



13. Estudio de las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y morfología de poliuretanos a partir de aceite de higuierilla modificado por transesterificación.

J. E. Pulido ^{1*}
A. Ramírez ¹
M. F. Valero ¹
Zhengdong Cheng ²

Resumen

El aceite de higuierilla (CO) fue transesterificado con pentaeritritol para incrementar la cantidad de grupos hidróxilo. 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 materiales obtenidos se caracterizaron con respecto a sus propiedades mecánicas como 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 higuierilla modificado el esfuerzo tensil y el módulo se incrementan, y la elongación de ruptura disminuye. Los resultados indican que al utilizar un poliol de mayor funcionalidad se incrementa el grado de entrecruzamiento del material obtenido. El análisis DMTA y las microfotografías SEM confirman este comportamiento.

Palabras Clave: Transesterificación, aceite de higuierilla, pentaeritritol, MALDI TOF MS, DMTA, SEM

Introducción

Los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuierilla 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 [1-5].

¹ Grupo de investigación en Polímeros, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander A.A. 678, Bucaramanga, Colombia.

² Chemical Engineering Department, Texas A&M University, College Station, 77840, TX, USA.

*Corresponding autor. Tel.: 57-7-634400 ext. 2434. Address: Carrera 27 Calle 9 Campus Universitario, Escuela de Ingeniería Química, U.I.S, Bucaramanga, Colombia
E-mail address: mfernando4@yahoo.com

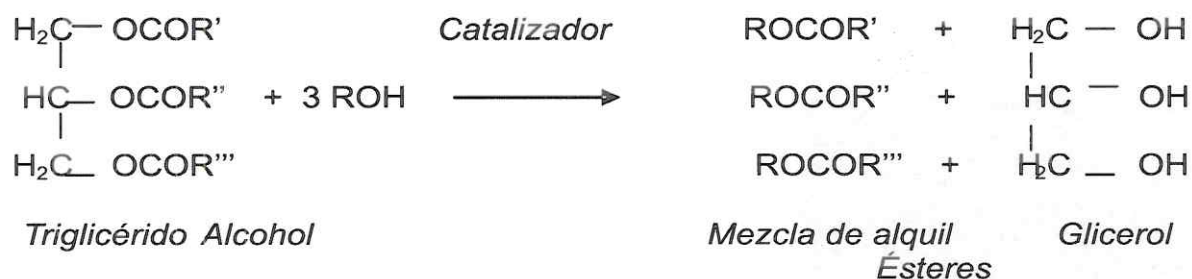


Figura 1. Reacción general de transesterificación [6].

Lo novedoso de este trabajo es que se propone mejorar estas desventajas mediante la modificación del aceite por transesterificación. 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 (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.

El aceite de higuera 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, ya que es una de las técnicas más utilizadas y más potentes para el estudio de la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros. Se analizó la relación entre la estructura, morfología y las propiedades mecánicas de los poliuretanos sintetizados a partir del aceite de higuera sin modificar y los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación.

Experimental

Materiales

El aceite de higuera fue obtenido del mercado local (Laboratorios León, Bucaramanga, Colombia). El resto de reactivos químicos utilizados durante la investigación, como metileno difenil diisocianato (MDI), fueron de grado analítico.

Preparación de los polioles

La transesterificación del aceite de higuera usando pentaeritritol se realizó en un balón-reactor de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico, atmósfera inerte y condensador de reflujo; el balón-reactor se cargó con el aceite de higuera, pentaeritritol y óxido de plomo (PbO) como catalizador, en relación 0.05% (PbO/masa de aceite). La reacción se llevó a cabo a 210 C +/- 5 C, por 2 horas. Para 400 g de aceite y 0.02g de PbO, se utilizaron las siguientes cantidades de pentaeritritol, 5.28 g para el poliol 0, de 10.57g para el poliol 1 y 21.13g para el poliol 2[7]. Para 400 g de aceite y 0.02g de PbO, se utilizaron las siguientes cantidades de glicerol, 8.92 g para el glyce 1, de 14.75g para el glyce 2 y 20.56g para el glyce 3[8]

Preparación de los poliuretanos

Se mezclan el poli-ol-suspensión y el MDI fundido, variando la relación NCO/OH. La mezcla se agita vigorosamente. El prepolímero obtenido se somete a vacío y se vierte en molde de acero. El periodo de curado consta de dos etapas, la primera a temperatura ambiente y la segunda a 90 C, ambas durante 4 horas.

Caracterización de los polioles usando MALDI TOF MS

Los polioles preparados a partir de la transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol fueron analizados utilizando espectroscopía 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 25kV. Los iones positivos fueron detectados con modo reflectrón (20kV). 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. Se realizó espectroscopía infrarroja (FTIR) en un espectrómetro Nicolet Avatar 360.

Caracterización de los elastómeros de poliuretano

Los ensayos de tensión-deformación se realizaron a temperatura ambiente en un equipo Instron según la norma ASTM D638. Las pruebas de DMTA se realizaron en la Universidad de Akron, en un equipo Rheometrics DMTA V. en modo: Cantilever. Frecuencia de: 1 Hz. Deformación del: 0.1% y programa de temperatura entre: -100 y 170C, a 5C/minute, y purga de nitrógeno 60 ml/minute. Se utilizaron probetas rectangulares de 2 cm*0.6cm*0.3cm. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un instrumento TA 2050 TGA; la velocidad calentamiento fue de 10°C/min en un intervalo de temperatura de 25-700°C, bajo una atmósfera de nitrógeno. Espectro infrarrojo, obtenidos usando pellets de KBr en un espectrómetro FTIR Nicolet Avatar 360. Microscopía electrónica de barrido (SEM): las observaciones fueron realizadas utilizando un microscopio un JEOL JSM-6400 equipado con EDS. La muestra fue criogénicamente fracturada usando nitrógeno líquido. Luego de que la superficie fue fracturada, se recubrió con Tetróxido de Osmio (OsO₄), utilizando un potencial de aceleración de 10Kv; algunas muestras se recubrieron con Au/Pd.

Resultados y discusión

El esquema de la reacción de transesterificación entre el aceite de higuera y el pentaeritritol se presenta en la Figura 2. La figura muestra que el principal producto de la reacción es el mono-ricinoleato de pentaeritritol; los productos de la reacción también incluyen ésteres de pentaeritritol y ésteres de glicerol. El mecanismo de reacción se validó con base en los resultados de espectroscopía de masas. En la Tabla 1 se presentan los valores del índice de hidróxilo de los polioles obtenidos.

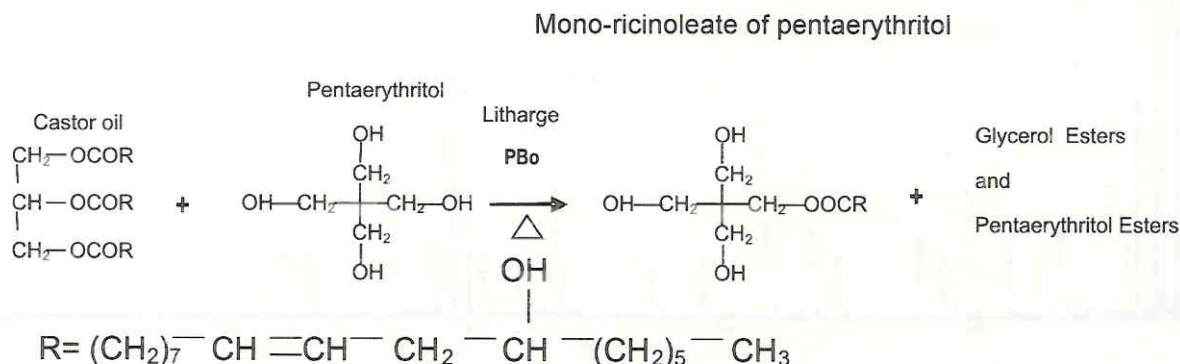


Figura 2. Posibles productos de la reacción de transesterificación del aceite de higuera usando pentaeritritol.

Tabla 1. Índice de hidróxilo de los polioles obtenidos por transesterificación del aceite con pentaeritritol y glicerol.

Poliol	Índice de hidróxilo
<i>Aceite de higuera</i>	160.00
<i>Aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol</i>	
Poliol 0	191.23
Poliol 1	236.28
Poliol 2	250.20
<i>Aceite modificado por transesterificación con glicerol</i>	
Glyce 1	201
Glyce 2	219
Glyce 3	222



En la Figura 3 se observa el MALDI TOF espectro del aceite de higuera sin modificación. La Tabla 2 muestra la masa observada y la masa calculada de todos los componentes identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF del aceite de higuera. El principal pico que aparece a 955.65 m/z corresponde a la tricistoleína, el más abundante triglicérido del aceite de higuera.

Los picos de mediana intensidad entre un m/z de 675 y 600 corresponden al di-glicérido. Se observa un pico de mediana intensidad a un m/z de 374, que corresponde al mono-glicérido del ácido ricinoleico.

Se observan dos picos de mediana intensidad a 271 y 220 m/z; estas corresponden al ácido esteárico y al ácido palmítico, respectivamente, 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 higuera. 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 m/z) [9-10].

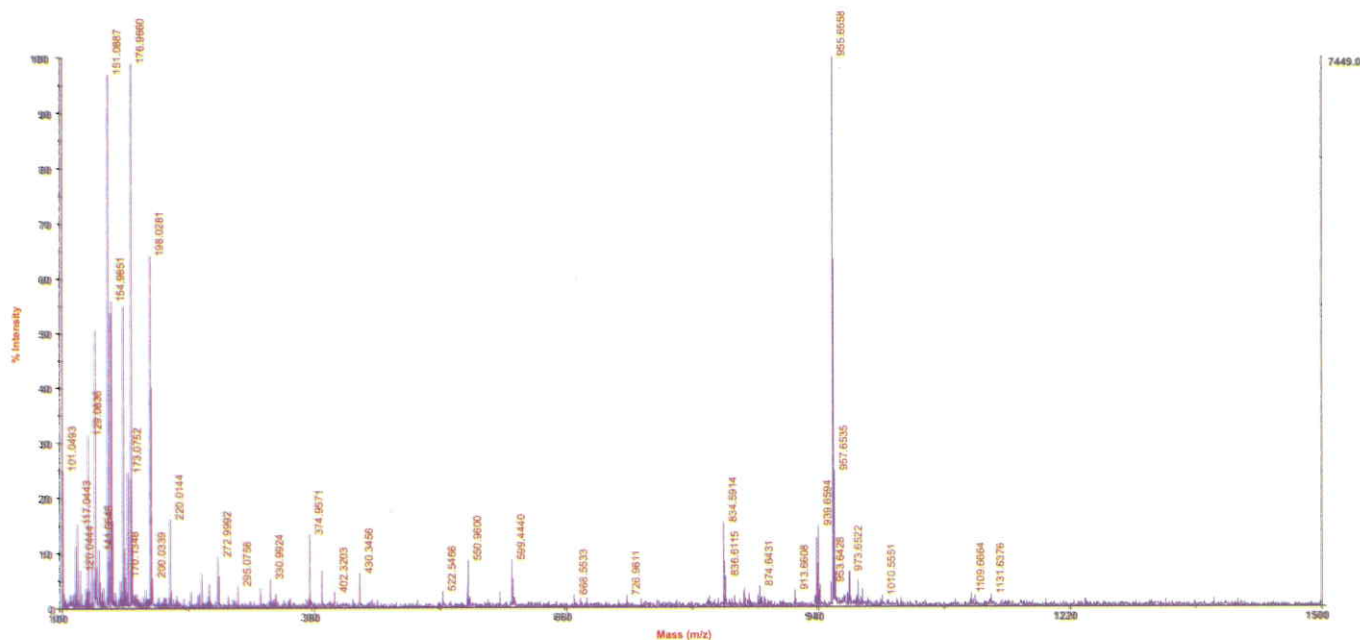


Figura 3. Espectro de masas del aceite de higuera sin modificar por MALDI TOF en el rango de 100-1500 m / z.

Tabla 2. Componentes individuales identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF del aceite de higuera

Structure	m/z Observed	m/z Calculated	%Intensity
tri-ricinolein +Na + H	957.649	956	0.79
tri-ricinolein +Na	955.6479	955	0.95
tri-ricinolein + Na + H - H ₂ O	939.6531	938	0.165
tri-ricinolein + Na + H ₂ O	937.6385	937	0.28
tri-ricinolein -H ₂ O	913.6388	914	0.08
tri-ricinolein + H - 3 H ₂ O	879.6540	879	0.03
di-ricinolein +Na	675.4475	675	0.05
di-ricinolein + H - 2 H ₂ O	617.4396	617	0.05
di-ricinolein + H - 3 H ₂ O	599.4442	599	0.17
mono-ricinolein + H	374.9571	373	0.14
Stearic acid + Na - 2*H ₂ O	272.9992	271	0.085
Palmitic acid -2* H ₂ O	220.0144	220.4	0.15

De mayor a menor peso molecular (el eje x reporta peso molecular por carga, y el eje y la intensidad); en la Figura 4 se encuentra el espectro para el polirol 1. Se observa un pico de muy baja intensidad a un m/z de 955 correspondiente al triglicérido del ácido ricinoleico; en contraste, los picos correspondientes al di-glicérido y mono-glicérido a un m/z de 675 y 395, respectivamente, crecen en intensidad. Se observa que aparecen dos picos de mediana intensidad a valores m/z de 719 y 411, 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 3. La aparición de estos picos evidencia la transesterificación del aceite con el pentaeritritol [11-12].

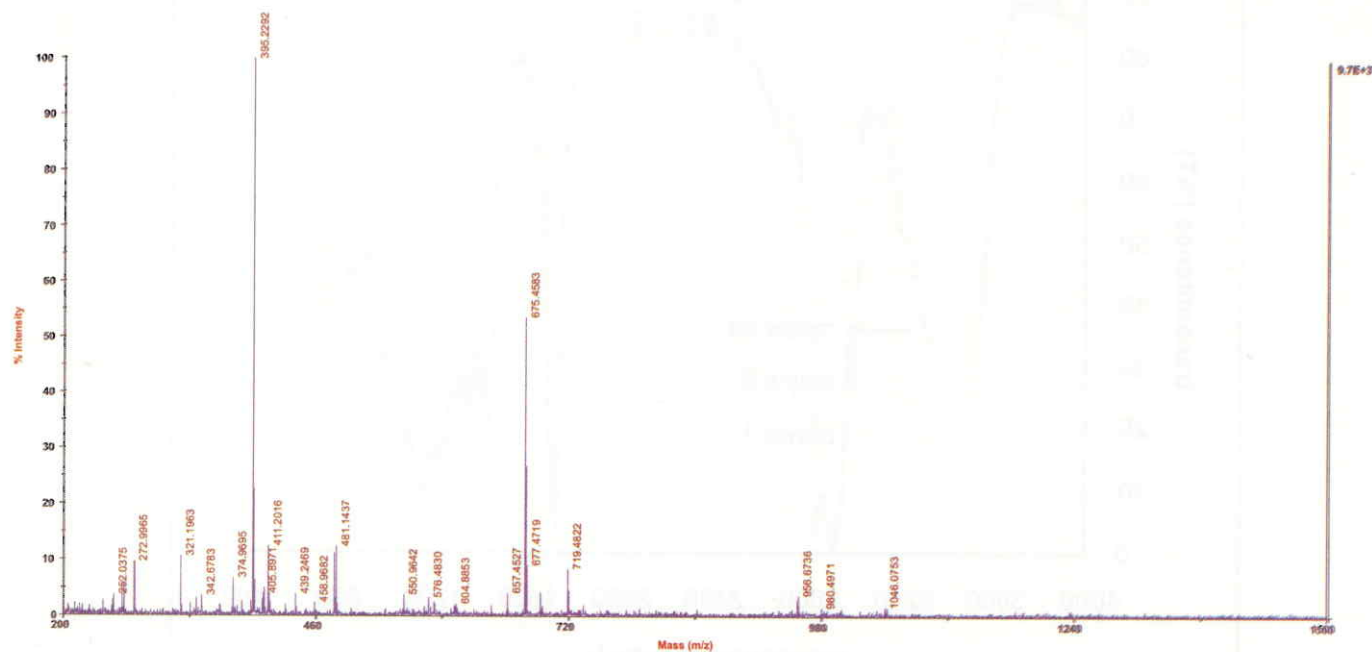


Figura 4. Espectro de masas del polirol 1 por MALDI TOF en el rango de 200-1500 m / z.

Tabla 3. Componentes individuales identificados por espectroscopía de masas MALDI TOF del polirol 1

Structure	m/z Observed	m/z Calculated	%Intensity
tri-ricinolein +Na	956.6736	955	0.03
di-ricinoleate of pentaerythritol + Na	719.4822	719	0.1
di-ricinoleate of pentaerythritol + Na + H	720.5450	720	0.05
di-ricinolein +Na	675.4583	675	0.5
di-ricinolein + H - H ₂ O	657.4527	657	0.05
mono-ricinoleate of pentaerythritol + Na	439.2469	439	0.06
mono-ricinoleate of pentaerythritol	411.2016	416	0.12
mono-ricinoleate of pentaerythritol + Na - 2H₂O	405.0971	403	0.05
mono-ricinolein + Na	395.2292	395	0.99
mono-ricinolein + H	374.9695	373	0.08
mono-ricinoleate of pentaerythritol + Na - 4H₂O	342.6783	344	0.05
Stearic acid + Na - 2*H ₂ O	272.9992	271	0.085
Palmitic acid -2* H ₂ O	220.0144	220.4	0.15



El espectro FTIR del aceite y los polirols obtenidos por transesterificación, mostrado en la Figura 5, indicó que al aumentar la cantidad de pentaeritritol, el área de la banda correspondiente al grupo OH (longitud de onda 3400 cm⁻¹) aumentaba. Las demás bandas características C = O (1740cm⁻¹), C = C (1635 cm⁻¹), C - CH₃ (1370 cm⁻¹) y C - O (1240 cm⁻¹) se mantuvieron constantes [13].

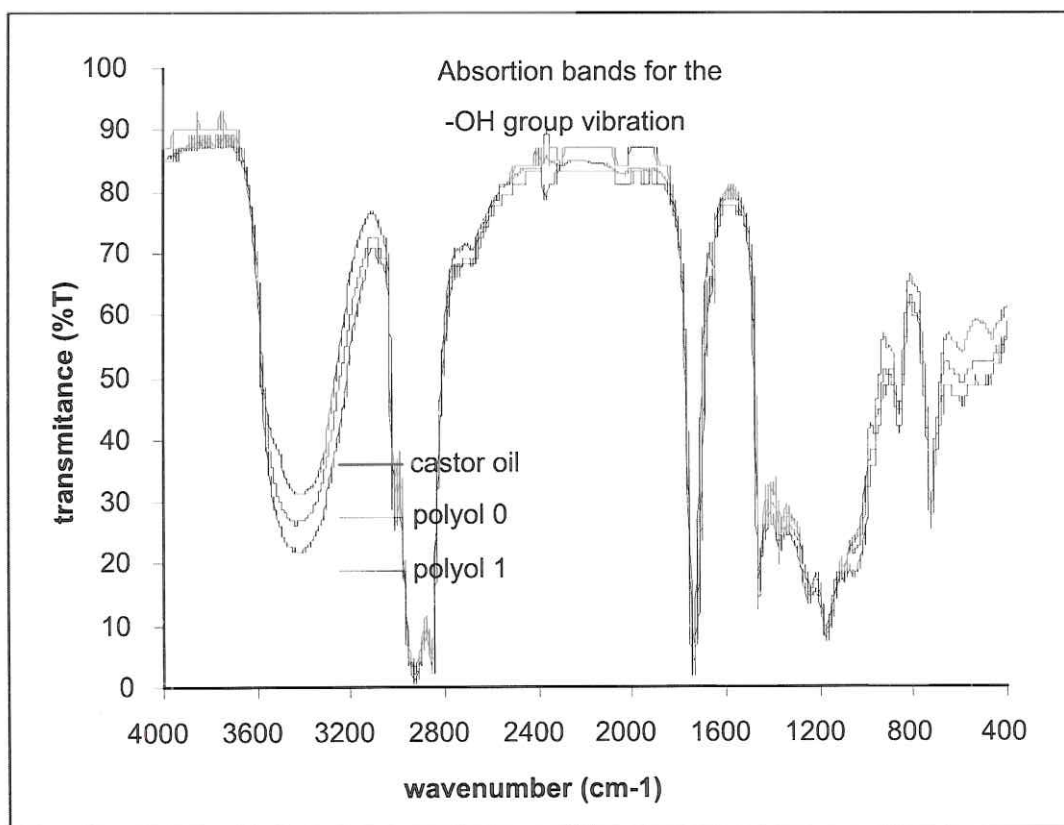


Figura 5. Espectros FTIR del aceite de higuera sin modificar, polirol 0 y polirol 1

En la Figura 6 se observan las curvas de tensión-deformación de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera, del polioliol 0 y del polioliol 1. Se encuentran también las curvas tensión-deformación de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado con glicerol (glyce 1, glyce 2 y glyce 3). Se observa un incremento en la resistencia tensil y del módulo de Young, y una disminución de la elongación de ruptura a medida que se utiliza un polioliol de mayor índice de hidróxilo. Esto debido que al aumentar la cantidad de grupos -OH del polioliol, se incrementa la densidad de entrecruzamiento del poliuretano. En la Tabla 4 se presentan los resultados de las pruebas mecánicas para los poliuretanos obtenidos por transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol y glicerol.

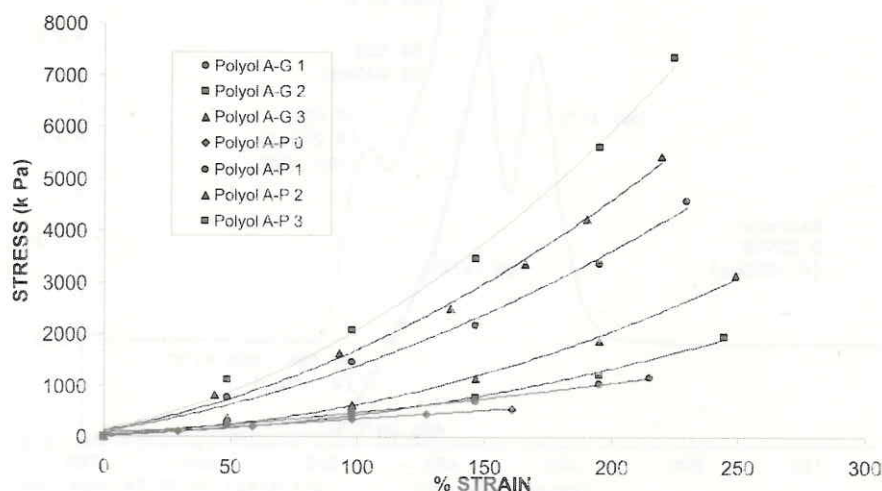


Figura 6. Curvas tensión-deformación de poliuretanos a partir del aceite de higuera sin modificar, polioliol 0 y polioliol 1. Relación NCO/OH=1

Tabla 4. Propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación.

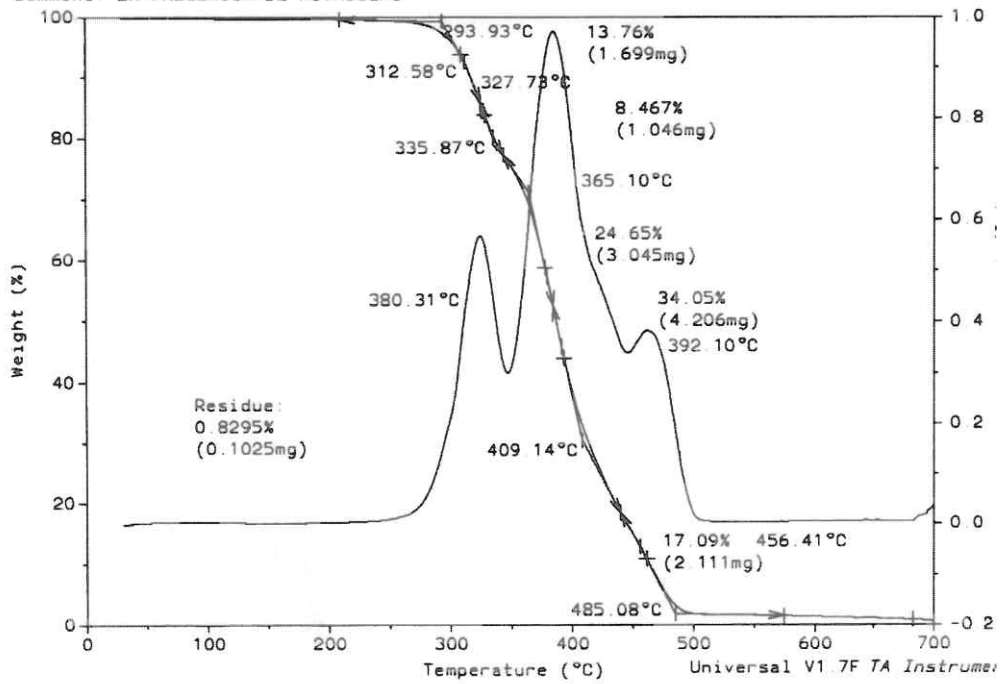
Poliuretano	Fuerza tensil máxima (KPa)	Porcentaje de elongación de ruptura (%)	Módulo de elasticidad (KPa)
<i>Polyol 2</i>	7323	224.65	1120
<i>Polyol 1</i>	5428	219.77	818
<i>Polyol 0</i>	4573	229.53	754
<i>Glyce 3</i>	3141	249.07	377
<i>Glyce 2</i>	1960	244.19	226
<i>Glyce 1</i>	1163	214.88	258
<i>Castor oil</i>	553	161.16	201

Del análisis termogravimétrico se observa 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 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. Finalmente, en la tercera zona se da la descomposición de las redes uretano. Sin embargo, al comparar un TGA de un poliuretano obtenido a partir del aceite y un TGA de un poliuretano obtenido a partir del polioliol 1, se encontró que existe una gran diferencia en los porcentajes de pérdida de masa en la primera y tercera región; esta diferencia puede ser atribuida a que el polioliol 1 posee un mayor índice de hidróxilo, lo que genera una estructura de mayor grado de entrecruzamiento. Este mayor grado de entrecruzamiento se evidencia en una disminución de pérdida de peso en la primera zona y un incremento en la pérdida de peso en la tercera zona. Los resultados se muestran en la Figura 7.

Sample: MUESTRA #3
 Size: 12.3530 mg
 Method: LINA
 Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.446
 Operator: JMM
 Run Date: 2-Jan-90 06:25



Sample: MUESTRA #5
 Size: 12.3140 mg
 Method: LINA
 Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.448
 Operator: JMM
 Run Date: 1-Jan-90 00:38

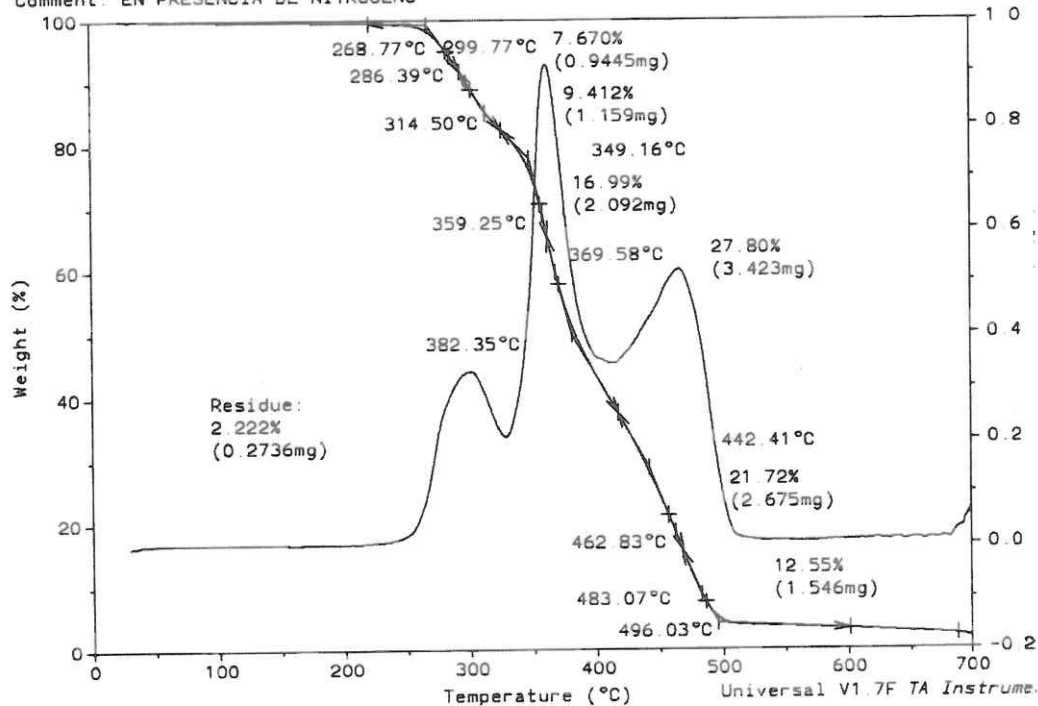


Figura 7. Termogramas TGA de los poliuretanos a partir de a. aceite de higuera y b. poliol 1. Relación NCH/OH=1

Las microfotografías de los poliuretanos se muestran en ella Figura 8. En ella, se observan puntos blancos debido posiblemente a trazas de MDI sin reaccionar. La presencia de estas partículas de MDI se confirmó mediante el análisis EDS. Se nota claramente que a medida que se utiliza un polioliol con mayor funcionalidad (en este caso Polioliol 1) se reducen las trazas de MDI (mayor probabilidad de formación de enlaces uretano).

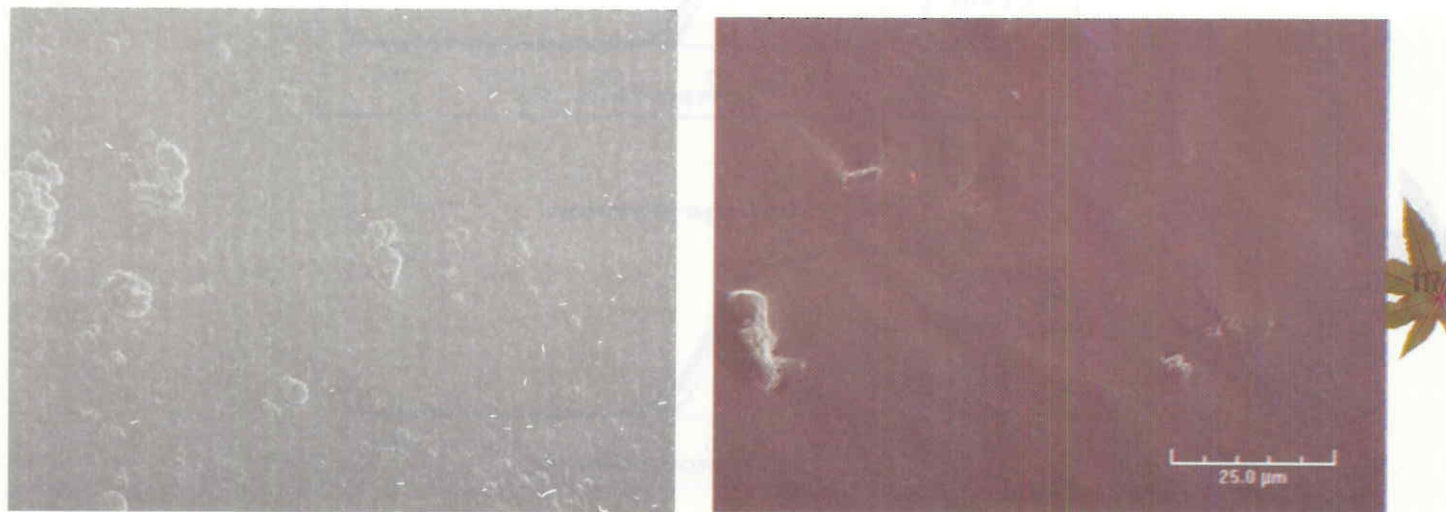


Figura 8. Microscopias SEM de los poliuretanos (con Potencial de aceleración: 15 Kv, Magnificación: *1200 (25 μ m), WORKING DISTANCE (WD) = 15 mm) a. del aceite de higuera sin modificar y b. del polioliol 1. Relación NCH/OH=1

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 9.a se observa que para poliuretano obtenido a partir del polioliol 1, el módulo de almacenamiento E' disminuye, para el rango de temperatura por debajo de 0 C, en comparación con el módulo E' del poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera sin modificar. En la Figura 9.b se observa que el modulo E'' del poliuretano obtenido a partir del polioliol 1 aumenta. Esto es una indicación de que el poliuretano obtenido a partir de P1 es más rígido; este efecto se debe a que el poliuretano obtenido a partir de P1 posee un mayor grado de entrecruzamiento. Es decir, al incrementar el índice de hidróxilo de polioliol se incrementa la densidad de entrecruzamiento del poliuretano obtenido.

Se observa en la Figura 9.c únicamente la relajación- α ; esta relajación está asociada a movimientos conformacionales de segmentos de la cadena principal del polímero, y depende del grado de entrecruzamiento del material.

La relajación- α esta directamente relacionada con la transición vítrea del material (T_g). En la figura, también se observa un incremento en el máximo valor de $\tan\delta$ frente a la temperatura, para el poliuretano obtenido a partir del polioliol 1, en comparación con el poliuretano obtenido del aceite de higuera sin modificar. Esto se debe a que al aumentar la densidad de entrecruzamiento del poliuretano, disminuye el movimiento de la cadena principal y disminuye el volumen libre, y aumenta T_g . Estos resultados evidencian el mayor grado de entrecruzamiento del poliuretano obtenido a partir del aceite modificado por transesterificación [14].

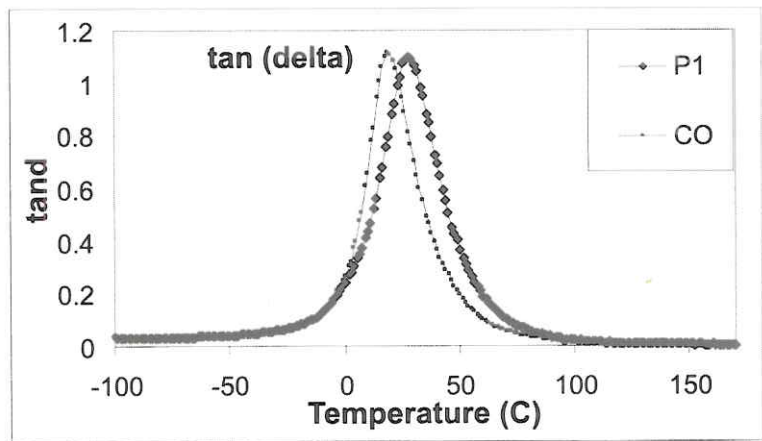
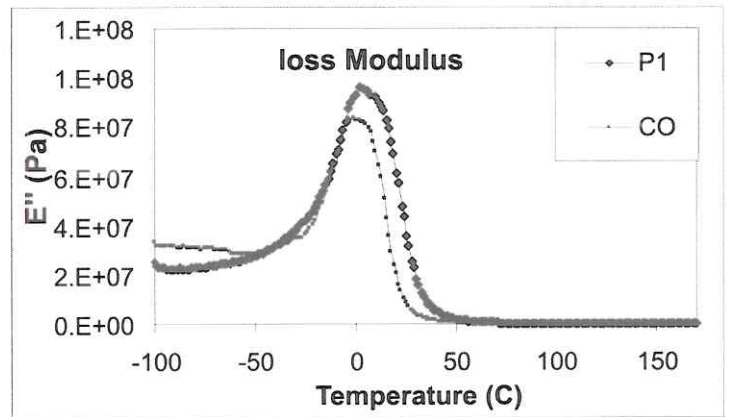
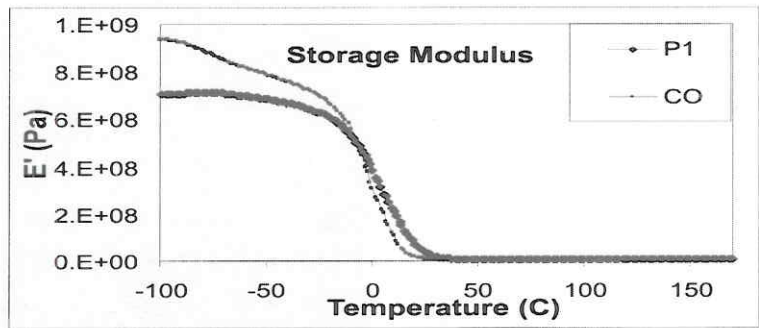
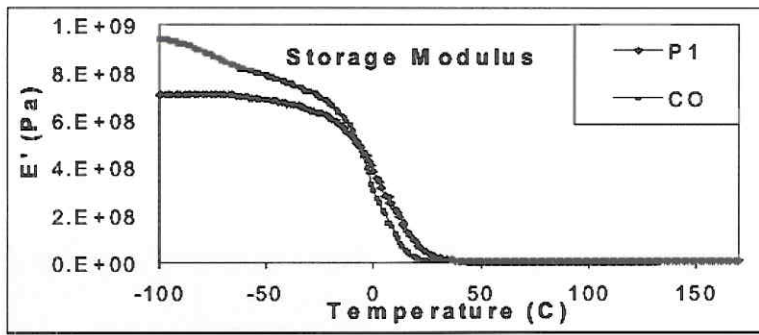


Figura 9. Curvas dinamo-mecánicas del aceite de higuera (CO) y del poliol 1 (P1) en función de la temperatura a. módulo de almacenamiento E' , b. módulo de pérdida E'' , y c. $\tan\delta$ (Relación NCH/OH=1)

Conclusiones

De este estudio se puede concluir que, en los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol, se incrementa el esfuerzo máximo y el módulo de Young, y disminuye la elongación de ruptura. Debido a que al modificar el aceite por transesterificación, se obtiene un polioliol de mayor funcionalidad hidroxílica, y por lo tanto un poliuretano con mayor grado de entrecruzamiento. Los resultados del análisis termogravimétrico y el análisis dinamo-mecánico evidencian el mayor grado de entrecruzamiento del poliuretano obtenido a partir del polioliol 1.

Bibliografía

1. Kaushik A, Singh P. Synthesis and characterization of castor oil/trimethylol propane polyol as raw materials for polyurethanes using time-of-flight mass spectroscopy. *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 2005, 10, 373.
2. L. H Spering y V. Mishra., The current Status of Interpenetrating Polymer Networks. *Polymers for advanced technologies*, 1998, 7, 197.
3. 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.*, 2001, 24 (5), 535.
4. Athawale V, Kolekar S. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and polymethylmethacrylate. *European Polymer Journal*, 1998, 34, 1447.
5. Athawale VD, Pillay PS. Interpenetrating polymer networks of uralkyd resin based on hydrogenated castor oil and poly(butyl acrylate). *Bull.Chem.Soc. Jpn.*, 2003, 76, 1265.
6. V.G. Kumar, M. Rama Rao, T.R. Guruprasad, K.V.C. Rao. Correlation of mechanical property crosslink density and thermogravimetric behavior of castor oil polyurethane – polystyrene divinyl benzene simultaneous IPN networks. *Journal of applied polymer science*, 1987, 34, 1803.
7. Patel P.y Suthar B. Interpenetrating polymer Networks form castor Oil-based polyurethane and poly(Methyl methacrylate). *Polymer*, 1987, 23, 399.
8. S.B. Pandit, S.S. Kulkarni, V.M. Nadkarni. Interconnected interpenetrating polymer networks of polyurethane and polystyrene. 2. structure-property relationships. *Macromolecules*, 1994. 27 (16), 4595.
9. Susheela Bai, S.V. Khakhar, V.M. Nadkarni. Mechanical properties of simultaneous interpenetrating polymer networks of castor oil based polyurethane and polystyrene. *Polymer*, 1997, 38 (17), 4319.
10. Siddaramaiah. Characterization of castor based interpenetrating polymer networks of PU/PS. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 68, 1739.
11. Siddaramaiah. Interpenetrating polymer Networks from castor Oil-based polyurethane and polystyrene. *Polymer*, 1999, 63, 305.
12. Somani K. Kansara S. Parmar R. Patel N. High solids polyurethane coatings from castor oil-oil-based polyester-polyols. *International Journal of polymeric materials*. 2004, 53, 283.
13. Yeganeh H. Reza Mehdizadeh M. Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol. *European Polymer Journal*, 2004, 40, 1233.
14. Sanmathi C.S. Prasannakumar S. Sherigara B.S. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly (2-ethoxyethyl metacrylate): synthesis, chemical, mechanical, thermal properties, and morphology. *Journal of applied polymer science*, 2004, 94, 1029.