas de los poliuretanos sintetizados a partir del aceite de higuerilla sin modificar y los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuerilla modificado por transesterificación.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales: El aceite de higuerilla fue obtenido del mercado local (Laboratorios León, Bucaramanga, Colombia). El resto de reactivos químicos utilizados durante la investigación, como el metilendifenil diisocianato (MDI) (Aldrich), fueron de grado analítico (Pentaeritritol (*Fisher*), óxido de plomo (*Merck*)).

2.2. Métodos

2.2.1. Preparación de los polioles: La transesterificación del aceite de higuerilla usando pentaeritritol (y también con glicerol como referencia) se realizó en un balón-reactor de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico, atmósfera inerte y condensador de reflujo; se cargó el balón-reactor con el aceite de higuerilla, pentaeritritol (o glicerol) y óxido de plomo (PbO) como catalizador, en relación 0,05% (PbO/masa de aceite). La reacción se llevó a cabo a $210 \pm 5^\circ\text{C}$, durante 2 horas. Para 400 g de aceite y 0,02 g de PbO, se utilizaron las siguientes cantidades de pentaeritritol: 5,28 g para el Poliol 0, de 10,57 g para el Poliol 1 y 21,13 g para el Poliol 2. En la transesterificación con glicerol, para 400 g de aceite y 0,02 g de PbO, se utilizaron las siguientes cantidades de glicerol: 8,92 g para obtener el poliol Glyce 1, de 14,75 g para el Glyce 2 y 20,56 g para el Glyce 3.

2.2.2. Preparación de los poliuretanos: Se mezcló el poliol y el MDI fundido, variando la relación NCO/OH. La mezcla se agitó vigorosamente. El prepolímero obtenido se sometió a vacío y se vierte seguidamente en un molde de acero. El período de curado consta de dos etapas, la primera a temperatura ambiente y la segunda a 90°C , ambas durante 4 horas [7, 8].

2.2.3. Caracterización de los polioles usando MALDI TOF MS. Los polioles preparados a partir de la transesterificación del aceite de higuerilla con pentaeritritol fueron analizados utilizando espectroscopia de masas tipo MALDI TOF. Se utilizó un espectroscopio de masas ABI 4700 TOF-TOF con láser de nitrógeno. Se usó un voltaje de aceleración de 25 kV. Los iones positivos fueron detectados con modo reflectron (20 kV). El láser de nitrógeno fue operado a 4 Hz. La solución de muestra y la solución de la matriz fueron mezcladas en una relación de 5:2 y se adicionó una solución de NaCl. Se depositaron 0,5-1 μL de muestra en solución. Las medidas de espectroscopia infrarroja (FTIR) se llevaron a cabo en un espectrómetro *Nicolet Avatar 360*, de la Universidad de Texas A&M, College Station, Texas, USA [18,19].

2.2.4. Caracterización de los elastómeros de poliuretano. Las pruebas de resistencia a tensión se realizaron en una máquina de tensión universal Instron. Se utilizaron mordazas

cilíndricas que sostenían la muestra. La velocidad de prueba fue 0,2 pulgadas/minuto a una temperatura $19 \pm 2^\circ\text{C}$, según la norma ASTM D638. Las dimensiones de la muestra fueron de 40 mm x 6 mm x 3 mm. Para cada muestra, de tres a cinco replicas fueron evaluadas a las mismas condiciones. La dureza de los materiales se determinó según la norma ASTM D785. Se realizó utilizando un durómetro *Shore A* con punzón, y se tomaron medidas, en al menos, 10 puntos dentro de la lámina del material. El comportamiento térmico de las muestras se investigó por termogravimetría (la masa de una sustancia es medida como una función de la temperatura mientras la sustancia es sujeta a un programa de temperatura controlada). El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en una termobalanza TA 2050 TGA. La velocidad calentamiento fue de 10 grados/minuto en un intervalo de temperatura entre 25-700°C. Los ensayos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno. Las pruebas de DMTA se realizaron en la Universidad de Akron, en un equipo Rheometrics DMTA V en modo Cantilever. Se utilizó una frecuencia de 1 Hz, una deformación del 0,1% y un programa de temperatura entre -100 y 170°C, con una velocidad de calentamiento de 5 grados/minuto; se empleó una purga de nitrógeno $60 \text{ mL}\cdot\text{minuto}^{-1}$. Se usaron probetas rectangulares de 2 cm x 0,6 cm x 0,3 cm. Se midió el módulo dinámico de almacenamiento (E'), el módulo de perdida (E'') y el factor de pérdida, $\tan \delta = E''/E'$. Para obtener los espectros infrarrojo de los poliuretanos, el material se raspó hasta obtener un polvo fino. El polvo obtenido se mezcló con granos de KBr; el material se trituró hasta lograr una mezcla homogénea. La mezcla se prensó hasta obtener una pastilla. El análisis se llevó a cabo en un espectrómetro FTIR *Nicolet Avatar 360* en un intervalo de longitud de onda entre 4.000 y 400 cm^{-1} . El análisis de espectroscopía se basó en el monitoreo del cambio en la intensidad de los picos de los grupos funcionales al inicio (mezcla de los reactivos: poliol + diisocianato) y al final (obtención del poliuretano) de la reacción.

Microscopía electrónica de barrido (SEM): las observaciones fueron realizadas utilizando un microscopio un JEOL JSM-6.400 equipado con EDS. La muestra fue criogénicamente fracturada usando nitrógeno líquido. Una vez que la superficie fue fracturada, se recubrió con tetróxido de osmio (OsO_4), utilizando un potencial de aceleración de 10 kV; algunas muestras se recubrieron con Au/Pd. Las determinaciones experimentales se realizaron en la Universidad de Texas A&M, College Station, Texas, USA.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se observa el espectro MALDI TOF del aceite de higuerilla sin modificación. La Tabla 1 muestra la masa observada y la masa calculada de todos los componentes identificados por espectroscopía de masas MALDI TOF del aceite de higuerilla.

El principal pico que aparece a 955,65 m/z corresponde a la triricinoleína, el más abundante trigliceral del aceite de higuerilla. Los picos de mediana intensidad, entre 675 y 600 m/z, corresponden al diglicérido. Un pico de mediana intensidad a 374 m/z corresponde al monoglicérido del ácido ricinoléico.

Se observan dos picos de mediana intensidad, a 271 y 220 m/z, que corresponden respectivamente al ácido esteárico y al ácido palmítico menos dos moléculas de agua (perdida del grupo OOH). Los picos entre 100 y 200 m/z posiblemente son los compuestos minoritarios del aceite de higuerilla. Esta hipótesis se pudo validar debido a que estos picos permanecen inmodificables después de la transesterificación (obsérvese en el segundo espectro del Poliol 1 como estos picos se repiten exactamente al mismo valor m/z).

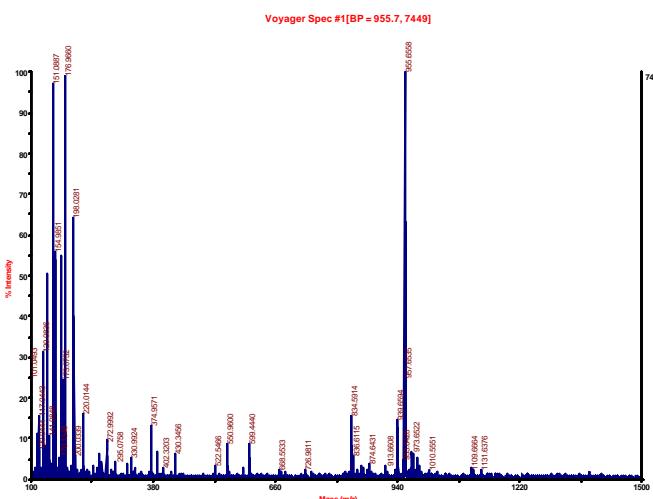


Figura 2. Espectro de masas del aceite de higuerilla sin modificar por MALDI TOF en el intervalo de 100-1500 m/z.

Tabla 1. Componentes individuales identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF del aceite de higuerilla.

Estructura	m/z Observado	m/z Calculado	Intensidad
tri-ricinoleína + Na + H	957,649	956	0,79
tri-ricinoleína + Na	955,6479	955	0,95
tri-ricinoleína + Na + H - H ₂ O	939,6531	938	0,165
tri-ricinoleína + Na + H ₂ O	937,6385	937	0,28
tri-ricinoleína - H ₂ O	913,6388	914	0,08
tri-ricinoleína + H - 3H ₂ O	879,6540	879	0,03
di-ricinoleína + Na	675,4475	675	0,05
di-ricinoleína + H - 2H ₂ O	617,4396	617	0,05
di-ricinoleína + H - 3H ₂ O	599,4442	599	0,17
mono-ricinoleína + H	374,9571	373	0,14
Acido esteárico + Na - 2H ₂ O	272,9992	271	0,085
Acido palmítico - 2H ₂ O	220,0144	220,4	0,15

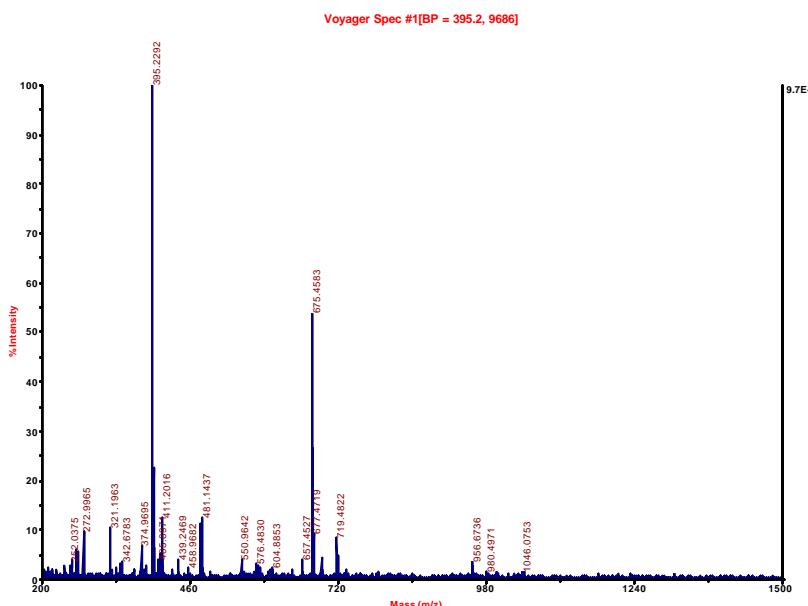


Figura 3. Espectro de masas del Poliol 1 por MALDI TOF en el intervalo de 200-1500 m/z.

En la Figura 3 se encuentra el espectro para el Poliol 1. Se observa un pico de muy baja intensidad a 955 m/z correspondiente al triglicérido del ácido ricinoléico; en contraste, los picos correspondientes al di-glicérido y mono-glicérido a 675 y 395 m/z, respectivamente, crecen en intensidad. Se observa que aparecen dos picos de mediana intensidad a valores de 719 y 411 m/z, relacionados con el di-ricinoleato de pentaeritritol y el mono-ricinoleato de pentaeritritol. Se observan picos de baja intensidad a 439, 403 y 344 que corresponden al mono-ricinoleato de pentaeritritol + Na, mono-ricinoleato de pentaeritritol + Na - 2H₂O y mono-ricinoleato de pentaeritritol - 4H₂O. Los componentes identificados del espectro se muestran en la Tabla 2. La aparición de estos picos evidencia la transesterificación del aceite con el pentaeritritol. En la Tabla 3 se presentan los valores del índice de hidroxilo de los polioles obtenidos.

Tabla 3. Índice de hidroxilo de los polioles obtenidos por transesterificación del aceite con pentaeritritol y glicerol.

POLIOL	Índice de Hidroxilo
Aceite de Higuerilla	160,00
Transesterificación con pentaeritritol	
Poliol 0	191,23
Poliol 1	236,28
Poliol 2	250,20
Transesterificación con Glicerol	
Glyce 1	201
Glyce 2	219
Glyce 3	222

Tabla 2. Componentes individuales identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF del Poliol 1.

Estructura	m/z Observado	m/z Calculado	Intensidad
tri-ricinoleina +Na	956,6736	955	0,03
di-ricinoleato de pentaeritritol + Na	719,4822	719	0,1
di-ricinoleato de pentaeritritol + Na + H	720,5450	720	0,05
di-ricinoleina +Na	675,4583	675	0,5
di-ricinoleina + H - H ₂ O	657,4527	657	0,05
mono-ricinoleato de pentaeritritol + Na	439,2469	439	0,06
mono-ricinoleato de pentaeritritol	411,2016	416	0,12
mono-ricinoleato de pentaeritritol + Na - 2H ₂ O	405,0971	403	0,05
mono-ricinoleina + Na	395,2292	395	0,99
mono-ricinoleina + H	374,9695	373	0,08
mono-ricinoleato de pentaeritritol + Na - 4H ₂ O	342,6783	344	0,05
Acido esteárico + Na - 2H ₂ O	272,9992	271	0,085
Acido palmítico -2* H ₂ O	220,0144	220,4	0,15

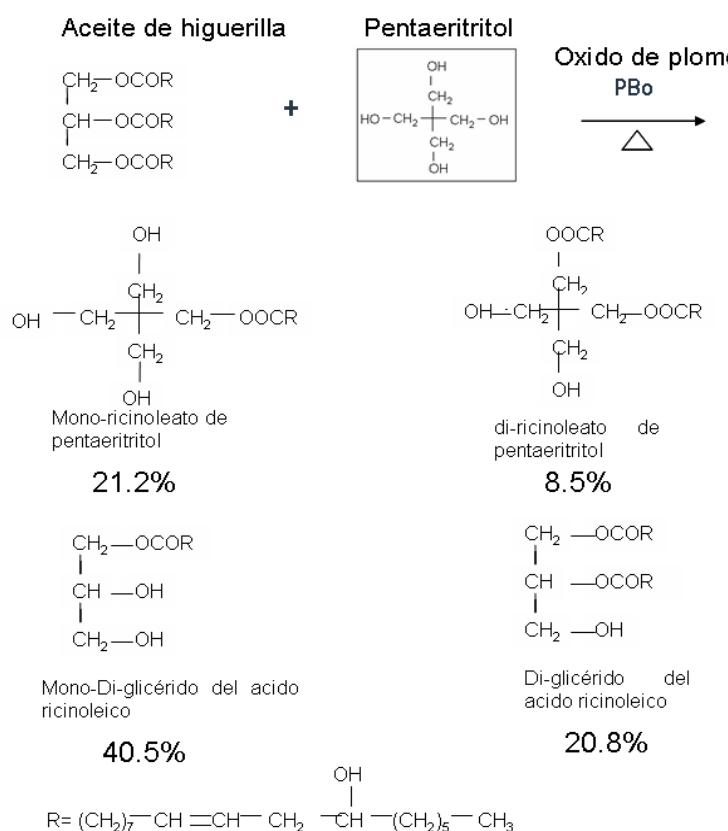


Figura 4. Posibles productos de la reacción de transesterificación del aceite de higuerilla usando pentaeritritol (el valor entre paréntesis indica la fracción en masa de cada componente estimada por espectroscopia de masas MALDI TOF).

En el esquema de la Figura 4, se muestran los productos de la reacción de transesterificación del aceite de higuerilla con pentaeritritol. Se encuentra que entre los ricinoleatos de pentaeritritol el más abundante es el mono-ricinoleato de pentaeritritol, y que entre los glicéridos del ácido ricinoléico el más abundante es el mono-glicérido del ácido ricinoléico.

Los espectros FTIR del aceite y de los polioles obtenidos por transesterificación, mostrados en la Figura 5, indican que el área de la banda correspondiente al grupo OH (longitud de onda 3.400 cm^{-1}) se incrementa al aumentar la cantidad de pentaeritritol. Las demás bandas características, C=O (1.740 cm^{-1}), C=C (1.635 cm^{-1}), C-CH₃ (1.370 cm^{-1}) y C-O (1.240 cm^{-1}), se mantuvieron constantes.

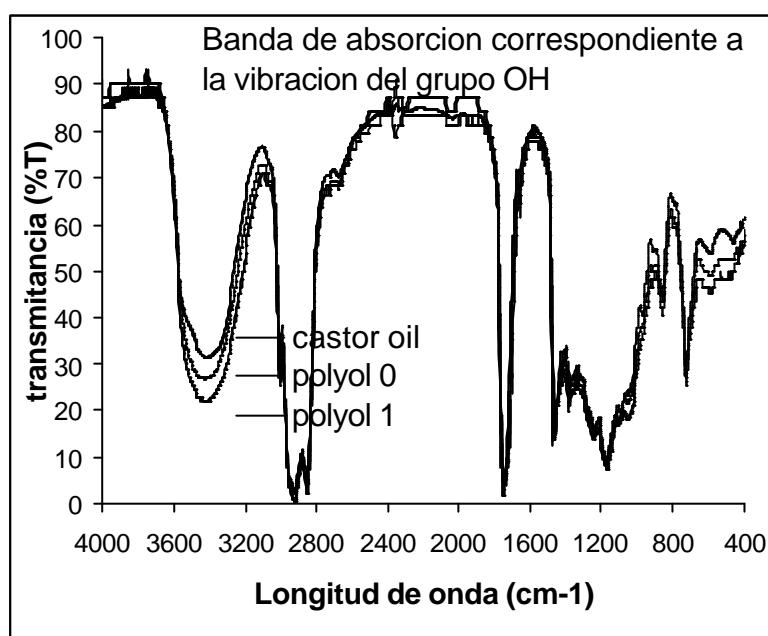


Figura 5. Espectros FTIR del aceite de higuerilla sin modificar, Poliol 0 y Poliol 1.

En la Figura 6 se encuentran las curvas de tensión-deformación de los poliuretanos obtenidos de polioles que provienen de la transesterificación del aceite con pentaeritritol (serie A-P) y con glicerina (serie A-G), al aumentar el número en cada serie se incrementa la relación modificador/aceite. Las curvas muestran claramente características típicas de los elastómeros: bajo módulo de *Young*, elongación de ruptura elevada y valores medios del esfuerzo de ruptura (entre aproximadamente 2.000 y 8.000 kPa).

La energía de ruptura de los materiales (tenacidad), obtenida del área bajo la curva de la correspondiente curva de tensión-deformación, varía de la siguiente manera para los poliuretanos obtenidos: PU obtenido por transesterificación del aceite con pentaeritritol > PU obtenido por transesterificación del aceite con glicerol > PU obtenido del aceite de higuerilla

sin modificar. Un incremento en la energía de ruptura indica que el material tiene una mejor capacidad de absorber la energía. De los resultados mencionados, es obvio que la estructura del poliuretano, que depende directamente de la estructura del poliol, juega un papel importante sobre las propiedades mecánicas, dureza y energía de ruptura del material.

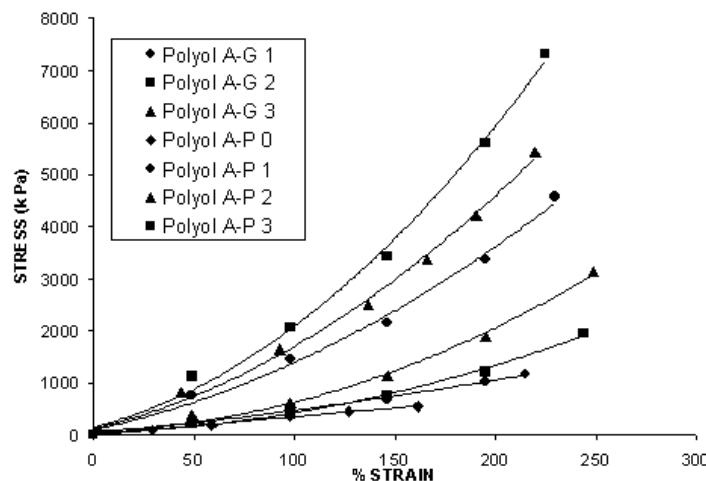


Figura 6. Curvas tensión-deformación de poliuretanos a partir del aceite de higuerilla modificado con pentaeritritol (serie A-P) y con glicerina (serie A-G). Relación NCO/OH = 1 en todos los casos.

Los datos obtenidos de fuerza tensil, elongación de ruptura, módulo de *Young* y dureza para los poliuretanos derivados del aceite de higuerilla sin modificar y para los modificados por transesterificación se reportan en la Tabla 4.

En esta Tabla 4 se observan incrementos en el módulo de elasticidad y en el esfuerzo último a medida que se utiliza - para la síntesis del poliuretano- un poliol de mayor índice de hidroxilo, según valores anteriormente indicados en la Tabla 3. Por otra parte, se encontró en medidas adicionales que, igualmente, la dureza es mayor para los poliuretanos obtenidos a partir de polioles del aceite de higuerilla modificado con pentaeritritol. Éste comportamiento se debe a que al aumentar la cantidad de grupos -OH del poliol se aumenta la rigidez del material por la mayor densidad de entrecruzamiento alcanzada en el poliuretano. También, al modificar la estructura del poliol, se incrementan las interacciones entre los segmentos duros y suaves del poliuretano [20].

El poliuretano obtenido a partir de los polioles producidos con pentaeritritol posee una estructura de red más densa que los materiales obtenidos a partir de los polioles con glicerina, debido a la estructura más compacta del pentaeritritol. La baja resistencia tensil y los altos valores de elongación máxima de estos poliuretanos se deben a la flexibilidad de las cadenas. Al incrementar la longitud de cadena del agente modificador, usado para la transesterificación del aceite, disminuyen las propiedades mecánicas del polímero [17].

Tabla 4. Propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuerilla modificado por transesterificación con pentaeritritol y con glicerina (serie Glyce).

Poliuretano según poliol originario	Esfuerzo tensil último kPa	Elongación de ruptura (%)	Módulo de elasticidad (Módulo de Young) kPa
Poliol 2	7323	224,65	1120
Poliol 1	5428	219,77	818
Poliol 0	4573	229,53	754
Glyce 3	3141	249,07	377
Glyce 2	1960	244,19	226
Glyce 1	1163	214,88	258
Castor oil	553	161,16	201

Del análisis termogravimétrico se puede establecer que todos los poliuretanos sintetizados a partir del aceite de higuerilla sin modificar y partir de los polioles obtenidos por transesterificación del aceite son térmicamente estables por debajo de \approx 200°C (pérdida aproximada de peso entre un 2-4%) y se descomponen completamente cerca de los 550°C. En las curvas calorimétricas se presentan tres regiones de degradación. En la primera, de 160 a 330°C, hay una pérdida de aproximadamente el 10% en peso del material que corresponde a pérdida de humedad, hidrocarburos alifáticos lineales del aceite de higuerilla y oligómeros. En segunda región comprendida entre 340 y 450°C existe una pérdida cercana al 40% en peso, ocasionada por 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. Finalmente, en la tercera zona se da la descomposición de las redes de poliuretano (rompimiento de enlaces uretano).

Al comparar un termograma de un poliuretano obtenido a partir del aceite con un termograma de un poliuretano obtenido a partir del Poliol 1, se encontró que existe una diferencia en los porcentajes de pérdida de masa en la primera y tercera región; esta diferencia puede ser atribuida a dos factores: el primero se relaciona con la funcionalidad, ya que el Poliol 1 posee un mayor índice de hidroxilo, lo que genera una estructura de mayor grado de entrecruzamiento; el segundo factor se relaciona con el tipo de alcohol del poliol, debido a que los grupos hidroxilo del Poliol 1 están ubicados en carbonos primarios, a diferencia de los grupos -OH del aceite que están ubicados en carbonos secundarios. La estabilidad térmica de los poliuretanos depende del tipo de componente hidroxílico usado durante la preparación y generalmente decrece en el siguiente orden: alcoholes primarios (mayor estabilidad) >

alcoholes secundarios > alcoholes terciarios) [15]. Estos factores se evidencian en la disminución de pérdida de peso en la primera zona (mayor estabilidad térmica) y en un incremento en la pérdida de peso en la tercera zona. Los resultados se muestran en las Figuras 7a y Figura 7b, respectivamente.

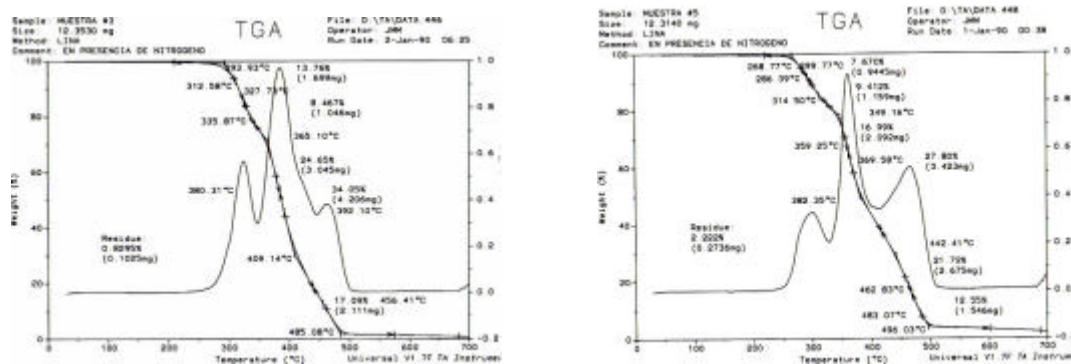


Figura 7. Termogramas TGA de los poliuretanos a partir de (a) aceite de higuerilla y (b) Poliol 1.
Relación NCH/OH = 1

Las microfotografías de los poliuretanos se muestran en la Figura 8. Se observa que la estructura del poliuretano obtenido a partir del Poliol 1 es más homogénea. Evidencia de este comportamiento en la Figura 8a son los puntos blancos observados, debidos posiblemente a trazas de MDI sin reaccionar; la presencia de estas partículas de MDI se confirmó mediante el análisis por espectroscopía EDS ("Energy Dispersive Spectrometry"). Se aprecia que al utilizar un poliol con mayor funcionalidad (en este caso Poliol 1) se reducen las trazas de MDI no reaccionado, ya que existe una mayor probabilidad de formación de enlaces uretano. Al incrementar la cantidad de enlaces uretano se obtiene mayor cantidad de interacciones tipo enlace de hidrógeno, por lo que los segmentos poliméricos resultan más íntimamente ligados.



Figura 8 Microscopias SEM de los poliuretanos (a).del aceite de higuerilla sin modificar y (b) del Poliol 1. Relación NCH/OH = 1 (con potencial de aceleración: 15 kV, Aumento: *1200 (25 μm), distancia de trabajo (WD) = 15 mm

Se determinó el módulo de almacenamiento E' y el módulo de pérdida en función de la temperatura, para las dos series de poliuretanos por DMTA (Figura 9). En la Figura 9a se observa que para el poliuretano obtenido a partir del Poliol 1, el módulo de almacenamiento E' disminuye, en el intervalo térmico por debajo de 0°C, en comparación con el módulo E' del poliuretano obtenido a partir del aceite de higuerilla sin modificar. La formación de enlaces por enlaces de hidrógeno intramoleculares también dificulta el movimiento molecular y en consecuencia se obtiene un mayor valor del módulo E' . En la Figura 9b se observa que el módulo E'' del poliuretano obtenido a partir del Poliol 1 aumenta. Esto es una indicación de que el poliuretano obtenido a partir de P1 es más rígido; debido a que el poliuretano obtenido a partir de P1 posee un mayor grado de entrecruzamiento. Es decir, al incrementar el índice de hidroxilo del poliol se incrementa la densidad de entrecruzamiento del poliuretano obtenido.

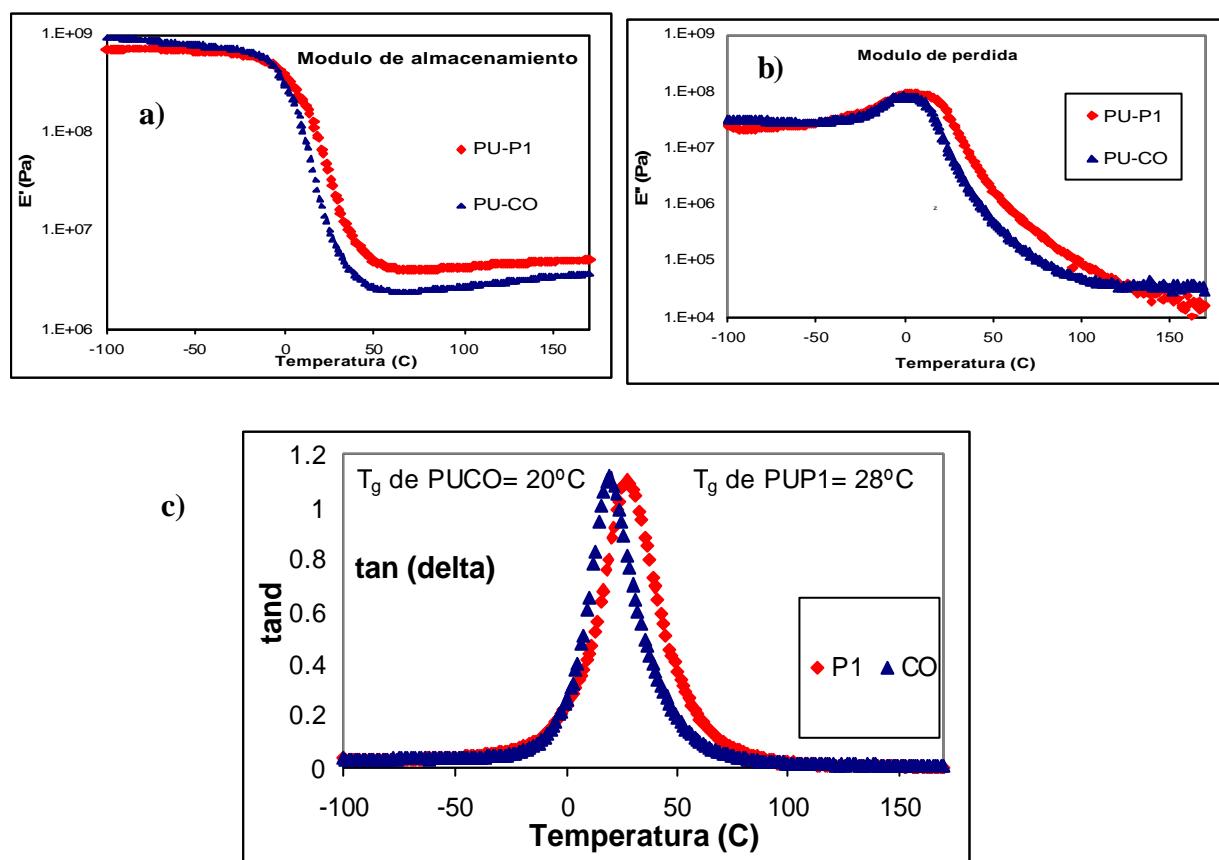


Figura 9. Curvas dinamo-mecánicas del aceite de higuerilla (CO, Relación NCO/OH = 0,9) y del Poliol 1 (P1, Relación NCO/OH = 0,7) en función de la temperatura: (a) módulo de almacenamiento (E'), (b) módulo de pérdida (E''), y (c) $\tan \delta$.

Se observa en la Figura 9c únicamente la relajación-a, asociada a movimientos conformacionales de segmentos de la cadena principal del polímero, que depende del grado

de entrecruzamiento del material. La relajación-a está directamente relacionada con la temperatura de transición vítrea del material (T_g). En la Figura 9c, también se observa un desplazamiento del pico tan d hacia mayor temperatura, para el poliuretano obtenido a partir del poliol 1, en comparación con el del poliuretano obtenido del aceite de higuerilla sin modificar; además, se hace más amplio dicho pico. Este efecto se debe a que al aumentar la densidad de entrecruzamiento del poliuretano disminuye el movimiento de la cadena principal, se reduce el volumen libre y aumenta T_g ; es decir, existe una mayor resistencia a los movimientos de cadena, y, por lo tanto, aumenta la capacidad de almacenar mejor la energía elástica. Estos resultados evidencian el mayor grado de entrecruzamiento del poliuretano obtenido a partir del aceite modificado por transesterificación.

La densidad de entrecruzamiento del poliuretano, ν_e , obtenida a partir del aceite original y del poliuretano obtenido a partir del Poliol 1 se calcula empleando la siguiente ecuación, derivada de la teoría de elasticidad del plástico:

$$E' = 3n_e RT \quad (1)$$

donde E' es el módulo de almacenamiento del material en la región de comportamiento como caucho (“*Rubber Plateau*” a $T_g + 20^\circ\text{C}$), R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y ν_e es la concentración de cadenas de la red, denominada también como densidad de entrecruzamiento o número de moles de cadenas de la red por unidad de volumen del material entrecruzado. Los resultados se presentan en la Tabla 5. Se encontró que en el estado caucho a medida que aumenta el grado de modificación del poliol (mayor número de grupos –OH) aumenta la densidad de entrecruzamiento.

Tabla 5. Relación entre la densidad de entrecruzamiento y el módulo de almacenamiento del poliuretano.

Poliuretano obtenido a partir de	Módulo de almacenamiento E'	Densidad de entrecruzamiento de la red n_e
Aceite de higuerilla original	1,593 MPa	191 mol/m ³
Poliol 1	2,251 MPa	270 mol/m ³

Como es de esperarse, al aumentar la funcionalidad del poliol, la densidad de entrecruzamiento aumenta, como respuesta a una mayor probabilidad de formación de grupos de unión efectiva. Estos resultados evidencian el mayor grado de entrecruzamiento del

poliuretano obtenido a partir del aceite modificado por transesterificación; resultado que coincide con los datos reportados de la densidad de entrecruzamiento obtenido a partir de mediciones del grado de hinchamiento.

4. CONCLUSIONES

Se evidenció un incremento en el índice de hidroxilo a medida que se utiliza un agente modificador de mayor funcionalidad (en este caso, la funcionalidad de los polioles del pentaeritritol es mayor que la de los polioles de glicerina) y a medida que se incrementa la cantidad del agente de modificación por transesterificación.

Se encontró que los materiales obtenidos a partir del Poliol 1 son duros y tenaces (poseen un esfuerzo de ruptura y un módulo de elasticidad elevados, y una elongación de ruptura moderada); en comparación con los materiales sintetizados a partir del aceite sin modificar que resultan blandos y tenaces (poseen un esfuerzo de ruptura y un módulo de elasticidad bajos y una elongación de ruptura elevada). Estos resultados confirman que los poliuretanos obtenidos del Poliol 1 poseen un mayor grado de entrecruzamiento que los poliuretanos obtenidos a partir del aceite original y que los polioles obtenidos a partir del aceite modificado con glicerol, debido a que al modificar químicamente el aceite con pentaeritritol la mayor cantidad de grupos hidroxilo promueve la formación de una estructura con una densidad de entrecruzamiento más elevada. Los valores de T_g obtenidos mediante el máximo de la tangente de perdidas ($\tan \delta$) para los distintos poliuretanos, presentan una tendencia ascendente con el grado de modificación. Este comportamiento está de acuerdo con la mayor rigidez introducida.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Sperling LH, Mishra V “The Current Status of Interpenetrating Polymer Networks”, *Polymer for advanced technologies*, **7**, 197 (1996)
2. Kumar VG, Rama Rao M, Guruprasad TR, Rao KVC “Correlation of mechanical property, crosslink density and thermogravimetric behavior of castor oil polyurethane – polystyrene divinyl benzene simultaneous IPN networks”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1803 (1987).
3. Suthar B “Thermal stability of castor oil based interpenetrating polymer networks”, *Termochimica Acta*, **228**, 213 (1993)

4. Pandit SB, Kulkarni SS, Nadkarni VM “Interconnected interpenetrating polymer networks of polyurethane and polystyrene. 2. Structure-property relationships”, *Macromolecules*, **27(16)**, 4595 (1994)
5. Ngoc Buu Trân, Vialle J, Quang Tho Pham “Castor oil-based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil-nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups”, *Polymer*, **38(10)**, 2467 (1997)
6. Susheela Bai, Khakhar SV, Nadkarni VM “Mechanical properties of simultaneous interpenetrating polymer networks of castor oil based polyurethane and polystyrene”, *Polymer*, **38(17)**, 4319 (1997)
7. Siddaramaiah J “Characterization of castor based interpenetrating polymer networks of PU/PS”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1739 (1998)
8. Siddaramaiah J “Interpenetrating polymer Networks from castor oil-based polyurethane and polystyrene”, *Polymer*, **63**, 305-30, (1999)
9. United States Patent Application 20.030.088.054 “Method of making oleochemical oil-based polyols”, Kind code a1. **May 8** (2003)
10. Singh P, Kaushik A, Gupta P “Characterization of castor oil and diphenyl methane diisocyanate-based polyurethane-polystyrene interpenetrating networks”, *J. Reinforced Plastics and Composites*, **24 (14)** (2005)
11. Somani K, Kansara S, Parmar R, Patel N “High solids polyurethane coatings from castor oil-oil-based polyester-polyols”, *International J. Polymeric Materials*, **53**, 283 (2004)
12. United States Patent 6.897.283, Gerber et al. “Polyhydroxyl-compositions derived from castor oil with enhanced reactivity suitable for polyurethane-synthesis”, **May 24**, (2005)
13. Patente Norteamericana No. 6.258.310. Sardanopoli et al. “Cross-linking thermoplastic polyurethane”, **July 10** (2001)
14. Yeganeh H, Reza Mehdizadeh M “Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol”, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1233 (2004)
15. Sanmathi CS, Prasannakumar S, Sherigara BS, “Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly(2-ethoxyethyl methacrylate): synthesis, chemical, mechanical, thermal properties, and morphology”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1029 (2004)
16. Prashantha P, Vasanth Kumar Pai K, Sherigara BS, Prasannakumar S “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 (2001)
17. Athawale V, Kolekar S “Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and polymethyl methacrylate”, *Eur. Polym. J.*, **34(10)**, 1447 (1998)
18. Kaushik A, Paramjit S “Synthesis and characterization of castor oil-trimethylol propane polyol as raw materials for polyurethanes using Time-of-Flight Mass Spectroscopy”, *International J. Polymer Anal. Charact.*, **10**, 373 (2005)
19. Stübiger G, Pittenauer E, Allmaier G “Characterisation of castor oil by On-line and off-line non-aqueous reverse-phase High performance Liquid Chromatography–Mass Spectrometry (APCI and UV/MALDI)”, *Phytochemical Analysis*, **14**, 337 (2003)
20. Youn Eung Lee “*Process property studies of melt blown thermoplastic polyurethane polymers*”, Dissertation *University of Tennessee*, 2004
21. Bikiriakis D, Prinos J, Botev M, Betchev C, Panayaitou C “Blends of polymers with similar glass transition temperaturas: A DMTA and DSC study”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 726 (2004)