

Poliuretano urea termoplástico modificado con ricinoleato de etilenglicol

Thermoplastic polyurethane urea modified with ethylene glycol ricinoleate

Alneira Cuellar Burgos^{1*} Fabio Augusto Mesa Rueda¹ Carlos David Valencia Eraso¹

Recibido 13 de abril de 2020, Aceptado 10 de diciembre de 2021

Received: April 13, 2020 Accepted: December 10, 2021

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó un copolímero de poliuretano urea (PUU) y un poliuretano urea modificado con 5% molar de ricinoleato de etilenglicol (PUU5R). El ricinoleato de etilenglicol (REG) fue sintetizado, caracterizado e introducido en la primera etapa de la reacción del PUU. La caracterización del producto modificado PUU5R se realizó por medio de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), calorimetría de barrido diferencial (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), resonancia magnética nuclear (RMN) y pruebas mecánicas en modo tracción. A través de FTIR se logró identificar modos característicos para el PUU y el PUU5R, siendo las modificaciones más relevantes de la modificación sobre el modo vibracional -CO localizados en 1630 y 3440 cm^{-1} correspondientes al modo vibracional de grupo -NH libre de enlace de hidrógeno que indican un aumento en los puentes de hidrógeno del grupo urea y una reducción en el grupo uretano del producto modificado, y por RMN el protón del -CH de la insaturación del ricinoleato en $5,4\text{ ppm}$ del PUU5R fue detectada verificando su incorporación en el PUU. Mediante los ensayos térmicos por DSC se estableció una reducción en la cristalización fría y un aumento sobre la T_g del producto debido al cambio estructural ocasionado por el grupo colgante del ricinoleato. Sin embargo, en los termogramas de TGA no se aprecia cambios relevantes en su estabilidad térmica. Finalmente, las pruebas mecánicas de tracción para el producto modifican PUU5R muestra un incremento en el módulo y una reducción de la elongación.

Palabras clave: Poliuretano urea, copolímero, ricinoleato de etilenglicol.

ABSTRACT

This work synthesized a polyurethane urea copolymer (PUU) and polyurethane urea modified with 5% molar of ethylene glycol ricinoleate (PUU5R). Ethylene glycol ricinoleate (REG) was synthesized, characterized, and introduced in the first stage of the PUU reaction. The characterization of the modified PUU5R product was carried out employing Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), nuclear magnetic resonance (NMR), and mechanical tests in traction mode. Through FTIR, it was possible to identify characteristic modes for the PUU and PUU5R. The most relevant modifications of the modification on the -CO vibrational mode located at 1630 and 3440 cm^{-1} corresponding to the vibrational mode of the -NH group free of bonding hydrogen that indicates an increase in the hydrogen bonds of the urea group and a reduction in the urethane group of the modified product, and by NMR the -CH proton of the ricinoleate unsaturation in 5.4 ppm of the PUU5R was detected verifying its incorporation in the PUU. Through DSC thermal tests, a reduction in cold crystallization and an increase in the T_g of the product were established due to the structural change caused by the pendant group of ricinoleate. However, TGA thermograms do not show relevant changes in its thermal stability. Finally, the mechanical tensile tests for the modified PUU5R product show an increase in modulus and a reduction in elongation.

Keywords: Polyurethane urea, copolymer, ethylene glycol ricinoleate.

¹ Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Ingeniería Química. Manizales, Colombia.
E-mail: acuellarb@unal.edu.co; famesar@unal.edu.co; cdvalenciae@unal.edu.co

* Autor de correspondencia: acuellarb@unal.edu.co

INTRODUCCIÓN

Los poliuretanos-urea (PUU) han existido desde antes de la segunda guerra mundial con gran número de aplicaciones a nivel comercial, que van desde la producción de fibras hasta los recubrimientos y adhesivos [1, 2, 3]. Además, estos polímeros son utilizados en aplicaciones biomédicas en dispositivos de ayuda ventricular en cirugías cardíacas o de corazones artificiales [2]. Los PUU son copolímeros en bloque del tipo $(AB)_n$ que constan de segmentos rígidos (HS) y flexibles (SS), los cuales pueden ser formulados para cubrir propiedades en el rango de los polímeros de ingeniería y los elastómeros. Estos materiales se caracterizan por sus propiedades mecánicas, tales como resistencia elevada a la abrasión, dureza, resistencia a la tracción, al impacto, flexibilidad y elasticidad [3].

Pero la popularidad de los polímeros bio-basados ha aumentado a medida que la industria química busca fuentes ambientalmente sostenibles para remplazar gradualmente los monómeros basados en fuentes no renovables [4]. Uno de los compuestos de mayor interés es el aceite de ricino, el cual proviene de una planta de fácil cultivo en regiones tropicales y subtropicales [5], se utiliza para la obtención de biocombustibles y cosméticos, y no vulnera la seguridad alimentaria por no ser comestible. Este aceite contiene aproximadamente el 90% en peso del triglicérido ricinoleico [6] con grupos hidroxilos e insaturaciones susceptibles de modificación química en diferentes especialidades y ampliamente utilizado en materiales poliméricos [7].

Los poliuretanos (PU) termoplásticos permiten su uso en diferentes procesamientos como inyección y extrusión [8, 9], debido a sus buenas propiedades y diversas aplicaciones, combinado con la biocompatibilidad y biodegradabilidad de biobasados. Los desarrollos, en su mayoría, están enfocados a los PU y no a los PUU, sobre los cuales no se tiene un conocimiento amplio del comportamiento en propiedades y morfologías de estos sistemas con características elastoméricas.

La presente investigación tiene como objetivo analizar los efectos ocasionados por la inclusión de ricinoleato de etilenglicol (REG) como polioli obtenido a partir de la modificación del aceite de ricino (RE) por transesterificación en la estructura del poliuretano urea sobre las propiedades físicas, estructurales, mecánicas y térmicas.

MATERIALES Y METODOS

Para obtener el poliuretano urea modificado con un derivado de aceite de ricino se plantean dos tipos de síntesis: obtener el ricinoleato de etilenglicol y el PUU.

La Figura 1 muestra la reacción de transesterificación para obtener el REG a partir del RE con etilenglicol (EG) utilizando una relación molar de 9:1 de EG/RE y como catalizador se utilizó el hidróxido de potasio en un 0,5% p/p con respecto a la carga de RE [7]. En la Tabla 1 se pueden ver los reactivos utilizados en la producción del REG.

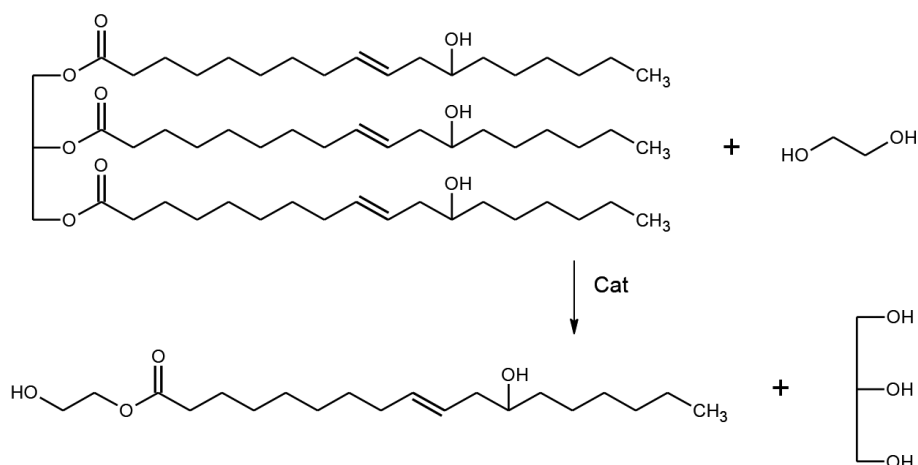
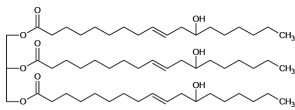


Figura 1. Reacción de transesterificación del RE a REG.

Tabla 1. Reactivos utilizados en la síntesis del REG.

Compuesto	Marca	Estructura	Densidad (g/ml)	Temperatura Fusión ^f /Ebullición ^e
Aceite de Ricino Farmacéutico (RE)	Laboratorio Athos		0,95	-18 °C ^f / ^{>} 350 °C ^e
Etilenglicol (EG)	Merck		1,11	-13 °C ^f /197 °C ^e
Hidróxido de Sodio (KOH)	Merck	K-OH	2,04	360 °C ^f /1320 °C ^e
Ácido clorhídrico 37% (HCl)	Merck	H-Cl	1,19	-26 °C ^f /48 °C ^e
Diclorometano (DCM)	Merck	Cl-CH ₂ -Cl	1,33	-95 °C ^f /40 °C ^e

La síntesis se realizó en un reactor de vidrio de 200 ml con reflujo y gas inerte. Se inició con la formación del alcóxido a una temperatura de 120 °C y posteriormente se adicionó el RE y se elevó la temperatura a 175 °C por 3 horas con agitación.

Para la purificación del REG, inicialmente se neutralizó la mezcla final con HCl al 0,5 N, formándose la sal soluble de cloruro de potasio y la separación en fases, donde la fase pesada contiene la sal soluble, la glicerina y el etilenglicol en exceso [7]. Posteriormente se realizan los lavados consecutivos de la fase superior (REG y RE sin reaccionar) con la formación de una emulsión estable con el agua derivada de la estructura del ricinoleato [10]. Después, se centrifugó por 4 horas a 4000 rpm para separar la fase liviana rica en REG.

Para finalizar, se realiza un lavado con diclorometano en proporción 50% vol/vol con el fin de eliminar RE

que no reacciono mediante la separación de fases, donde la fase pesada rica en REG se lleva a un rotaevaporador para obtener el producto purificado.

Para la obtención del PUU y PUU5R se utilizó un reactor encamisado de tres bocas, con capacidad de 200 ml, flujo regulado de N₂, sensor de temperatura y agitación magnética. La Tabla 2 muestra los reactivos para la síntesis del PUU y el PUU5R con el uso de un prepolímero (pre-MDI), poliéter (PTMO) de peso molecular 2000 y diamina de bajo peso molecular (EDA con pureza 99%). Estos compuestos se usaron en el ricinoleato de etilenglicol obtenido y purificado, tal como fueron suministrados por la casa fabricante.

La síntesis del PUU y PUU5R se realizó en dos etapas mediante la técnica por solvente, utilizando dimetilformamida (DMF) previamente destilada y el catalizador fue DABCO®.

Tabla 2. Reactivos utilizados en la síntesis de poliuretano urea.

Compuesto	Origen	Estructura	Densidad (g/ml)	Temperatura Fusión ^f /Ebullición ^e
Pre- polímero de 4,4 metilendifenil diisocianato (pre-MDI)	Huntsman	$O=C=N\left[R\right]_nN=C=O$	1,19	300 °C ^f /NR ^e
Politetrametilén glicol (PTMG)	Basf	$H\left[O\left(CH_2\right)_4O\right]_mOH$	1,13	36 °C ^f / ^{>} 250 °C ^e
Etilendiamina (EDA)	Merck	$H_2N\left(CH_2\right)_4NH_2$	0,9	8,5 °C ^f /116 °C ^e
Trietildiamina (DABCO®)	Huntsman		1,02	158 °C ^f /174 °C ^e
Dimetilformamida (DMF)	Merck		0,95	-61 °C ^f /163 °C ^e

En la primera etapa de la síntesis de PUU se cargó el polioliol, 0,7% p/p de catalizador y el pre-MDI a 90 °C disuelto en DMF por 6h, y en la segunda etapa se adicionó EDA por 3h. Para el PUU5R se usó el 5% molar con respecto a la carga molar total en la primera etapa y se procede de igual forma que para el PUU.

Posteriormente, la película se obtuvo por casting en recipientes Petri de la solución diluida al 10% en p/p y se dejaron en un horno a 40 °C por 6 días para asegurar la eliminación del solvente. Finalmente, los espesores de películas estuvieron entre 0,16-0,06 mm [11].

Caracterización

Para la caracterización del REG se utilizó FTIR (Bruker Alpha Platinum I, 2012, Estados Unidos) en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} y ^1H NMR en un espectrómetro a 400 MHz (Bruker Avance NEO, Alemania) con sonda BBO para análisis de muestras líquidas con cloroformo deuterado CDCl_3 . El número hidroxilo se estableció según la norma ASTM D-1957 y análisis TGA (TA Instruments Q50, Estados Unidos) con rampa de 10 °C/min de 30 a 800 °C, peso 2-5 mg y atmósfera de N_2 (60 ml/min).

Para la caracterización del PUU y PUU5R se utilizó FTIR y TGA bajo las mismas condiciones del REG. De igual manera se evaluó la estructura de las muestras poliméricas por ^1H NMR utilizando dimetilsulfóxido (DMSO) deuterado.

Adicionalmente, se evaluó por DSC (TA Instruments Q2000, Estados Unidos) con rampa de 10 °C/min de -90 °C a 210 °C en ciclos de calentamiento / enfriamiento/calentamiento, gas de arrastre N_2 (50 ml/min), muestra de 10 mg y capsulas de aluminio herméticas Tzero®. Finalmente, las pruebas de tracción se realizaron según la norma ASTM 882 en una máquina universal de ensayos (Shimadzu

AGX-50, Japón), a una velocidad de deformación 5 mm/min y temperatura ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 3 muestra los resultados de la caracterización fisicoquímica del REG comparado con datos reportados comercialmente y los obtenidos bajo la síntesis propuesta. Se observa una leve variación en el número de hidroxilo y el índice de refracción que se puede deber a la incertidumbre experimental.

En la Figura 2 presenta el espectro FTIR obtenido para el producto sintetizado y purificado a partir del RE, donde se observa la banda del grupo carbonilo ($-\text{CO}$) en 1742 cm^{-1} , tanto para el RE como para el REG, así como el modo vibracional del doble enlace ($-\text{C} = \text{C}-$) 1306 cm^{-1} característico para ambas estructuras [7].

También se observa en el FTIR una mayor intensidad para la banda del grupo hidroxilo ($-\text{OH}$) en 3449 cm^{-1} para el REG en comparación al RE, ya que la molécula de ricinoleato presenta un grupo OH, mientras que para el aceite hay 3 grupos OH por molécula.

La banda característica para el REG corresponde al $-\text{OH}$ secundario en 1100 cm^{-1} , la cual se observa como modificación en el producto obtenido con respecto al RE [12, 13, 14].

En la Figura 3 se muestra el espectro ^1H NMR para el RE estándar y el REG [7] sintetizado, y se evidencia un triplete diferente para el REG cerca de 4,25 ppm que corresponde al grupo $-\text{CH}_2$ unido al oxígeno correspondiente al grupo éster de la muestra REG y probablemente esto indica el cambio estructural debido a la transesterificación con el EG. Los grupos $-\text{CH}_2$ que generan la estructura de EG en el intervalo de 3,5-3,75 ppm restringen

Tabla 3. Caracterización del REG.

Propiedad	Índice de refracción	Densidad (g/ml)	Valor ácido (mg KOH/g)	Valor Hidroxilo	Peso Equivalente (g/eq)
Reportado [9]	1.4699	0,9543	1,20	269,2	208,4
Obtenido	1.4710	0,9598	1,21	267,5	209,7

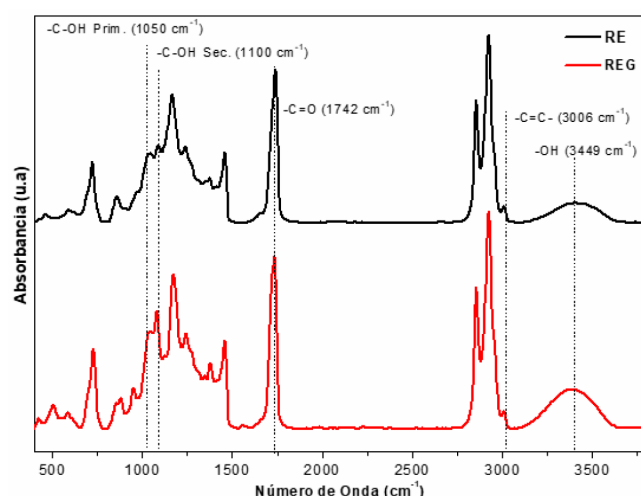


Figura 2. Espectro FTIR del ricinoleato de etilenglicol.

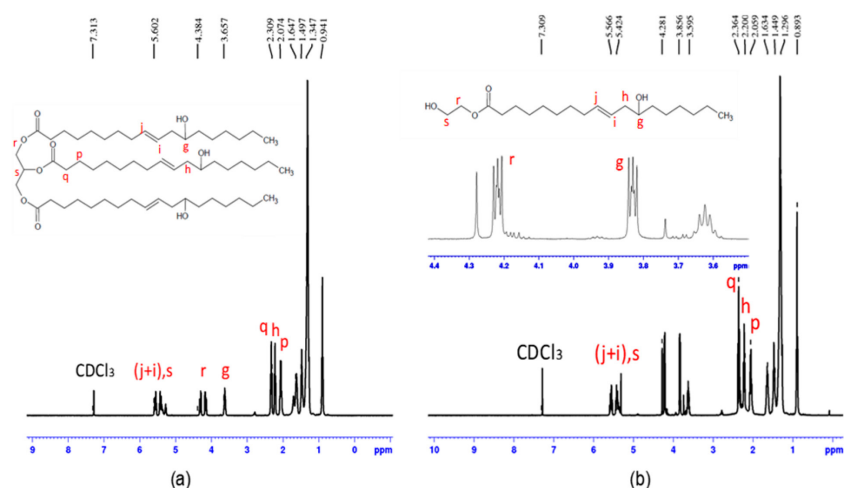


Figura 3. Espectro ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) del (a) RE y (b) REG.

su uso en el análisis cuantitativo del espectro del REG debido a su baja intensidad.

El producto obtenido REG no presenta las señales de los acilglicérols en las regiones 3,9; 4,05; 4,09 y en 5,23 ppm, indicando que no hay presencia de glicerol sustituido en el producto purificado [7].

Las señales que se observan en 5,32; 4,15 y 3,7 ppm corresponden al $-\text{CH}$, CH_2 alil y $-\text{CH}_2-$ vinil respectivamente, presentes en RE y REG. Por otra parte, los picos en 3,6; 3,7; 3,8 y 4,1 ppm corresponden a $-\text{CH}_2$ adyacente a un carbono secundario, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CHOH}$ y

$\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ —respectivamente en REG. El valor de 0,8 ppm probablemente puede ser atribuido al protón metilo en el RE y REG ligeramente corrido a 0,9 ppm [7, 15, 16, 17].

En la Figura 4 se observa el termograma TGA y DTG para los productos RE y REG, donde el RE presenta tres eventos de degradación relacionados con el contenido de poliinsaturados ($391,0^\circ\text{C}$), monosaturados ($436,5^\circ\text{C}$) y ácidos grasos saturados (470 a 500°C). También se observa una mayor temperatura de degradación ($290,6^\circ\text{C}$) frente al REG ($202,3^\circ\text{C}$), la cual es una estructura menos estable [18, 19, 20, 21].

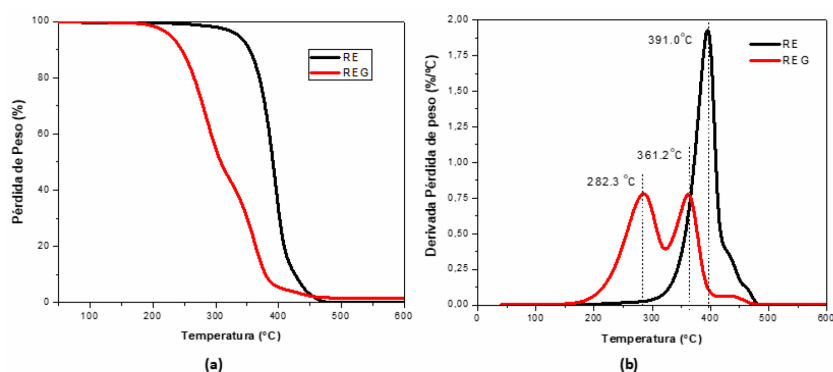


Figura 4. Termograma TGA (a) y DTG (b) para el REG y RE.

En la Tabla 4 se reportan los valores obtenidos para los ensayos de TGA y DTG, donde se observa que el RE se degrada en el primer evento hasta un 97,6% con una temperatura máxima de 391 °C, el cual podría relacionarse con la composición del 80 a 85% de los triglicéridos del ácido ricinoleico y estarían asociados a la descarboxilación, descarbonización y craqueo térmico [18], mientras que el REG tiene una pérdida de peso en el primer evento de 59,5% y 33,2% para el segundo evento. De igual forma, la transesterificación del aceite de castor produce dos estructuras monosustituídas (75%) y disustituídas (11%) que podrían estar asociadas a los dos eventos [7].

Los puentes de hidrógeno en los PUU's están relacionados con la separación de fase y el grado de separación juega un efecto importante sobre las propiedades mecánicas y térmicas en estos polímeros [2, 18].

En la Figura 5 se observan los resultados por FTIR para el PUU puro y el PUU5R, donde ambos espectros

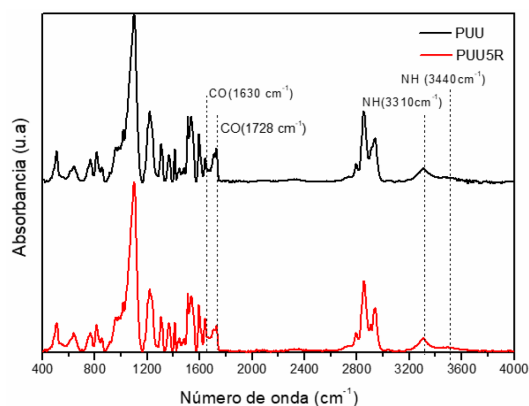


Figura 5. Espectro FTIR del PUU puro y PUU5R.

presentan la intensidad del grupo carbonilo urea (ordenado) con puente de hidrógeno (-CO) en la banda de 1630 cm^{-1} , el grupo carbonilo uretano (ordenado) en 1711 cm^{-1} , carbonilo uretano libre en 1728 cm^{-1} , la absorción del grupo NH (correspondiente al puente de hidrógeno) con urea (ordenado) ubicado en la región de 3305 a 3320 cm^{-1} y la banda característica

Tabla 4. Resultados TGA para los productos RE y REG.

Información Termograma	RE	REG
$T_i^{1, 2\%}$ [°C]	290,6	202,3
Primer evento de degradación [m_1 :%]	97,58	59,52
$T_{máx1}$ [°C] ^P	391 ^[1,87%/°C]	282,3 ^[0,78%/°C]
Segundo evento de degradación [m_2 :%]	1,96	33,18
$T_{máx2}$ [°C] ^P	436,5 ^[0,31%/°C]	361,2 ^[0,78%/°C]
Tercer evento de degradación [m_3 :%]	0,31	6,23
$T_{máx3}$ [°C] ^P	460 ^[0,13%/°C]	430,9 ^[0,06%/°C]
Residuo [m_3 :%]	0,14	1,07

¹ Temperatura inicial de pérdida de peso al 2%; ^P: pendiente máxima.

de los grupos NH uretano sin enlace de hidrógeno o libre en 3440 cm^{-1} .

Sin embargo, se observa para el PUU5R una disminución en la banda de 3440 cm^{-1} y un aumento en la banda 1630 cm^{-1} , indicando posiblemente un cambio en la microseparación del PUU relacionado con el grupo colgante del ricinoleato [15], disminuyendo la interacción por puentes de hidrogeno del uretano y un leve incremento la interacción de los puentes de hidrogeno con el grupo carbonilo de la urea.

La caracterización molecular de los PUU's sintetizados se realizó a través de RMN, efectuando el espectro y análisis sobre los núcleos de hidrógeno (^1H -RMN). La Figura 6 y Tabla 5 muestran el modelo estructural para el PUU y PUU5R en los espectros ^1H RMN y se compara la información obtenida con las señales más relevantes respectivamente.

Para el análisis de los espectros se dividió en tres zonas: la correspondiente a los protones N-H, la debida a los protones aromáticos y la del protón del éter [22].

Del espectro comparativo de la Figura 6a y la Figura 6b se obtienen las siguientes señales con un leve cambio entre PUU y PUU5R: a) alrededor de 3,7 ppm ($-\text{CH}_2-$: pre-MDI: H_b), corresponde al pre-polímero MDI; b) el protón obtenido de la reacción entre grupos OH y NCO, correspondiente al grupo $-\text{CH}_2-\text{OCO}-$ y observado alrededor de 4,05 ppm (éter: d) [23].

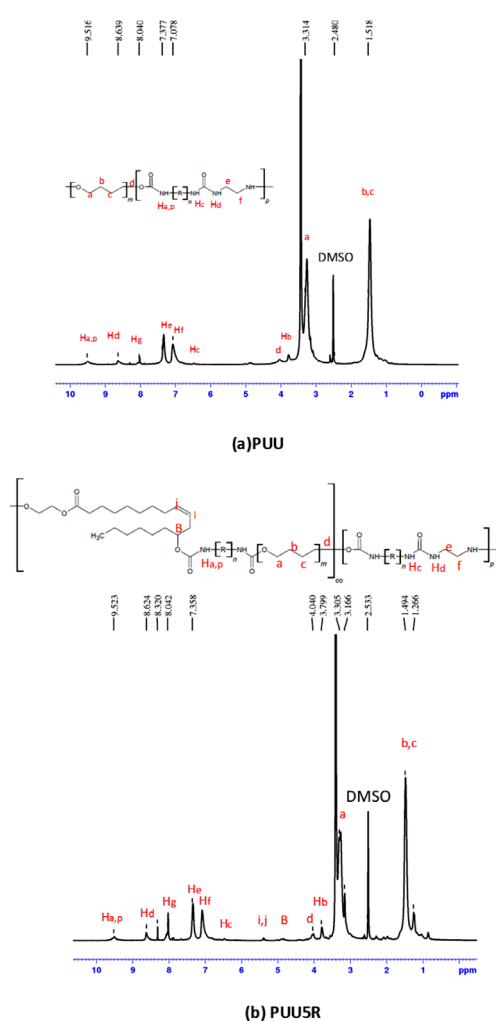


Figura 6. Espectro ^1H RMN de (a) PUU y (b) PUU5R.

Tabla 5. Caracterización por RMN del PUU5R y PUU.

Grupo funcional	PUU5R δ (ppm)	PUU(40HS) δ (ppm)	Literatura
DMSO-d6	2,50	2,50	—
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (éter: b,c internos)	1,49	1,51	1,6 [24]
$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ (éter:a)	3,31	3,31	33,2–3,4 [24]
$-\text{CH}_2-\text{OCO}-$ (éter:d)	4,05	4,04	4,05 [25]
$-\text{CH}$ (insaturación)	5,4	—	5,4 [16, 23]
$-\text{NH}$ (urea alifática: H_c), $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$, Baja intensidad	6,49	6,47	6,5 – 5,8 (NH ureas) [24]
$-\text{CH}_2-$ (MDI: H_b), $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	3,79	3,7	3,9 [25]
Ar-H (pre-MDI: H_f)	7,06	7,07	7,3–6,8 [16]
Ar-H (MDI: H_e)	7,33	7,34	7,2–6,5 [24]
$-\text{NH}$ (ureas para: H_d), $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$	8,62	8,63	8,6–8,4 [24]
$-\text{NH}$ (ureas orto: H_g)	8,04	8,04	8,0 [24]
$-\text{NH}$ (uretano orto: $\text{H}_{a,o}$) baja intensidad	—	—	8,85 ppm [24]
$-\text{NH}$ (uretano para: $\text{H}_{a,p}$), $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}_2-$	9,52	9,51	9,5 [25]

Por otro lado, no se puede confirmar la presencia de grupos amínicos residuales en la estructura ya que se encuentran alrededor 2,4 ppm, muy cerca al pico característico del DMSO-d6 en 2,5 ppm. También, no es posible identificar los protones de grupo final hidroxilo $-\text{CH}_2\text{OH}$ alrededor de 3,5 ppm [24] debido a que en esa zona se presentan varias señales.

En la Figura 6a y la Figura 6b se observan los protones de los grupos para del uretano, los cuales se ubican alrededor de 9,5 ppm, mientras los grupos *orto* no están presentes en 8,9 ppm [24].

Para el caso de las señales de la urea en posición *orto* y *para*, la intensidad de la posición *orto* (8,04 ppm) es mayor que la posición *para* (8,6 ppm) en los PUU, por lo tanto, se puede suponer que la estructura está conformada por posiciones *orto* y *para* (urea y uretano).

Comparado con la mezcla, en el caso PUU5R se incrementa la intensidad en la posición *para* y se puede suponer que cuando se utilizan mezclas de poliéter y ricinoleato la estructura estaría conformada en mayor relación con la posición *orto* en comparación a PUU puro y esto podría incidir en la separación de fases al impedir la interacción por puentes de hidrogeno con las ureas.

El protón del $-\text{CH}$ que corresponde a la insaturación del REG, que reaccionó con el NCO, se ubica en 5,40 ppm y sólo aparece en la Figura 6b. Además, se identifica en 4,7 ppm el protón $-\text{CH}$ que corresponde a la reacción del $-\text{OH}$ secundario del REG y el poliéter con el NCO [23].

Adicionalmente, en el espectro RMN los protones en el anillo fenilo se ubican alrededor de 7,06 ppm. (Ar-H). El gran número de picos en la región aromática (de 6,0 a 7,7 ppm) corresponden a los protones aromáticos ligado al éter, REG y a la EDA,

por la presencia de muchos entornos diferentes para estos protones [16].

El protón NH del alofanato tiene una señal característica en 10,85 ppm, y esta no aparece en ninguno de los espectros, por lo tanto, es probable que el producto no presente ramificaciones, entrecruzamientos o forma irregular de segmentos duros.

En la Tabla 6 se observan los resultados por DSC, donde el PUU5R presenta cambios de importancia en comparación al PUU. La incorporación del ricinoleato en PUU5R disminuye la cristalización fría en un 88,2%, aumenta el calor de fusión en 34% y la transición vítrea en 9% con respecto a PUU [13]. Estos cambios podrían ser causados por el grupo colgante que facilita la cristalización del segmento blando y reduce el movimiento molecular o por una reducción en el peso molecular de la estructura debido a dificultad para acceder a los grupos reactivos por impedimento estérico [26, 27].

En la Figura 7 se presentan los termogramas TGA y DTG con la información más relevante de los productos obtenidos y en la Tabla 7 aparecen los diferentes valores para los PUU.

En la Figura 7 se observa para el PUU5R un leve cambio en la velocidad de degradación del polímero, pero se mantienen los tres eventos presentes para los PUU como se reportan en la Tabla 7.

La degradación inicia a los 222 °C para los dos sistemas mediante la descomposición de los enlaces uretanos y ureas de los segmentos duros con la liberación de amina que tienen un efecto de estabilización sobre el segmento blando. En este primer evento es donde se observa un primer cambio en la velocidad de degradación del PUU5R, siendo más estable que el PUU con una temperatura

Tabla 6. Resultados obtenidos de los termogramas por DSC.

Muestra	Temperatura de transición T_g (°C)	Cristalización Fría T_{cc} (°C)	Cristalización T_c (°C)	Temperatura de Fusión T_m (°C)	Cristalización Fría $-\Delta H_{cc}$ (j/g)	Cristalización $-\Delta H_c$ (j/g)	Fusión ΔH (j/g)
PUU	-65,5	-19,1	–	17,1	13,7	–	19,4
PUU5R	-59,7	-14,3	-19,3	20,8	1,6	15,8	29,3

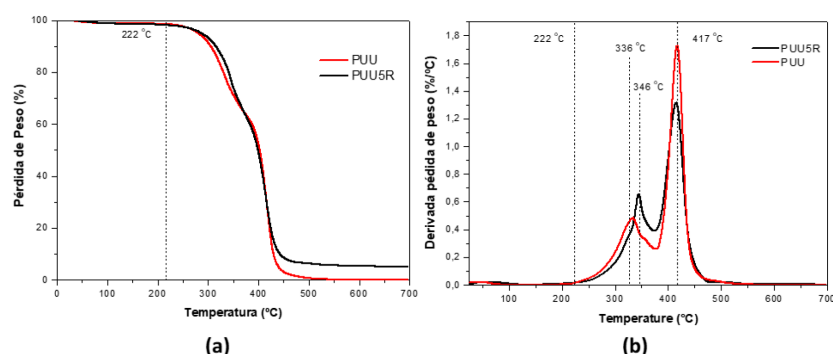


Figura 7. Termograma TGA (a) y curva derivada DTG (b) del PUU y PUU5R.

Tabla 7. Datos termograma de TGA y DTG del PUU y PUU5R.

Información Termograma	PUU	PUU5R
$T_i^{1, 2\%}$ [°C]	222	222
Primer evento de degradación [m_1 :%]	39,2	34,9
$T_{máx1}$ [°C] ^P	332 [0,48%/°C]	346,40 [0,65%/°C]
Segundo evento de degradación [m_2 :%]	60,4	60,2
$T_{máx2}$ [°C] ^P	417 [1,73%/°C]	417 [1,31%/°C]
Residuo [m_3 :%]	0,4	4,9

¹ Temperatura inicial con pérdida de peso del 2%; ^P: pendiente máxima.

máxima superior en 14 °C y una pérdida peso menor de 13%. La segunda etapa presenta la descomposición simultánea de ureas sustituidas estables con el segmento suave (poliéter) a una temperatura 417 °C, siendo esta etapa similar para ambas estructuras. Finalmente, se obtiene el tercer evento con anillos térmicamente más estables de las estructuras aromáticas del pre-MDI y los residuos de coque alrededor de los 500 °C [16, 26].

En la Figura 8 y Tabla 8 se observan los resultados obtenidos para el ensayo de tracción del PUU y PUU5R obtenido como un promedio de 5 réplicas.

Los PUU presentan dos zonas: la primera corresponde a la respuesta del segmento duro (HS) actuando como un refuerzo que se caracteriza por alto módulo y bajo alargamiento, y la segunda zona debida a la fase blanda (SS) que se caracteriza por un incremento en el alargamiento. Para el PUU5R se observa un aumento en el módulo del 15% respecto al PUU y una reducción en la elongación del 50%, la cual posiblemente podría indicar cambios en el grado de formación de la

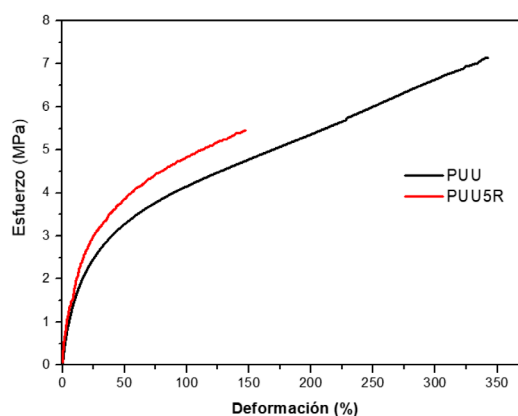


Figura 8. Curvas esfuerzo deformación del ensayo de tracción del PUU y PUU5R.

microfase, donde la reducción de mezcla de fases incrementa la rigidez del segmento duro debido a los grupos colgantes generados en la estructura. También podría ser por el tamaño molecular de la estructura del HS debido a su carácter voluminoso que puede actuar como un reforzante físico al generar enredos moleculares [8, 9, 17].

Tabla 8. Propiedades de Tracción de PUU y PUU5R reportadas como el promedio de 5 réplicas respectivamente para cada muestra.

Muestra	Módulo de elasticidad E (MPa)	σ 25% (MPa)	σ 100% (MPa)	Resistencia a rotura σ_{rot} (MPa)	Deformación a rotura ϵ_{rot} (%)
PUU	16,1 $\pm$ 5,3	2,5	4,1	5,8 $\pm$ 1,3	297,7 $\pm$ 92,5
PUU5R	18,5 $\pm$ 1,9	2,9	4,8	5,5 $\pm$ 7,7	147,1 $\pm$ 52,3

La heterogeneidad molecular debido a las cadenas colgantes puede promover puntos de concentración de esfuerzos que podrían influenciar las propiedades últimas, tales como la elongación a ruptura y esfuerzo máximo al promover y generar enredos moleculares [8, 9].

Esto posiblemente podría indicar que debido al mayor número de interacciones por puentes de hidrogeno entre los HS actúen como reforzamiento del polímero y rompan el ordenamiento necesario de los SS reduciendo la elongación.

CONCLUSIONES

Se sintetizó por transesterificación ricinoleato de etilenglicol con catalizador básico como poliol reactivo para la síntesis PUU y se obtuvo un PUU5R modificado con el ricinoleato de etilenglicol, donde se aumentó la transición vítrea en 9%, se redujo la cristalización fría en un 88% y se disminuyó la velocidad de degradación térmica del primer evento hasta en 14 °C, con una temperatura máxima de 346,4 °C, con respecto al producto puro PUU, ocasionado por los cambios estructurales por adición del REG en la estructura del PUU. Adicionalmente, el producto presenta un cambio en su comportamiento mecánico de tracción aumentando el módulo en 15% y reduciendo la elongación en un 50%, el cual puede ser originado por la segregación del segmento duro o por reducción en el peso molecular de la estructura.

Es importante continuar con el estudio para establecer condiciones de mezcla que permitan balancear el efecto mecánico que se desea para la estructura del PUU y mejorar el desempeño térmico de la inclusión de moléculas bio-basadas en los PUU para aplicaciones como elastómero.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos y Dirección de Investigación

(DIMA) de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

REFERENCIAS

- [1] J.T. Garrett, J.S. Lin and J. Runt. "Influence of preparation conditions on microdomain formation in poly (urethane urea) block copolymers". *Macromolecules*. Vol. 35 N° 1, pp. 161-168. 2002. ISSN: 1520-5835. DOI: 10.1021/ma010915d.
- [2] M.J. O'Sickey, B.D. Lawrey and G.L. Wilkes. "Structure-property relationships of poly (urethane urea) s with ultra-low monol content poly (propylene glycol) soft segments: I. Influence of soft segment molecular weight and hard segment content". *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 84 N° 2, pp. 229-243. 2002. ISSN: 1097-4628. DOI: 10.1002/app.10168.
- [3] F. Yeh, B.S. Hsiao, B.B. Sauer, S. Michel, and H. W. Siesler. "In-situ studies of structure development during deformation of a segmented poly(urethane-urea) elastomer". *Macromolecules*. Vol. 36 N° 6, pp. 1940-1954. 2003. ISSN: 1520-5835. DOI: 10.1021/ma0214456.
- [4] J. Guan, M.S. Sacks, E.J. Beckman and W.R. Wagner. "Biodegradable poly (ether ester urethane) urea elastomers based on poly (ether ester) triblock copolymers and putrescine: Synthesis, characterization and cytocompatibility". *Biomaterials*. Vol. 25 N° 1, pp. 85-96. 2004. ISSN: 1878-5905. DOI: 10.1016/S0142-9612(03)00476-9.
- [5] X. Largo, P. Restrepo and A. Gil-Pilonieta. "Poliuretanos a partir de aceite de higuera". *Revista de Investigaciones Aplicadas*. Vol. 2 N° 1, pp. 1-6. 2008. ISSN: 2011-0413.
- [6] S.N. Naik, D.K. Saxena, B.R. Dole, and S.K. Khare. "Waste biorefinery - potential and perspectives: Chapter 21

- potential and perspective of Castor Biorefinery". Elsevier V.B, pp. 623-656. 2018. ISBN: 9780444639929. DOI: 10.1016/B978-0-444-63992-9.00021-5.
- [7] T.A. da Silva, L.P. Ramos, S.F. Zawadzki and R. V. Barbosa. "Application of Taguchi design to produce polyols based on castor oil derivatives with diethylene glycol". Mediterranean Journal of Chemistry. Vol. 4 N° 2, pp. 93-99. 2015. ISSN:2028-3997. DOI: 10.13171/mjc.4.2.2015.11.04.15.35/ barbosa.
- [8] Y. Xu, Z. Petrovic, S. Das and G.L. Wilkes. "Morphology and Properties of thermoplastic with darling chains in ricinoleate-based soft segments". Polymer. Vol. 49 N° 19, pp. 4248-4258. 2008.ISSN:0032-3861 DOI: 10.1016/j.polymer.2008.07.027.
- [9] T. Gurunathan, S. mohanty and S.K. Nayak. "Isocyanate terminated castor oil- based Polyurethane prepolymer: Synthesis and Characterization". Progress in Organic Coating. Vol. 80, pp. 39-48. 2015.ISSN 0300-9440. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.11.017
- [10] B.B. França, B. Nogueira, C. Carretoni, F.L. Pellegrini Pessoa, M.F. Portilho, J.C. Pinto and M. Nele. "Stability and microwave demulsification of water in castor oil biodiesel emulsions". Energy and Fuels. Vol. 28 N° 2, pp. 1053-1058. 2014. ISSN: 1520-5029. DOI: 10.1021/ef401234w.
- [11] R.N. Mukherjea, K.K. Saha and S.K. Sanyal. "Plasticizing effect of acetylated castor oil on castor oil-based, moisture-cured polyurethane film". Journal of the American Oil Chemists' Society. Vol. 55 N° 9, pp. 653-656. 1978. ISSN: 1558-9331. DOI: 10.1007/BF02682453.
- [12] F.N. Habib and S.S. Kordestani. "A novel topical tissue adhesive composed of urethane prepolymer modified with chitosan". International Journal of Polymer Analysis and Characterization. Vol. 16 N° 8, pp. 609-618. 2011. ISSN: 1563-5341. DOI: 10.1080/1023666X.2011.622483.
- [13] S. Ibrahim, A. Ahmad and N.S. Mohamed. "Characterization of novel castor oil-based polyurethane polymer electrolytes". Polymers. Vol. 7 N° 4, pp. 747-759. 2015. ISSN: 2073-4360. DOI: 10.3390/polym7040747.
- [14] S.V. Araújo, B.S. Rocha, F.M.T. Luna, E.M. Rola, D.C.S. Azevedo and C.L. Cavalcante. "FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods". Fuel Processing Technology. Vol. 92 N° 5, pp. 1152-1155. 2011. ISSN: 0378-3820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.12.026.
- [15] T. Gurunathana, S. Mohantya and S.K. Nayaka. "Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: Synthesis and characterization". Progress in Organic Coatings. Vol. 80, pp. 39-48. 2015. ISSN: 1873-331X. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2014.11.017.
- [16] I.A. Mohammed, E.A.J. Al-Mulla, N.K.A. Kadar and M. Ibrahim. "Structure-property studies or thermoplastic and thermosetting polyurethane using palm and soya oil-based polyols". Journal of Oleo Science. Vol. 62 N° 12, pp. 1059-1072. 2013. ISSN: 1347-3352. DOI: 10.5650/jos.62.1059.
- [17] S. Sahoo, H. Kalita, S. Mohanty and S. K. Nayak. "Synthesis of vegetable oil-based polyurethane: a study on curing kinetics". International Journal of Chemical Kinetics". Vol.48 N° 10, pp. 622-634. 2016. ISSN: 1097-4601. DOI: 10.1002/kin.21020.
- [18] H. Li, S. Niu and C. Lu. "Pyrolysis characteristics of castor oil through thermogravimetric coupled with fourier transform infrared spectroscopy". Procedia Engineering. Vol. 205, pp. 3705-3710. 2017. ISSN: 1877-7058. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.10.292.
- [19] G. Dwivedi and M.P. Sharma. "Experimental investigation on thermal stability of pongamia biodiesel by thermogravimetric analysis". Egyptian Journal of Petroleum. Vol. 25 N° 1, pp. 33-38. 2016. ISSN 1110-0621. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.06.008.
- [20] H. Li, S. Niu, C. Lu and Y. Wang. "Comprehensive Investigation of the Thermal degradation characteristics of biodiesel and Its feedstock oil through TGA-FTIR". Energy Fuels. Vol.29, pp. 5145-5153. 2015. ISSN: 1520-5029. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b01054.
- [21] I.A. Musa. "The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process". Egyptian Journal of Petroleum. Vol. 25 N° 1, pp. 21-31. 2016. ISSN 1110-0621. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.06.007.

- [22] P. Cinelli, I. Anguillesi and A. Lazzeri. "Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin". *European Polymer Journal*. Vol. 49 N° 6, pp. 1174-1184. 2013. ISSN: 0014-3057. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.04.005.
- [23] A.S. More, T. Lebarbé, L. Maisonneuve, B. Gadenne, C. Alfos and H. Cramail. "Novel fatty acid based di-isocyanates towards the synthesis of thermoplastic polyurethanes". *European Polymer Journal*. Vol. 49 N° 4, pp. 823-833. 2013. ISSN: 0014-3057. 10.1016/j.eurpolymj.2012.12.013.
- [24] Q.W. Lu, T.R. Hoyer and C.W. Macosko. "Reactivity of common functional groups with urethanes: models for reactive compatibilization of thermoplastic polyurethane blends". *Journal of Polymer Science: Parte A: Polymer Chemistry*. Vol. 40 N° 14, pp. 2310-2328. 2002. ISSN: 1099-0518. DOI: 10.1002/pola.10310.
- [25] A. Kyritsis, K. Raftopoulos, M.A. Rehim, Sh. Said Shabaan, A. Ghoneim and G. Turky. "Structure and molecular dynamics of hyperbranched polymeric systems with urethane and urea linkages". *Polymer*. Vol. 50 N° 16, pp. 4039-4047. 2009. ISSN: 0032-3861. 10.1016/j.polymer.2009.06.037.
- [26] Y.C. Chen and W. Tai. "Castor oil-based polyurethane resin for low-density composites with bamboo charcoal". *Polymers*. Vol. 10 N° 10, pp. 1100. 2018. ISSN: 2073-4360. DOI: 10.3390/polym10101100.
- [27] Y.L. Uscátegui, L.E. Díaz, J.A. Gómez-Tejedor, A. Vallés-Lluch, G. Vilariño-Feltrer, M.A. Serrano and M.F. Valero. "Candidate polyurethanes based on castor oil (*ricinus communis*), with polycaprolactone diol and chitosan additions, for use in biomedical applications". *Molecules*. Vol. 24 N° 2, pp. 237-267. 2019. ISSN: 1420-3049. DOI: 10.3390/molecules24020237.