

RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDADES DE POLIURETANOS OBTENIDOS A PARTIR DE RECURSOS RENOVABLES

M. F. Valero^{1*}, J.E. Pulido¹, A. Ramírez¹, Zhengdong Cheng²

1) Grupo de Investigación en Polímeros, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander (UIS). A.A. 678, Bucaramanga, Colombia. Correo electrónico: mfernando4@yahoo.com

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

Recibido: Noviembre 2006; Aceptado: Mayo de 2007

RESUMEN

Se prepararon elastómeros de poliuretanos a partir de suspensiones poli-ol-almidón obtenidos de aceite de higuera sin modificar, y modificado por transesterificación con pentaeritritol. Se estudió el efecto del contenido de almidón sobre la morfología y las propiedades mecánicas y reológicas de los poliuretanos, mediante microscopía electrónica de barrido, mediciones de tensión-deformación y análisis térmico dinámico-mecánico. Los resultados indican que la compatibilidad entre el poliuretano y el almidón se incrementó cuando el porcentaje de almidón incorporado es del 5%. Para este porcentaje, las propiedades módulo de *Young*, resistencia tensil y elongación de ruptura del poliuretano mejoran. Se encontró una disminución en las propiedades físicas del poliuretano cuando el porcentaje de almidón es superior al 5%; este comportamiento se atribuye a la formación de aglomerados de almidón, y debido a la rigidez de los gránulos se generan puntos críticos de concentración de esfuerzos. Los resultados del análisis viscoelástico y las microfotografías confirman este comportamiento.

Palabras clave: Recursos renovables, DMTA, SEM

ABSTRACT

Polyurethane elastomers were prepared from polyol-starch suspensions from castor oil without modifying, and modified by transesterification with pentaerythritol. The effect of the starch content on the mechanical and rheological properties, and morphology of polyurethanes were studied by stress-strain analysis, dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that the compatibility between polyurethane and the starch is increased when the percentage of built-in starch is 5%.

For this percentage the mechanical properties of the polyurethanes improve, as represented by elasticity modulus, tensile resistance and elongation of rupture. A diminution in physical properties of polyurethane was found when the percentage of starch is superior to 5%; this behavior is due to the fact that starch forms agglomerates, whose rigidity of grains are tactically important points of stress concentration. The results of the viscoelastic analysis and the microphotographies confirm this behavior.

1. INTRODUCCIÓN

El interés en el desarrollo de plásticos biodegradables y plásticos a partir de recursos renovables, como el almidón, crece en importancia cada día. El almidón ha sido considerado un material candidato para aplicaciones termoplásticas debido a su carácter biodegradable, disponibilidad y bajo costo. Recientes desarrollos de mezclas de polímeros con almidón muestran que las propiedades de estos materiales cambian debido a la incorporación del almidón[1].

En el campo de los poliuretanos se encuentran algunos trabajos de gran interés. *Kenndaganna* et al. [2], establecieron relaciones estructura propiedades de poliuretanos con relleno de almidón. *Desai* et al.[2], utilizaron el almidón como agente entrecruzante en elastómeros de poliuretano. *Seung-Kyu* [1] incorporó gránulos de almidón en un sistema de poliuretano; tanto *Desai*, como *Seung-Kyu* encontraron que cuando el contenido de almidón aumenta, la elongación de ruptura disminuye y la fuerza tensil aumenta. El principal problema que encontraron estos autores al manipular el almidón es el carácter hidrofílico del almidón en contraste con el carácter hidrofóbico del poliuretano lo que genera separación entre las fases presentes. Esta segregación de fases causada por el desorden entre los segmentos en dominios diferentes es un problema que aún no se ha podido controlar [3].

En el presente trabajo se propone incrementar el número de hidroxilos del aceite mediante dos vías de modificación: a) Por reacción de transesterificación del aceite con otro poliol b) Por adición al aceite de almidón de yuca y c) Por la combinación de las dos vías. Las dos rutas alternas tienen por objeto aumentar la densidad de reticulación del poliuretano derivado del aceite utilizando en el caso: (a) un poliol de cadena alifática con el cual se obtenga una subcadena de retículo más flexible y en el caso (b) se desea generar una subcadena más rígida debido al carácter que le imparte la estructura cíclica de anhidroglucosa contenida en el almidón y en la cual se encuentran distribuidos los grupos hidroxilo.

Al modificar el aceite por estas rutas, el nivel de injertamiento y la densidad de entrecruzamiento de la red de poliuretano cambia y, por consiguiente, se espera que varíen las propiedades del producto final; la morfología de estos productos también se modifica ya que se pueden producir sistemas poliméricos micro-heterogéneos que dependen de los niveles de injertamiento y entrecruzamiento. Se busca comprender el efecto de estas modificaciones en las propiedades mecánicas y reológicas de los elastómeros obtenidos

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 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, Cali, Colombia) fueron obtenidos del mercado local. El Pentaeritritol (Fisher), óxido de plomo (Merck) y el 4,4'-di-isocianato de 3,3'-dimetil difenilo (Aldrich) se obtuvieron de las empresas indicadas entre paréntesis.

2.2 Métodos

2.2.1 Transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol (polioles 0 y 1): 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). Para encontrar las condiciones de reacción se partió de las condiciones reportadas por Prashantha et al.[7] del aceite de higuera transesterificado con glicerol, además de tener en cuenta restricciones como la temperatura de sublimación del pentaeritritol (220°C). Se hicieron varios experimentos de síntesis variando la temperatura y tiempo de reacción, y se midió el índice de hidroxilo del polirol resultante. A partir de estos resultados experimentales iniciales se fijaron las siguientes condiciones de reacción; $210 \pm 5^\circ\text{C}$, por 2 horas. Los productos de la reacción se denominaron polirol 0 y polirol 1; el polirol 0 contiene $1,35 \pm 0,1\%$ y el polirol 1 $2,7 \pm 0,1\%$ (masa de pentaeritritol/masa de aceite).

2.2.2 Incorporación del almidón de yuca sin modificación al aceite, y polioles 0 y 1. Se utilizó un montaje similar a la etapa anterior. En un balón-reactor de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico, atmósfera inerte y condensador de reflujo, se cargó con el aceite de higuera; el aceite se mantuvo a 100°C durante aproximadamente una hora, para retirar las trazas de humedad. Luego, se adicionó el almidón y la temperatura se elevó lentamente a 130°C . El proceso de incorporación del almidón se llevó a cabo a $130 \pm 51^\circ\text{C}$, por 2,5 horas (es muy importante el control de la temperatura, ya que la temperatura de

descomposición del almidón es 145°C). El contenido de almidón en las suspensiones aceite-almidón varió entre el 1 al 9%, con relación a la masa de almidón/volumen de aceite. Para la incorporación del almidón a los polioles obtenidos por transesterificación del aceite con pentaeritritol, se siguió el procedimiento descrito anteriormente. Se utilizaron los polioles P0 y P1. Los productos obtenidos de la incorporación de almidón a los polioles se denominaron suspensiones polirol-almidón, y se identificaron según el tipo de polirol, y el porcentaje y la especie de almidón. Las suspensiones polirol-almidón se prepararon con un contenido de almidón del 5%, únicamente.

2.2.3. Síntesis de poliuretanos. Se mezclaron la suspensión aceite/almidón con el 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetil difenilo (MDI), que fue previamente fundido a 50°C por cerca de 5 minutos, según la relación NCO/OH previamente establecida. La mezcla se agitó vigorosamente. El prepolímero obtenido se sometió a vacío para retirar las burbujas de aire, para ser finalmente vertido en un molde de placas paralelas. El período de curado constó de dos etapas, la primera a temperatura ambiente durante 4 horas y la segunda a 90°C también durante 4 horas.

2.2.4 Caracterización de los poliuretano. Los ensayos de tensión-deformación se realizaron a temperatura ambiente en un equipo *Instron* según la norma ASTM D638. Las pruebas de DMTA (análisis térmico dinamo-mecánico) se realizaron en un equipo *Rheometrics* DMTA V (*Akron University*, Oh, U.S.A) en modo Cantilever, a la frecuencia de 1 Hz. Deformación del: 0,1% y programa de temperatura entre: -100 y 170°C, a 5 grados/minuto, y purga de nitrógeno 60 mL/minuto. Se utilizaron probetas rectangulares de dimensiones 2 cm x 0,6 cm x 0,3 cm. Los espectros de infrarrojo de los poliuretanos fueron obtenidos usando pastillas 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 (*Texas A&M University*, TX, U.S.A). 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 10 Kv; algunas muestras se recubrieron con Au/Pd.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El incremento en el índice de hidroxilo de los polioles obtenidos a partir de la incorporación de almidón –sin ninguna modificación- al aceite de higuera se evidencia en los resultados de la Figura 1. Sin embargo, el bajo incremento en el índice de hidroxilo se

debe a que no es posible lograr una buena incorporación del almidón al aceite por simple mezcla física.

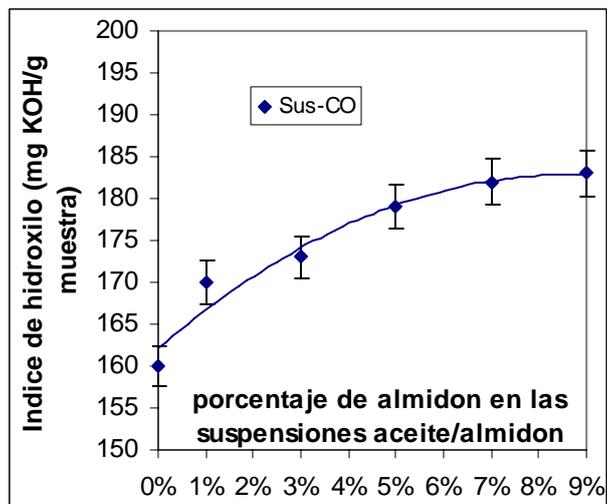


Figura 1. Índice de hidroxilo de las suspensiones aceite-almidón en función del contenido de almidón

La Figura 2 muestra el índice de hidroxilo del aceite de higuera y polioles base 0 y 1, y el índice de hidroxilo de las suspensiones obtenidas del poli-alcohol correspondiente al adicionar 5% de almidón (relación masa de almidón/volumen de aceite). Se observa que no existe una gran diferencia entre los valores en ambas representaciones al incorporar el almidón al poliál. Este resultado confirma que no es posible lograr un buen grado de interacción entre el poliál y el almidón simplemente a través de una mezcla física.

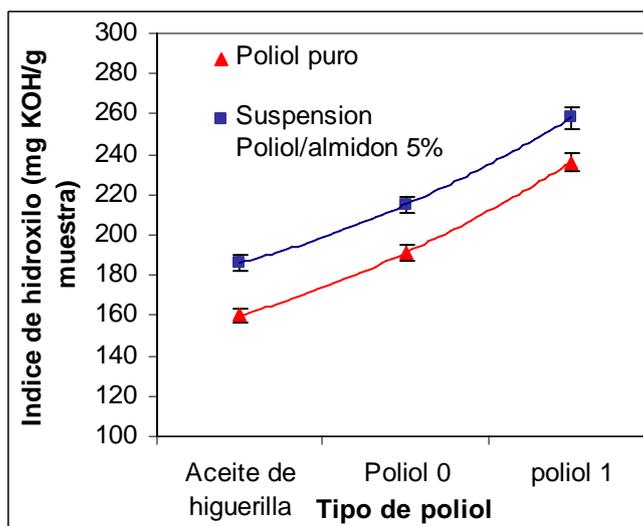


Figura 2. Índice de hidroxilo de las suspensiones aceite-almidón, poliál 0-almidón y poliál 1-almidón con un contenido de almidón del 5%.

La Figura 3 muestra el espectro FTIR del aceite de higuera y la suspensión aceite-almidón; no se observan cambios en ninguna de las bandas de absorción. Este hallazgo evidencia que no existen interacciones adicionales entre los componentes cuando se adiciona el almidón sin ninguna modificación. Es decir, no hay cambios estructurales en ninguna de las especies que componen la suspensión, debido a que simplemente están formando una mezcla física. Este resultado valida los datos del índice de hidroxilo de las suspensiones aceite-almidón y suspensiones poli-almidón.

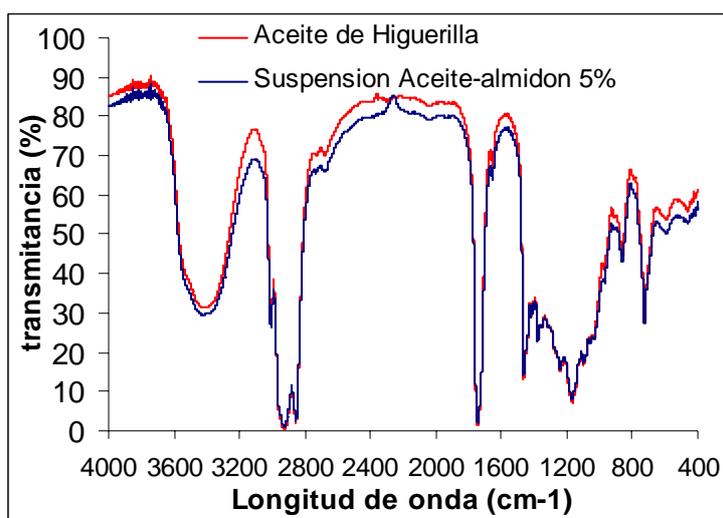


Figura 3. Espectro infrarrojo FTIR del aceite de higuera y la suspensión aceite-almidón al 5%.

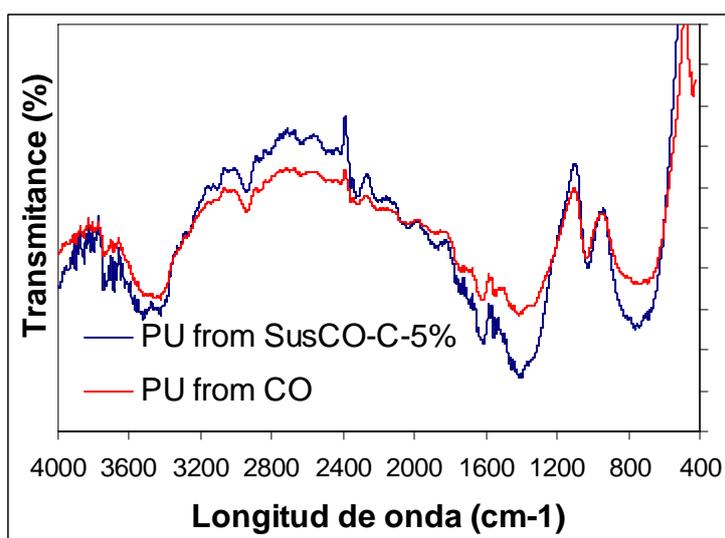


Figura 4. Espectros IR de los poliuretanos obtenidos del aceite de higuera (PU-CO) y de la suspensión aceite de higuera-almidón con 5% (PU susCO-C-5), con relación molar NCO/OH = 1 (para el estudio cualitativo se basó en la intensidad de la banda correspondiente a los grupos -CH_2 , a una longitud de onda de 2945 cm^{-1} , como banda de referencia debido a que no varía en intensidad).

En la Figura 4 se observa que la intensidad de la banda correspondiente al grupo uretano a una longitud de onda de 3500 cm^{-1} no se modificó. Mientras que, se registró un aumento en la banda correspondiente al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) a una longitud de onda entre 1650 y 1800 cm^{-1} , que esta relacionado con el incremento en el número de enlaces tipo puentes de hidrógeno de los grupos $\text{C}=\text{O}$. Este resultado muestra que los grupos hidroxilo del almidón no están contribuyendo en la formación de enlaces uretano, pero, si modifica las interacciones intermoleculares dentro de la estructura del polímero [9, 10].

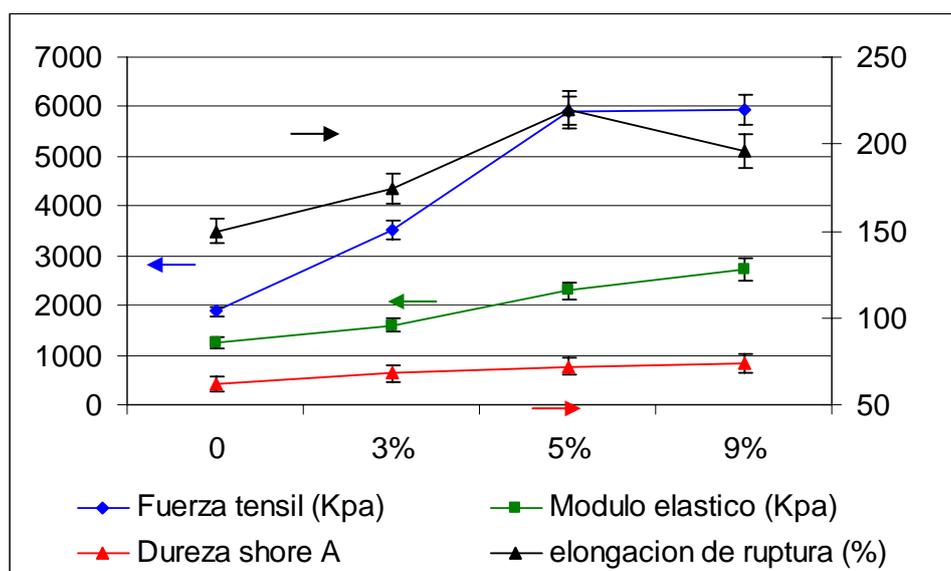


Figura 5. Variación de las propiedades mecánicas de los poliuretanos, obtenidos a partir de la suspensión aceite de higuera-almidón en función del contenido de almidón (preparados con relación $\text{NCO}/\text{OH} = 1$).

El efecto de la variación del contenido de almidón en las propiedades mecánicas del poliuretano se muestra en la Figura 5. 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%; resultado de las interacciones entre los grupos carbonilo presentes en la matriz de poliuretano y los grupos OH del almidón. Con un contenido de almidón del 9% el módulo se incrementa y la elongación de ruptura disminuye (la dureza y el esfuerzo último permanecen casi constantes) básicamente porque al incrementar el contenido de almidón, este ya no está disperso, sino formando aglomerados (la superficie del almidón es incompatible con la del polímero, por lo que las fases se separan y existe la agregación del almidón). Estos aglomerados de almidón proveen de múltiples sitios en los cuales la fractura puede ser iniciada; la concentración de esfuerzos es producida por la gran diferencia que existe entre el módulo de elasticidad del poliuretano y el módulo de los gránulos de almidón.

La incorporación de almidón incrementa las propiedades, pero principalmente debido a que este actúa como agente reforzante del material (agente externo a la matriz de poliuretano) [8]. La energía de ruptura del material disminuye; los aglomerados de almidón disminuyen la movilidad de las cadenas, por lo que, se reduce la habilidad del material para disipar energía.

La Figura 6 muestra las propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones aceite de higuera-almidón, poliol 0-almidón y poliol 1-almidón preparadas con un 5% de almidón y relación NCO/OH = 0,9. Se observa un incremento del esfuerzo máximo, el módulo de elasticidad y dureza, y una disminución de la elongación de ruptura en los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones poliol 0-almidón y poliol 1-almidón, ya que, al incrementar la funcionalidad del poliol utilizado en la síntesis del poliuretano, se incrementa el grado de entrecruzamiento. Además, debido a la presencia de grupos funcionales en el polímero aumenta la compatibilidad entre el almidón y el poliuretano; este efecto sinérgico resulta de un incremento en las interacciones moleculares generadas por puentes de hidrógeno entre el gránulo de almidón y la matriz de poliuretano, al utilizar un poli-alcohol con mayor cantidad de grupos OH (en el caso de los poliuretanos obtenidos de la suspensión aceite-almidón, hay una menor interacción entre el almidón-matriz de PU, por lo que el efecto reforzante del almidón -en este caso- es pobre).

El módulo de almacenamiento E' , el módulo de pérdida E'' y $\tan \delta$ de los PU obtenidos a partir del aceite original y los PU obtenidos de las suspensiones aceite-almidón con diferente porcentaje de almidón en función de la temperatura se presentan en la Figura 7a, 7b y 7c, respectivamente.

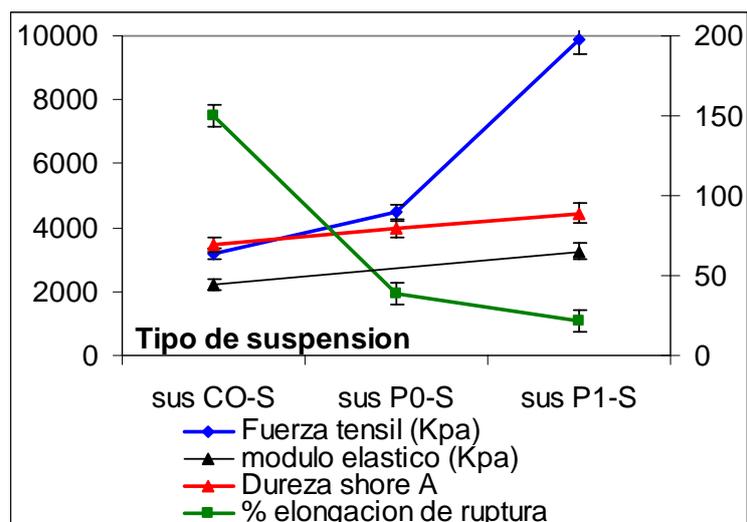


Figura 6. Variación de las propiedades mecánicas del poliuretano partir de las diferentes suspensiones polialcohol-almidón (los poliuretanos fueron sintetizados con una relación molar NCO/OH = 0,9 y un contenido de almidón del 5%)

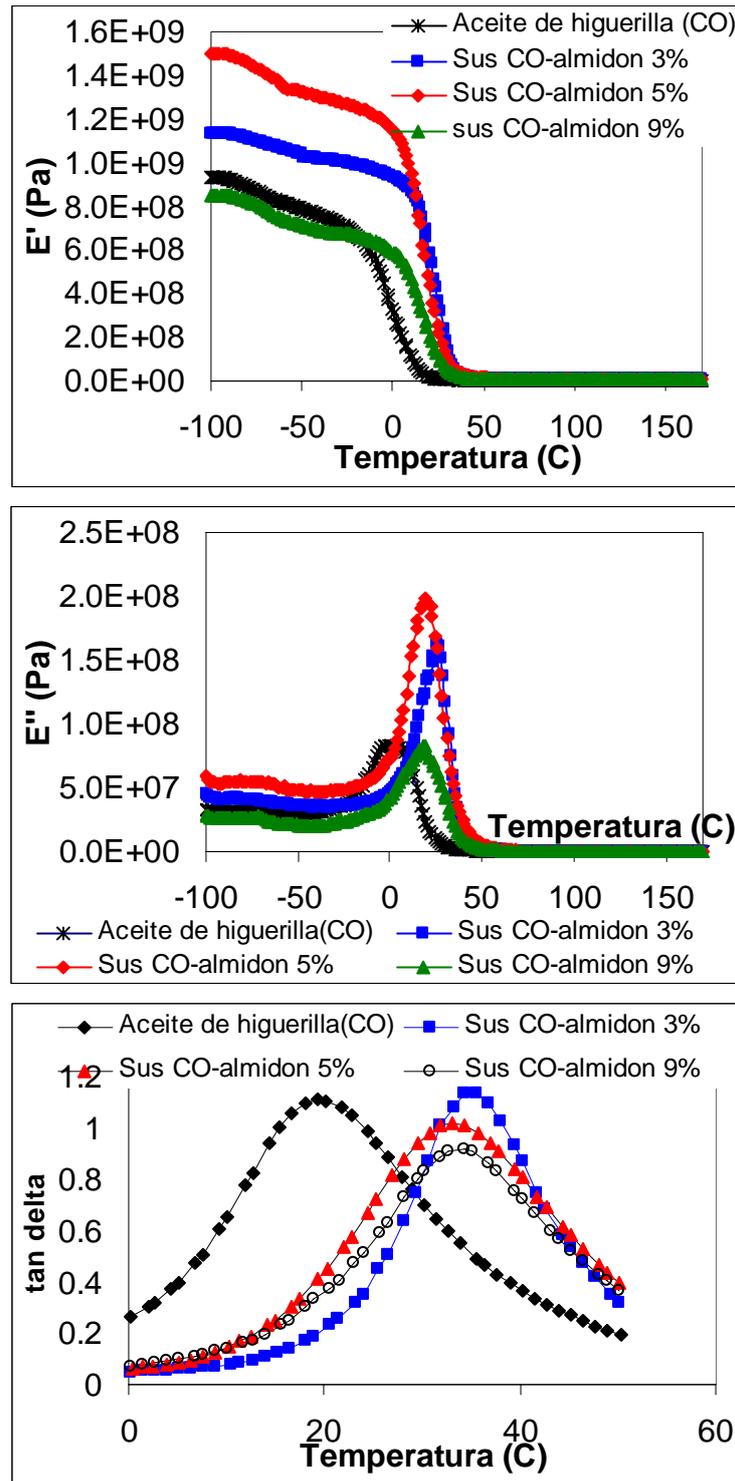


Figura 7. Curvas dinamo-mecánicas del poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera (CO), suspensión aceite-almidón 3%, suspensión aceite-almidón 5% y suspensión aceite-almidón 9% en función de la temperatura a) módulo de almacenamiento E' , b) módulo de pérdida E'' , y c) $\tan \delta$.

Se observa que por encima de la temperatura de transición vítrea, el módulo E' aumenta con la incorporación de un 3 y 5% de almidón en los poliuretanos; en contraste, en la misma región se observa que el módulo E' , para el poliuretano obtenido a partir de la

suspensión aceite-almidón con 9% de almidón, decrece. Lo que indica que este poliuretano tiene una menor capacidad de almacenar energía debido a una mayor rigidez del poliuretano obtenido. Estos resultados confirman que al incorporar almidón en porcentajes mayores al 5% se forman aglomerados; en estos puntos existe una concentración de esfuerzos debido a la rigidez de los gránulos de almidón (véase la Figura 7a). A una temperatura menor que la T_g el módulo de almacenamiento de los PU que contienen 3 y 5% de almidón se incrementa en comparación con el de los PU-CO y el PU-Sus-9%. El crecimiento de E' por debajo de la T_g es un indicativo del cambio en las interacciones moleculares debido a que se establecen asociaciones tipo puentes de hidrógeno entre los grupos $-OH$ del almidón y los grupos $C=O$ del poliuretano. Esto coincide con los datos obtenidos de espectroscopía infrarroja FTIR.

Se encontró que los máximos valores del módulo de pérdida de los poliuretanos obtenidos varían de la siguiente manera, en orden de mayor a menor: PU sus CO-almidón 5% > PU sus CO-almidón 3% > PU sus CO-almidón 9% > PU aceite de higuera sin modificar (el poliuretano original – 0% de almidón – fue altamente flexible).

En la Figura 7c se observa la variación del factor de pérdida ($\tan \delta$) en función de la temperatura de los PU-CO y PU-Sus-CO (según el contenido de almidón); esta figura muestra: Primero, se observa que la T_g del PU aumenta con el incremento del contenido de almidón. Las restricciones de movimiento de las cadenas del polímero se deben a la presencia de los gránulos de almidón, que actúan como agente reforzante. La figura también indica que al incrementar el contenido de almidón el valor de T_g no varía, porque las restricciones dependen principalmente de la movilidad de los segmentos del poliuretano, y no del contenido de almidón (al incrementar el contenido de almidón no se afecta la densidad de entrecruzamiento del poliuretano). Segundo, se observa que la intensidad del pico se modifica; se encontró que la intensidad del pico de $\tan \delta$ disminuye de la siguiente manera: PU sus CO-almidón 3% > PU sus CO-almidón 5% > PU sus CO-almidón 9%. La disminución en la intensidad del pico correspondiente al adicionar almidón puede ser explicado en términos de las restricciones introducidas por la presencia de fuertes interacciones entre el almidón y la matriz de poliuretano a través de puentes de hidrógeno (fuertes fuerzas de *van der Waals*) [4, 9]. Este resultado concuerda con los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas, que muestran que los materiales obtenidos a partir de las suspensiones aceite-almidón necesitan una mayor energía de ruptura que los PU obtenidos del aceite original (área bajo la curva de la curva de tensión-deformación), causado por el efecto reforzante del almidón [11].

En general, todos los poliuretanos exhiben buenas propiedades de amortiguamiento, indicando que este tipo de poliuretanos tiene un gran potencial como uso en materiales con capacidad de amortiguación (un elevado valor de tienen un valor del factor de pérdida ($\tan \delta > 0,3$) es esencial para un material con buenas propiedades de amortiguamiento - *damping*).

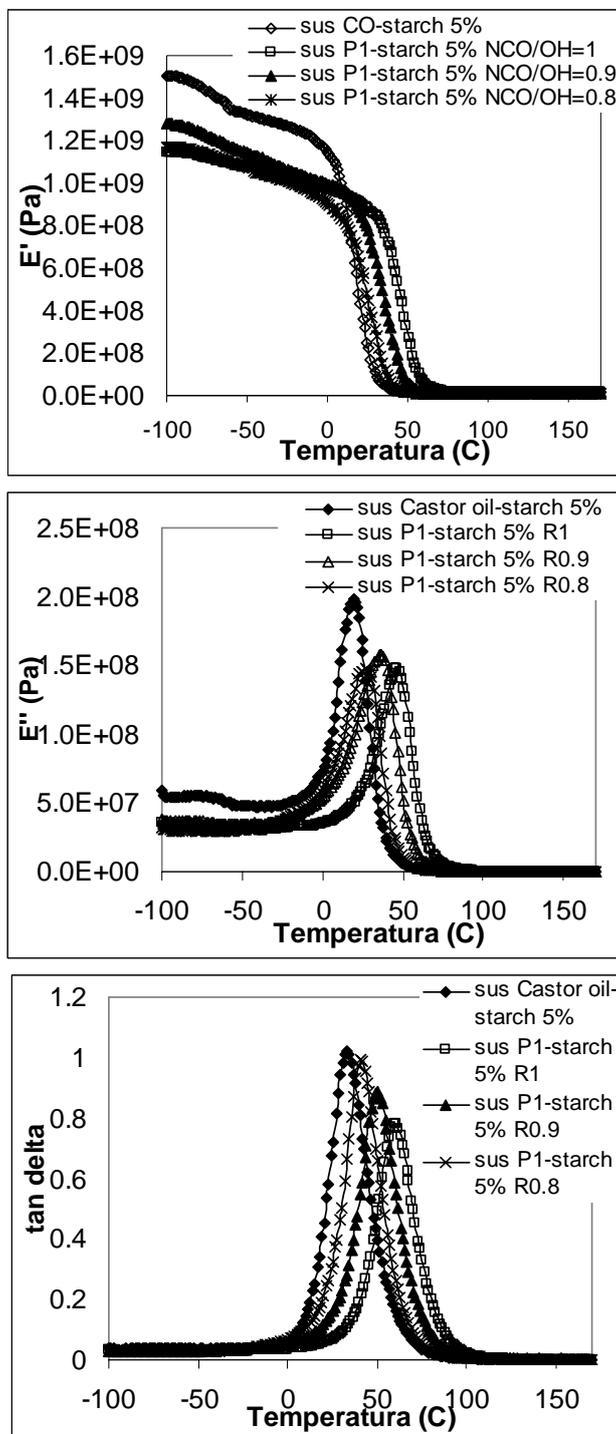


Figura 8. Curvas dinamo-mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir de la suspensión aceite-almidón 5%, suspensión P1-almidón 5% relación NCH/OH = 1, suspensión P1-almidón 5% relación NCH/OH = 0,9 y suspensión P1-almidón 5% relación NCH/OH = 0,8 en función de la

temperatura a) módulo de almacenamiento E' , b) módulo de pérdida E'' , y
c) $\tan \delta$.

En la Figura 8a se presentan las curvas del módulo de almacenamiento para los poliuretanos obtenidos a partir de la suspensión aceite-almidón 5% y suspensión polioliol 1-almidón con diferente relación NCO/OH. Se observa que para temperaturas por debajo de 0°C , el módulo de almacenamiento es menor para el poliuretano obtenido a partir de suspensión polioliol 1-almidón y relación NCO/OH = 1. El resultado indica que el efecto reforzante del almidón es mucho mayor en los poliuretanos obtenidos a partir de la suspensión polioliol 1-almidón. Este efecto sinérgico del PU obtenido de la suspensión polioliol-almidón se debe a que, al incorporar el almidón a los polioles obtenidos por transesterificación del aceite, se incrementa tanto las interacciones entre los grupos hidroxilo del almidón con los grupos polares del poliuretano, como el grado de entrecruzamiento del poliuretano [9].

Resultado similar se encuentra al observar la Figura 8b; se muestra el pico correspondiente al máximo del módulo de pérdida disminuye en intensidad, y se presenta a una temperatura mayor. La mezcla de almidón con poliuretano obtenido de las suspensiones polioliol-almidón tienen una mejor adhesión interfacial y miscibilidad que el poliuretano obtenido de la suspensión aceite-almidón.

Finalmente, al observar la Figura 8c se encontró que la temperatura correspondiente al pico de $\tan \delta$ se incrementa para los poliuretanos obtenidos de las suspensiones polioliol 1-almidón. Se observa igualmente que al incrementar la relación NCO/OH de poliuretano se incrementa la temperatura de transición vítrea T_g y disminuye la intensidad del pico. Esto se puede explicar ya que al aumentar la relación NCO/OH se incrementa la densidad de entrecruzamiento del poliuretano (la temperatura de transición vítrea aumenta al incrementar el contenido de segmentos duros en el PU) y aumentan las interacciones entre el almidón y el poliuretano (la cantidad de segmentos duros -que aumentan al aumentar la relación molar NCO/OH- determinan la extensión de los enlaces de hidrógeno entre el almidón y la matriz de PU) [6].

Los resultados señalan que los PU obtenidos de la suspensión P1-almidón tienen un buen efecto reforzante, mientras que los PU obtenidos a partir de la suspensión aceite-almidón mostraron un pobre efecto reforzante del almidón; esta diferencia se debe a la diferencia en las interacciones almidón-PU.

En las imágenes de la Figura 9 se observan dos fases, los gránulos de almidón y la matriz de poliuretano. Esta segregación de fases es causada por el desorden entre los

segmentos en dominios diferentes. Este efecto se debe a la diferencia del carácter hidrófilo del almidón en contraste con el carácter hidrófobo del poliuretano. Las microfotografías correspondientes a una incorporación de almidón del 3 y 5%, muestran que los gránulos de almidón están bien dispersos en la matriz de poliuretano; mientras que, la microfotografía que corresponde a la incorporación de un 9% de almidón revela la presencia de aglomerados. Esta morfología soporta las pobres propiedades mecánicas encontradas para este poliuretano en particular.

La microfotografía donde se muestra la magnificación del gránulo de almidón revela que los gránulos de almidón permanecen intactos (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). Esto confirma que al adicionar los gránulos de almidón al poliuretano -sin ninguna modificación- este actúa como agente reforzante del polímero [7].

Estos resultados coinciden con las observaciones visuales de los materiales; al incrementar el contenido de almidón el material tiende a una apariencia opaca, lo cual sugiere que la estructura del poliuretano es heterogénea. La tendencia del almidón para formar agregados se incrementa al incrementar el porcentaje de almidón por encima del 5%.

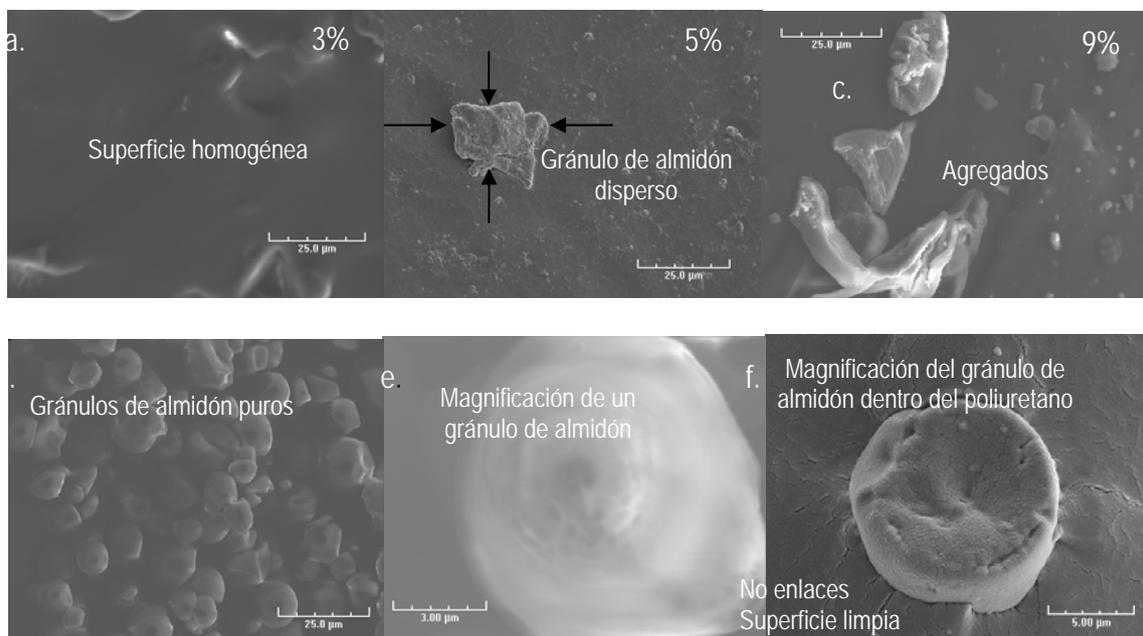


Figura 9. SEM microfotografías del poliuretano a partir de la suspensión aceite-almidón que contienen un porcentaje de almidón del a) 3%, b) 5% y c) 9% (relación NCO/OH = 1 constante). Las microfotografías siguientes corresponden d) al grano de almidón puro, e) magnificación del gránulo de almidón puro y f) magnificación del gránulo de almidón dentro de la matriz de poliuretano.

4. CONCLUSIONES

Se ha demostrado que no es posible lograr una buena incorporación del almidón al aceite – y los polioles obtenidos por transesterificación- por simple mezcla física. Los elastómeros de poliuretano obtenidos a partir de las suspensiones aceite-almidón poseen mayores propiedades tensiles, mayor dureza shore A y mayor resistencia al ataque químico que los materiales homólogos obtenidos a partir del aceite de higuera sin modificar. Aunque, el papel mas importante de los gránulos de almidón es como relleno reforzante del material. La abundancia de grupos hidroxilo a lo largo de la estructura del almidón promueve la formación de puentes de hidrógeno, los cuales influyen las propiedades del poliuretano (las propiedades del polímero dependen de la adhesión interfacial entre la fase dispersa –los gránulos de almidón- y la fase continua – matriz de poliuretano). Los resultados del análisis dinámico-mecánico y las observaciones realizadas por SEM confirman este comportamiento. Se demostró que cuando el porcentaje de almidón es superior al 5%, este ya no está disperso en la matriz de poliuretano, sino formando aglomerados; por lo que se generan puntos de concentración de esfuerzos, en los cuales la fractura puede ser iniciada, debido a la rigidez de los gránulos de almidón.

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir de las suspensiones polirol 0-almidón y polirol 1-almidón se incrementan en comparación con las propiedades de los poliuretanos obtenidos a partir de la suspensión aceite-almidón. Al incrementar la funcionalidad del polirol se incrementa la densidad de entrecruzamiento del poliuretano obtenido y se mejora la adhesión interfacial entre el almidón y el poliuretano. Este comportamiento se debe a un efecto sinérgico generado por las interacciones entre los grupos polares del almidón y la matriz de poliuretano; el poliuretano sintetizado a partir de las suspensiones polirol-almidón obtenidas con mayor hidrofobia tiene mejor compatibilidad con el almidón (mejora la adhesión interfacial y miscibilidad que en los poliuretanos obtenidos de la suspensión aceite-almidón original).

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Sonal Desai, I.M. Thakore, B.D. Sarawade, Surekha Devi “*Structure-Property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker*”, *Polym. Eng. Sci.*, **40(5)**, 1200 (2000)
2. Seung Kyu H. A. “*The crosslinking of polyurethane incorporated with starch granules and the rheological properties: Influences of starch content and reaction conditions*”. *Macromolecules. Matter. Eng.*, **288**, 569 (2003)

3. Siddaramaiah J. "Structure property relationship of the starch-filled chain-extended polyurethane". *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2945 (2003)
4. Siddaramaiah J. "Characterization of castor oil-based interpenetrating polymer networks of PU/PS", *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1739 (1998)
5. Siddaramaiah J. "Interpenetrating polymer Networks from castor oil-based polyurethane and polystyrene", *Polymer*, **63**, 305 (1999)
6. Prashantha P., Vasanth Kumar Pai K., Sherigara B.S. y 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).
7. Albertsson A-C., Griffin G.J.L., Karlsson S., Nishimoto K. y Watanabe Y. "Spectroscopic and mechanical changes in irradiated starch-Filled LDPE", *Polym. Degrad. Stab.*, **45**, 173 (1994)
8. W.J. Work, K. Horie, M. Hess y R.F.T. Stepto. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC recommendations 2004). Prepared by a Working Group consisting of W.J. Work, K. Horie, M. Hess y R.F.T. Stepto, *Pure Appl. Chem.*, **76**, No. 11, pp. 1985 (2004)
9. Yongshang L., Tighzert L., Dole P., Erre D. "Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resources", *Polymer*, **46**, 9863 (2005)
10. Youn Yeo-O. "Structure-morphology-rheology relationships in thermoplastics polyurethanes", Dissertation University of Akron 2004
11. Trần N.B., Vialle J., Pham Q.T., "Castor oil-based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil-nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups", *Polymer*, **38(10)**, 2467 (1997)