

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral:

Síntesis y caracterización de sistemas poliméricos compuestos a base de poliuretanos empleando recursos naturales y nanopartículas

<u>Tesista</u>: Rodrigo Herran

<u>Director</u>: Javier Ignacio Amalvy

<u>Codirector</u>: Leonel Matías Chiacchiarelli

<u>Año</u>: 2023

RESUMEN

En este trabajo de tesis se llevó a cabo la síntesis de polioles a partir de aceite de soja y su empleo en la fabricación de nuevas matrices poliuretánicas biobasadas, puras y compuestas, tanto con otro polímero como con nanopartículas naturales. Desde una perspectiva ecoamigable, se propuso maximizar el uso de biopolioles para la preparación de los materiales, reemplazando a los precursores tradicionales obtenidos de la industria petrolera.

Como material biobasado se utilizó aceite de soja epoxidado, un derivado del aceite de soja producido en nuestro país, que se emplea como plastificante y estabilizante en la industria del plástico. La síntesis de biopolioles se llevó a cabo mediante la reacción de apertura de anillos oxirano presentes en el aceite de soja epoxidado con ácido láctico, otro precursor biobasado. Se estudió el efecto de las condiciones de reacción en algunas características importantes de los polioles, como la funcionalidad, la viscosidad y el contenido de oligómeros.

En cuanto a las matrices poliméricas, en primera instancia, se sintetizaron espumas rígidas que podrían emplearse para las industrias de la construcción y automotriz. El método utilizado fue el de inyección única, y se emplearon exclusivamente biopolioles derivados del aceite de soja epoxidado. Se estudió el efecto de la variación de la funcionalidad de los biopolioles y de otros parámetros de reacción en las propiedades térmicas y mecánicas de las espumas.

Por otro lado, se sintetizaron látex poliuretánicos, también conocidos como dispersiones acuosas de poli(uretano-urea), con vistas a su aplicación como recubrimientos protectores. Se emplearon como precursores un biopoliol y ε -policaprolactona, y posteriormente se incorporaron nanopartículas de celulosa cristalina por dos vías (*in-situ* y *ex-situ*). Con cada uno de los sistemas sintetizados se prepararon películas por el método casting, y se estudió el efecto de la proporción de biopoliol y de la incorporación del nanorrefuerzo.

Por último, a fin de producir matrices novedosas a partir de un látex biobasado, se estudió la fabricación de fibras mediante electrohilado. Para ello se incorporó polióxido de etileno a la dispersión y se produjeron fibras compuestas, las cuales fueron sometidas a un proceso de eliminación del polióxido de etileno para la obtención de la matriz

poliuretánica pura, estudiándose en detalle su rol en el proceso de electrohilado y las condiciones necesarias para su remoción exhaustiva.

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata y al Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), las instituciones que me han albergado y formado profesionalmente, a las cuales valoro enormemente por la calidad de sus investigaciones y recurso humano. Ser un egresado de esta universidad es uno de mis mayores logros y será un gran orgullo para toda la vida.

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología de La Nación y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por apoyar económicamente el desarrollo de esta tesis doctoral y otras investigaciones básicas y aplicadas en nuestro país.

A las demás instituciones y empresas que han proporcionado recursos e instalaciones para el desarrollo de esta tesis. En especial al Instituto de Tecnología de Polímeros y Nanotecnología (ITPN), donde desde el primer momento me han abierto las puertas para que lleve a cabo mis estudios.

A mis directores, Javier y Leonel, por todo lo que me han enseñado en estos años, por su acompañamiento y consejos, tanto en el plano profesional, como académico y personal. De nuestro trabajo conjunto me llevo mucho más que esta tesis, y les agradezco haberme dado la posibilidad de aprender junto a ustedes y por compartir sus conocimientos en todos los aspectos de la formación de un investigador científico.

A mis compañeros y colaboradores, porque sin su acompañamiento y buena voluntad habría sido mucho más tedioso y menos disfrutable el desarrollo de esta tesis y la publicación de trabajos. Perdurarán por siempre los grandes momentos compartidos y los logros alcanzados en estos años. También a mis amistades, muy importantes para sobrellevar momentos no muy gratos y para celebrar los buenos resultados. Por último, a toda aquella persona que de alguna forma haya contribuido con el desarrollo de esta tesis.

En el plano familiar, quiero agradecer en primera instancia a mis papás, porque mi afán por especializarme y continuar aprendiendo es algo que han alentado desde siempre en nosotros con su ejemplo.

A mis hermanos, porque disfruté enormemente los años que pasamos juntos como estudiantes. Agradezco a la vida haber compartido tantos momentos y haber transitado mi etapa como doctorando junto a ustedes. A mi esposa y mis hijos, mis más grandes amores, la mayor motivación para culminar mis estudios de posgrado y quienes me dieron fuerza cada vez que me costó seguir adelante. Gracias, para siempre.

Lic. Rodrigo Herran

ABREVIATURAS

PU	Poliuretano
PUU	Poli(uretano-urea)
AES	Aceite epoxidado de soja
AL	Ácido láctico
MDI	Metilendifenil diisocianato
p-MDI	Metilendifenil diisocianato polimérico (polymer MDI)
DBTDL	Dibutildilaureato de estaño
NCO	Grupo isocianato
PCL	ε-caprolactona
H ₁₂ MDI	Diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano
DMPA	Ácido dimetilolpropiónico
TEA	Trietilamina
EDA	Etilendiamina
MEK	Metiletilcetona (methyl ethyl ketone)
CNC	Nanocelulosa cristalina (cellulose nanocrystals)
PEG	Polietilenglicol

ÍNDICE

CAPÍT	ULO 1: INTRODUCCIÓN	1
I.1	Acerca de los materiales poliuretánicos	
I.1.1	Matrices puras y compuestas	3
I.1.2	Mercado global y regional	4
I.2	Hacia una producción sustentable y ecoamigable	5
I.2.1	Precursores tradicionales y alternativos	5
I.2.2	Propiedades y transformación de aceites vegetales	6
I.2.3	El aceite de soja y su importancia para la industria nacional	8
I.2.4	Biopoliuretanos a partir de aceites vegetales	8
I.3	Objetivos generales y específicos	
CAPÍT	ULO II: MATERIALES Y MÉTODOS	13
II.1	Síntesis y caracterización de polioles	
II.1.1	Procedimiento de síntesis y purificación	
II.1.2	Determinación del índice oxirano	
II.1.3	Determinación del número OH	
II.1.4	Propiedades fisicoquímicas	
II.1.5	Propiedades reológicas	
II.1.6	Propiedades térmicas	
<i>II.2</i>	Síntesis y caracterización de espumas rígidas de poliuretano	
II.2.1	Determinación de índice NCO	
II.2.2	Procedimiento de síntesis y curado	
II.2.3	Propiedades fisicoquímicas	
II.2.4	Propiedades morfológicas	
II.2.5	Propiedades térmicas	
II.2.6	Propiedades mecánicas	
II.3	Síntesis y caracterización de dispersiones acuosas de poli(uretar	10-urea) y
nano	compuestos	
II.3.1	Método del prepolímero	
II.3.2	Grado de avance de la reacción	
II.3.3	Incorporación de nanopartículas de celulosa cristalina	
II.3.4	Propiedades fisicoquímicas	

II.3.5	Propiedades reológicas	
II.3.6	Porcentaje de sólidos	30
II.4	Fabricación y caracterización de películas puras y reforzadas	
II.4.1	Obtención de películas por el método de "casting"	
II.4.2	Propiedades fisicoquímicas	
II.4.3	Propiedades térmicas	32
II.4.4	Propiedades mecánicas	32
II.4.5	Grado de hinchamiento	33
II.5	Fabricación y caracterización de fibras electrohiladas	33
II.5.1	Preparación de muestras y proceso de electrohilado	
II.5.2	Propiedades fisicoquímicas de las dispersiones	
II.5.3	Propiedades reológicas de las dispersiones	
II.5.4	Purificación de fibras compuestas	
II.5.5	Propiedades térmicas de fibras	
II.5.6	Propiedades morfológicas de fibras	
II.5.7	Propiedades fisicoquímicas de fibras	
CAPÍTU	JLO III: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POL	IOLES A
PARTIF	R DE ACEITE DE SOJA EPOXIDADO	
III.I	Introducción	
III.1.1	Reacción de apertura de anillos oxirano	39
III.1.3	Objetivos	43
<i>III.2</i>	Caracterización de biopolioles	43
III.2.1	Reacción de apertura de anillos	44
III.2.2	Propiedades fisicoquímicas	47
III.2.3	Propiedades térmicas	53
<i>III.3</i> (Conclusiones	55
CAPÍTU	JLO IV: FABRICACIÓN DE ESPUMAS RÍGIDAS	POR EL
MÉTOE	OO DE INYECCIÓN ÚNICA	57
IV.1	Introducción	59
IV.1.1	Sobre la síntesis poliuretánica	60
IV.1.2	Parámetros de formulación	65
IV.1.3	Objetivos	68

IV.2 Caracterización de espumas rígidas	68
IV.2.1 Propiedades fisicoquímicas	69
IV.2.2 Morfología	71
IV.2.3 Propiedades mecánicas	
IV.2.4 Propiedades térmicas	85
IV.3 Conclusiones	
CAPÍTULO V: SÍNTESIS DE DISPERSIÓN ACUOS	A DE
POLIURETANO, FABRICACIÓN DE PELÍCULA	S E
INCORPORACIÓN DE NANOCELULOSA CRISTALINA	
V.1 Introducción	
V.1.1 Sobre la síntesis poliuretánica	
V.1.2 Parámetros de reacción	
V.1.3 Incorporación de nanopartículas de celulosa	101
V.1.4 Objetivos	102
V.2 Propiedades de las dispersiones poliuretánicas	103
V.2.1 Grado de avance de reacción	104
V.2.2 Propiedades fisicoquímicas	105
V.3 Fabricación y caracterización de películas	110
V.3.1 Fracción gel	111
V.3.2 Propiedades térmicas	113
V.3.3 Propiedades fisicoquímicas	118
V.3.4 Propiedades mecánicas	130
V.3.5 Grado de hinchamiento	133
V.4 Conclusiones	137
CAPÍTULO VI: FABRICACIÓN DE FIBRAS ELECTROHILA	DAS A
PARTIR DE LÁTEX POLIURETÁNICO BIOBASADO	139
VI.1 Introducción	141
VI.1.1. Sobre la técnica del electrohilado	141
<i>VI.1.2 El rol de polietilenglicol en el proceso de electrohilado</i>	144
VI.1.3 Objetivos	145
VI.2 Caracterización de dispersiones	146
VI.2.1 Propiedades fisicoquímicas	146

VI.2.2	Propiedades reológicas	148
VI.3 (Caracterización de fibras electrohiladas	151
VI.3.1	Propiedades morfológicas	151
VI.3.2	Propiedades térmicas	156
VI.3.3	Propiedades fisicoquímicas	162
VI.4 (Conclusiones	
CAPÍTU	LO VII: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS	167
CAPÍTU	LO VIII: DIVULGACIÓN CIENTÍFICA	171
VIII. 1	Publicaciones en revistas científicas	173
VIII.2	Participaciones en congresos	174
CAPÍTU	LO X: LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS	175
IX. 1. I	Listado de figuras	177
IX.2. L	istado de tablas	181
CAPÍTU	LO XI: BIBLIOGRAFÍA	

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN



I.1 Acerca de los materiales poliuretánicos

I.1.1 Matrices puras y compuestas

Los poliuretanos son macromoléculas que, fundamentalmente, se producen mediante reacciones de condensación entre polioles y poliisocianatos, moléculas con dos o más grupos alcohol e isocianato (Figura 1.1). En dicha reacción se constituyen enlaces carbamato, también llamados uretano, razón por la cual estos polímeros reciben este nombre.

La importancia de los poliuretanos se explica por una característica intrínseca de éstos, la versatilidad de sus propiedades para diferentes aplicaciones (1). Existen hoy en día una gran variedad de precursores poliuretánicos, a los que se suman determinados aditivos que dan como resultado estructuras que pueden ser segmentadas, lineales o entrecruzadas, con interesantes propiedades, tanto fisicoquímicas como térmicas y mecánicas. Por otro lado, los poliuretanos exhiben una notable capacidad de ser fabricados en distintos arreglos tridimensionales, denominados matrices, tal como láminas, fibras, espumas flexibles o rígidas, con celdas cerradas o abiertas e interconectadas, entre otros, y esta es una de las razones por las que estos materiales hallan aplicación en un gran número de industrias (en la **Figura 1.2** se muestran las principales aplicaciones de estos polímeros a nivel mundial en la actualidad). Desde su descubrimiento en el año 1937 por Otto Bayer (2), las investigaciones y aplicaciones de los políuretanos no han cesado de crecer, situando a estos materiales entre los principales polímeros que se producen actualmente en el mundo actualmente.

Por otro lado, desde hace unos años se han desarrollado materiales compuestos a base de poliuretanos, ya sea con otro polímero o con partículas de distinta naturaleza (cerámicos, vidrios, metales, macromoléculas naturales, etc.) como complemento, posibilitando la producción de sistemas novedosos, con mayor aplicabilidad e impacto tecnológico. En estos materiales, generalmente, el poliuretano hace las veces de soporte estructural, mientras que la incorporación de un polímero o nanopartículas, potencialmente, provoca la mejora en las propiedades respecto de la matriz de base. De esta forma, se ha logrado otorgarles aún más versatilidad y una mayor importancia tecnológica a los materiales poliuretánicos.



Figura 1.1. Esquema básico de síntesis de poliuretanos a partir de un diol y un diisocianato.

I.1.2 Mercado global y regional

En el año 2018 la producción global de materiales poliuretánicos fue de 18 millones de toneladas, y se estima que la demanda supere los 22 millones de toneladas en el año próximo (3), y alcanzando un mercado de más de 90 mil millones de dólares para el año 2028, creciendo en más de un 30 por ciento en este aspecto (4), dando cuenta así de la importancia de la industria poliuretánica dentro del mercado de materiales poliméricos. En cuanto a la región latinoamericana, actualmente comprende alrededor de un 10 por ciento de la producción global, con nuestro país ocupando el tercer lugar, detrás de Brasil y México, sus principales protagonistas.

De esta forma, podría considerarse que la Argentina tiene un papel medianamente importante en la industria poliuretánica a nivel internacional. Sin embargo, su competitividad se ve disminuida por el hecho de que la producción se lleva a cabo mediante el uso de precursores tradicionales e importados, por lo que el margen de ganancia es menor que el de las potencias, quienes llevan adelante la producción de precursores. Así, la obtención de bioprecursores y, finalmente, de biopoliuretanos podría significar un reposicionamiento para nuestro país.



Figura 1.2. Principales aplicaciones de los materiales poliuretánicos durante el año 2021. *Fuente: Mordor Intelligence* (5).

I.2 Hacia una producción sustentable y ecoamigable

I.2.1 Precursores tradicionales y alternativos

Tradicionalmente, los precursores fundamentales de los materiales poliuretánicos, polioles y poliisocianatos, se han obtenido mediane la derivatización de compuestos petrolíferos, lo cual supone una limitación dada la finitud de la reserva de este recurso natural en nuestro planeta. Esta situación, cuyo destino inequívoco e ineludible es el agotamiento y el encarecimiento exponencial de los costos de producción, conllevó a la búsqueda de materiales renovables para la síntesis poliuretánica, o dicho de otra forma, con una perspectiva sustentable; además, existe hoy en día cierta conciencia acerca de los métodos tradicionales de producción y procesamiento de recursos naturales, y en particular sobre los inherentes a la industria petrolera, que hace que las investigaciones se direccionen hacia la obtención de precursores y fabricación de polímeros mediante procesos no perjudiciales o contaminantes) para el medioambiente, los que, por ende, han sido calificados como ecoamigables. De esta forma se establece lo que se conoce como biopoliuretanos o poliuretanos verdes, producidos a partir de recursos naturales renovables y, en la medida de lo posible, mediante procesos sin impacto ambiental, y nace

también el concepto de biobasabilidad, que es una medida del porcentaje másico de precursores biológicos en la constitución de un polímero, el cual no necesariamente debe ser ciento por ciento, ya que pequeñas proporciones podrían significar, de igual manera, una importante cantidad de biomateria empleada como tal o transformada para la síntesis polimérica. Así, puede definirse a un biopoliuretano como un material poliuretánico producido parcial o totalmente por recursos renovables y naturales o sus derivados.

Los precursores biológicos para la producción de biopolímeros se engloban en lo que se denomina biomasa, un concepto en el que se incluye a todo material proveniente de un ser vivo, ya sea de origen animal, vegetal o de otros organismos como hongos, algas, bacterias, etc., recursos abundantes para algunos países, como es el caso de la Argentina con su vasta extensión y variedad de climas. Para un país en vías de desarrollo como el nuestro, históricamente exportador de materia prima no manufacturada e importador de precursores químicos y polímeros ya procesados, la producción de biopolioles y biopoliisocianatos para la síntesis de biopoliuretanos podría significar un reposicionamiento hacia la soberanía productiva en torno a estos materiales, por lo que este objetivo puede considerarse de gran interés para la industria nacional. Lo mismo puede considerarse para la fabricación de materiales compuestos: la utilización de un refuerzo o un copolímero de base natural y renovable implica un paso adelante en esta misma línea, la de materiales biobasados, fabricados a partir de materia prima natural y de explotación local.

En este sentido, ha de mencionarse que la actividad agrícola más importante de nuestro país es el cultivo y comercio de cereales y oleaginosas (por encima de la ganadería, la pesca y la lechería), siendo los principales productos los mismos granos, las harinas y los aceites. Como se verá a continuación, son estos últimos los cuales han encontrado un gran valor como recursos para la industria polimérica nacional por sus características químicas particulares.

I.2.2 Propiedades y transformación de aceites vegetales

Los aceites vegetales son biomoléculas provenientes de cereales, oleaginosas, nueces o semillas y frutas (6). Químicamente hablando, se trata de una mezcla conformada principalmente por ésteres de glicerol y ácidos grasos (**Figura 1.3**), comúnmente llamados mono-, di- y triglicéridos, según el número de enlaces éster. Físicamente, se trata de compuestos oleosos, líquidos -aunque de viscosidad relativamente elevada- a temperatura ambiente. Desde una perspectiva de la comercialización, los aceites vegetales resultan de gran interés debido a su altamente desarrollada cadena productiva, elevada disponibilidad, bajo costo, no toxicidad y biodegradabilidad.

Los ácidos grasos que componen a los aceites vegetales pueden poseer hasta tres insaturaciones y, en algunos casos, funcionalidades alcohólicas, como en los aceites de ricino y lesquerella. Así, estas biomoléculas cuentan con tres grupos reactivos: dobles enlaces carbono-carbono, éster y alcohol. El interés de la industria poliuretánica en los aceites vegetales se explica mediante la posibilidad de éstos de ser empleados directamente como precursores biobasados de estas macromoléculas, dada la presencia genuina de grupos alcohol en algunos casos, y en la posibilidad de funcionalizar estas biomoléculas, dado que, hoy en día, se conocen varias vías para la derivatización de dobles enlaces carbono-carbono en estos grupos funcionales.

Sólo un 20 por ciento de la producción mundial de aceites vegetales se destina a áreas industriales, mientras que el resto se emplea en la industria alimenticia. Es evidente que la derivatización de estas biomoléculas no es actualmente su uso principal, aunque esta tendencia podría modificarse en el futuro próximo, dadas las particularidades ya mencionadas, implicando un gran desarrollo para los países productores de estas sustancias.

Los principales aceites que se producen en el mundo son los de soja y de palma, con más de un 50 por ciento (7), siendo el primero de ellos uno de los principales que produce y comercializa nuestro país, en constante crecimiento desde hace décadas y con expectativas de alza para los próximos años.



Figura 1.3. Estructura típica de los triglicéridos, componentes del aceite de soja.

I.2.3 El aceite de soja y su importancia para la industria nacional

Los principales cultivos en suelo argentino son la soja, el trigo y el maíz, que representan más del 90% de la actividad cerealera y de oleaginosas, seguido por otros menos significativos como el girasol, la cebada y el sorgo (8). En las últimas décadas, el área sembrada con soja se ha incrementado sostenidamente hasta alcanzar casi la mitad de la superficie cultivada al principio de la actual década, dando como resultado que nuestro país se posicione como uno de los más importantes productores a nivel mundial.

En cuanto a la industria sojera nacional en su conjunto, la actividad se reduce a tres grupos principales (9): la exportación de granos "como tal" (es decir, como materia prima no manufacturada), el procesamiento interno como insumo básico en sus diferentes formas de industrialización (producción de harina y aceite, por ejemplo) y el uso en chacras. A pesar de que la extracción de aceite no es el principal destino de este cultivo, actualmente la Argentina es el cuarto mayor productor mundial con alrededor de 8 millones de toneladas anuales, detrás de China (18 mill. de tn./año), Estados unidos (11 mill. de tn./año) y apenas por debajo de Brasil (9 mill. de tn./año) (10). En relación a las exportaciones, Sudamérica es la región con mayores volúmenes para este subproducto (11), con la Argentina como su máximo exponente (**Figura 1.4**).

Claramente, nuestro país tiene un rol destacado en cuanto al mercado global del aceite de soja, sin embargo, no debe pasarse por alto que la actividad conduce a la comercialización de un subproducto que podría ser transformado para su utilización en la producción de precursores biológicos, es decir, que todavía es posible incorporar un mayor valor agregado. Más aún, podría ser clave para la producción local de biopoliuretanos, con posibilidades de exportación, algo que por el momento es inviable y que, de hecho, ocurre en el sentido contrario. Por esta razón, se consideró una idea trascendental para los intereses nacionales el estudio del empleo del aceite de soja en el desarrollo de biopoliuretanos, resultando en un propósito central en este trabajo de tesis.

I.2.4 Biopoliuretanos a partir de aceites vegetales

La producción de biopoliuretanos requiere que sus precursores, poliol y poliisocianato, sean biobasados. Idealmente ambos, o en su defecto al menos uno de ellos.



Figura 1.4. Mapa de exportaciones de aceite de soja a nivel mundial en el año 2021, dividido por continentes y países. *Observatorio de complejidad económica, OEC* (11).

Por el lado de los poliisocianatos, si bien no existen estas sustancias en la naturaleza, sí se han sintetizado diisocianatos biobasados satisfactoriamente desde fines de la década del 2000 (12,13), pero, desafortunadamente, su producción a gran escala presenta grandes dificultades debido a la utilización de reactivos potencialmente explosivos o tóxicos. De esta forma, no resulta una tarea sencilla y rentable para la industria polimérica, razón por la cual desde la década pasada las investigaciones en torno a los biopoliuretanos se centraron en una senda alternativa conocida como la vía no-isocianato, que consta de reacciones de condensación entre poliaminas y policarbonatos, las primeras ampliamente disponibles en la naturaleza, mientras que los segundos pueden producirse fácilmente a partir de biomasa, por lo que la sustentabilidad del proceso es altamente factible (14). Por esta razón, el estudio de la producción de biopoliuretanos por la vía no-isocianato está actualmente en constante crecimiento, mientras que el desarrollo de biopoliisocianatos está en franco detrimento. En el caso particular de esta tesis, la síntesis poliuretánica se llevó a cabo por métodos convencionales, por lo que se emplearon diisocianatos tradicionales para obtener poliuretanos parcialmente biobasados, con los polioles derivados de soja como materia verde y renovable.

Por el lado de los polioles, su síntesis a partir de biomasa y, en particular, de aceites vegetales, está ampliamente desarrollada, a punto tal de que existen ya en el mercado biopolioles de origen vegetal. En los últimos años se han empleado diversas estrategias de síntesis utilizando aceites vegetales, entre las que se cuentan las reacciones de hidrogenación (15), ozonólisis (16), hidroformilación (17), transesterificación (18), tioleno (19) y la epoxidación y posterior apertura de anillos oxirano (20). Esta última vía (esquematizada en la **Figura 1.5**) ha ganado notoriedad porque la epoxidación de aceites vegetales a escala industrial se lleva a cabo para su utilización dual como plastificante y estabilizante en la industria de los materiales termoplásticos (por ejemplo, PVC), por lo que su disponibilidad es alta, a la vez que su costo es relativamente bajo. Además, se ha encontrado que la reacción de apertura de anillos oxirano puede ocurrir sin la utilización de catalizadores y empleando distintos reactivos (8), llamados *agentes de apertura de anillo*, que les confieren a los biopolioles características diversas.



Figura 1.5. Esquema de síntesis de alcoholes a partir de dobles enlaces carbono-carbono mediante el método de epoxidación y apertura de anillos oxirano.

En cuanto al aceite de soja, su utilización para la síntesis de polioles no es novedosa (21,22), sin embargo, las condiciones y los reactivos usualmente empleados no necesariamente cumplen con los requisitos para considerar al proceso como ecoamigable.

Por lo mencionado anteriormente, la síntesis mediante el método de apertura de anillos es la alternativa menos nociva para el medioambiente, por lo que se propuso en este trabajo de tesis ahondar en el desarrollo de biopolioles empleando aceite de soja y un agente de apertura de anillo de origen biológico.

I.3 Objetivos generales y específicos

Como se dijo al principio de esta introducción, las matrices poliuretánicas pueden producirse con distintas morfologías y propiedades, de acuerdo a los precursores y aditivos empleados, pero también a la forma en que son procesados. Esto explica su aplicación en distintas actividades industriales y tecnológicas, razón por la cual se los califica como uno de los materiales poliméricos más versátiles. En la actualidad, la sustitución de precursores tradicionales por otros biobasados podría suponer un gran avance para la industria nacional, dándole un uso secundario a productos agrícolas que se comercializan sin derivatizaciones, como es el caso del aceite de soja. Más aún, la síntesis de biopoliuretanos no está muy desarrollada en nuestro país, por lo que es importante llevar a cabo un estudio acerca de las posibilidades de producción de bioprecursores y de sistemas poliuretánicos biobasados, tanto puros como compuestos, así como la preparación de distintas matrices, en pos de hallar nuevas aplicaciones para los materiales que se producen en nuestro país, con vistas a la autosuficiencia y hasta a la exportación. Así, pueden plantearse diferentes objetivos para este trabajo de tesis, los cuales se detallan a continuación.

Se planteó como propósito general la síntesis y caracterización de materiales y nanomateriales poliméricos a base de poliuretanos tanto en fase sólida como en fase líquida, en base acuosa o solvente, empleando parcialmente materias primas naturales y/o renovables y diferentes tecnologías.

Por otro lado, se plantearon objetivos específicos: en primera instancia, estudiar la síntesis de precursores a partir de aceite de soja y emplearlos para producir diversas matrices poliuretánicas, maximizando, en la medida de lo posible, el contenido biobasado de los materiales; en segunda instancia, producir matrices compuestas mediante la introducción de polímeros y partículas, estudiando el efecto de su incorporación en las propiedades de los materiales.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS



En este capítulo se detallan los materiales empleados en la síntesis de polioles y materiales poliuretánicos y los métodos de caracterización, tanto de los precursores como de los polímeros producidos en esta tesis. Oportunamente, los motivos por los cuales se utilizaron determinados reactivos o métodos se discuten con mayor profundidad en sus respectivos capítulos.

II.1 Síntesis y caracterización de polioles

Los precursores químicos de los polioles fueron únicamente aceite de soja epoxidado (AES) y ácido láctico (AL). El primero, comercialmente denominado KALFLEX 13 y gentilmente suministrado por su productora, la marca nacional Varteco Química Puntana SA, posee una pureza del 98% y un índice oxirano de 6,75%. El segundo, fue adquirido a la empresa Parafarm y posee una pureza del 90%. En cuanto a la caracterización, se emplearon volumetrías para la determinación del índice oxirano y el número OH del AES y los polioles producidos, con el objetivo de evaluar el rendimiento de la reacción y la funcionalidad de los polioles, los que además se evaluaron desde el punto de vista de las propiedades fisicoquímicas, térmicas y reológicas.

II.1.1 Procedimiento de síntesis y purificación

La reacción entre AES y AL fue llevada a cabo en un balón de vidrio de tres bocas de 250 mL de capacidad (**Figura 2.1**). Previo al inicio de la reacción, se dispuso el balón en un baño calefactor siliconado y se llevó la mezcla a 50 °C, aplicando durante 30 minutos agitación mecánica a 100 rpm y burbujeando nitrógeno (grado de pureza 4.8) con el objetivo dual de homogeneizar la mezcla y purgar las impurezas volátiles contenidas en el ácido láctico comercial (agua y metanol, principalmente; más información en la *Sección III.2.3*); luego, se llevó el sistema a la temperatura deseada (80, 90 ó 100 °C; más información en el próximo capítulo) y se incorporó un condensador para evitar la pérdida por evaporación de ácido láctico. La reacción transcurrió isotérmicamente durante 5 horas manteniendo la agitación y el burbujeo.

La purificación del producto de reacción se llevó a cabo por extracción con solventes, para lo cual se disolvió el poliol impuro en acetato de etilo, constituyendo una solución al 30% que se introdujo en una ampolla de decantación. Dado que el ácido láctico es soluble en agua y los polioles son altamente hidrofóbicos, se decidió emplear dicha sustancia como solvente de extracción, sin embargo, la presencia de oligómeros en el producto de reacción implicó la formación de una emulsión tipo agua-en-aceite estable durante la extracción, por lo que se debió utilizar una solución saturada de cloruro de sodio que inestabilizara la dispersión. La remoción exhaustiva de residuos se confirmó cuando el pH de los extractos fue neutro, indicado con azul de bromofenol, señalando con una coloración azul intensa que los restos ácidos presentes después de la síntesis fueron efectivamente extraídos. La obtención del producto puro culminó con la separación del solvente en dos etapas: la mayor cantidad de acetato de etilo se removió mediante evaporación rotatoria en condición de vacío a 70°C por 90 minutos, mientras que las trazas de solventes fueron evaporadas en una estufa de vacío a 90 °C por 24 horas. Finalmente, se obtuvieron líquidos de color amarillo brillante y elevada viscosidad.



Figura 2.1. Procedimiento de síntesis y purificación de polioles de soja.

II.1.2 Determinación del índice oxirano

El índice oxirano es una medida de la cantidad de grupos oxirano que contiene un derivado epoxídico y se expresa de manera porcentual, es decir, que indica el número de gramos de grupos oxirano cada cien gramos de muestra. En esta tesis se utilizó para el estudio del rendimiento de la reacción entre AES y ácido láctico, comparando los valores del precursor AES y los polioles obtenidos.

Para este estudio se siguió el método estandarizado ASTM D 1652-04, una volumetría en la que se promueve la reacción entre los grupos oxirano y ácido bromhídrico (formado *in-situ* tras la reacción inmediata entre bromuro de tetraetilamonio y ácido perclórico) para producir bromohidrinas (**Figura 2.2**). El contenido de anillos oxirano en la muestra se determina según la cantidad de ácido requerido para la valoración.

La muestra es disuelta en diclorometano y se le agrega una cantidad determinada de una solución de bromuro de tetraetilamonio en ácido acético glacial, mientras que el valorante es una solución de ácido perclórico también en medio acético. El punto final se indica con un viraje de la coloración de la solución desde azul hacia un verde brillante, producido por un exceso de ácido bromhídrico en el recipiente.

Detalladamente, una cantidad determinada de muestra (dependiendo del índice oxirano aproximado) se disuelve en suficiente cantidad de diclorometano (10-15 mL) y se agregan 10 mL de solución de bromuro de tetraetilamonio (25% p/v aprox., en exceso) medido con pipeta de doble aforo y 5 gotas de indicador violeta de metilo (también conocido como cristal violeta). La solución valorante es de ácido perclórico en medio ácido acético glacial con concentración 0,1 M, estandarizada contra biftalato de potasio.

La unidad de medida es el porcentaje másico. Los cálculos para cada muestra se muestran a continuación:

Indice oxirano =
$$\frac{4,3 \times V_{HClO_4} (mL) \times N_{HClO_4}}{masa \ de \ muestra \ (g)}$$

En pos de la minimización de las imprecisiones, se realizó para cada muestra una primera valoración de carácter orientativo y se calculó la masa de muestra requerida para la determinación, la cual fue llevada a cabo luego por triplicado.



Figura 2.2. Reacciones involucradas en la valoración de anillos oxirano.

II.1.3 Determinación del número OH

El número OH (indicado de ahora en más como #OH) es un parámetro que indica la cantidad de equivalentes alcohol que poseen las moléculas de un poliol. En su cálculo se utilizan el número de equivalentes y la masa de la muestra expresada en gramos y, para evitar el uso de números demasiado pequeños que dificulten su manipulación y comprensión, se prefiere expresar al número de equivalentes alcohol como la masa de KOH (se supone que un hidroxilo es equivalente a un alcohol) expresada en miligramos.

Para la determinación del #OH de los polioles sintetizados en esta tesis se siguió el método estandarizado ASTM D 4274-99, una volumetría en la que se promueve la acetilación de las funcionalidades alcohólicas de una molécula por medio de la reacción con anhídrido acético (**Figura 2.3**) y se determina el número de equivalentes de manera indirecta, empleando un blanco y una muestra para medir la cantidad de anhídrido acético empleada, lo que se relaciona directamente con la cantidad de hidroxilos reactivos que hay en la muestra.

En detalle, la muestra se agrega en un frasco de vidrio con tapa a rosca, se le incorpora una cantidad determinada de un agente de acetilación (una solución de anhídrido acético en piridina) y se lo sumerge en un baño de agua hirviendo por 2 horas, lapso durante el cual ocurre la esterificación de los grupos alcohol con el anhídrido acético. Para el blanco el procedimiento es el mismo y se lleva a cabo simultáneamente, contando únicamente con el reactivo de acetilación en idéntica cantidad. Luego de la reacción de acetilación se dejan enfriar los frascos y se les agrega agua destilada para provocar la hidrólisis del anhídrido acético residual, formándose ácido acético, el cual es valorado con una solución estandarizada de hidróxido de sodio. El punto final de la valoración se indica con el viraje de coloración de transparente a rosa por el uso de indicador fenolftaleína preparado en piridina.

La unidad de medida es *mg KOH/g*. Los cálculos para cada muestra se muestran a continuación:

$$#OH = \frac{[V_{BLANCO}(mL) - V_{MUESTRA}(mL)] \times N_{NaOH} \times 56,1}{masa \ de \ poliol \ (g)}$$

La determinación del #OH fue realizada por quintuplicado para cada muestra para reducir las desviaciones producidas por los errores experimentales. Además, se llevó a cabo una medición previa para estimar de manera más precisa la cantidad de muestra a utilizar en cada caso.



Figura 2.3. Reacciones involucradas en la valoración volumétrica de grupos alcohol.

II.1.4 Propiedades fisicoquímicas

La estructura molecular de los polioles fue estudiada por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) y Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC, por sus siglas en inglés), en el primer caso para identificar sus grupos funcionales e interacciones, mientras que en el segundo caso se estudió la distribución de sus pesos moleculares.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet 380, empleando un accesorio de reflexión total atenuada (ATR) simple marca MIRacle con prisma de diamante y ángulo de incidencia de 45°. En cada medida se registró la intensidad de absorción de la muestra en el rango de números de onda 4000-525 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹, y su posterior procesamiento fue llevado a cabo con el programa EZ Omnic.

Los cromatogramas fueron obtenidos con un instrumento Waters acoplado con un detector de índice de refracción. Se emplearon consecutivamente dos columnas Styragel de alta resolución (HR1 y HR4, útiles para moléculas con pesos moleculares en los rangos 0,1-5 y 5-600 kDa, respectivamente), mientras que la fase móvil fue tetrahidrofurano, con un caudal de 1 mL/min.

II.1.5 Propiedades reológicas

Se midió la viscosidad de los polioles producidos en esta tesis siguiendo el método estandarizado ASTM D 4878-15, empleando un viscosímetro rotatorio digital Brookfield, modelo DV-E. Cada muestra se midió a 25 °C.

II.1.6 Propiedades térmicas

Las transiciones térmicas de los polioles obtenidos se evaluaron por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) mientras que, tanto para los productos mencionados como para los precursores, AES y ácido láctico, se estudió la degradación térmica por Termogravimetría (TGA).

Las medidas calorimétricas se tomaron en un equipo TA Q200 en experimentos dinámicos, con velocidades absolutas de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min. Inicialmente tiene lugar un borrado del historial térmico de las muestras, el cual consta de un enfriamiento desde temperatura ambiente hasta -80 °C; luego, tiene lugar un primer

calentamiento desde -80 hasta 250 °C, tras el cual se registra un enfriamiento hasta -80 °C y un segundo calentamiento en idénticas condiciones al primero.

Las medidas termogravimétricas se realizaron con un instrumento Shimadzu TGA 50 en atmósfera de nitrógeno y con crisol de platino. Se llevó a cabo para cada muestra un estudio térmico dinámico comenzando desde temperatura ambiente y aumentando la temperatura hasta los 800 °C con una tasa de calentamiento de 10 °C/min.

II.2 Síntesis y caracterización de espumas rígidas de poliuretano

Los componentes principales de una espuma rígida son los polioles y poliisocianatos. En cuanto a los primeros, se emplearon dos polioles sintetizados según el procedimiento detallado en la sección anterior de este capítulo (llamados de ahora en más *polioles de soja* o *biopolioles*) como único componente polialcohólico en cada espécimen, y sus #OH fueron de 170 y 220 mg KOH/g, determinados según lo detallado en la *Sección II.1.3*; mientras que, por el lado del poliisocianato se utilizó diisocianato de difenilmetano polimérico (de ahora en más, *pMDI*, por sus siglas en inglés), denominado Suprasec 5005 por la marca Huntsman, quien lo suministró gentilmente. Además, se emplearon los siguientes aditivos: un surfactante siliconado comercialmente denominado Niax L-585, agua destilada como agente de espumado y dibutildilaurato de estaño (DBTDL) como catalizador.

II.2.1 Determinación de índice NCO

El contenido de grupos isocianato (-NCO) en los poliisocianatos se denomina *índice NCO* y expresa la cantidad másica relativa de ese grupo en la muestra, es decir, su porcentaje peso en peso. Previo a su utilización, el contenido de grupos isocianato (-NCO) en el pMDI fue medido por triplicado por el método estandarizado ASTM D 2572-97, una volumetría en la cual di-*N*-butilamina, una amina secundaria, reacciona con los grupos isocianato para producir urea (**Figura 2.4**), y cuya cantidad requerida se calcula titulando el residuo en la muestra y en un blanco con una solución estandarizada de ácido clorhídrico.



Figura 2.4. Reacciones involucradas en la valoración de grupos isocianato.

En detalle, se disuelve en 25 mL de tolueno una cantidad de muestra en la cual se encuentren aproximadamente 1,1 miliequivalentes -NCO y se agregan 25 mL solución 0,1 normal de di-*N*-butilamina, luego se agregan 100 mL de alcohol isopropílico y 5 gotas de indicador azul de bromofenol. La muestra y el blanco se titulan con una solución de ácido clorhídrico por una reacción de neutralización, provocando la protonación de la amina secundaria, hasta que un exceso de valorante provoca el viraje de la solución a color amarillo indicando el punto final de la medición.

La unidad de medida es de porcentaje peso en peso del grupo NCO. Los cálculos para cada muestra se muestran a continuación:

Indice NCO:
$$\left[\frac{(V_{BLANCO}(mL) - V_{MUESTRA}(mL)) \times N_{HCl} \times 0,042}{masa \ de \ muestra \ (g)}\right] \times 100$$

II.2.2 Procedimiento de síntesis y curado

Las espumas rígidas fueron sintetizadas por el método de inyección única, comúnmente conocido como *one-shot* (puede verse una imagen ilustrativa en la **Figura 2.5**), en el que todos los componentes excepto el poliisocianato se mezclan a alta velocidad y luego se agrega el reactivo faltante mientras la mezcla es agitada por un corto
tiempo. Finalmente, la agitación cesa y la espuma comienza a propagarse, tras lo cual se la deja secar y se procede a su curado (tratamiento térmico específico).

Detalladamente, en un frasco de vidrio se dispusieron el poliol de soja, el surfactante, agua destilada y DBTDL, obteniéndose una mezcla homogénea por dispersión con un homogeneizador MyV a 4000 rpm por 4 minutos. Dada la viscosidad elevada de los polioles de soja, fue necesario aumentar su temperatura a 50 °C antes de proceder a la mezcla. Luego de la premezcla, se trasvasó el contenido del frasco a un molde cilíndrico de polietileno de alta densidad de 1000 cc de capacidad y se agregó la cantidad correspondiente de pMDI mientras se aplicaba agitación a 2500 rpm por 30 segundos, tras lo cual se retiró la hélice de la dispersora y comenzó el crecimiento vertical de la espuma.

Las espumas fueron retiradas del recipiente al cabo de unos minutos, cuando se constató al tacto que se estaban libres de pegajosidad, sin una medida fehaciente ni comparativa del tiempo necesario para alcanzar este estado.



Figura 2.5. Representación de síntesis de espumas poliuretánicas por el método de inyección única. Evolución de la mezcla de reacción (23).

Antes de cada caracterización se cortaron trozos de las espumas con forma cúbica con una sierra eléctrica procurando que cada lado midiera aproximadamente 25 milímetros. Para el post-curado, previo a los ensayos mecánicos, únicamente, se dispusieron las muestras en una estufa a 80 °C por 60 minutos.

II.2.3 Propiedades fisicoquímicas

A las espumas producidas se les midió su densidad aparente, un parámetro importante para las distintas aplicaciones de estos materiales. Para ello, se tomaron con precisión los lados de los cubos obtenidos como se ha mencionado en el apartado anterior y se pesó la muestra con una balanza Ohaus Adventurer. La densidad aparente se calculó como el cociente entre la masa y el volumen, obteniéndose finalmente un promedio a partir de la realización de quintuplicados:

Densidad aparente
$$\binom{kg}{m^3} = \frac{masa(g)}{volumen(cm^3)} x \frac{10^6 \text{ cm}^3}{1 \text{ m}^3} x \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}$$

II.2.4 Propiedades morfológicas

Se obtuvieron micrografías del interior de las espumas por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. En el primer caso, empleando un microscopio óptico digital con aumento de hasta 1000X, mientras que la microscopía electrónica fue realizada con un equipo JEOL JSM 6360, obteniéndose muestras de dimensiones 20x10x3 mm que fueron recubiertas con oro para una mejor conductividad electrónica.

II.2.5 Propiedades térmicas

Se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría sobre las espumas rígidas para evaluar las transiciones de fase y establecer la máxima temperatura de aplicación antes de la degradación térmica. Las condiciones utilizadas fueron las mencionadas en la *Sección I.6* de este capítulo.

Por otro lado, se llevó a cabo el estudio de la conductividad térmica de las espumas por un método transiente (24), en el que se mide la evolución de la temperatura alrededor de una sonda luego de la aplicación de un pulso energético y se calcula la constante de conductividad térmica suponiendo un flujo de calor estacionario (Ecuación de Kreith, ver en referencia). Para cada espécimen se realizó el experimento en tres puntos distintos.

II.2.6 Propiedades mecánicas

Se estudió la resistencia a la compresión de las espumas rígidas, tanto en sentido longitudinal como transversal al sentido de crecimiento durante la formación, con el objetivo de, además de comprender el efecto de los parámetros mencionados en la sección anterior sobre esta propiedad mecánica, comparar el resultado de la aplicación de carga en uno y otro sentido y relacionarlo con la morfología de las celdas. Se utilizó un equipo Instron 5535 y se aplicó una carga inicial de aproximadamente 5 N y una tasa de compresión de 2,5 mm/min, fijando como límite un tamaño final de muestra del 20% respecto del valor original. Así, para los cubos de 25 mm de alto se interrumpió el experimento cuando fueron comprimidos hasta alcanzar una altura de 5 mm.

También se llevaron a cabo medidas con tazas de compresión de 25 y 250 mm/min para evaluar el efecto de este parámetro en las propiedades mecánicas de las espumas.

II.3 Síntesis y caracterización de dispersiones acuosas de poli(uretano-urea) y nanocompuestos

Los polioles de soja estudiados en esta tesis fueron empleados también para sintetizar poliuretano en base acuosa para producir diversas matrices, utilizándolos en primera instancia como único componente polialcohólico, pero luego se decidió incorporar poli (ε -caprolactona) (Aldrich; PCL, por sus siglas en inglés) de peso molecular promedio de 2000 Da como un copoliol, haciendo las veces de plastificante interno –más información en el *Capítulo V*- para la obtención de materiales formadores de película, una de las aplicaciones propuestas para estas dispersiones. Con respecto al poliisocianato, se utilizó diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano (H₁₂MDI), un precursor cicloalifático comercialmente denominado Desmodur W (Covestro). Por otro lado, se emplearon otros componentes, entre los que se encuentran ácido dimetilolpropiónico (DMPA) como emulsificador interno, trietilamina (TEA) como agente neutralizante, etilendiamina

(EDA) como extensor de cadena, agua destilada como solvente y DBTDL como catalizador. Además, se utilizó metiletilcetona (MEK) para controlar la viscosidad de la mezcla de reacción.

El proceso de síntesis se denomina "método del prepolímero", y en él se suceden las etapas de prepolimerización, neutralización, extensión de cadena y dispersión. Más información en el *Capítulo V*.

Por otro lado, cuando se trata de la incorporación de nanopartículas, en este caso de celulosa cristalina (*cellulose nanocrystals, CNC*), puede hacerse tanto *in-situ* como *ex-situ*, esto es, introducirlas durante la síntesis poliuretánica o preparar una dispersión acuosa que se mezcle con la del poliuretano. En este trabajo se empleó una única proporción de nanopartículas y se comparó el resultado de la incorporación por las dos vías, cuyos procedimientos se detallan más adelante en este capítulo.

Las nanopartículas de celulosa fueron suministradas por la Universidad de Maine, producidas por liofilización tras la hidrólisis de pasta de celulosa. El lote empleado contaba con un contenido de sulfuro de 1 por ciento en peso.

II.3.1 Método del prepolímero

El proceso de síntesis se esquematiza en la **Figura 2.6** y se explica detalladamente a continuación. La reacción se llevó a cabo en un balón de vidrio de tres bocas, con capacidad de 250 mL, acoplado con un condensador, una cánula para introducción de nitrógeno (grado de pureza 4.8), en pos de mantener una atmósfera inerte durante todo el proceso, y un agitador mecánico con paleta de Teflón[®]. Previo al inicio de la síntesis se determinó el índice NCO del H₁₂MDI siguiendo el protocolo detallado en la *Sección II.2.1*. Además, se molió el DMPA con un mortero de ágata y se lo dispuso en una estufa de vacío junto con el poliol de soja y/o PCL y el balón de reacción por 24 horas, a 80 °C y una presión de vacío de 200 mbar.

El proceso comienza con la premezcla de polioles y DMPA en atmósfera inerte y agitación constante a 150 rpm, con una temperatura de 80 °C y por 2,5 horas, de manera de obtener un sistema homogéneo. Luego, se incorpora H₁₂MDI gota a gota por 5 minutos y se aumenta la temperatura a 90 °C, tras lo cual se agrega el catalizador, también gota a gota y disuelto en MEK, dando comienzo a la prepolimerización. Esta instancia se extiende a lo largo de 4 horas. Un aumento desmedido de la viscosidad podría provocar

la gelificación de la mezcla de reacción, por lo que se vuelve adicionar MEK cada vez que es necesario. Luego de la prepolimerización, se deja enfriar el sistema a 45 °C y se adiciona TEA para la ionización del prepolímero, lo cual tiene lugar por 1 hora, y luego se enfría la solución a temperatura ambiente. Instantáneamente después se procede a la dispersión del prepolímero en una solución de EDA y agua destilada (previamente hervida por 15 minutos para eliminar CO₂ disuelto), añadiendo la solución de prepolímero gota a gota al sistema acuoso, el cual es simultáneamente agitado con un equipo Dispermat[®] a una velocidad constante de 750 rpm. Una vez incorporado el prepolímero, se continúa la agitación por 90 minutos. La remoción del residuo de MEK se lleva a cabo con evaporador rotatorio en condición de vacío, aplicando una temperatura de 65 °C por 90 minutos. Finalmente, se obtiene una dispersión de poli(uretano-urea) de aspecto lechoso, lo que se denomina *látex poliuretánico*.



Figura 2.6. Procedimiento experimental para la síntesis de dispersiones de poli(uretanourea) por el método del prepolímero.

II.3.2 Grado de avance de la reacción

En la etapa de prepolimerización reacciona la mayoría de los grupos isocianato incorporados en la mezcla de reacción y el grado de avance puede seguirse determinando la cantidad residual en cada momento. Usualmente, se determina el índice NCO del prepolímero a lo largo del tiempo empleando la volumetría detallada en la *Sección II.2.1*, sin embargo, dado que en este caso particular se debe adicionar MEK desde el inicio, resulta imposible hacer valoraciones precisas, por efecto de las diluciones e inestimables tazas de evaporación, por lo que este método resulta inapropiado.

Se propuso como alternativa la determinación del tiempo de reacción necesario para la prepolimerización mediante espectroscopía infrarroja, con un accesorio de reflectancia total atenuada con ventana de germanio. En este procedimiento se toma como punto final de la reacción el momento en el que cesa la reducción del área de la banda correspondiente al grupo isocianato (situada en la región 2450-2150 cm⁻¹, con su máximo en 2260 cm⁻¹ (25). Para evitar imprecisiones por la variación de la concentración a lo largo de la síntesis se realizó un cálculo relativo del área de la banda NCO tomando como referencia a la banda correspondiente a estiramientos de enlace C-H (3100-2700 cm⁻¹), dado que la intensidad relativa de ésta debería permanecer constante a lo largo del proceso. En la *Sección V.2.1* se muestran las gráficas pertinentes.

Para cada tiempo de reacción, se calculó el área relativa de la banda NCO como:

$$A_{NCO}(\%) = \frac{A_{2450-2150}}{A_{3100-2700}} \times 100$$

II.3.3 Incorporación de nanopartículas de celulosa cristalina

Como se dijo anteriormente, la incorporación de CNC puede hacerse durante la síntesis poliuretánica o mezclando dispersiones acuosas de CNC y PUU, ya que dichas partículas pueden suspenderse en agua fácilmente. En ambos casos se utilizó una proporción másica 1,5:100 entre CNC y PUU. Los procesos se esquematizan en la **Figura 2.7** y los detalles se comentan a continuación.

Para la incorporación *in-situ*, se mezclaron en un vaso de precipitados el agua de dispersión del prepolímero y la cantidad necesaria de CNC y se sonicó la mezcla con un equipo JY92-IIDN Ultrasonic Homogenizer. Se realizaron tres ciclos de 5 minutos cada uno, con pulsos de 1 segundo (1 segundo de descanso) y una potencia de 390 W, permitiendo el enfriamiento del sistema entre ciclos. Luego, a la suspensión resultante se

le agregó EDA, constituyendo así la mezcla sobre la cual se agrega gota a gota la solución del prepolímero.

Por otro lado, en la incorporación *ex-situ* se dispersó la cantidad correspondiente de CNC en una determinada cantidad de agua, la cual se calculó para diluir la dispersión de PUU hasta alcanzar un porcentaje de sólidos adecuado. En detalle, inicialmente se aplicó el mismo procedimiento de suspensión de CNC que el comentado en el párrafo anterior y luego se incorporó esta mezcla a la dispersión poliuretánica, tras lo cual se aplicaron tres ciclos de sonicación. Cada ciclo duró 5 minutos, con pulsos de 1 segundo (1 segundo de descanso) y 390W de potencia, dejando enfriar el sistema luego de cada aplicación. Finalmente, se aplicaron tres ciclos a menor potencia: duración de 10 minutos, con pulsos de 2 segundos (mismo tiempo de descanso) y 130W de potencia, con enfriamientos luego de cada aplicación.



Figura 2.7. Esquema para la incorporación de nanopartículas de celulosa cristalina.

II.3.4 Propiedades fisicoquímicas

Para todas las dispersiones producidas se estudió su tamaño de partícula, movilidad electroforética y potencial zeta, para lo cual se empleó un equipo Nicomp[®] Nano Z3000. Para la determinación del potencial zeta se llevaron a cabo tres ciclos de medida y se realizó un ajuste según el modelo de Smoluchowski para la aplicación de la ley de Henry. Por el lado del tamaño de partícula, se asumió una distribución gaussiana siguiendo el

manual de operación de Nicomp 380. En este caso la desviación estándar es una medida de la polidispersidad del sistema.

II.3.5 Propiedades reológicas

Para todas las dispersiones producidas en este trabajo se llevó el porcentaje de sólidos a 10% p/p y se midió la viscosidad a temperatura ambiente con un viscosímetro rotatorio Brookfield acoplado con un adaptador para pequeñas viscosidades, denominado UL Adapter. Como recipiente se utilizó la cámara isotérmica del adaptador y en todos los casos se vertieron en su interior 20 gramos de dispersión.

II.3.6 Porcentaje de sólidos

Se produjeron dispersiones que pudieran ser empleadas en la fabricación de distintas matrices y que, de ser necesario, existiera la posibilidad de ser diluidas. Por ello, se propuso sintetizarlas con un porcentaje de sólidos de 15% p/p, una concentración relativamente elevada.

La determinación del porcentaje de sólidos de las dispersiones se llevó a cabo por gravimetría. Para cada muestra se midió por triplicado su peso antes (usualmente, alrededor de 1 gramo) y después de ser secadas a 60 °C por tres días, obteniéndose el contenido de sólidos aplicando la siguiente ecuación:

Contenido de sólidos (%) =
$$\left(\frac{m_{seco}}{m_{inicial}}\right) \times 100$$

donde $m_{inicial}$ es el peso inicial de la muestra y m_{seco} es el peso final luego de secado.

II.4 Fabricación y caracterización de películas puras y reforzadas

II.4.1 Obtención de películas por el método de "casting"

A partir de las dispersiones sintetizadas se prepararon películas para ser estudiadas como recubrimientos, para lo cual se empleó el método de *casting*, que consiste en la disposición de la dispersión en un molde liso, libre de porosidades y de dimensiones conocidas. La constitución de una lámina del polímero tiene lugar tras una lenta evaporación de solvente y otras sustancias volátiles y la coalescencia de las partículas de látex.

Con el objetivo de fabricar películas cuyas propiedades se diferencien principalmente por su composición, todas las dispersiones sintetizadas fueron llevadas a un contenido de sólidos de 10 % p/p, para lo cual se midió el porcentaje de sólidos como se explicó en la *Sección II.3.5* y se agregó la cantidad necesaria de agua destilada, la cual fue previamente hervida por 15 minutos para eliminar dióxido de carbono disuelto y evitar una acidificación que podría desestabilizar la dispersión. Una vez hecha la dilución, se vertieron 5 gramos de dispersión en moldes preparados sobre plancha de Teflón[®] con dimensiones 30 x 50 mm.

II.4.2 Propiedades fisicoquímicas

Tanto para las formulaciones formadoras de películas como para el poliuretano preparado únicamente con poliol de soja se tomaron espectros ultravioletas, infrarrojos y Raman y se midió la fracción gel. Además, para aquellos sistemas formadores de película y para el biopoliol precursor, se tomaron espectros en el rango UV-visible.

Las medidas de espectroscopía UV-Vis se llevaron a cabo en el rango 200-800 nm con una resolución de 5 nm. En cada caso, se cortó una pieza de 10x20 mm y se la dispuso en el paso de luz, luego de la medición de la línea de base con aire. Para el caso del biopoliol, se disolvió la muestra en acetato de etilo y se utilizó el mismo solvente para la medición de la línea de base. Las demás condiciones fueron idénticas a la de las películas.

La espectroscopía infrarroja se llevó a cabo en modo de reflectancia total atenuada (ATR) con una ventana de germanio. Se registraron 32 barridos en cada medida, tomando el rango entre 4000-650 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹.

En el caso de la espectroscopía Raman, se registraron desplazamientos Raman en la región 3200-100 cm⁻¹. Se empleó una fuente láser de 785 nm al 1% de su potencia nominal y con 20 acumulaciones.

Por último, la fracción gel -es decir, el grado de entrecruzamiento- de cada espécimen se determinó midiendo la masa residual de las películas luego de ser expuestas a tetrahidrofurano por 100 horas a temperatura ambiente en frascos cerrados, de manera tal que las cadenas lineales (no entrecruzadas) fueran removidas completamente por disolución. Utilizando los pesos secos de las películas antes y después del ensayo se calculó la fracción gel como:

$$Fracción \ gel \ (\%) = \frac{peso \ inicial - peso \ final}{peso \ inicial} \times 100$$

II.4.3 Propiedades térmicas

Las transiciones térmicas y la resistencia a la degradación térmica de las películas de polímeros de base y reforzados se midieron mediante estudios de calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría, respectivamente.

Por el lado del ensayo calorimétrico, se aplicó inicialmente un enfriamiento hasta -80 °C y un calentamiento hasta 140 °C para borrar el historial térmico. Luego, tuvo lugar un nuevo ciclo de enfriamiento hasta -80 °C y otro de calentamiento hasta 140 °C. Las rampas de calentamiento y enfriamiento fueron realizadas a una tasa de 10 °C/min en todos los casos.

En cuanto al ensayo termogravimétrico, se realizó un calentamiento constante de la muestra desde temperatura ambiente hasta 800 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y en atmósfera de nitrógeno, registrándose la masa residual en la muestra a cada temperatura aplicada.

II.4.4 Propiedades mecánicas

Para todas las películas producidas se realizaron ensayos de resistencia a la tracción. Los ensayos se realizaron con una perturbación de 500 mm/h en una atmósfera de 20 °C y humedad relativa de 65 %, empleando 5 probetas por cada muestra, de acuerdo con el método estandarizado ASTM D638. Para las películas poliuretánicas puras y compuestas se estudió la absorción de agua mediante un ensayo gravimétrico a temperatura ambiente, empleando agua destilada producida en nuestro instituto. Para ello, se registró por triplicado el peso de las muestras antes y luego de su inmersión en suficiente cantidad de agua, estableciendo varios tiempos de medida y extendiéndose el ensayo hasta 80 horas. Para la obtención de especímenes con dimensiones homogéneas se utilizó un sacabocado de 12 mm de diámetro. De este experimento se obtuvieron para cada sistema material las curvas de absorción de agua a lo largo del tiempo y el incremento a tiempo infinito, tomado a las 80 horas de inmersión.

Para cada tiempo de medida, el incremento relativo de la masa por absorción de agua se calcula según:

Absorción de agua (%) =
$$rac{m_t - m_{inicial}}{m_{inicial}} imes 100$$

Donde m_t es la masa de la muestra al tiempo t.

II.5 Fabricación y caracterización de fibras electrohiladas

Se empleó una dispersión producida únicamente con el biopoliol de soja como componente polialcohólico para la fabricación de fibras por el proceso de electrohilado. Para ello debió emplearse un polímero hidrosoluble, dado que la dispersión por sí sola no es capaz de constituir fibras. El polímero seleccionado fue polietilenglicol (PEG, por sus siglas en inglés), con un peso molecular de 600 kDa.

II.5.1 Preparación de muestras y proceso de electrohilado

En primera instancia se disolvió el PEG en la dispersión poliuretánica mediante agitación magnética suave durante 24 horas. Se emplearon tres concentraciones de PEG, 3, 4 y 5 gramos de polímero cada 100 gramos de agua, mientras que la dispersión

poliuretánica fue producida con un contenido de sólidos del 20 por ciento en peso. Por otro lado, se preparó una mezcla de PEG en agua al 7 por ciento en peso para producir fibras exclusivamente compuestas por este polímero, con fines comparativos.



Figura 2.8. Esquema de preparación de muestra y proceso de electrohilado.

En cuanto al proceso de electrohilado (**Figura 2.8**), se empleó un equipo Y-flow. Tras ensayos comparativos se encontró que la distancia óptima entre la aguja y el colector rotatorio (500 rpm) fue de 26 cm. Además, el flujo de las dispersiones o solución (en el caso de PEG en agua) fue de 1 mL/h. Por último, se emplearon fuentes de alto voltaje en el orden de 10-15 kV para la aguja y entre -6 y -8 kV para el colector.

II.5.2 Propiedades fisicoquímicas de las dispersiones

Para la dispersión poliuretánica pura y con los distintos agregados de PEG se midieron el potencial zeta y el tamaño de partículas siguiendo el procedimiento detallado en la *Sección II.3.4*.

II.5.3 Propiedades reológicas de las dispersiones

Utilizando un equipo Anton Paar MCR 301 se llevaron a cabo ensayos reológicos de carácter oscilatorio y rotatorio. El primero de ellos haciendo barridos de frecuencia desde 0,2 hasta 100 s⁻¹ y de esfuerzo de corte en el rango 0,1-1.000 Pa. Bajo estas últimas

condiciones se llevó a cabo también el ensayo rotatorio y se midió la viscosidad para cada esfuerzo de corte.

La obtención de fibras poliuretánicas puras requiere la remoción del PEG, lo cual puede hacerse por inmersión en agua, dado su carácter hidrofílico. Para ello, las fibras fueron electrohiladas sobre portamuestras para microscopio e inmersas en agua, sin ser retiradas del portamuestras, a temperatura ambiente por 48 horas y con renovación del solvente a medio término.

II.5.5 Propiedades térmicas de fibras

Se empleó la calorimetría diferencial de barrido para determinar el tiempo requerido para la remoción exhaustiva de PEG en las fibras compuestas. Para ello, se tomaron termogramas del poliuretano puro (se intentó formar películas, pero no fue posible, sino que se obtuvo un sólido quebradizo), de las fibras de PEG y de las fibras PU/PEG antes y después de la inmersión en agua destilada a 24 y 48 horas, a temperatura ambiente.

En cada caso, y siempre en atmósfera de nitrógeno, tuvo lugar un borrado de historial térmico con un enfriamiento desde temperatura ambiente hasta -80 °C y un calentamiento hasta 140 °C, seguido de un segundo ciclo con las mismas temperaturas finales. Las rampas fueron de 10 °C/min.

Por otro lado, se realizaron ensayos termogravimétricos para los mismos sistemas, desde temperatura ambiente hasta 800 °C, en atmósfera inerte y con rampas de 10 °C/min.

II.5.6 Propiedades morfológicas de fibras

Para todos los sistemas electrohilados se tomaron micrografías por microscopía electrónica de barrido usando un equipo Helios Nanolab 650 (FEI, Thermo Fisher Scientific) con un microscopio Carl Zeiss NTS SUPRA 40 y un FIB (por sus siglas en inglés: *Focused Ion Beam*). Para la determinación del diámetro de fibra promedio se tomaron 150 medidas con el programa ImageJ y se llevó a cabo un estudio estadístico.

Tanto para las fibras PU/PEG como las de PEG y la película quebradiza de PU se tomaron espectros infrarrojo y Raman.

En cuanto a espectroscopía infrarroja, se utilizó el equipo Nicolet 380 mencionado anteriormente en este capítulo (*Sección II.1.4*) con un accesorio transmisión, tomando los espectros mediante pastilla de KBr (moliendo la muestra con KBr en un mortero de ágata), registrando en cada caso 64 barridos en el rango 4000-400 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹.

Por el lado de la espectroscopía Raman, se utilizó un equipo Renishaw In via Raman Microscope con una fuente láser de 785 nm, registrando espectros en el rango 3200-100 cm⁻¹.

CAPÍTULO III

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIOLES A PARTIR DE ACEITE DE SOJA EPOXIDADO

III.I Introducción

En el *Capítulo I* se brindaron detalles acerca de la importancia de los aceites vegetales para la producción sustentable de polímeros y también se estableció que pueden considerarse biopolímeros incluso a aquellas macromoléculas constituidas parcialmente por materia prima biobasada. En este capítulo se abordan las posibilidades de obtener polioles de soja para la producción de poliuretanos parcialmente biobasados, empleando aceites vegetales o derivados de éstos. Se recuerda, oportunamente, que la producción de biopoliisocianatos no fue un objetivo de este trabajo de tesis por las razones mencionadas en el capítulo introductorio.

III.1.1 Reacción de apertura de anillos oxirano

Los aceites vegetales adquieren grupos oxirano a través de lo que se conoce como reacciones de epoxidación (ver **Figura 1.5**), en las que las insaturaciones reaccionan con peróxido de hidrógeno o peroxiácidos en presencia de un catalizador, que pueden ser, por ejemplo, ácidos orgánicos o enzimas en sistemas homogéneos, o metales en sistemas heterogéneos (26). En el caso de esta tesis, se empleó un aceite epoxidado de soja (AES) de origen nacional, cedido por la empresa Varteco, el cual se produce mediante una reacción de epoxidación de aceite de soja con peróxido de hidrógeno catalizada por ácido fórmico, según información del fabricante.

Una vez realizada la epoxidación, el proceso de síntesis de biopolioles se continua con la apertura de anillos, lo cual tiene lugar porque el grupo oxirano es propenso al ataque nucleofílico, más aún en medio ácido. Se ha descubierto que para ello existe un gran número de agentes posibles, entre los que se encuentran ácidos orgánicos y minerales, alcoholes, hidrógeno y agua (27), entre otros, todos ellos introduciendo un grupo alcohol en la estructura hidrocarbonada pero también incorporando otros grupos funcionales a la cadena, según el caso (**Figura 3.1**).

Cuando se propuso sintetizar biopolioles a partir de aceite epoxidado de soja se escogió como agente de apertura al ácido láctico (**Figura 3.2**), un hidroxiácido que se presumía capaz de incorporar dos equivalentes alcohólicos en la cadena. Además, la elección respondió a tres aspectos que se consideraron importantes: en primer lugar, la

disponibilidad, debido a que este reactivo con alto grado de pureza se produce a nivel nacional o regional; en segunda instancia, la novedad, ya que las investigaciones con este agente eran escasas y se creyó interesante profundizar el conocimiento en el sistema sojaláctico; y por último, la biobasabilidad, en línea con uno de los aspectos más importantes de esta tesis, ya que la producción de ácido láctico en escala industrial se lleva a cabo mediante fermentaciones bacterianas de diversos productos agrícolas (28), con lo que se aseguraba que los biopolioles fueran totalmente de origen natural o tuvieran un alto grado de porcentaje biobasado.



Figura 3.1. Esquema de reacción para distintos agentes de apertura de anillo.

III.1.2. Reacción entre aceite epoxidado de soja y ácido láctico

Como se dijo, la reacción entre aceite de soja epoxidado y ácido láctico no había sido profundamente estudiada al momento de comenzar este trabajo de tesis, aunque, en efecto, sí había sido determinado en uno de los pocos trabajos que hacían referencia a este



Figura 3.2. Estructura del ácido láctico.

sistema que la funcionalidad de los polioles es más elevada cuando se emplean hidroxiácidos en vez de ácidos orgánicos regulares (29), dada la posibilidad de los primeros de realizar el ataque nucleofílico tanto con el grupo carboxílico como con el alcohol. Este hecho es de gran importancia para algunos materiales poliuretánicos, por ejemplo, espumas rígidas para la industria de la construcción, por lo que se consideró una propuesta interesante la elección del ácido láctico para los objetivos de esta tesis. Por otro lado, en otro trabajo se había encontrado que durante la reacción tenía lugar la formación de oligómeros (**Figura 3.3**), habiéndose propuesto a la homooligomerización oxirano-oxirano (catalizada por ácidos), la doble funcionalidad del ácido láctico y la apertura de anillos por parte de los alcoholes recién formados como las razones para que ello ocurra (30).

A pesar de estos descubrimientos, los resultados exhibidos no eran coherentes entre ellos, así como tampoco las condiciones de reacción empleadas, por lo que estos trabajos no eran realmente contrastables o reproducibles. Por ejemplo, hasta el momento se desconocía el efecto de la temperatura y las fracciones equivalentes de los reactivos en el fenómeno de oligomerización y en algunas propiedades de los polioles, como su peso molecular o su funcionalidad, aspectos importantes en la formulación de poliuretanos. Por esta razón, se propuso estudiar el sistema en profundidad, llevando a cabo la reacción analizando a los reactivos de base y a los polioles producidos en cada caso.

Teniendo en cuenta las condiciones ensayadas en otros trabajos (29–31), se emplearon las temperaturas de 80, 90 y 100 °C, a la vez que se variaron las fracciones equivalentes en el rango 0-0,5, es decir, que se estudió al aceite epoxidado de soja en ausencia de ácido



láctico y a la mezcla de reacción en distintas composiciones hasta alcanzar la equivalencia.

Figura 3.3. Mecanismos de reacción para la formación de oligómeros en la apertura de anillos oxirano. En las alternativas 1 y 2 participa el ácido láctico como reactivo, mientras que en la 3 cataliza la reacción. Los alcoholes coloreados en azul y rojo pueden participar nuevamente en la apertura de anillos, promoviendo la oligomerización.

Cabe destacar que, dado que la funcionalidad carboxílica del ácido láctico es mucho más reactiva que la alcohólica para la apertura de anillos, se calculó la fracción equivalente considerando al ácido láctico como una molécula monovalente (propuesto también en literatura (30)), es decir, que sólo podría abrir los anillos oxirano empleando uno de sus grupos funcionales, aseveración que se pondrá en tela de juicio con los resultados obtenidos.

III.1.3 Objetivos

Los propósitos de este capítulo fueron, primeramente, sintetizar biopolioles a partir de aceite epoxidado de soja y ácido láctico, ambos precursores naturales y de producción nacional. En segundo lugar, se propuso investigar el efecto de la temperatura y la fracción equivalente de los reactivos en las propiedades de los polioles y en la cantidad y calidad de oligómeros formados en la reacción. Por último, se propuso dilucidar si el ácido láctico debe ser considerado una molécula mono- o divalente.

III.2 Caracterización de biopolioles

El resultado de la reacción entre el aceite epoxidado de soja y el ácido láctico en cuanto a funcionalidad alcohólica de polioles y rendimiento de apertura de anillos oxirano se determinó volumétricamente, por los métodos ASTM D 1652-04 y D 4274-99 (detallados en *Sección II.I*). Por otro lado, mediante cromatografía de exclusión por tamaño, viscosimetría y espectroscopía infrarroja se estudió el efecto de la temperatura de reacción en la formación de oligómeros. Por último, la cinética de degradación térmica y las transiciones de fase de los polioles se estudiaron mediante termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido, respectivamente. En la **Figura 3.4** se presenta el rendimiento porcentual de apertura de anillos medido para cada condición de temperatura y fracción equivalente de ácido láctico, mientras que en la **Figura 3.5**, se muestran las funcionalidades de cada poliol, expresada como *número OH* (unidades de mg KOH/g).

Al respecto del rendimiento de la reacción, lo más importante es que se percibe claramente una mayor dependencia de este parámetro con la cantidad relativa de AL que con la temperatura del sistema. En coincidencia con lo publicado anteriormente para este sistema, los mayores rendimientos estuvieron en torno al 95% y se obtuvieron cuando la fracción equivalente láctica fue 0,4 o mayor (no se muestra en el gráfico, pero también se ensayó una fracción de 0,6 y se obtuvo el mismo resultado). Se evidencia así la formación de oligómeros, dado que el máximo rendimiento se consigue sin que las cantidades de los reactivos sean equivalentes, es decir, que no sólo el ácido láctico es capaz de promover la apertura de los anillos oxirano si no también catalizar la oligomerización.



Figura 3.4. Rendimiento de apertura de anillos oxirano para distintas condiciones de fracción equivalente de ácido láctico y temperatura: 80 °C (naranja), 90 °C (azul) y 100 °C (verde).

En cuanto a la temperatura de reacción, para cualquier fracción equivalente de ácido láctico el rendimiento aumenta con la temperatura. Teniendo en cuenta que luego del comienzo de la reacción coexisten las reacciones de apertura de anillo por parte del ácido láctico y de oligomerización, este resultado indica que una o varias de ellas ocurren en mayor medida con el incremento de la temperatura, lo cual es lógico desde el punto de vista de la cinética química, aunque no es evidente de cuál se trata. Hasta aquí no es posible establecer qué reacción se ve favorecida con un aumento de temperatura, sin embargo, si la apertura de anillos ocurriera con ácido láctico en mayor medida y fuera llevada a cabo mediante su funcionalidad carboxílica -esto es, dejando libre a su grupo alcohol- se debería medir un aumento en la funcionalidad de los polioles mayor al del rendimiento de apertura.



Figura 3.5. Curvas de número OH en función de la fracción equivalente de ácido láctico para cada temperatura de reacción ensayada: 80 °C (naranja), 90 °C (azul) y 100 °C (verde).

Por el lado de la funcionalidad de los polioles, antes del análisis cabe recordar que se expresa como un parámetro denominado *número OH*, cuya unidad es la masa de

hidróxido de potasio (expresada en miligramos) por cada gramo de poliol, trazando un paralelismo entre los equivalentes alcohol e hidroxilo, de forma tal de trabajar con cifras más fácilmente manipulables que si se expresara la cantidad relativa de equivalentes alcohólicos.

Puede verse en el gráfico que el poliol con menor funcionalidad tiene un número OH en torno a los 130 mg KOH/g, mientras que para el de mayor funcionalidad este parámetro es de 225 mg KOH/g, valores comparables a los reportados en bibliografía para el sistema AES-AL (29–31). Por otro lado, es destacable que los cambios en las condiciones de reacción producen alteraciones significativas en la funcionalidad, y que, potencialmente, a partir de este trabajo se podría seleccionar la funcionalidad del poliol, algo importante para la formulación de poliuretanos.

En resumidas cuentas, la funcionalidad aumenta tanto con la cantidad relativa de AL como con la temperatura de reacción, lo cual puede relacionarse directamente con los resultados observados para el rendimiento de apertura de anillos.

A continuación, y a modo de ejemplo, dado que la situación se replica en otros casos, se muestran los resultados obtenidos de estos dos ensayos cuando la fracción equivalente de ácido láctico fue de 0,5:

Temperatura de reacción	Rendimiento de reacción	Número OH
$^{\circ}C$	%	mg KOH/g
80	$90,7\pm0,3$	207 ± 3
90	$94,3 \pm 0,1$	218 ± 1
100	$97,6 \pm 0,2$	226 ± 3

Tabla 3.1. Efecto de la temperatura en el rendimiento de reacción y en la funcionalidad delos polioles producidos con una fracción láctica de 0,5.

Para este caso en particular el rendimiento de apertura aumentó un 4,0% al pasar de 80 a 90 °C y un 7,6% cuando el aumento fue de 20 °C, mientras que ante ese cambio de temperatura los aumentos del número OH fueron de 5,3 y 9,2%, respectivamente. Este resultado implica que la funcionalidad aumenta más que el rendimiento de la reacción con la temperatura, y puede suponerse entonces que la reacción de apertura por parte del ácido láctico se sobrepone a la oligomerización cuando aumenta la temperatura, produciendo el doble de grupos alcohol (ver reacción (1) en la **Figura 3.3**). Así, es probable que la oligomerización sea más importante a 80 que a 90 y 100 °C, mientras

que, al contrario, no es infundado suponer que existe una mayor probabilidad de apertura de anillo por parte del AL con su funcionalidad carboxílica cuando la temperatura aumenta, introduciendo así una mayor cantidad de grupos alcohol libres en la cadena.

La conclusión más importante que se obtiene de los ensayos volumétricos es que se determinó que existe una dependencia del rendimiento de reacción y de la funcionalidad de los polioles tanto con la fracción equivalente de ácido láctico como con la temperatura de reacción, lo cual permitió establecer las condiciones de reacción necesarias para producir polioles de determinada funcionalidad. Por otro lado, se halló que la temperatura incide en la competencia entre la reacción de apertura de anillos y los distintos mecanismos probables de oligomerización, y si bien no es posible a partir de estos resultados establecer la manera en que ocurren las reacciones secundarias, potencialmente se podría controlar el contenido de oligómeros de los polioles producidos.

III.2.2 Propiedades fisicoquímicas

Los polioles producidos fueron estudiados fisicoquímicamente mediante espectroscopía infrarroja, cromatografía de exclusión por tamaños y viscosimetría. Para comprender el efecto de la temperatura de reacción en estas propiedades se tomaron los polioles producidos con una fracción láctica de 0,4, los cuales fueron denominados Pol₈₀, Pol₉₀ y Pol₁₀₀, indicando el subíndice la temperatura de reacción con la que fueron producidos.

En la **Figura 3.6** se muestran los espectros infrarrojos ATR obtenidos con una ventana de diamante (ver *Sección II.1.4*) para los polioles Pol_{80} , Pol_{90} y Pol_{100} y el precursor vegetal. El análisis de los espectros permite identificar y asignar algunas bandas típicas de los aceites vegetales epoxidados y los polioles (32), entre las que se encuentran las relacionadas a los siguientes modos de vibración:

- Estiramiento de enlaces C-O-C del grupo oxirano: 823 cm⁻¹
- Estiramiento de enlace C-O de grupos éster y éter: 1336-1050 cm⁻¹
- Estiramiento de enlace carbonilo: 1740 cm⁻¹
- Estiramiento asimétrico y flexión (*bending*) de enlace C-H: 2925 cm⁻¹ y 2854 cm⁻¹, respectivamente

 Estiramiento del enlace O-H del grupo hidroxilo: una banda comprendida en la región 3650-3100 cm⁻¹

Las bandas correspondientes a los grupos hidroxilo y oxirano son las más interesantes para el estudio de la reacción entre AES y AL. En cuanto a la primera, puede verse que no es inexistente en el espectro del precursor vegetal, indicando que la funcionalidad alcohólica ya está presente en él, probablemente debido a una reacción secundaria durante su producción, por ejemplo, por apertura de anillos por parte del ácido fórmico. Por otro lado, la intensidad de esta banda crece notoriamente a medida que se incrementa la temperatura de reacción, indicando que hay un aumento de esta funcionalidad en la molécula del poliol, en concordancia con lo observado en el ensayo volumétrico.



Figura 3.6. Espectros infrarrojos en modo ATR corregidos de aceite epoxidado de soja (violeta) y polioles Pol₈₀ (naranja), Pol₉₀ (azul) y Pol₁₀₀ (verde), todos ellos producidos con una fracción láctica de 0,4.

Con respecto a la banda del grupo oxirano (Figura 3.7, representación en modo absorbancia), se aprecia un claro decrecimiento de su intensidad en la comparación entre

AES y los polioles y entre éstos a medida que disminuye la temperatura de reacción, a punto tal de puede ser considerada imperceptible en el caso de Pol₁₀₀, de acuerdo con el resultado obtenido para este poliol en el ensayo volumétrico (rendimiento de apertura de anillo de 97,6%). De esta forma, la espectroscopía infrarroja confirma las conclusiones obtenidas en la sección anterior con respecto al efecto de la temperatura sobre el rendimiento de la reacción entre AES y AL y sobre la funcionalización de los polioles.



Figura 3.7. Comparación de la banda debida al grupo oxirano entre aceite epoxidado de soja (violeta) y los polioles Pol₈₀ (naranja), Pol₉₀ (azul) y Pol₁₀₀ (verde). En todos los casos, la fracción láctica fue de 0,4.

Por el lado del análisis cromatográfico, en la **Figura 3.8** se presenta la distribución de la composición másica de las sustancias evaluadas y los resultados se resumen en la **Tabla 3.2**, la cual incluye también resultados de viscosimetría y número OH.

En primer lugar, se establece que las unidades monoméricas de AES poseen pesos moleculares en torno a los 530 y 590 Da, representando un 86,3% de su peso. El hecho de que no existe un único peso molecular para el AES se debe a que el aceite de soja es una mezcla polidispersa de triglicéridos (33). Por otro lado, un 13,7% de su peso se compone de oligómeros, presuntamente dímeros (a juzgar por sus pesos moleculares), los cuales pudieron haberse producido durante la reacción de epoxidación, catalizada por ácido fórmico, el que también puede propiciar las reacciones de homooligomerización y actuar como un agente de apertura de anillos (34–37).



Figura 3.8. Distribución de pesos moleculares para el aceite de soja epoxidado (violeta) y los polioles Pol_{80} (naranja), Pol_{90} (azul) y Pol_{100} (verde). En todos los casos la fracción láctica fue 0,4.

En segundo lugar, para los polioles el contenido de monómeros fue significativamente menor que para el AES, y mostró una dependencia de la temperatura, tal como se preveía teniendo en cuenta los resultados mostrados en los ensayos volumétricos: aumentó desde 35,4 % para el Pol₈₀ hasta 51% para el Pol₁₀₀, lo que permite suponer que un aumento de temperatura permitiría incrementar aún más el contenido relativo de monómeros; en cuanto a su peso, se situó alrededor de los 1000 Da, dando cuenta de la incorporación de AL en las cadenas del triglicérido. Este resultado indica, como se sospechaba, que a mayor temperatura se favorece la reacción entre AES y AL, en detrimento de las reacciones de oligomerización. En cuanto a los oligómeros, independientemente de la temperatura, las moléculas con mayor contenido porcentual poseyeron alrededor de 3000 Da, se supone, tratándose de trímeros o tetrámeros, lo que da cuenta de la dificultad de construir moléculas de mayor tamaño que éstas.

Otro aspecto interesante que puede discutirse a partir del ensayo cromatográfico es el de la funcionalidad de los polioles (F_{OH}), es decir, el número de equivalentes por molécula, calculado a partir de los resultados obtenidos de peso molecular promedio en masa (M_w) y número OH:

$$F_{OH} = \frac{M_w \times \# OH}{56100}$$

Como se dijo anteriormente, un aumento de temperatura implicó una mayor formación de unidades monoméricas y un decrecimiento del peso molecular de las moléculas del poliol. La funcionalidad de los oligómeros es mayor que la de los monómeros, ya que cuentan con un mayor número de grupos alcohol por molécula, por lo que es esperable que disminuya con la temperatura, dado que hay un descenso del contenido de oligómeros. Por otro lado, la funcionalidad es un parámetro de gran importancia en la formulación de poliuretanos, y los números medidos, relativamente altos, indican que estos biopolioles podrían producir materiales con altos grados de entrecruzamiento, es decir, que cada molécula puede generar más de dos enlaces, constituyéndose una red de enlaces que rigidizan la estructura polimérica. Para que esto ocurra, naturalmente, se requiere que los polioles (también pueden hacerlo los poliisocianatos) sean, al menos, trifuncionales. La elevada funcionalidad de los biopolioles sintetizados en esta tesis puede ser una ventaja o una desventaja dependiendo de la aplicación de los materiales poliuretánicos y de la cantidad en que se empleen, algo que se discutirá en los próximos capítulos.

Sustancia	Contenido de oligómeros	Peso molecular promedio en masa	Número OH	Funcionalidad	Viscosidad
	% p/p	Da	mg KOH/g	equiv./moléc.	Pa.s
AES	13,7	700	-	$2,9^{\dagger}$	0,325
Pol ₈₀	64,6	3754	174	11,6	42,2
Pol ₉₀	57,7	3392	190	11,5	39,0
Pol ₁₀₀	49	2462	205	9,0	36,3

Tabla 3.2. Información obtenida a partir de ensayos de cromatografía, volumetría y viscosimetría.En todos los casos la fracción láctica fue de 0,4.

[†] En este caso, se trata de grupos oxirano por molécula.

El último ensayo que se realizó fue el de viscosimetría, y los resultados se incluyen en la **Tabla 3.2**. También se presenta un gráfico comparativo (**Figura 3.9**) con el contenido de oligómeros de los polioles y el AES.

Las viscosidades de los biopolioles son extremadamente mayores, al menos en un factor de 100, a la del aceite epoxidado de soja, cuya viscosidad es comparable a la que poseen los polioles tradicionales basados en petróleo. Este parámetro es de gran importancia para la industria poliuretánica, dado que afecta a procesabilidad de la mezcla de reacción, tal el caso de las espumas rígidas, en donde se requiere de una mínima viscosidad para impedir el colapso de la estructura durante el espumado, mientras que un elevado valor inhibe la expansión de las burbujas durante el espumado (38). Teniendo en



Figura 3.9. Comparación entre viscosidad (izquierda) y contenido oligomérico (derecha) del aceite epoxidado de soja y los biopolioles Pol₈₀, Pol₉₀ y Pol₁₀₀, todos ellos con fracción láctica de 0,4.

cuenta esta situación, las elevadas viscosidades de los biopolioles podrían considerarse una desventaja frente a los polioles tradicionales, y comprender el efecto de la temperatura sobre este parámetro es fundamental para su utilización. En cuanto a ésto, la tendencia es clara: un aumento de la temperatura de reacción disminuye la viscosidad de los polioles. Puede verse en la **Figura 3.9** que existe una correlación entre el contenido oligomérico y la viscosidad de los polioles, por lo que limitar la formación de oligómeros aumentando la temperatura de la reacción podría ser beneficioso para los biopolioles y su proyección como precursores en la industria poliuretánica.

La principal conclusión que se obtuvo a partir de los ensayos fisicoquímicos es que la temperatura de reacción es determinante para el contenido oligomérico de los polioles, con una tendencia a la baja a medida que se incrementa la temperatura. Además, se halló que las viscosidades de los polioles se relacionan directamente con este parámetro y que son excesivamente elevadas, lo que puede dificultar la procesabilidad de las mezclas de reacción y las propiedades de los materiales poliuretánicos. Así, se podría proponer incrementar aún más la temperatura de reacción, en pos de limitar la formación de oligómeros, si el sistema de reacción no se viera afectado ante esta condición, lo que se analizará a continuación.

III.2.3 Propiedades térmicas

Tanto para los precursores, aceite epoxidado de soja y ácido láctico, como para los polioles producidos con una fracción equivalente de 0,4 y distintas temperaturas (Pol₈₀, Pol₉₀ y Pol₁₀₀) se llevó a cabo un ensayo termogravimétrico (detallado en *Sección II.1.6*). Las curvas de masa residual y taza de degradación en función de la temperatura aplicada se muestran en la **Figura 3.10**, mientras que la información más relevante se resume en la **Tabla 3.3**. Cabe mencionar que se tomó una pérdida del 5 por ciento de la masa como indicador del comienzo de la degradación para descartar pérdidas por vaporización de solventes.

El ensayo termogravimétrico para el ácido láctico mostró una cinética de dos etapas, la primera comenzando a temperatura ambiente y finalizando 100 °C, mientras que la segunda comenzando a los 110 °C y finalizando aproximadamente a los 250 °C, con un máximo alrededor de los 170 °C. Se ha reportado para el AL con el mismo grado de pureza que el utilizado en este trabajo (90 % en peso) que lo que se observa en un ensayo termogravimétrico no es un proceso de degradación térmica sino de evaporación (39), en primera instancia, de impurezas como agua y metanol (25-100 °C) y, en segundo lugar, de ácido láctico propiamente dicho (por encima de los 110 °C), tras lo cual no quedan restos. A partir de este resultado se pueden realizar los siguientes comentarios: como se dijo en la *Sección II.1.1*, previo a alcanzar la temperatura de reacción se burbujea nitrógeno a la mezcla de reacción durante 30 minutos para eliminar estas impurezas, por lo que se supone que la reacción no puede hacerse con total certeza; por otro lado, el hecho de que exista una evaporación y no una degradación del ácido láctico, y más aún que tiene lugar por encima de los 110 °C, conlleva a la conclusión de que es posible incrementar la temperatura de reacción por encima de los 100 °C si se desea llevar al mínimo al contenido oligomérico, lo que podría resultar en polioles con mayores *número OH* y menores viscosidades, teniendo en cuenta las conclusiones obtenidas hasta el presente.



Figura 3.10. Curvas de masa residual (abajo) y taza de pérdida de masa (arriba) para ácido láctico (amarillo), aceite epoxidado de soja (violeta) y los polioles Pol₈₀ (naranja), Pol₉₀ (azul) y Pol₁₀₀ (verde), producidos con fracción láctica de 0,4.

Sustancia	Temperatura inicial de degradación	Pérdida de masa	
Sustancia	°C	%	
Ácido láctico†	30	13	
	105	87	
AES	363	97,6	
Pol ₈₀	313	98,2	
Pol ₉₀	300	98,5	
Pol ₁₀₀	290	98,6	

Tabla 3.3. Información obtenida del ensayo termogravimétrico.

[†]Se trata de una vaporización, más que de una degradación.

Con respecto al aceite epoxidado de soja, se lo halló estable frente a la pérdida de materia por termodegradación al menos hasta los 350 °C, tras lo cual comienza una degradación en una única etapa en la que se solapan la descomposición de los enlaces éster, alrededor de los 400 °C, y de las cadenas hidrocarbonadas (40). Como se ha comentado en otros trabajos publicados, la utilización de AES como precursor permite suponer que los derivados de éste podrían contar con elevada estabilidad térmica como su precursor (30,41).

En cuanto a los polioles, todos ellos exhibieron una cinética de degradación de una sola etapa, tal como su precursor vegetal, aunque con un marcado descenso en la temperatura inicial de descomposición, esto es, los polioles son más termolábiles que el aceite epoxidado de soja y, entre ellos, se observó que a mayor temperatura de reacción fue mayor su termolabilidad. Teniendo en cuenta que el aumento de temperatura supuso una mayor incorporación de ácido láctico en las cadenas, puede adjudicarse a este precursor la merma en la resistencia térmica de los polioles, dado que su introducción supone un aumento de la cantidad relativa de enlaces éster, con picos de degradación en torno a los 400 °C. A pesar de ésto, puede considerarse a los polioles como sustancias con elevada resistencia térmica, apropiados en este aspecto para la síntesis poliuretánica.

III.3 Conclusiones

Puede decirse que los objetivos propuestos para este capítulo fueron cumplidos en gran medida. En primer lugar, se produjo una serie de polioles a partir de la reacción entre dos precursores naturales de origen nacional, llevada a cabo sin la necesidad de emplear catalizadores específicos. En segundo lugar, se realizó un interesante aporte al conocimiento acerca de cómo las condiciones de reacción afectan a las propiedades de los polioles, como, por ejemplo, la funcionalidad, el contenido oligomérico y la viscosidad, y cómo pueden ser manipuladas para su utilización en la síntesis de materiales poliuretánicos. Por último, no fue posible determinar a ciencia cierta los mecanismos de las reacciones de oligomerización, aunque se logró ahondar en un tema escasamente estudiado en bibliografía para este sistema de reacción y para otros de naturaleza similar.

CAPÍTULO IV

FABRICACIÓN DE ESPUMAS RÍGIDAS POR EL MÉTODO DE INYECCIÓN ÚNICA
IV.1 Introducción

Una de las formas más ampliamente utilizadas de los materiales poliuretánicos es la de espumas, tanto flexibles como rígidas, ya sea de celda abierta o cerrada, las que pueden fabricarse de manera relativamente sencilla y que por sus diversas características encuentran aplicación en un gran número de industrias, suponiendo más del 50 por ciento de la producción global de este tipo de polímeros (42).

En particular, las espumas rígidas son estructuras porosas, de celda cerrada, en las que se combinan la resistencia a la compresión con una ventajosa liviandad, capacidad de adhesión a diversos materiales (metales, madera, vidrio, etc.) y de aislamiento térmico, y la posibilidad de ser fabricadas *in-situ* en un tiempo relativamente corto. Por estas condiciones sus principales aplicaciones se dan en el área de la construcción, autopartes, electrodomésticos, etc. (43), y se estima un requerimiento global de espumas rígidas de poliuretano de más de 10 millones de toneladas para 2025 (44). Naturalmente, la utilización de biopolioles y el desarrollo de materiales biobasados y renovables es de gran interés, tanto por cuestiones ecológicas como por los costos que supone -o supondrá, eventualmente- el empleo de materia prima agotable.

Químicamente hablando, la diferencia principal entre espumas flexibles y rígidas es la funcionalidad de los polioles, ya que para las primeras se emplean cadenas largas y difuncionales que le otorgan flexibilidad a las estructuras poliméricas, mientras que para las segundas se utilizan polioles altamente funcionales, generadores de enlaces covalentes intercatenarios -fenómeno denominado *entrecruzamiento-* que rigidizan al material y le imprimen resistencia mecánica y capacidad para absorber la energía luego de un impacto. Así, los biopolioles sintetizados en esta tesis, tal como se ha visto en el capítulo anterior, podrían cumplir con las condiciones necesarias para producir espumas rígidas, por lo que se propuso su utilización como único precursor polialcohólico, es decir, reemplazando totalmente en las formulaciones a los polioles tradicionales, provenientes de la industria petrolera.

La utilización de biopolioles para la fabricación de espumas rígidas ha tenido lugar con mediano éxito y hasta el comienzo de este trabajo en ninguno de esos casos los polioles habían sido desarrollados a partir de aceite de soja epoxidado y ácido láctico -los trabajos precedentes profundizaron en la síntesis del poliol y de películas poliuretánicas (29–31)-, mientras que en el año 2018 Zhang *et al.* (45) reportaron la primera experiencia

de fabricación de espumas rígidas empleando dichos polioles (como único poliol y formando parte de una mezcla con otro no biobasado), aunque no se hizo un estudio sobre el efecto de la funcionalidad de los polioles y el contenido de oligómeros, dos cuestiones relevantes para el sistema AES-AL. Por esta razón se ha propuesto en este apartado de la tesis la síntesis y la caracterización de espumas rígidas empleando biopolioles de soja y evaluar el efecto de la cantidad relativa de grupos alcohol y el contenido de oligómeros, además de la variación de algunos parámetros de reacción que se discuten a continuación.

IV.1.1 Sobre la síntesis poliuretánica

La premisa fundamental de la fabricación de espumas rígidas fue la maximización de la utilización de biopolioles en la formulación, es decir, que se propuso utilizar únicamente los polioles desarrollados y estudiados en el capítulo anterior, una propuesta interesante por la cuestión ecológica, pero también novedosa porque las funcionalidades de estos polioles son secundarias y terciarias, mucho menos reactivas que las primarias de los poliéteres utilizados tradicionalmente (46).



Figura 4.1. Estructura de monómeros de diisocianato de difenilmetano y su versión polimerizada.

Como se ha visto, fue posible producir polioles con distintas funcionalidades y contenidos de oligómeros modificando las condiciones de reacción, y se consideró

pertinente analizar el efecto de dichos parámetros en las propiedades de las espumas rígidas. Así, en primera instancia se seleccionaron dos polioles con números OH de 170 y 220 mg KOH por gramo (denominados a partir de ahora OH₁₇₀ y OH₂₂₀), con contenido oligomérico similar. Es importante señalar que tradicionalmente se emplean polioles con números OH de alrededor de 350 mg KOH/gr (47), lo que permite comprender el efecto de los oligómeros: es posible producir espumas con polioles de menor número de equivalentes alcohol por gramo que los convencionales porque los oligómeros promueven la formación de una estructura tridimensional entrecruzada, altamente rígida. A partir de este hallazgo, se decidió estudiar únicamente el impacto del número OH de los polioles en las propiedades de las espumas rígidas.

Con respecto al otro precursor fundamental en la síntesis poliuretánica, el poliisocianato, existe una variedad de posibilidades, con especímenes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, todos ellos produciendo espumas con distintas propiedades. De los últimos, el más utilizado en la industria es el diisocianato de difenilmetano (de ahora en más *MDI*, por su nombre en inglés; **Figura 4.1**), altamente reactivo y difícilmente manipulable, por lo que se ha desarrollado una variedad denominada MDI polimérico, que consta de la adición de algunas moléculas de MDI, lo que disminuye drásticamente el porcentaje másico de grupos isocianato y la reactividad del precursor, haciendo menos crítica su manipulación y almacenamiento, además de otorgarle reproducibilidad y robustez al proceso de síntesis. En el caso de esta tesis, se contó con el aporte de MDI polimérico (nombre comercial Suprasec 5005) a través de Hunstmann Argentina, empleándose en todos los casos este precursor.

Por otro lado, en la fabricación de espumas rígidas por el método de inyección única se emplean, además de los precursores fundamentales de los poliuretanos, otros agentes necesarios para el proceso de síntesis o por cuestiones estructurales. Uno de ellos es el catalizador, un componente indispensable desde el punto de vista de la cinética química, ya que, por activación de los precursores la reacción de formación del enlace uretano (esquematizada en la **Figura 4.2**), energéticamente espontánea, puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, y en este caso es de mayor importancia, dado que se trata de sintetizar espumas con los biopolioles de soja, los que poseen grupos hidroxilo secundarios y terciarios, con reactividad relativamente baja. Los catalizadores normalmente empleados en la síntesis poliuretánica son de tipo amina terciarias y sales organometálicas (46). Las primeras de ellas actuando como un nucleófilo (base de Lewis) atractor de hidrógeno que activa al grupo alcohol tras la formación del complejo alcohol-

isocianato, propiciando así el ataque hacia el grupo carbonilo del isocianato (**Figura 4.2**). Por el lado de los catalizadores organometálicos, estas sustancias actúan como un electrófilo (ácido de Lewis) que coordina al nitrógeno del grupo isocianato, tras lo cual tiene lugar una alcohólisis (**Figura 4.3**).



Figura 4.2. Activación nucleofílica del alcohol por parte de una amina terciaria, mecanismo propuesto por Chang *et al.* (48).



Figura 4.3. Mecanismo de reacción catalizada por sales de estaño propuesto por Bloodworth y Davies (49).

En comparación, se ha encontrado que los catalizadores organometálicos poseen mayores reactividades utilizando bajas concentraciones, y entre ellos el más ampliamente utilizado y con mejores resultados es el dibutildilaurato de estaño (**Figura 4.4**; DBTDL, por las siglas de su nombre en inglés), empleado también en las reacciones de síntesis de esta tesis.



Figura 4.4. Estructura del dibutildilaurato de estaño.

Otro agente imprescindible para la fabricación de espumas es el que se denomina *agente espumante o de soplado*, una sustancia que conlleva a la formación de gases paralelamente a la constitución de los enlaces uretano, los que quedan ocluidos dentro de la estructura polimérica luego de la síntesis. De esta forma, se conforma una estructura de celdas cerradas o poros con buena resistencia mecánica que actúa como una barrera contra la humedad y como aislante térmico, dado que los gases son generalmente más pobres que el aire en cuanto a conductividad térmica.



Figura 4.5. Reacción de formación de dióxido de carbono y ureas disustituidas.

Los agentes de soplado se clasifican en químicos y físicos, dependiendo de si existe una reacción química para la producción del gas que ocurre paralelamente con la formación del enlace uretano o si éste es liberado en el proceso. Los agentes físicos deben ser químicamente inactivos y poseer elevadas presiones de vapor, de modo que, durante la reacción de síntesis, exotérmica, tenga lugar su evaporación. Entre los más utilizados se encuentran los halocarbonos, actualmente regulados porque son nocivos para el medioambiente, ya que destruyen la capa de ozono, razón por la cual se prefiere evitar su uso, a pesar de su idoneidad en relación a las propiedades térmicas de las espumas (38,50). Por otro lado, los agentes químicos son capaces de reaccionar con los grupos isocianato dando productos gaseosos, tal es el caso del agua, la cual produce aminas y dióxido de carbono y, finalmente, ureas disustituidas (**Figura 4.5**), es decir, que no sólo se forma el gas de soplado, sino que también tiene lugar un entrecruzamiento químico adicional en la estructura polimérica, lo que podría alterar las propiedades fisicoquímicas de las espumas.

En el marco de producción ecoamigable y sustentable que rige en este trabajo de tesis, se evitó el empleo de agentes de soplado físicos y se optó por la utilización de agua destilada para este propósito.



Figura 4.6. Estructura típica de un polisiloxano con injertos de poliéter, Youjie et al (51).

Por último, la utilización de surfactantes se basa en la necesidad de estabilizar las burbujas de gas que se forman durante la polimerización y la mezcla eficiente de los reactivos, lo que conlleva a una distribución homogénea de los tamaños de celda y la densidad de las espumas. Los agentes más empleados son polisiloxanos con injertos de poliéteres (52), aunque también existen hidrocarbonados iónicos y no iónicos. En el caso de esta tesis se empleó uno denominado Niax[™] Silicone L-595, un surfactante siliconado convencional fabricado por Momentive Performance Materials Inc, quien lo promociona para su uso en espumas flexibles, pero que resulta importante para la producción de espumas rígidas con biopolioles de soja dada la elevada viscosidad de estos precursores.

IV.1.2 Parámetros de formulación

Las propiedades de las espumas dependen, además de la naturaleza de los precursores seleccionados, de algunos parámetros de formulación, entre los que se encuentran, entre otros, el índice NCO y la cantidad relativa de agente espumante, los cuales resultan de gran interés por los motivos que se discuten a continuación y fueron estudiados en detalle en este apartado de la tesis.

Con respecto al *índice NCO*, es un parámetro que mide la relación entre equivalentes isocianato y alcohol en las formulaciones, y se expresa en base a la unidad o en forma de porcentaje, tomándose entonces 1 ó 100 cuando las cantidades son equivalentes. Con respecto a la cantidad de equivalentes OH, es importante destacar que no sólo se tienen en cuenta los aportes del poliol, sino también aquellos provenientes del agente espumante. Por otro lado, un exceso de equivalente isocianato (índices mayores que 1 ó 100, dependiendo de la convención) implica para los grupos -NCO la posibilidad de experimentar reacciones secundarias, por un lado, con la humedad ambiente, teniendo como resultado la producción en mayor medida ureas disustituidas y alterando ostensiblemente las propiedades morfológicas, químicas, físicas y mecánicas de las espumas (53,54), mientras que, por otro lado, un gran exceso de isocianatos propicia las condiciones para las reacciones de formación de poliisocianurato (Figura 4.7), funcionalidades ciclotriméricas que también producen entrecruzamiento químico y afectan a las propiedades de las espumas (55). En esta tesis se produjeron espumas con tres índices NCO: 105, 110 y 150, es decir, se fabricaron especímenes en condiciones de exceso de equivalentes isocianato en distinto grado, en pos de establecer bajo qué condición el desempeño mecánico y térmico de las espumas es el más adecuado.



Figura 4.7. Estructura básica de un poliisocianurato.

El otro parámetro evaluado en esta tesis fue la *proporción de agente espumante*, es decir, la cantidad relativa de agua respecto de la masa de poliol. Como se ha visto, la incorporación de agua en las formulaciones supone la formación de poliureas disustituidas y dióxido de carbono, el cual queda ocluido en la matriz polimérica formando burbujas, obteniéndose finalmente una estructura de celda cerrada. Así, puede esperarse que la proporción de agente espumante impacte directamente en la densidad y en la morfología de las espumas, así como en la capacidad de aislamiento térmico y las propiedades mecánicas de estos materiales, en consecuencia, determinando su desempeño como soporte estructural y material aislante. La cantidad de agua en la formulación se expresa cada cien partes másicas de poliol; en el caso de esta tesis se emplearon dos valores para este parámetro: 2 partes por cien (2 gramos de agua cada 100 gramos de poliol, abreviado como 2 ppc), suficiente para lograr un espumado considerable, y 4 partes por cien (4 ppc), duplicando el valor de base y procurando un impacto significativo de este parámetro en las propiedades de las espumas rígidas.

Teniendo en cuenta los parámetros mencionados puede construirse una tabla que contenga las cantidades de cada reactivo:

Reactivo	Cantidad (gramos)
Poliol	100
p-MDI	80 - 180*
Catalizador	1
Surfactante	2
Agua	2 ó 4

 Tabla 4.1. Cantidades de cada reactivo cada 100 gramos de poliol para la fabricación de espumas rígidas.

Agua 2 ó 4 *Depende de la funcionalidad del poliol, del índice NCO y

la proporción de agua.

Por otro lado, es interesante analizar el efecto de los parámetros de formulación y de la funcionalidad del poliol sobre la cuestión ecológica y de sustentabilidad que atraviesa este trabajo de tesis. En la **Tabla 4.2** se presenta para el contenido relativo de componentes biobasados (porcentaje en peso, en formato cursiva) en cada formulación. En primera instancia, el hecho de que la funcionalidad del poliol incremente supone un mayor requerimiento de poliisocianato, por lo que la biobasabilidad disminuye. Es evidente que el aumento de estos parámetros produce una disminución de la biobasabilidad de los polímeros, lo que implica un detrimento en ese aspecto, es decir, un aumento en el contenido biobasado podría no ser beneficioso en cuanto a las propiedades y la capacidad de aplicación de estas matrices, planteando así una dicotomía entre los dos aspectos más importantes para estos más materiales, la biobasabilidad y la aplicabilidad. Así, es menester comprender el efecto de la funcionalidad de los polioles, del índice NCO y de la proporción de agente espumante para dilucidar qué formulación responde mejor para las aplicaciones tradicionales sin desatender a la biobasabilidad de los materiales, la que se pretende sea lo más elevada posible.

Funcionalidad de poliol	Proporción de agua	Índice NCO (%)		
mg KOH/g	ppc	105	110	150
170	2	54,3	52,9	45,9
	4	45,6	44,1	37,6
220	2	50,9	49,1	42,4
	4	42,9	41,6	35,0

Tabla 4.2. Biobasabilidad de espumas rígidas según el índice NCO y el porcentaje de agua utilizado.

En cursiva se muestra el porcentaje en peso del biopoliol respecto de la masa total de la mezcla de reacción.

IV.1.3 Objetivos

El principal objetivo en este capítulo es la fabricación de espumas rígidas biobasadas con propiedades equiparables o incluso superadoras respecto de sus análogas producidas con polioles convencionales. Por otro lado, se propuso evaluar las consecuencias de utilizar biopolioles con distinta funcionalidad y de la variación de parámetros de formulación, como son el índice NCO y la proporción de agente espumante, con el propósito de determinar qué formulación resulta más promisoria teniendo en cuenta dos aspectos igualmente importantes: aplicabilidad y biobasabilidad.

IV.2 Caracterización de espumas rígidas

Como se mencionó anteriormente, las aplicaciones convencionales de las espumas poliuretánicas rígidas (industrias de la construcción y autopartes) requieren que estos materiales sean mecánicamente resistentes y que posean una elevada capacidad de aislamiento térmico o, mejor dicho, una pobre conductividad térmica. Los parámetros de formulación evaluados (índice NCO y proporción de agente espumante) y la funcionalidad de los polioles podrían ser factores determinantes para el desempeño de estas matrices poliméricas y, para comprender su injerencia, se llevó a cabo una serie de caracterizaciones sobre las distintas espumas producidas.

En concreto, la morfología del interior de las espumas se evaluó mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido y la densidad aparente se determinó gravimétricamente, mientras que las propiedades intrínsecas, moleculares, fueron estudiadas a través de espectroscopía infrarroja, termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido. Por otro lado, en cuanto a la aplicabilidad de estos materiales, se llevaron a cabo ensayos de resistencia a la compresión uniaxial y determinaciones de conductividad térmica por un método transiente (por pulsos).

Dado que son tres los factores que se modifican en las formulaciones, se establecieron reglas de nomenclatura para referirse a las distintas espumas con el propósito de simplificar las explicaciones y comparaciones entre los distintos especímenes. De ahora en adelante se escribirá el nombre de cada espuma comenzando con $OH_{170/220}$ simbolizando la funcionalidad del poliol de soja, seguido de $A_{2/4}$ indicando la cantidad de

agua y, por último, NCO_{105/110/150} para expresar el índice NCO. Por ejemplo, la espuma producida con los mayores valores de funcionalidad del poliol, proporción de agua e índice NCO se denominará OH₂₂₀A₄NCO₁₅₀.

IV.2.1 Propiedades fisicoquímicas

La densidad aparente de las espumas se midió por gravimetría directa de muestras cúbicas de 25 mm de arista (ver *Sección II.2.2*). En la **Figura 4.8** se muestran los resultados obtenidos.



Figura 4.8. Las líneas de color violeta corresponden a las espumas producidas con el biopoliol OH_{170} , mientras que las de color azul al biopoliol OH_{220} . Por otro lado, las líneas rellenas se corresponden con las de menor proporción de agua (2 ppc) y las líneas intermitentes con las de mayor proporción (4 ppc).

En primera instancia, puede decirse que la mayoría de las densidades obtenidas están distribuidas a lo largo del rango típico para estos materiales (30-70 kg/m³ (56)), por lo

que en este aspecto se cumple con la premisa de que las propiedades de las espumas biobasadas sean equiparables a los materiales comerciales.

En cuanto a los parámetros estudiados, puede decirse que la densidad aparente no presenta una dependencia clara con la funcionalidad de los polioles, pero sí con el índice NCO y la proporción de agente espumante. Con respecto a la funcionalidad, es evidente que no hay diferencia significativa en las densidades medidas para espumas análogas, tal vez por tratarse de dos polioles altamente funcionalizados y con similar contenido de oligómeros, lo que implica en ambos casos la formación de cadenas poliméricas con altos grados de entrecruzamiento y escasa libertad de movimiento, por lo que es esperable que el desarrollo de la espuma no se vea drásticamente afectado cuando se usa un poliol u otro.

Por otro lado, se encontró que la densidad aparente está claramente influida por la proporción de agua utilizada, ya que cuando la cantidad relativa del agente de espumado fue de 4 ppc las espumas fueron considerablemente más ligeras, menos densas, que cuando este parámetro fue de 2 ppc. La explicación de esta observación yace en el hecho de que una mayor cantidad de agente de espumado en las formulaciones promueve en mayor medida la reacción entre grupos isocianato y agua, produciéndose así más cantidad de dióxido de carbono, lo que conlleva a una mayor expansión de la matriz, y por ende a una mayor altura final y un mayor volumen, explicando así por qué las densidades son ostensiblemente menores en esos casos.

Por último, en cuanto al índice NCO, se observó que las espumas resultaron más compactas, independientemente del poliol y la proporción de agua, cuando se utilizó un gran exceso de grupos isocianato en las formulaciones, probablemente debido a que en esta condición la formación de poliureas produce una matriz más rígida, menos elástica y, por ende, con menor capacidad de propagación y crecimiento espacial. Por otro lado, los resultados obtenidos para los índices de 105 y 110 por ciento no son significativamente distintos, por lo que puede decirse que se requiere una mayor cantidad de poliisocianato en las formulaciones para afectar a la densidad aparente.

En conclusión, el factor más determinante para la densidad aparente de las espumas rígidas de poliuretano es la proporción de agente espumante en las formulaciones, mientras que el índice NCO y la funcionalidad de los polioles también pueden tener una influencia. Se encontró que para los dos polioles las espumas más compactas se consiguieron con el mayor índice NCO utilizado (150%), y que, entre ellas, la espuma $S_{220}/A_2/NCO_{150}$ exhibió una mayor densidad. Puede decirse, además, que, con respecto a

la biobasabilidad, un mayor porcentaje de componentes biobasados, lo cual se logra con bajos valores de índice NCO y proporción de agua, conlleva a la obtención de espumas con menores densidades.

IV.2.2 Morfología

Se empleó la microscopía óptica para evaluar la forma de las celdas internas de los materiales, presentándose en representación el sistema $OH_{220}A_1NCO_{105}$, dada la similitud de las conclusiones obtenidas para los otros sistemas. Por otro lado, el efecto de la proporción de agua y de la funcionalidad del poliol en la morfología y el tamaño de las celdas se estudió por microscopía electrónica de barrido, seleccionándose para tal fin las espumas producidas con los polioles OH_{170} y OH_{220} y con las dos proporciones de agua utilizadas, 2 y 4 ppc.

En la **Figura 4.9** se muestra la imagen obtenida con microscopio óptico, en la cual se tomó una captura del material en sentido longitudinal respecto de la dirección de crecimiento y luego se realizó una demarcación de las paredes de los poros. Puede apreciarse que la morfología de las celdas es irregular, pudiendo identificarse que los poros se angostan en el ecuador y se alargan en los polos, es decir, que el estiramiento es en sentido longitudinal a la dirección de crecimiento. Este fenómeno se debe a que las burbujas tienden a adoptar geometrías que supongan una condición de mínima energía superficial (57). Esta es la razón por la que la respuesta mecánica de las espumas poliuretánicas ante la compresión uniaxial generalmente depende del ángulo formado entre la fuerza aplicada y la dirección de crecimiento, lo que indica un comportamiento anisotrópico (58).



Figura 4.9. Imagen de microscopía óptica de la muestra OH₂₂₀A₁NCO₁₀₅. A la izquierda la micrografía original, a la derecha la estructura de poros demarcada.

Por otro lado, en la **Figura 4.10** se presentan las micrografías electrónicas obtenidas para estudiar más detenidamente la geometría de los poros, mientras que en la **Figura 4.11** se muestra la amplificación para analizar lo que se denominan *struts*, es decir, los vértices en la unión de poros, los que pueden dar cuenta del espesor de las paredes de celda. La información se resume en la **Tabla 4.3**. Debe señalarse que para la medición de los diámetros de poro se tuvo en cuenta su geometría irregular, tomándose como criterio de comparación la máxima longitud posible en cada caso.

Número OH de poliol	Proporción de agua	Diámetro de poro	Radio de circunferencia	
mg KOH/g	g cada 100 g de poliol	μт	μm	
170	2	457 ± 18	12,5	
	4	628 ± 52	9,5	
220	2	256 ± 14	17	
220	4	111 ± 3	9,4	

 Tabla 4.3. Información obtenida de microscopía electrónica de barrido.

En cuanto al tamaño de poro, puede apreciarse en primer lugar que los poros de las espumas son de dimensiones submicrométricas, independientemente de la formulación. En segunda instancia, cuando se comparan las espumas producidas con la misma proporción de agua y distinta funcionalidad de poliol se observa que el poliol OH₂₂₀ produjo celdas de menor tamaño y una distribución estrecha, como si las burbujas de

dióxido de carbono se estabilizaran más durante la síntesis o la matriz por su rigidez impide el avance de la coalescencia que parece haber tenido lugar cuando se empleó el poliol OH₁₇₀.



Figura 4.10. Micrografías electrónicas de las espumas producidas con los polioles OH₁₇₀ y OH₂₂₀ (arriba y abajo, respectivamente) y con 2 y 4 *ppc* de agua (izquierda y derecha).

Por último, al aumentar la proporción de agua en la mezcla de reacción hubo una disminución en las dimensiones de la celda con el poliol OH_{220} , mientras que lo contrario ocurrió con el poliol OH_{170} , dando sustento a lo propuesto anteriormente: la matriz producida con el poliol de mayor funcionalidad puede contener a las burbujas durante la propagación de la matriz y evita su coalescencia y la formación de burbujas de mayor tamaño. Así, es claro que la mayor funcionalidad de los polioles, lo que produce un mayor grado de entrecruzamiento en estos polímeros, promueve la producción de espumas con celdas de menor tamaño y menor dispersión en sus dimensiones.



Figura 4.11. Micrografías electrónicas de los vértices de poro en las espumas producidas con los polioles OH_{170} y OH_{220} (arriba y abajo, respectivamente) y con 2 y 4 *ppc* de agua (izquierda y derecha).

En cuanto a los *struts*, puede explicarse su geometría empleando el modelo de Plateau (59), en el que se proponen tres esferas en contacto (**Figura 4.12**), las cuales serían en este caso las burbujas de dióxido de carbono. Haciendo esta suposición se pueden comparar los espesores midiendo el tamaño de una circunferencia que está en contacto con las tres esferas a la vez. Así, se midieron los radios de las circunferencias para los vértices de las imágenes arriba presentadas, obteniéndose los resultados presentados en la última columna de la **Tabla 4.3**.

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede comparar el espesor de los vértices y suponer la misma situación en cuanto al espesor de las paredes de las celdas. De esta forma, puede decirse que las espumas producidas con el poliol OH₂₂₀ parecen ser más gruesas que las del poliol OH₁₇₀, lo que puede relacionase a la constitución de una matriz más rígida durante el espumado, tal como se había propuesto en el párrafo anterior. Por otro lado, es evidente que el incremento de la cantidad relativa de agente espumante provoca el angostamiento de las paredes y los vértices de las celdas, dado que una mayor presión de gas se produce en estos casos, algo ya descripto para las espumas

poliuretánicas (60). La variación es mayor para el poliol OH₂₂₀, lo que da cuenta de la estabilidad que posee la matriz, evitando el avance de la coalescencia y formación de burbujas de mayor tamaño incluso ante una mayor cantidad de gas producido en el espumado.



Figura 4.12. Geometría de borde planteada por Plateau (59).

En conclusión, se demostró que la geometría de las celdas en la estructura interna de las espumas es irregular, alargada en los polos y más angosta en el ecuador, por lo que se espera para estos materiales un comportamiento anisotrópico en cuanto a propiedades mecánicas, es decir, con dependencia del ángulo de aplicación de fuerza. Por otro lado, tanto la funcionalidad del poliol como la proporción de agua empleada afectan al tamaño interno de los poros y al espesor de los vértices y las paredes de celda, concluyéndose que el poliol de mayor funcionalidad produce matrices más rígidas, capaces de sostener la expansión y propagación del dióxido de carbono, dando como resultado una distribución homogénea de la porosidad, mientras que una mayor cantidad de agente espumante produce el angostamiento de las paredes de la celda. Como material estructural para las industrias del embalaje, la construcción y las autopartes, se intenta maximizar la resistencia a la compresión de las espumas rígidas poliuretánicas. En el caso de los especímenes producidos en esta tesis, no sólo se estudió el impacto en el desempeño mecánico de los parámetros ya mencionados, sino que también se evaluó este aspecto respecto de la velocidad de la perturbación y del sentido del crecimiento de las espumas, es decir, si su resistencia es afectada por la velocidad del impacto y si se aprecian diferencias cuando la compresión es paralela (también puede decirse *sentido longitudinal*) o perpendicular (*sentido transversal*) a la dirección de crecimiento durante la etapa de fabricación. En cada caso, se examinó la forma de la curva esfuerzo-deformación y se midieron el módulo de compresión y los valores en el límite elástico para la deformación (como una fracción respecto de la altura inicial de la muestra) y el esfuerzo (medido en MPa).



Figura 4.13. Curvas de esfuerzo-deformación de espumas rígidas con compresión longitudinal (azul) y transversal (naranja) a la dirección de crecimiento.

En primera instancia, es menester evaluar bajo qué sentido de aplicación de fuerza las espumas responden mejor a la compresión. Puede adelantarse que existe una tendencia que se cumple en todos los casos analizados, por lo que sólo se exhibirá el desempeño de una formulación determinada, la espuma OH₂₂₀A₂NCO₁₀₅, la cual fue seleccionada aleatoriamente para ilustrar la respuesta. En la **Figura 4.13** se muestran dos curvas representativas de cada caso y en la **Tabla 4.4** se muestran los valores de módulo de compresión y de deformación y esfuerzo en el límite elástico para los modos transversal y longitudinal de esta espuma.

La curva de esfuerzo-deformación del ensayo en el que la compresión fue realizada en sentido longitudinal a la dirección de crecimiento (línea color azul) puede describirse en tres etapas (61): en la primera de ellas, la deformación ocurre elásticamente -es decir, que es reversible- y el esfuerzo se incrementa proporcionalmente con ésta hasta alcanzar un punto máximo que se conoce como *límite elástico*; en segundo lugar, existe una región mesética denominada *zona de fluencia*, en donde la deformación ocurre prácticamente sin aumento de esfuerzo y en el que la recuperación puede todavía, y hasta cierto punto, llevarse a cabo elásticamente (38); por último, tiene lugar lo que se conoce como *zona de densificación o endurecimiento*, una región en la que la deformación ocurre plásticamente (es permanente) y en donde la compactación del material es tal que conlleva a un incremento exponencial del esfuerzo. Por otro lado, y a diferencia de lo descripto para el sentido longitudinal, en la curva del experimento realizado en sentido transversal al crecimiento de la región elástica tiene lugar la densificación, es decir, que luego del esfuerzo máximo de la región elástica tiene lugar la densificación, es decir, que luego del límite elástico la resistencia a la compresión se incrementa notablemente.

Sentido de compresión	Módulo de compresión	Límite elástico	Límite de deformación elástica
	МРа	MPa	mm/mm
Transversal	$2,5 \pm 0,5$	$0,\!15\pm0,\!02$	$0,06 \pm 0,01$
Longitudinal	$10,5 \pm 0,6$	$0,\!38\pm0,\!03$	$0,05\pm0,01$

 Tabla 4.4. Parámetros medidos en ensayos de compresión uniaxial en distintos sentidos para la misma espuma poliuretánica.

En cuanto a los parámetros medidos en estos ensayos, se encontró que en modo transversal las espumas se deformaron elásticamente por hasta una mayor extensión pero que su resistencia a la tracción en la región elástica es considerablemente más pobre. Por ejemplo, el módulo de compresión es aproximadamente cuatro veces mayor en sentido longitudinal que en transversal, mientras que el límite de elasticidad es al menos dos veces mayor, por lo que puede decirse que se requiere una mayor presión aplicada para deformar permanentemente a las espumas en sentido longitudinal a su dirección de crecimiento que en sentido transversal, es decir, que son más resistentes mecánicamente dispuestas de esa manera, un resultado independiente de la formulación, como ya se ha dicho, y que está directamente relacionado con la anisotropía observada en el ensayo de morfología (61,62). Por consiguiente, los resultados que se muestren a continuación se corresponden con ensayos de compresión llevados a cabo en sentido longitudinal a la dirección de crecimiento de las espumas.

Por otro lado, se evaluó el impacto de la velocidad de compresión en las propiedades mecánicas de las espumas. Si bien, en general, los ensayos se llevaron a cabo a una taza de 2,5 mm por minuto, lo que se conoce como *compresión cuasi-estática*, para la espuma OH₂₂₀A₄NCO₁₀₅ -su elección fue arbitraria- se realizó el experimento empleando también tazas de 25 y 250 mm por minuto, incrementando así el orden de la velocidad, sin embargo, correspondiéndose con una experiencia de compresión en el mismo régimen (61). Los resultados se muestran en la **Figura 4.14** y se resumen en la **Tabla 4.5**.

	-	_	
Velocidad de compresión	Módulo de compresión	Límite elástico	Límite de deformación elástica
mm/min	МРа	МРа	mm/mm
2,5	$8,2\pm0,4$	$0,\!27\pm0,\!03$	$0,05 \pm 0,01$
25	$7,89 \pm 0,6$	$0,\!27\pm0,\!05$	$0,05 \pm 0,01$
250	$6,4 \pm 0,4$	$0,\!18 \pm 0,\!03$	$0,06 \pm 0,01$

Tabla 4.5. Parámetros medidos en ensayos de compresión uniaxial a distintas velocidades.



Figura 4.14. Curvas de esfuerzo-deformación por compresión con tazas de 2,5 mm/min (celeste), 25 mm/min (azul claro) y 250 mm/min (azul oscuro).

El ensayo de compresión a distintas velocidades arrojó resultados interesantes. En cuanto a la forma de las curvas, es apreciable que el endurecimiento tiene lugar a menores deformaciones a medida que incrementa la velocidad de compresión y que, en el caso particular de la mayor velocidad, existió un reblandecimiento luego de alcanzado el límite elástico, seguido de una acotada zona de fluencia y una importante densificación, como si la elevada velocidad de la perturbación hubiera causado un colapso en la estructura al comienzo de la deformación plástica, tras lo cual, prácticamente, sólo tiene lugar el endurecimiento. En comparación, cuando la taza de compresión fue de 2,5 mm/min la densificación comenzó con una deformación del 65%, mientras que con la mayor velocidad de compresión la espuma comenzó a endurecerse tras una deformación del 40%, es decir, que ante la aplicación de presión a una mayor velocidad las espumas se densifican más fácilmente y su resistencia en la región plástica es mayor. Por otro lado, en cuanto a la región elástica, las espumas son más resistentes cuando la compresión se llevó a cabo a 2,5 y 25 mm/min, exhibiendo los mayores módulos de compresión y esfuerzos en el límite elástico, similares entre ellos, lo que indica que la velocidad

intermedia de este ensayo no es lo suficientemente elevada para alterar el desempeño de las espumas en la región elástica. Por último, es destacable que la deformación ocurre plásticamente más allá de un 5% de deformación, independientemente de la velocidad aplicada. En conclusión, cuando el ensayo se realiza a velocidades de compresión baja e intermedia es cuando las espumas muestran mayor resistencia mecánica en el rango elástico.

Por último, una vez establecidas las condiciones en las que se presentan las mejores propiedades mecánicas de las espumas -compresión a baja o media velocidad y en sentido longitudinal a la dirección de crecimiento-, es posible analizar el efecto de los parámetros de formulación y la funcionalidad de los polioles en el desempeño de estas matrices poliméricas. Se muestran, a continuación, las curvas de esfuerzo-deformación para las espumas producidas con cada poliol y distintos parámetros (**Figura 4.15**), mientras que los resultados generales se presentan en la **Tabla 4.5**.

En cuanto a la forma de las curvas esfuerzo-deformación, puede verse que algunos especímenes preparados a partir del poliol OH₁₇₀ mostraron luego del límite elástico un reblandecimiento seguido de la zona de fluencia, mientras que el poliol OH₂₂₀ -con la excepción de la espuma OH₂₂₀A₄NCO₁₅₀- produjo espumas que cumplieron con la descripción de las tres etapas hecha anteriormente. Este hecho está relacionado con la rigidez de la matriz, dado que un reblandecimiento se relaciona con un colapso de la estructura, lo que aparentemente no ocurre cuando se emplea el poliol de mayor funcionalidad. Por otro lado, en general las espumas encontraron su límite elástico con deformaciones cercanas al 5%, lo que da cuenta de la baja compresibilidad de estos materiales.

Cuando se analizaron los resultados obtenidos con distintos polioles se halló que las espumas resultaron más resistentes, con mayores módulos de compresión, cuando fueron producidas con el poliol OH₂₂₀, pudiendo relacionar este resultado a lo observado en las micrografías presentadas anteriormente, en las cuales se encontró que las paredes de las celdas son más gruesas que para las espumas producidas con el poliol OH₁₇₀, lo que probablemente explique su mayor resistencia mecánica.



Figura 4.15. Curvas de esfuerzo-deformación de las espumas producidas con el poliol OH_{170} (arriba, color violeta) y con OH_{220} (abajo, color azul). La tonalidad de las curvas crece con el índice NCO, mientras que las líneas rellenas corresponden a una proporción de agua de 2 ppc (espumas más compactas) y las punteadas con una proporción de 4 ppc (espumas más ligeras).

Con respecto a la proporción de agente espumante, lo más destacable, que puede apreciarse a simple vista y corroborarse con la información plasmada en la **Tabla 4.6**, es que con su incremento las espumas declinan en cuanto al esfuerzo máximo en el rango elástico, es decir, que su desempeño mecánico en condición de deformación reversible se ve perjudicada por una mayor incorporación de agente espumante en la formulación. De la misma manera, la duplicación de la cantidad relativa de agua trajo aparejado consigo un decrecimiento considerable del módulo de compresión, en algunos casos de más del 50%. Nuevamente, este resultado puede emparentarse con lo observado en las micrografías: el aumento de la proporción de agua provocó un angostamiento en las paredes y, consecuentemente, una merma en la resistencia a la compresión.

Funcionalidad del poliol	Índice NCO	Proporción de agua	Módulo de compresión	Límite elástico	Deformación en límite elástico
mg KOH/g	%	ррс	MPa	MPa	mm/mm
	105	2	$7,2\pm0,8$	$0,\!22\pm0,\!06$	$0,\!07\pm0,\!01$
		4	$3,63 \pm 0,4$	$0,\!14\pm0,\!01$	$0,05 \pm 0,01$
170	110	2	$8,6 \pm 0,7$	$0,\!31 \pm 0,\!05$	$0,05 \pm 0,01$
	110	4	$4,\!40 \pm 0,\!1$	$0,\!17\pm0,\!01$	$0,06 \pm 0,01$
	150	2	12,1 ± 0,3	$0,\!54\pm0,\!06$	$0,\!05 \pm 0,\!01$
		4	$5,80 \pm 0,4$	$0,\!33\pm0,\!05$	$0,\!04 \pm 0,\!01$
- 220	105	2	$9,0\pm0,5$	$0{,}27\pm0{,}03$	$0,05 \pm 0,01$
		4	$4,\!40 \pm 0,\!3$	$0,\!15\pm0,\!01$	$0,05 \pm 0,01$
	110	2	$11,0 \pm 1$	$0,\!38\pm0,\!03$	$0,\!05\pm0,\!01$
		4	$4,9 \pm 0,6$	$0,\!19\pm0,\!08$	$0,06 \pm 0,02$
	1.50	2	13,2 ± 0,5	$0,\!59\pm0,\!05$	$0,05 \pm 0,01$
	150	4	$6,08 \pm 0,2$	$0{,}22\pm0{,}01$	$0{,}04\pm0{,}01$

 Tabla 4.6. Parámetros medidos en ensayos de compresión uniaxial, en sentido longitudinal y con una velocidad de compresión de 2,5 mm/min.

Por último, el incremento del índice NCO trajo consigo una mejora en las propiedades mecánicas, con aumentos en el módulo de compresión y en el máximo esfuerzo elástico. En este caso no es posible contrastar estos resultados con ensayos morfológicos, pero sí es posible concluir que el índice NCO es un parámetro importante para el desempeño mecánico de las espumas.

Una última cuestión a tener en cuenta es que la densidad puede afectar a las propiedades mecánicas de espumas rígidas con características o composiciones similares (63), y por tal razón en ocasiones se prefiere analizar dichas propiedades desde el punto de vista específico, es decir, pesado por la densidad, excluyendo así los efectos de su variación (64). Para evaluar si la densidad de las espumas afectó su desempeño mecánico se calculó el módulo de compresión específico de cada espécimen; los resultados se muestran a continuación y se representan en la **Figura 4.16**.

Funcionalidad del poliol	Índice NCO	Proporción de agua	Módulo de compresión	
mg KOH/g	%	ррс	MPa	J/g
	105	2	$7,2\pm0,8$	141 ± 16
		4	$3,7 \pm 0,4$	107 ± 11
170	110	2	$8,6\pm0,7$	162 ± 18
170		4	$4,\!4 \pm 0,\!4$	112 ± 14
	150	2	$12,1 \pm 0,5$	195 ± 17
		4	$5,8\pm0,4$	121 ± 10
220	105	2	$9,0\pm0,5$	177 ± 19
		4	$4,\!4 \pm 0,\!3$	133 ± 11
	110	2	11,0 ± 1	204 ± 14
		4	$4{,}9\pm0{,}6$	135 ± 15
	150	2	$13,\!2\pm0,\!5$	228 ± 13
		4	$6,1 \pm 0,5$	138 ±12

Tabla 4.7. Comparación de módulos de compresión absolutos (MPa) y específicos (J/g).

A modo de conclusión, puede decirse que los ensayos mecánicos arrojaron resultados importantes para los objetivos propuestos en este apartado de la tesis. En primer lugar, se determinó en sentido general que las espumas son más resistentes cuando la compresión se realiza en sentido longitudinal a la dirección de crecimiento, demostrando el comportamiento anisotrópico propuesto anteriormente. Por otro lado, la velocidad de compresión afecta al desempeño de las espumas: se vuelven más duras en la región plástica cuando la perturbación ocurre a una mayor velocidad, pero son más resistentes en la región elástica cuando la compresión se realiza a bajas velocidades. Por último, el aumento de la funcionalidad del poliol y del índice NCO es beneficioso para la resistencia a la compresión, no así el de la proporción de agua, mientras que la densidad de las espumas no fue determinante en este aspecto.



Figura 4.16. Representación de la variación del módulo de compresión con el índice NCO, con valores absolutos (izquierda) y específicos (derecha). Las formulaciones contienen distintos polioles $(OH_{170} \text{ en violeta y } OH_{220} \text{ en azul})$ y diferentes proporciones de agua (2 ppc en línea rellena y 4 ppc en línea punteada).

Además de los factores analizados en este apartado, a la hora de seleccionar una formulación se debe considerar el grado de biobasabilidad, una premisa importante para este trabajo de tesis. Se ha visto anteriormente que la utilización del poliol OH₁₇₀ conlleva a espumas más biobasadas que con el poliol OH₂₂₀, sin embargo, las espumas producidas con este último son las que presentaron mejores propiedades mecánicas, por lo que hay aquí una relación de compromiso y se deberá priorizar un aspecto sobre el otro, dado que no existe un equilibrio evidente entre ellos. Sin embargo, si se considerase que un 42,4% de biobasabilidad no es un valor menor, podría decirse que la espuma OH₂₂₀A₁NCO₁₅₀ es la alternativa más interesante en cuanto a las propiedades mecánicas: biobasabilidad de 42,4 %, módulo de compresión de 13,2 MPa y límite elástico de 0,59 MPa. Si se tiene en cuenta que los esfuerzos máximos de las espumas comerciales está en el orden 0,12-0,21 MPa (19), entonces puede concluirse que la formulación mencionada conlleva a espumas

rígidas de poliuretano con propiedades superiores a los especímenes tradicionales y con un grado de biobasabilidad aceptable. En cambio, si se desea maximizar la biobasabilidad, la espuma $OH_{220}A_1NCO_{105}$ es la mejor alternativa: 50,9% de contenido biobasado y un módulo de 9 MPa y un límite elástico de 0,27 MPa.

IV.2.4 Propiedades térmicas

El empleo de paneles rígidos de poliuretano en la industria de la construcción requiere que se comporten como aislantes térmicos, es decir, que su conductividad térmica sea baja. Esta propiedad se determina mediante un método transiente (descripto en la *Sección II.2.5*), en el que la constante de la conductividad térmica del material se calcula midiendo la evolución de la temperatura de la matriz luego de la aplicación de un pulso de calor. A continuación, en la **Figura 4.17** se muestran los resultados obtenidos para las espumas producidas en esta tesis:



Figura 4.17. En color azul corresponden a las espumas producidas con el poliol OH_{170} , mientras que las de color violeta al poliol OH_{220} , Por otro lado, la línea continua se corresponde con la menor proporción de agua (2 ppc) y la línea discontinua con la mayor proporción (4 ppc).

En primera instancia, debe señalarse que la medición de conductividades térmicas se realizó tomando al aire como referencia, obteniéndose una constante de 0,021 W/m.K, un valor relativamente bajo, razón por la cual se lo considera un aislante térmico (65).

En comparación, puede verse que todas las espumas producidas exhibieron constantes de conductividad mayores que el aire, independientemente de la formulación empleada, pero que algunas de ellas no son significativamente más grandes, por lo que su utilización en la industria de la construcción como soporte estructural no sólo se basa en sus buenas propiedades mecánicas, sino también en su capacidad de aislación térmica. Además, puede decirse que los valores obtenidos son comparables a los de las espumas comerciales, en torno a los 0,2-0-3 W/m.K (66).

Con respecto a los polioles, es evidente que ante la misma proporción de agente de espumado e índice NCO, el poliol OH_{220} produjo materiales más aislantes en comparación con las espumas producidas con el poliol OH_{170} , dado que se han medido en todos los casos menores valores de la constante de conductividad térmica. En los ensayos morfológicos se encontró que el tamaño de poro es menor para las espumas producidas con el poliol OH_{220} y este parece ser un factor determinante para la conductividad térmica: un menor tamaño de poro supone una mayor porosidad o un mayor número de poros por unidad volumétrica, lo que probablemente produzca una disipación de la energía de manera más eficiente (67). En espumas de celda cerrada la transferencia de calor es un fenómeno conjunto de radiación y conducción (tanto en fase sólida como gaseosa) cuya relación y magnitudes dependen de la densidad (68), un parámetro en que las espumas producidas con los distintos polioles no difirieron significativamente, por lo que la hipótesis del aumento de la porosidad cuando se utiliza el poliol OH_{220} cobra más fuerza en este aspecto.

En cuanto al índice NCO, en la mayoría de los casos existe una tendencia para las constantes de conductividad térmica, descendente a medida que se incrementa esta relación másica, y sólo para las espumas producidas con el poliol OH₂₂₀ y 2 *ppc* de agua no parece haber un efecto del índice NCO en la conductividad térmica. Para el resto de los casos se encontró que el incremento de este índice produce espumas con mayores capacidades de aislación térmica en todos los casos, situación que ya ha sido reportada en otras espumas poliuretánicas (41,55). Se sabe que un incremento de la cantidad relativa de grupos isocianato conlleva a la producción de celdas de menor tamaño y materiales con mayor porosidad, y aunque en este trabajo no fueron medidos los tamaños de poro

comparando los índices NCO de las formulaciones, puede tomarse a este hecho como la clave para explicar estos resultados.

Por último, otro parámetro importante para la conductividad térmica resultó ser la proporción de agente de espumado. Puede apreciarse claramente en el gráfico que la utilización de una mayor cantidad relativa de agua produjo materiales más aislantes, con menores capacidades de conducción térmica, ya que las constantes de conductividad medidas son menores con agua al 4 ppc que a 2 ppc, independientemente de la funcionalidad del poliol y del índice NCO que se considere. Como ya se ha dicho, un aumento en la cantidad de agente de espumado utilizado supone un incremento en el número de celdas por unidad de volumen y un decrecimiento en el espesor de sus paredes, de modo que se incrementa la porosidad. La diferencia no es tan significativa para el poliol OH₂₂₀, por lo que las formulaciones con la menor proporción de agua, más resistentes mecánicamente, son buenas alternativas en cuanto a la aislación térmica,

Puede concluirse entonces que, en pos de mejorar la capacidad aislante de las espumas, es preferible emplear el poliol OH_{220} y la mayor proporción de agua, mientras que es ventajoso usar índices NCO elevados. En el caso de que se deba tener en cuenta a las capacidades de aislación térmica y resistencia a la compresión, entonces las espumas producidas con el poliol OH_{220} y 2 ppc de agua es la mejor opción de todas las producidas.

IV.3 Conclusiones

En primera instancia, puede destacarse que se produjeron espumas empleando únicamente polioles biobasados, sintetizados a partir de aceite de soja epoxidado y ácido láctico. Esto implica que se lograron las mayores proporciones de componente biobasado posibles, dado que no se requirió un copoliol tradicional, y esto se debe a que los polioles de soja son altamente funcionalizados y contienen oligómeros que rigidizan convenientemente la matriz polimérica.

Por otro lado, fue posible determinar el efecto en las propiedades de las espumas poliuretánicas de la utilización de polioles con distinta funcionalidad y de la variación de dos parámetros de formulación, el índice NCO y la proporción de agente espumante. Pudo verse que la morfología y las propiedades térmicas y mecánicas dependen en gran medida de los parámetros de formulación, así como de la funcionalidad de los dos polioles seleccionados para este estudio. En detalle, incrementos en el índice NCO suponen la fabricación de espumas con mayores resistencia mecánica y capacidad de aislamiento térmico, al contrario de lo que ocurre con la proporción del agente de espumado. Así, pueden manipularse estas variables dependiendo de la aplicación que se desea para las espumas. Por ejemplo, si las matrices se emplean en la industria de las autopartes, se debería maximizar el índice NCO, sin importar el empobrecimiento en la conductividad térmica, mientras que si se fabrican paneles para construcción de edificios es preferible ceder en el desempeño mecánico en pos de favorecer el aislamiento térmico, utilizando entonces una mayor proporción de agente espumante.

Por último, si se desea preservar la biobasabilidad de las espumas sin perder aplicabilidad, se encontró que las espumas producidas con un poliol de funcionalidad de 220 mg KOH/g y agua en una proporción de 2 ppc son las opciones más adecuadas, dado que poseen óptimas condiciones de aislamiento térmico y de resistencia mecánica (incrementando con el índice NCO), además de un componente biobasado entre 42 y 50 por ciento. Más aún, puede decirse que las propiedades de esta espuma son equiparables, cuando no superadoras, respecto de las de espumas poliuretánicas comerciales producidas con polioles tradicionales y no renovables.

CAPÍTULO V

SÍNTESIS DE DISPERSIÓN ACUOSA DE POLIURETANO, FABRICACIÓN DE PELÍCULAS E INCORPORACIÓN DE NANOCELULOSA CRISTALINA



V.1 Introducción

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, la razón por la que los materiales poliuretánicos poseen un gran número de aplicaciones es, además de la variada oferta de precursores químicos, la posibilidad de fabricarlos en distintas matrices, como, por ejemplo, películas, espumas de celda cerrada o abierta, fibras, entre otras, lo que los convierte en materiales química y estructuralmente versátiles. La utilización de biopolioles de soja, entonces, podría extenderse a un gran número de materiales y aplicaciones, acrecentando así el empleo de precursores renovables y biobasados. En el capítulo anterior se estudió la producción de espumas rígidas por el método de inyección única con los biopolioles desarrollados con aceite de soja epoxidado y ácido láctico, y el presente capítulo trata sobre la obtención de matrices poliuretánicas a partir de sistemas fluidos, particularmente a partir de dispersiones acuosas, las cuales se prefieren hoy en día por motivos medioambientales por sobre las tradicionales soluciones preparadas con solventes orgánicos.

Las dispersiones poliuretánicas -comúnmente denominadas *látex* por su aspecto lechoso- se han empleado históricamente en la industria de las pinturas y barnices, es decir, como recubrimientos, constituyendo una película sobre un determinado sustrato y haciendo las veces de capa protectora. Por ejemplo, pueden nombrarse al cuero (69) o los metales (70), entre otros materiales que suelen ser recubiertos con poliuretanos. Hoy en día se conocen otras matrices y materiales que pueden ser fabricados a partir de dispersiones poliuretánicas, tales como fibras (71), esponjas (72), tintas (73) y adhesivos (74), y año tras año el requerimiento de matrices producidas a partir de éstas se incrementa notablemente. Tal como se ha comentado anteriormente, la industria global del poliuretánica no es ajena a esa situación, por lo que se ha planteado en este trabajo incursionar en la utilización de polioles sintetizados a partir de aceite de soja epoxidado y ácido láctico para fabricar poliuretanos de base acuosa, con el propósito de encontrar nuevas aplicaciones para estos precursores biobasados.

Por otro lado, la incorporación de refuerzos particulados y nanoestructurados en la matriz polimérica resulta en la constitución de materiales compuestos, en los cuales puede existir una fuerte interacción entre las partículas y las cadenas del polímero, dada la elevada relación área-volumen de las partículas, por lo que, en principio, se obtiene un

incremento importante en determinadas propiedades de los materiales, como las propiedades mecánicas, la resistencia térmica y química y la adhesión (75,76), entre otras. En el caso de los látex poliuretánicos, las aplicaciones más comunes para materiales compuestos son, desde ya, en el campo de las pinturas o recubrimientos (77), pero también en la producción de tintas para dispositivos electrónicos (78) y en biomedicina (76). En cuanto a los refuerzos particulados, se han utilizado una amplia variedad de partículas, como por ejemplo metales y óxidos metálicos (79,80), grafeno y otros derivados del carbono (81,82), celulosa (83), arcillas (84), etc. De todas ellas, las nanopartículas de celulosa se erigen como una de las alternativas más interesantes y acordes a los propósitos de este trabajo de tesis, ya que pueden obtenerse directamente a partir de diversas fuentes inagotables como las plantas y vegetales (85,86) y de la biosíntesis bacteriana (87,88), e incluso luego del tratamiento de residuos agrícolas y de papelería (89,90), lo que las convierte no sólo en materia prima renovable y biobasada, sino también en algunos casos en precursores relativamente baratos y accesibles, aspectos relevantes desde el punto de vista industrial.

A continuación, se detallan los aspectos más importantes en cuanto a la síntesis poliuretánica, particularmente la elección de precursores y los parámetros de reacción, y además se discuten los matices más relevantes de la utilización de celulosa como refuerzo nanoestructurado.

V.1.1 Sobre la síntesis poliuretánica

Los poliuretanos son, naturalmente, hidrofóbicos, por lo que las dispersiones acuosas poliuretánicas requieren que en su estructura existan no sólo los componentes básicos de estas macromoléculas, polioles y poliisocianatos, sino también un *emulsificante interno*, un diol que posee un grupo funcional ionizable, lo que le permite conferir una carga formal al polímero mediante una reacción de neutralización. De esta forma, las cadenas se ordenan formando partículas en cuya superficie se encuentran los residuos ionizados del emulsificante interno y en el interior las fracciones hidrofóbicas del polímero (**Figura 5.1**).



Figura 5.1. Representación de partículas de poli(uretano-urea).

Por otro lado, el peso molecular de los poliuretanos puede incrementarse empleando lo que se conoce como *extensores de cadena*, moléculas difuncionales con grupos alcohol o amina que reaccionan con residuos -NCO (**Figura 5.2**) produciendo, respectivamente, enlaces uretano o urea, por lo que se dice que las dispersiones son de poliuretano o poli(uretano-urea) dependiendo del tipo de extensor seleccionado. Los extensores amínicos reaccionan más rápidamente que los alcohólicos (hasta en un factor de 1000 (46)), por lo que en el caso de los poli(uretano-urea)s la extensión de cadena puede tener lugar conjuntamente con la dispersión del polímero en agua, con una tasa de reacción entre grupos isocianato y solvente baja, aunque no inexistente. Por último, pueden utilizarse *agentes entrecruzantes* (**Figura 5.3**), moléculas con múltiples funcionalidades alcohol o isocianato (al menos tres), las cuales trazan puentes intercatenarios que les imprimen rigidez a las macromoléculas, dado el carácter covalente del enlace.



Figura 5.2. Extensión de cadena en la síntesis de poliuretano.
Puede verse que los poliuretanos de base acuosa tienen, distintivamente, algunas funcionalidades (urea, carboxilato, amonio, etc.) que, junto con la naturaleza de las materias primas, les confieren características particulares a los materiales y determinan su comportamiento y propiedades. A continuación, se comentan las razones de la selección de cada componente.



Figura 5.3. Representación de un prepolímero poliuretánico entrecruzado.

En cuanto al poliisocianato, pueden emplearse para la síntesis de látex poliuretánicos moléculas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas, aunque éstas últimas son muy sensibles a la humedad y, por ende, su manipulación no es sencilla. En el caso de los látex producidos en esta tesis, se empleó un diisocianato cicloalifático denominado 4,4'- metilendiciclohexil diisocianato (**Figura 5.4**), más conocido como H12MDI por ser la versión hidrogenada del MDI (4,4' metilendifenil diisocianato). Su elección se debió a que se ha comprobado que los precursores alifáticos o cicloalifáticos producen materiales no citotóxicos, a diferencia de los aromáticos (91), por lo que los poliuretanos producidos con H12MDI podrían emplearse en aplicaciones biomédicas, una propuesta a priori interesante para los biopoliuretanos que podrían producirse con los polioles de soja. Por

otro lado, es destacable que este precursor produce materiales transparentes y es relativamente estable ante la humedad (92), lo que lo hace fácilmente manipulable. Además, su simetría facilita también la cristalización en polímeros segmentados, estructura que se comenta a continuación.



Figura 5.4. Estructura del H12MDI.

Por el lado de los polioles, los más ampliamente utilizados son de tipo poliéter, aunque se emplean también poliésteres y policarbonatos (**Figura 5.5**), y también es común la utilización de más de un tipo de poliol. Su elección dependerá de las características que se le desea conferir a los poliuretanos, ya que se ha visto que la naturaleza del poliol es determinante para las propiedades mecánicas y térmicas, resistencia a la humedad, poder cubritivo, protección ante la corrosión, etc. (93).



Figura 5.5. Estructura de polioles más ampliamente utilizados para la síntesis de poliuretanos.

En cuanto a las propiedades mecánicas, se conoce que los poliuretanos presentan una estructura de fases segmentadas que explica su comportamiento elastomérico -es decir, su capacidad de deformarse elásticamente- y su elevada resistencia mecánica. En esta separación de fases, los segmentos blandos están constituidos por el poliol, mientras que los segmentos rígidos se componen de los residuos del poliisocianato, el extensor de cadena, el emulsificante interno y el agente entrecruzante (**Figura 5.6**).



Figura 5.6. Estructura de un poliuretano segmentado.

En una estructura segmentada los residuos de los polioles no interactúan mediante puentes de hidrógeno con los enlaces uretano y urea, sino que lo hacen preferentemente mediante interacciones hidrofóbicas consigo mismos, ocurriendo en algunos casos la formación de cristales, pero también guardando cierta libertad de movimiento; por el lado de los segmentos rígidos, las interacciones mediante puentes de hidrógeno favorecen la cristalización y rigidizan al material. Ante la aplicación de una deformación o un estrés, los segmentos rígidos otorgan mayormente la resistencia del material, mientras que los segmentos blandos pueden alinearse a medida que avanza la fuerza aplicada, contrarrestándola, ofreciendo una resistencia adicional.

Retornando a la discusión de los polioles empleados en esta tesis, en primera instancia se usó únicamente uno de los biopolioles desarrollados en el *Capítulo III*, los cuales, como ya se ha visto, poseen muy alta funcionalidad, por lo que los materiales poliuretánicos resultaron altamente entrecruzados, prácticamente carentes de segmento blando y, consecuentemente, muy rígidos y quebradizos. Por esta razón, se decidió incorporar un copoliol poliéster, denominado poli- ε -caprolactona (PCL, **Figura 5.7**), con el objetivo de favorecer la segmentación de la estructura poliuretánica, aportar flexibilidad a las moléculas y obtener materiales con comportamiento elastomérico, no necesariamente con alta resistencia mecánica, pero sí formadores de película y otras matrices, con baja tendencia al quiebre.



Figura 5.7. Estructura de la poli-ɛ-caprolactona.

La proporción de poliol de soja, expresada como un porcentaje sobre la mezcla polialcohólica, es un aspecto importante para las propiedades de las matrices poliméricas, dado que afecta a la cantidad relativa de segmentos blandos y de agente entrecruzante, pero también lo es para la biobasabilidad de los materiales, es decir, el porcentaje de componentes de origen natural y renovable, una cantidad que se desea maximizar en pos de limitar el uso de los precursores tradicionales.

Con respecto a los demás componentes de los poliuretanos de base acuosa (**Figura 5.8**), se utilizó ácido dimetilolpropiónico (DMPA, por sus siglas en inglés) como emulsificante interno, un diol con funcionalidad carboxílica ampliamente utilizado en la industria del látex, cuyo grupo ácido es ionizado en una reacción de neutralización con la incorporación de trietilamina (TEA). Por el lado del extensor de cadena, se empleó etilendiamina (EDA), una diamina que, dada su alta reactividad, permite que ocurran

simultáneamente la extensión de cadena y la dispersión del polímero sin grandes riesgos de reacción entre isocianato y agua, aunque, desde ya, la reacción ocurre de todos modos.



Figura 5.8. Reactivos para la síntesis de poliuretano de base acuosa.

En cuanto al procedimiento de síntesis, explicado detalladamente en la *Sección II.3*, se lo denomina "método del prepolímero" porque primero tiene lugar una prepolimerización con grupos isocianato en exceso y, luego, ocurre la extensión de cadena y la dispersión del polímero extendido. En el caso de esta tesis, como se ha dicho, al emplearse EDA se obtienen poli(uretano-urea)s y las etapas de extensión de cadena y dispersión ocurren simultáneamente.



Figura 5.9. Procedimiento de síntesis de poliuretano de base acuosa.

V.1.2 Parámetros de reacción

Los pasos seguidos para la síntesis de dispersiones acuosas poliuretánicas por el método del prepolímero fueron descriptos detalladamente en la *Sección II.3.1*. Lo que no se ha discutido con detenimiento es acerca de los parámetros de la reacción.

Las propiedades de los materiales poliuretánicos dependen en gran medida de algunos parámetros de síntesis o formulación, entre los que se cuentan la relación equivalente entre grupos alcohol provenientes de los polioles y del DMPA (OH_{poliol}:OH_{DMPA}) -que determina la proporción de la funcionalidad carboxílica en la cadena-, la relación equivalente entre la suma total de grupos alcohol e isocianatos (NCO:OH) -que da cuenta de la cantidad de grupos isocianato libres en el prepolímero- y el porcentaje de neutralización del prepolímero -es decir, la proporción de grupos carboxílicos que son efectivamente neutralizados por la TEA-.

Con respecto a la relación entre equivalentes alcohol del poliol o los polioles y el DMPA, se trata de un parámetro que repercute directamente en la cantidad relativa de ácido carboxílico en la estructura polimérica, lo cual afecta a algunas propiedades de las dispersiones, como la estabilidad coloidal, el tamaño de partícula y la densidad de carga (20), así como a sus propiedades reológicas (94). Además, incide también sobre algunas propiedades de los materiales, como por ejemplo ocurre con las películas: se ha señalado que ocurre un efecto adverso sobre las propiedades mecánicas con la utilización de relativamente altos contenidos de DMPA, producto de una reducción de la cristalinidad (94), pero, por el contrario, también puede haber un aumento significativo del grado de hinchamiento (94,95), lo que podría ser relevante si se desea una capacidad liberación controlada o la degradación del material en medio acuoso. En el caso de esta tesis, y dado que los propósitos de aplicación de los látex eran a priori divergentes, se decidió emplear una relación OH_{poliol}:OH_{DMPA} de 1:1, de forma de producir dispersiones de partículas con suficiente densidad de carga para evitar floculaciones y que además conlleven a la obtención de materiales con propiedades aceptables para las aplicaciones en cuestión.

Por otro lado, en cuanto a la relación NCO:OH, es un parámetro que tiene en cuenta a los equivalentes isocianato y a los alcoholes provenientes del poliol (macrodiol) y el emulsificante, es decir, no se considera al extensor de cadena, ya que en el caso de los poli(uretano-urea) la extensión se realiza con diaminas y no con dioles. La relación NCO:OH es una condición que impacta en las propiedades de los materiales porque

establece las proporciones de las regiones blandas (formada por el macrodiol) y rígidas (poliisocianato, emulsificante, agentes entrecruzadores y extensor de cadena) en estos materiales segmentados, dado que un incremento de esta relación implica necesariamente una mayor incorporación de extensor de cadena, y por ende, un aumento de la cantidad relativa de segmentos rígidos en el material. Modificando este parámetro se pueden alterar numerosas propiedades de los poliuretanos, desde la hidrofilicidad y el grado de hinchamiento (96), hasta el grado de cristalinidad, la resistencia química y las propiedades mecánicas y térmicas (97). Como ya se ha dicho, en el caso de la síntesis de poli(uretanourea), el extensor de cadena es una diamina, por lo que se producen en la reacción con isocianato múltiples enlaces urea (Figura II.7), que les confieren a los materiales mayor rigidez que los enlaces uretano por la existencia de dobles puentes de hidrógeno intra- e intercatenarios (98). Teniendo en cuenta este último aspecto y que los polioles de soja poseen elevadas funcionalidades, lo que produce materiales altamente entrecruzados elevando así el porcentaje de segmentos rígidos-, se decidió utilizar una relación NCO:OH de 1,5:1, relativamente baja, que fue probada exitosamente en la síntesis de otros materiales producidos anteriormente en el grupo de investigación.

Finalmente, el grado de neutralización es el parámetro que mide como un porcentaje la cantidad de amina terciaria que se emplea para promover la ionización del emulsificante interno (*Figura II.8*), siendo éste de un 100 por ciento cuando se emplean cantidades equivalentes de los agentes ionizante y emulsificante, es decir, un equivalente amina por cada equivalente carboxílico. Se ha demostrado que este valor puede ser tan bajo como un 70 por ciento sin provocar coagulaciones y hasta se emplean cantidades excedentes de neutralizante, aunque el menor tamaño de partícula y la mayor estabilidad coloidal se obtienen con neutralizaciones del 100 por ciento (99). En este trabajo se empleó un exceso de agente ionizante, con el objetivo de lograr una ionización exhaustiva del prepolímero, incluso ante posibles pérdidas de TEA por evaporación, y evitar así la eventual pérdida de la estabilidad coloidal.

En la **Tabla 5.1** se resumen los parámetros de reacción empleados en esta parte de la tesis:

Parámetro	Valores	Detalles
Porcentaje de poliol de soja	0-100	Cantidad relativa de biopoliol en la mezcla de polioles. Determinante para el porcentaje de biobasabilidad de los materiales.
Porcentaje de PCL	0-100	Cantidad relativa de copoliol. Afecta a la proporción de segmentos blandos.
Relación equivalente OH _{polioles} :OH _{DMPA}	1:1	Determina el contenido relativo de emulsificante interno.
Relación equivalente NCO:OH _{totales}	1,5:1	Determina la cantidad de extensor de cadena que se utilizará. Se utilizó un valor relativamente bajo para no aumentar la rigidez de los materiales.
Porcentaje de neutralización	100%	Se utilizó TEA en exceso para evitar inconvenientes por evaporación y asegurar una neutralización exhaustiva.
Relación equivalente NH ₂ :NCO _{excedente}	1,1:1	Se incorporó una cantidad excedente de EDA para minimizar la reacción paralela entre isocianatos y agua, y la consecuente formación de urea (mayor rigidez).

Tabla 5.1. Parámetros de reacción para la síntesis de dispersiones de poli(uretano-urea).

V.1.3 Incorporación de nanopartículas de celulosa

La celulosa es una macromolécula de naturaleza hidrofóbica (Figura 5.10) que, además de obtenerse a partir de diversas fuentes, puede adoptar las formas de fibras o cristales nanoestructurados (100), cada una de ellas con características particulares y distintivas. En el caso de esta tesis, se emplearon nanopartículas de celulosa cristalina (CNC de ahora en más, por *celulosa nanocristalina*) disponibles comercialmente (Maine University), las cuales se adquieren en forma de polvo y son fácilmente dispersables en medio acuoso, lo que permitió incorporarlas a la matriz polimérica durante la síntesis (método *in-situ*, con la adición de las partículas en la mezcla de agua y EDA) o mezclando dispersiones acuosas ya constituidas del polímero y de la celulosa (método *ex-situ*), siendo estas alternativas un motivo de estudio en sí mismo, ya que interacciones entre la partícula y la cadena polimérica y la dispersabilidad de las partículas en la matriz se ven profundamente afectadas por la vía de incorporación (101), y por ende, también las

propiedades de los materiales compuestos. Por último, la cantidad relativa de partículas es de gran importancia a la hora de fabricar materiales reforzados, una cuestión de la que ya se han publicado numerosos artículos y que no fue investigada detalladamente en este trabajo de tesis. A fin de reducir el número de sistemas a estudiar, se decidió utilizar una proporción de CNC que impactara significativamente en las propiedades de los poliuretanos, determinándose luego de consultar bibliografía (102) que la utilización de refuerzo en un 1,5 por ciento en peso respecto de la matriz es una cantidad adecuada para evaluar el impacto de la utilización del refuerzo respecto de la matriz de base y de las distintas vías de incorporación.

En resumen, se empleó como refuerzo nanocelulosa cristalina, la cual fue incorporada en un 1,5 por ciento en peso y por dos métodos: durante la síntesis (etapa de extensión de cadena) y luego de la síntesis (mezcla de dispersiones).



Figura 5.10. Estructura de la celulosa.

V.1.4 Objetivos

Puede decirse, en líneas generales, que el presente capítulo ahonda en la síntesis de dispersiones acuosas de poli(uretano-urea) y de sistemas compuestos empleando, entre otros, biopoliol de soja y nanopartículas de celulosa cristalina. Específicamente, se estudió el efecto de la proporción másica de biopoliol de soja y el de las distintas vías de incorporación del refuerzo en las propiedades de películas fabricadas a partir de dichos látex.

V.2 Propiedades de las dispersiones poliuretánicas

Como se mencionó anteriormente, las propiedades de las dispersiones, así como de las matrices poliméricas, dependen en gran medida de la naturaleza de los precursores químicos y de los procesos de síntesis. Los látex preparados en este trabajo de tesis cuentan con cantidades relativas de biopoliol y PCL variables, además de la incorporación de CNC por las vías *in-situ* y *ex-situ*.

Para la síntesis de las matrices poliméricas de base se tomó a la proporción másica de biopoliol como el parámetro central, ya que la premisa fundamental de esta tesis es la maximización de la utilización de este precursor por las razones ya comentadas, por lo que las cantidades empleadas de los otros precursores se relacionaron a ese porcentaje y a los parámetros de reacción -los mismos valores para todos los casos- discutidos en la sección anterior. Así, para la nomenclatura de cada sistema (**Tabla 5.2**) se denotó la cantidad relativa del biopoliol con la letra S (por la palabra *soja*) seguida de un número que indica la cantidad porcentual de poliol de soja en la mezcla de polioles. Además, aunque no se muestran en la tabla, la nomenclatura de las dispersiones reforzadas indica si la vía de incorporación fue durante la síntesis (CNC-IN, por *in-situ*) o luego de la síntesis (CNC-EX, por *ex-situ*).

A continuación, se presentan las características fundamentales de los sistemas de base producidos y estudiados en este capítulo. Como se adelantó en la sección anterior, el uso del biopoliol como única fuente polialcohólica condujo a la obtención de sólidos discontinuos y quebradizos, prácticamente polvos, e incluso con una proporción del 30% de biopoliol en la mezcla de polioles se fabricaron películas frágiles y difícilmente manipulables, lo que finalmente marcó el límite de utilización del precursor biobasado en la producción de recubrimientos.

Sistema	Proporción de biopoliol	Proporción de PCL	Proporción de SB	Proporción de SR	Biobasabilidad
	%	%	%	%	%
So	0	100	67	33	0
S10	10	90	56	44	6
S20	20	80	45	55	11
S ₃₀ †	30	70	36	64	15
S100 [†]	100	0	0	100	31

Tabla 5.2. Características de las dispersiones poliuretánicas puras.

[†] Dispersión no formadora de películas continuas.

SB: segmentos blandos

SR: segmentos rígidos

V.2.1 Grado de avance de reacción

Tal como se mencionó en la *Sección II.3.2*, el grado de avance de la reacción de prepolimerización debió seguirse por espectroscopía infrarroja dado que, producto de la elevada viscosidad de la mezcla de reacción cuando se empleó el poliol de soja, se debió llevar a cabo la síntesis con una considerable adición de metiletilcetona, un solvente muy volátil, con una tasa de evaporación que impidió utilizar el método volumétrico de reacción entre isocianatos y di-*N*-butilamina.

La determinación de la cantidad residual de grupos isocianato (pico centrado en el espectro infrarrojo en 2266 cm⁻¹) a medida que transcurrió la reacción se realizó de forma relativa a bandas situada en el rango 3100-2700 cm⁻¹, asociadas a modos de estiramiento de enlaces C-H. Puede verse a continuación, en la **Figura 5.11** la variación de la intensidad relativa de la banda NCO en la síntesis del látex denominado S_{10} , además de una representación del grado de avance para otros procesos de síntesis en la figura conjunta.

Se aprecia que la prepolimerización ocurre con mayor velocidad dentro de las primeras dos horas de reacción para cualquiera de las formulaciones. Gracias a este estudio se estableció que el tiempo de reacción de prepolimerización para cualquiera de estos poliuretanos es mínimamente de 4 horas, puesto que el descenso de la señal relativa a isocianato prácticamente cesa alrededor de este momento.



Figura 5.11. **Izquierda:** Variación del espectro infrarrojo de la mezcla de reacción para la síntesis del poliuretano S10, en degradé (azul) a medida que avanza la reacción. **Derecha:** Grado de avance de reacción de prepolimerización de algunos poliuretanos de esta tesis: S_0 (naranja), S_{10} (azul) y S_{100} (violeta).

V.2.2 Propiedades fisicoquímicas

Las características de los materiales empleados como recubrimientos están fuertemente relacionadas a las propiedades de las dispersiones precursoras (103,104), por lo que en este trabajo de tesis se decidió estudiar algunas de las más relevantes (tamaño de partícula, densidad superficial de carga y viscosidad) y determinar el efecto de la proporción de biopoliol y de las vías de incorporación de CNC.

En la **Tabla 5.3** se presentan los resultados más importantes acerca del tamaño de partícula de las dispersiones listadas en la sección anterior. Se debe destacar que el ajuste fue hecho asumiendo una distribución Gaussiana (siguiendo el Manual Nicomp 380 Sección 2) y que los resultados obtenidos indican una correcta correlación en todos los casos. Puede observarse, en sentido general, que las partículas que forman las dispersiones poseen tamaños submicrométricos y que, en el caso de las matrices de base, el incremento de la proporción de biopoliol provocó un aumento en el tamaño promedio, lo que puede explicarse teniendo en cuenta que las dimensiones que éstas adquieren dependen en gran medida de la flexibilidad o libertad de movimiento de las cadenas poliméricas y su capacidad para compactarse (105), las cuales se ven severamente

afectadas por la incorporación del poliol de soja, el cual produce materiales con un alto porcentaje de segmentos rígidos, restringiendo la movilidad de las cadenas.

Por otro lado, la incorporación de CNC conllevó a resultados divergentes: en cuanto a la dispersión S₀, el diámetro de partícula de las dispersiones reforzadas fue mayor respecto del material puro, sin importar qué vía de incorporación se tenga en cuenta, por lo que podría suponerse que el refuerzo ha interferido en el empaquetamiento de las cadenas de este material segmentado, es decir, es probable que el contacto entre los residuos del poliol PCL en el material sea más íntimo y eficiente que con las partículas de la CNC, denotando cierta dificultad para la interacción entre las partículas y esta matriz; respecto de la dispersión S10, la incorporación del refuerzo ex-situ no provocó un aumento como había ocurrido para la dispersión S_0 , a diferencia de ocurrido en la vía *in*situ, en la que se obtuvieron partículas más pequeñas, por lo que puede proponerse que la incorporación del biopoliol propicia la existencia de interacciones que facilitan el empaquetamiento más eficiente de las cadenas, mayor aun cuando el refuerzo fue añadido durante la síntesis, tras lo cual ocupan menor espacio y disminuyen su tamaño; por último, es evidente que la incorporación de CNC en la dispersión S₂₀ trajo consigo una disminución en el tamaño de partícula, tanto en la vía ex-situ como en la in-situ, más importante aún en esta última, lo cual refuerza la hipótesis y demuestra que existen importantes interacciones entre las partículas y las matrices que contienen al poliol de soja, además, de una mayor eficiencia para éstas cuando la incorporación del refuerzo se da durante la síntesis.

Sistema	Tamaño de partícula ± desviación estándar (<i>nm</i>)
So	84 ± 76
$S_{0 \ CNC-IN}$	173 ± 117
S _{0 CNC-EX}	164 ± 95
S ₁₀	136 ± 122
${f S}_{10\ { m CNC-IN}}$	108 ± 77
$S_{10 \ CNC-EX}$	144 ± 120
S20	143 ± 88
S ₂₀ cnc-in	89 ± 65
$S_{20 \ CNC-EX}$	131 ± 96
S ₃₀	157 ± 141
S100	213 ± 33

Tabla 5.3. Tamaño de partículas y desviaciones estándar de los diferentes sistemas.



Figura 5.12. Potencial zeta (izquierda) y movilidad electroforética (derecha) de dispersiones poliuretánicas con distintas proporciones de polioles de PCL y soja, sin reforzar (azul) y reforzadas con CNC por vías *in-situ* (violeta) y *ex-situ* (naranja).

Con respecto al potencial zeta de las dispersiones (Figura 5.12), se encontró, en primera instancia, que la incorporación del biopoliol produjo una disminución del potencial eléctrico, indicando un decrecimiento de la densidad de carga, probablemente relacionado al incremento en el tamaño de partícula, ya que la cantidad relativa de grupos carboxilato debería ser la misma, aunque no puede descartarse que exista una modificación en la distribución de los grupos carboxilato, ya que se ha demostrado que no todos los grupos ionizados se sitúan naturalmente en la superficie, sino que existe una distribución radial que depende de la estructura del polímero (106). Por una u otra razón, podría decirse que el aumento de la proporción del precursor biobasado produce partículas más propensas a la aglomeración y, por ende, dispersiones con menor estabilidad coloidal. Por otro lado, la incorporación de CNC provocó un marcado aumento de las densidades superficiales de carga cuando la vía fue in-situ, otorgándole mayor estabilidad a las dispersiones y contrarrestando la merma en el potencial zeta producida por la utilización del biopoliol, mientras que la adición de partículas luego de la síntesis no supuso un cambio significativo en cuanto al potencial zeta respecto de las matrices de base. Para hallar una explicación a estos resultados debe tenerse en cuenta que la nanocelulosa cristalina podría interactuar mediante fuerzas hidrofóbicas con los fragmentos menos hidrofílicos de la matriz polimérica -improbable, dado que, de lo contrario, debería haberse observado una disminución del tamaño de partícula para el sistema S₀-, pero existe una mayor probabilidad de que ocurra mediante puentes de hidrógeno con los segmentos rígidos, de mayor hidrofilicidad, y a juzgar por lo observado en este apartado, podría promoverse una mayor segregación de fases que produzca la

expulsión de los grupos carboxilato del interior de la estructura, incrementando la densidad de carga superficial y, consecuentemente, el potencial zeta de las dispersiones. Dado el aumento del valor absoluto del potencial zeta con la incorporación *in-situ*, se evidencia que el fenómeno antes descripto probablemente sea más importante cuando la adición se realiza durante la etapa de extensión de cadena, más que cuando se mezclan dispersiones del polímero y de las partículas de CNC.

Una cuestión para destacar es que la determinación del potencial zeta (z, en la ecuación a continuación), ampliamente utilizado para evaluar la estabilidad coloidal, se realiza a partir de la medición de la movilidad electroforética (U_E) de las partículas y de la aplicación de lo que se conoce como ecuación de Henry:

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(\kappa a)}{3\eta}$$

Dicha ecuación requiere de una estimación o medición de algunos parámetros del sistema, como su viscosidad (η) y constante dieléctrica (ε), además de una función (f(κ a)) que depende del tamaño de partícula y equivale a 1 ó 1,5 según los modelos propuestos por Smoluchowski o Hückel, respectivamente, los cuales tienen distintos criterios en cuanto a propiedades de las dispersiones que no se discutirán aquí. Así, los valores medidos e informados de potencial zeta no dejan de ser estimaciones, por lo que es útil considerar la variación de la movilidad electroforética, proporcional al potencial, con el contenido de poliol de soja y con la incorporación de CNC por las sendas vías. Los resultados se muestran en la **Figura 5.12** y se discuten a continuación.

En cuanto a la proporción de biopoliol, se observó que un aumento en este parámetro produjo una clara disminución en el valor absoluto de la movilidad electroforética de las partículas, por lo que puede confirmarse que su utilización atenta contra la velocidad traslacional de éstas y, en última instancia, contra la estabilidad coloidal; por otro lado, las formulaciones compuestas mediante el método *in-situ* tuvieron mayores movilidades electroforéticas que las de base, mientras que las preparadas *ex-situ* no mostraron diferencias significativas, lo que nuevamente demuestra que la incorporación del nanorrefuerzo en este caso sólo es ventajosa en este aspecto cuando son incorporadas durante la síntesis.

Puede concluirse de este ensayo, entonces, que el empleo de poliol de soja no es beneficioso para la estabilidad de los coloides, ya que produce una merma en la movilidad electroforética, el potencial zeta y la densidad superficial de carga, pero que la incorporación de nanopartículas de celulosa, únicamente por la vía *in-situ*, logra contrarrestar este efecto.



Figura 5.13. Viscosidad rotacional de dispersiones poliuretánicas con distintos contenidos de poliol de soja (azul) y reforzadas con nanopartículas de celulosa por vías *in-situ* (violeta) y *ex-situ* (naranja).

Con respecto a la reología de las dispersiones, se sabe que la viscosidad de éstas se relaciona directamente con el tamaño de las partículas en la dispersión (107). Puede verse que para los materiales no reforzados el incremento del contenido de biopoliol provoca una disminución considerable en la viscosidad, debido al incremento del tamaño de partículas. En cuanto a las nanopartículas, se ha comprobado que influyen considerablemente en la viscosidad de las dispersiones poliuretánicas (40), a punto tal de que se las ha señalado como moduladores reológicos (41), siendo por ello de gran utilidad para impresiones 3D, una aplicación en auge para estas dispersiones. Puede apreciarse que los resultados obtenidos (**Figura 5.13**) son coherentes con lo publicado para este tipo de partículas (CNC), con los sistemas reforzados poseyendo mayores viscosidades que

las matrices de base (108) debido a que se establecen interacciones entre agua y nanopartículas (78), más favorecidas en el sistema *ex-situ*, en el que probablemente la dispersión de partículas en la matriz sea menos homogénea, tal como ha ocurrido en otros casos (109).

En resumen, puede decirse que la incorporación de biopoliol en la estructura polimérica supone una disminución de la viscosidad de las dispersiones, con una tendencia similar ante la presencia de nanorrefuerzos, los cuales sí actúan como moduladores reológicos, incrementando la viscosidad del sistema. Además, es evidente que existe una mayor interacción entre nanopartículas y matriz cuando la incorporación fue hecha *in-situ*.

V.3 Fabricación y caracterización de películas

Como se mencionó antes en este capítulo, inicialmente se empleó un poliol de soja como único componente polialcohólico en la síntesis de dispersiones acuosas para la formación de películas, dando como resultado un látex denominado S₁₀₀, el depositado sobre una superficie plana (técnica *de casting, Sección II.4.1*) y encontrándose que esa formulación no conlleva a la formación de películas continuas y manipulables, sino a la obtención de sólidos con aspecto de vidrio astillado (**Figura 5.14d**). Los recubrimientos (**Figuras 5.14a, b** y **c**) se obtuvieron, finalmente, con la incorporación de un copoliol, poli-ε-caprolactona, y fueron caracterizados por distintas técnicas para evaluar el efecto de la variación de la proporción de polioles.

Por otro lado, se incorporaron nanopartículas de celulosa cristalina por dos vías, repitiéndose las caracterizaciones y comparándolas entre ellas y con las matrices de base. En esta sección, entonces, se muestran y discuten los resultados de caracterización de las películas formadas por el *casteo* de las dispersiones listadas en la **Tabla 5.1** y sus contrapartes compuestas por las vías *in-situ* y *ex-situ*.



Figura 5.14. Imágenes de las películas obtenidas con los poliuretanos S_0 (A), S_{10} (B), S_{20} (C) y S_{100} (D).

V.3.1 Fracción gel

El grado de entrecruzamiento de los poliuretanos producidos con las dispersiones de base fue determinado por disolución a temperatura ambiente con tetrahidrofurano (*Sección II.4.2*). Los resultados se presentan a continuación, en la **Tabla 5.4**:

Sistema	Fracción gel (%)		
S_0	2 ± 1		
S ₁₀	5 ± 1		
S ₂₀	22 ± 4		
S ₃₀	91 ± 3		
S ₁₀₀	93 ± 2		

Tabla 5.4. Fracción gel (grado de entrecruzamiento) de materiales poliuretánicos según el contenido de poliol de soja en su composición.

En primera instancia, puede observarse que todos los materiales producidos en esta tesis contienen una porción de su masa insoluble en THF, incluso el sistema S_0 , para el cual no se empleó un agente entrecruzante, por lo que era esperable a priori que todas sus cadenas, altamente hidrofóbicas, sean solubilizadas por este solvente. Este resultado se debe a que, tal como se explicó anteriormente, durante la etapa de extensión de cadena existe una pequeña porción de grupos -NCO provenientes del prepolímero que reaccionan con agua a pesar de la presencia de EDA (aproximadamente, 1000 veces más reactiva que el agua), lo que conlleva a la producción de una baja cantidad relativa de enlaces urea intercatenarios (ver **Figura 5.2**) que dan como resultado la existencia del solvente y, consecuentemente, los materiales cuentan con un grado de entrecruzamiento distinto de cero debido, en primera instancia, a las reacciones de extensión de cadena.

Por otro lado, con respecto al poliol de soja, es claro que su incorporación provoca un marcado incremento de la fracción gel, tal vez no tan importante cuando se empleó un 10% de éste en la mezcla de polioles, pero sí a partir de una utilización del 20%, y alcanzándose un grado de entrecruzamiento del 93% cuando se utilizó únicamente este poliol en la formulación.

Es sabido que la utilización de reactivos con más de dos grupos funcionales iguales en la síntesis poliuretánica conlleva a un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, y se ha demostrado que afecta considerablemente a las propiedades mecánicas de los recubrimientos (38), dependiendo tanto de la funcionalidad del agente entrecruzante como de su contenido en la mezcla de reacción, interfiriendo en la formación de cristales de polímeros segmentados (aumentando la flexibilidad) con pequeñas proporciones, pero, en el otro extremo, produciendo materiales rígidos y quebradizos cuando la utilización es elevada, tal como ocurrió cuando se empleó el biopoliol en, al menos, un 30% de la mezcla de polioles. Esta es la explicación de por qué existe una limitación en la incorporación de poliol de soja en las formulaciones de los materiales poliuretánicos de esta tesis.

En conclusión, puede decirse que el biopoliol actúa como un agente entrecruzante y provoca un incremento drástico en la fracción gel de los poliuretanos. Además, pudo verse que con sólo un 30% de biopoliol en la mezcla de polioles el grado de entrecruzamiento superó el 90%, razón por la cual dicha formulación fue incapaz de formar películas continuas.

Las películas de base S_0 , S_{10} y S_{20} , así como también el sólido de característica vidriosa, S_{100} , fueron estudiados por calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría a fin de comprender su comportamiento a distintas temperaturas y su dinámica de degradación térmica. En cuanto a los materiales compuestos, se consideró preponderante únicamente el estudio de calorimetría diferencial de barrido con el objetivo de analizar el efecto de la inserción de nanopartículas y las distintas vías de incorporación en su estructura cristalina y en las transiciones de fase respecto de las matrices poliméricas de base.

Las curvas de calentamiento del ensayo calorimétrico de las matrices poliméricas de base se muestran en la **Figura 5.15**.



Figura 5.15. Termogramas de las matrices poliméricas de base S_0 (azul), S_{10} (violeta), S_{20} (naranja) y S_{100} (verde)

Como se aprecia en la **Figura 5.15**, los termogramas de las matrices poliméricas no exhiben picos de fusión en el rango estudiado, pero sí son evidentes las transiciones

vítreas, que ocurren cuando las cadenas poliméricas adquieren cierta movilidad y dejan el estado vítreo para pasar al gomoso.

La poli-ε-caprolactona empleada en esta tesis posee una estructura semicristalina y exhibe un pico de fusión alrededor de los 47 °C (110). La existencia de picos de fusión en materiales producidos únicamente con este poliol depende de los precursores seleccionados y de que las condiciones de síntesis y de fabricación de las películas propicien la formación de dominios cristalinos. Por ejemplo, en un trabajo publicado por Vadillo *et al.* (110) sobre la producción de un látex empleando PCL no se encontraron picos de fusión y se explicó que esto se debió a una integración eficiente del poliéster en la estructura polimérica, por lo que la constitución de dominios cristalinos de PCL no tuvieron lugar y en los termogramas sólo se apreciaron transiciones vítreas correspondientes a los segmentos blandos y rígidos del material. Por otro lado, Król et al. (111) propusieron que la capacidad de cristalización de las fracciones de PCL está relacionada con la naturaleza del poliisocianato empleado en la síntesis, pero que no existe un impedimento para la formación de cristales, encontrándose, de hecho, picos de fusión tanto para los segmentos rígidos como para los blandos.

En el caso particular de las matrices producidas en esta tesis, fue posible identificar transiciones vítreas a bajas y altas temperaturas, asignadas a los segmentos blandos y rígidos, respectivamente, en cambio, no se evidenciaron picos de fusión, lo que da cuenta de que existe una separación de fases pero que la formación de cristales se ve restringida. En la **Tabla 5.5** se resumen los datos más importantes obtenidos de los termogramas.

Para las matrices poliméricas S_0 y S_{100} , es decir, las producidas únicamente con PCL y el biopoliol, respectivamente, se observó una situación disímil en cuanto a sus transiciones vítreas, siendo más importante la de segmentos blandos para la PCL y, al contrario, de un mayor compromiso energético la de los segmentos rígidos para el biopoliol, un resultado esperable teniendo en cuenta el gran entrecruzamiento que posee el poliuretano S_{100} y la situación opuesta del sistema S_0 . Por otro lado, la incorporación del biopoliol provocó cambios en las transiciones respecto del sistema S_0 : la temperatura a la que ocurre la transición vítrea de los segmentos blandos se incrementa con el contenido de biopoliol, mientras que la energía asociada disminuye, lo que da cuenta de que decrece la proporción de residuos blandos, tal como se evidenció en el ensayo de fracción gel, pero que entre ellos las interacciones son más intensas, es decir, que se incrementa la separación de fases; en cuanto a los segmentos rígidos, la transiciones se desplazan a mayores temperaturas y con mayores valores del calor asociado a medida que

se incorpora más biopoliol, relacionado esto al crecimiento del entrecruzamiento, con una clara tendencia hacia el comportamiento observado para el sistema S_{100} . En definitiva, la incorporación de biopoliol no sólo incrementa el entrecruzamiento, sino que también promueve la separación de fases.

T Sistema	Temperatura de transición vítrea de segmentos blandos	ΔН	Temperatura de transición vítrea de segmentos rígidos	ΔH
	°C	mW/g	°C	mW/g
S_0	-55	62	59,5	10
$S_{0\;\text{CNC-IN}}$	-57	36	45,7	19
$S_{0 \; \text{CNC-EX}}$	-54,7	47	41,9	16
S_{10}	-54,4	38	60,1	15
$S_{10\;CNC\text{-}IN}$	-56	38	47,4	21
$S_{10\;CNC\text{-}EX}$	-54,0	30	42,3	19
S ₂₀	-52,3	26	62,5	17
$S_{20\;\mathrm{CNC-IN}}$	-55,1	32	46,3	15
$S_{20\rm CNC-EX}$	-53,7	28	42,5	13
S ₁₀₀	-42,6	15	70,1	57

 Tabla 5.5. Temperaturas de transición vítrea y calores asociados en matrices poliméricas y en materiales compuestos.

Con respecto a los materiales compuestos, se observa que las transiciones vítreas de los segmentos blandos ocurrieron a temperaturas ligeramente menores respecto de las matrices de base, es decir, que las interacciones de los residuos de PCL se volvieron menos intensas con la incorporación de partículas; además, en algunos casos hubo un decrecimiento de la energía asociada a dichas interacciones, señal de que hubo una interrupción por la presencia de la CNC, ya sea por interacción partícula-matriz o por la obstaculización de las interacciones entre residuos blandos, lo que no puede determinarse con este ensayo. Por otro lado, cuando se trata de los segmentos rígidos la incorporación de nanopartículas sí parece tener un efecto importante en las transiciones vítreas, ya que en todos los casos se observa una considerable disminución de la temperatura necesaria para que ocurra la transición, denotando que la intensidad de las interacciones intercatenarias merma por la presencia de las nanopartículas.



Figura 5.16. Curvas de residuo porcentual y tasa de degradación térmica de los materiales S_0 (naranja), S_{10} (violeta), S_{20} (azul) y S_{100} (verde).

Con respecto a las vías de incorporación, los sistemas *ex-situ* son los más perturbados en cuanto a la transición vítrea de los segmentos rígidos, es decir que las partículas, de alguna manera, atenúan las interacciones entre ellos, aunque, nuevamente, no es posible determinar si es porque se generan nuevas interacciones con las partículas o si éstas impiden las originales del polímero, sin embargo, dado que los valores de temperatura y energía asociada son mayores para los sistemas *in-situ* puede hipotetizarse que en ese caso existen interacciones entre la matriz y las partículas, pero que también se propician en cierta forma las interacciones intercatenarias, algo que ocurriría si la distribución de partículas en la matriz fuera homogénea, es decir, no concentrada en los segmentos rígidos.

En cuanto a la termogravimetría, en la **Figura 5.16** se muestran las curvas de cantidad residual y pérdida diferencial de masa obtenidas para los sistemas estudiados por calorimetría diferencial, mientras que los resultados más relevantes se resumen en la **Tabla 5.6**. Es importante destacar que para determinar la temperatura de inicio de

descomposición se tomó a la pérdida del 5% de la masa como indicador del comienzo de la degradación, tal como se propone en la bibliografía consultada (112–114).

	Primera etapa		Segunda etapa			Final	
Sistema	Inicio*	Máximo	Pérdida de masa	Inicio	Máximo	Pérdida de masa	Residuo a T=600 °C
	°C	°C	%	°C	°C	%	%
So	231	290	92,5	412	430	5,5	2,0
S10	234	299	82,7	390	438	16,0	1,3
S20	234	305	75,3	372	442	23,3	1,4
S100	235	331	54,6	368	456	42,1	3,3

Tabla 5.6. Parámetros relevantes de la degradación térmica de PU producidos con PCL y/o poliol de soja.

*Medido a partir de la pérdida de un 5% de la masa inicial.

Como se aprecia en la **Tabla 5.6**, en líneas generales los materiales son estables frente a la temperatura hasta, al menos, los 230 °C, sin una clara distinción entre ellos en cuanto a temperatura inicial de descomposición. Este hecho puede ser de gran importancia si la aplicación de estos materiales fuera biomédica, ya que su esterilización podría llevarse a cabo empleando calor húmedo o seco, en cuyos casos se emplean temperaturas de hasta 120° C y 170 °C (115), respectivamente, resultando así en sistemas potencialmente aplicables, si bien deberían realizarse ensayos específicos para tal fin.

En cuanto a la cinética de degradación, se observa un proceso de dos etapas, típica de los poliuretanos (116). La primera de ellas resultó ser en todos los casos la principal vía de descomposición y está relacionada a la descondensación de los enlaces uretano -es decir, el retrotraimiento de la reacción de condensación durante la síntesis- y a la degradación de grupos funcionales carbonílicos, por un lado, de los enlaces urea generados en la extensión de cadena (113) y, por otro, de los grupos éster provenientes de los polioles (117), los cuales existen en mayor proporción en la policaprolactona que en el biopoliol, razón por la cual la masa relativa degradada disminuye a medida que se incorpora el precursor biobasado en la formulación. En cuanto a la segunda etapa, se ha propuesto que está vinculada a la degradación de las porciones hidrocarbonadas de los segmentos blandos (118,119), en mayor proporción en el biopoliol que en el poliéster, a

punto tal que en el caso de la matriz S_{100} esta etapa supuso una pérdida del 42% de la masa.

Así, puede decirse que la resistencia a la degradación térmica de estos materiales es suficiente para proponerlos para aplicaciones biomédicas, sin tener en cuenta en este trabajo si son idóneos o no para tal fin, sino únicamente evaluando la posibilidad de esterilización, por ejemplo, mediante autoclave, una de las vías más comunes y accesibles. Por otro lado, la incorporación de biopoliol incrementa la resistencia de los materiales, dado que disminuye la cantidad relativa de grupos carbonílicos en la estructura, más termolábiles que las cadenas hidrocarbonadas del biopoliol.

V.3.3 Propiedades fisicoquímicas

La composición molecular y la presencia de diferentes grupos funcionales son factores de gran relevancia para explicar las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales poliuretánicos. Así, para las matrices de base y los materiales compuestos se realizaron estudios de espectroscopías Raman e infrarroja, siguiendo los procedimientos detallados en la *Sección II.4.2*.

Con respecto a la región infrarroja, en la **Figura 5.17** se muestran los espectros de las matrices de base listadas y del poliol de soja utilizado en todas las formulaciones. Puede decirse, en primera instancia, que los espectros de las matrices se diferencian del precursor en varias bandas, naturalmente. Por ejemplo, en la región de enlaces O-H y N-H, por encima de los 3000 cm⁻¹, mientras el poliol exhibe una ancha banda con centro en los 3500 cm⁻¹ -típica de alcoholes, como ya se ha visto en el *Capítulo III*-, los poliuretanos presentan una banda en torno de los 3300 cm⁻¹, relacionada a estiramiento de los enlaces N-H de grupos uretano y urea, demostrando así que no existe en ningún caso un exceso de poliol o la existencia de grupos alcohólicos sin reaccionar.



Figura 5.17. Comparación de espectros infrarrojos de poliol de soja (amarillo) y matrices poliuretánicas de base S_0 (naranja), S_{10} (violeta) y S_{20} (azul).

Por otro lado, también hay claras diferencias en la región comprendida entre 2000-600 cm⁻¹ (**Figura 5.18**), donde el poliol exhibe un conjunto de bandas descriptas normalmente como su *huella dactilar espectral* (120), en la que se manifiestan las absorciones de modos vibracionales correspondientes a los enlaces C-H y C-O, la que es evidente y se acrecienta en los espectros poliuretánicos a medida que se incorpora biopoliol en su estructura; además, las señales de las funciones uretano y urea, ausentes en el poliol, también son perceptibles en los espectros poliuretánicos, por ejemplo, las bandas localizadas en 1535 cm⁻¹ (estiramiento de enlace C-N de urea), 1240 cm⁻¹ (estiramiento asimétrico de enlace uretano) y 1040 cm⁻¹ (estiramiento simétrico de enlace uretano) (121), las que se incrementan a medida que se incorpora una mayor cantidad de biopoliol por la disminución de la cantidad relativa de PCL en la mezcla de reacción.



Figura 5.18. Comparación de espectros infrarrojos de poliol de soja (amarillo) y matrices poliméricas S_0 (naranja), S_{10} (violeta) y S_{20} (azul) en la región comprendida entre 2000-600 cm⁻¹.

La espectroscopía infrarroja es también útil para evaluar otros aspectos acerca de la incorporación de biopoliol y de nanocelulosa, ya que no sólo puede analizarse la naturaleza de los grupos funcionales presentes en las estructuras moleculares sino también las interacciones que determinan en gran medida el comportamiento de los materiales. Por medio de la deconvolución de algunas bandas -un método matemático en el cual se modela una señal espectroscópica como la contribución de varias señales individuales- se puede estudiar la proporción de enlaces uretano y urea, además de la existencia de puentes de hidrógeno entre éstos (122,123), los que afectan a algunas propiedades de los poliuretanos, tales como el grado de separación de fases, la interacción con solventes, la biodegradabilidad y las propiedades mecánicas. Con el objetivo de dilucidar la estructura interna de los materiales y cómo la incorporación de biopoliol y nanocelulosa pudiera afectarla, se estudiaron las señales N-H de uretano y urea (3700-3100 cm⁻¹) y las carbonílicas (1800-1600 cm⁻¹), las cuales se componen de las bandas asociadas a carbonilos de grupos éster (1725 cm⁻¹) de los precursores PCL y poliol de soja y a enlaces uretano (1725 cm⁻¹) y urea (1660-1630 cm⁻¹), formados tras la reacción de síntesis.

Por el lado del estiramiento N-H, si bien no es posible discernir si la señal proviene de enlaces uretano o urea, ambos constituyentes de los segmentos rígidos de los materiales, es posible determinar la cantidad relativa de estos grupos que presentan puentes de hidrógeno (banda centrada en 3340 cm⁻¹) y de aquellos libres de estas interacciones (3520 cm⁻¹), tal como se ve en la **Figura 5.19** (los cálculos fueron hechos en modo absorbancia). Las intensidades relativas de absorción, expresadas como porcentajes, se presentan en la **Tabla 5.7**.



Figura 5.19. Deconvolución de la banda N-H presente en el espectro infrarrojo del sistema S_{100} (izquierda) y comparación de las curvas original y ajuste (derecha).

Puede verse que todos los poliuretanos producidos cuentan con una elevada proporción de grupos N-H interactuantes (más del 75%), y que este número aumenta con la incorporación del biopoliol en la formulación, alcanzando el máximo valor para el sistema S_{100} . Para sistemas similares al poliuretano S_0 -es decir, con macrodioles poliéster- se ha encontrado que el grupo carbonilo que cumple la función de aceptor de los puentes de hidrógeno no es, principalmente, el del éster del macrodiol (componente del segmento blando) sino el de los enlaces urea y uretano (122), es decir, que las interacciones N-H/C=O existirían mayormente entre los segmentos rígidos, otra evidencia de la existencia de segmentación de este polímero; así, puede relacionarse esta apreciación con lo observado en el ensayo calorimétrico: la matriz S_0 es un sistema segmentado. Por otro lado, la incorporación de biopoliol supone un incremento de la proporción de enlaces N-H que interaccionan mediante puentes de hidrógeno, al punto tal que menos del 15% de éstos permanecen libres de interacciones en el sistema S_{20} , situación que se profundiza aún más en el sistema S_{100} , el cual no está compuesto por PCL. Como se ha visto, la introducción del biopoliol produce un crecimiento importante en el grado de

entrecruzamiento de los poliuretanos, por lo que puede decirse que el entrecruzamiento químico facilita las interacciones por puentes de hidrógeno, es decir, el entrecruzamiento físico. Por lo tanto, puede concluirse en este apartado que por espectroscopía puede evidenciarse la segmentación de los poliuretanos y que la utilización de biopoliol conlleva a la obtención de materiales altamente entrecruzados, tanto química como físicamente.

Sistema	N-Henlazado	N-H _{libre}
S_{0}	79,1	20,9
So cnc-in	82,1	17,9
S _{0 CNC-EX}	89,1	10,9
S ₁₀	82,7	17,3
S _{10 CNC-IN}	93,4	6,6
S _{10 CNC-EX}	94,8	5,2
S_{20}	85,7	14,3
S _{20 CNC-IN}	86,8	13,2
S _{20 CNC-EX}	88,1	11,9
S_{100}	92,8	7,2

 Tabla 5.7. Cantidades relativas (%) de enlaces N-H libres y enlazados por puentes de hidrógeno en las matrices poliméricas y los sistemas reforzados.

En cuanto a la incorporación de nanopartículas, se aprecia un incremento en la señal de grupos N-H interactuantes en la matriz S_0 , un fenómeno encontrado en otros materiales compuestos, en los se observó un incremento en la cantidad relativa de puentes de hidrógeno y se propuso que puede deberse a interacciones entre los enlaces glicosídicos de las partículas y los grupos N-H de los dominios rígidos de los polímeros (124), pero también a que la presencia de partículas produce un alineamiento de las cadenas poliméricas, de forma tal que un mayor número de puentes de hidrógeno puede ser tendido (125). La primera de estas hipótesis cobra sentido porque los segmentos blandos carecen de grupos que puedan hacer las veces de donor en el puente de hidrógeno, por lo que se acepta en este trabajo que la interacción matriz-partícula ocurre no sólo por interacciones de tipo hidrofóbicas con los segmentos blandos sino también mediante puentes de hidrógeno con los segmentos rígidos, constituidos por enlaces urea y uretano. Por otro lado, la comparación de las vías de incorporación muestra que se establecen más

interacciones por la vía *ex-situ*, es decir, cuando se incorporan partículas al polímero constituido, segmentado, por lo que puede proponerse que la incorporación *in-situ* logra una mayor dispersión de las partículas en la matriz, de modo que se establece un menor número de interacciones con los segmentos rígidos, un hecho demostrado en otros sistemas compuestos a base de poliuretanos y nanopartículas (101,109). Estos resultados se replican en los sistemas compuestos por las matrices S_{10} y S_{20} y se correlacionan con lo observado en el ensayo calorimétrico.

En conclusión, el estudio de las bandas N-H evidenció y corroboró la segmentación en los polímeros, profundizada por la incorporación de biopoliol, mientras que la introducción de las nanopartículas conlleva a mayores interacciones de los segmentos rígidos mediante puentes de hidrógeno, más aún cuando son agregadas luego de la síntesis.

Por otro lado, como se muestra en la **Figura 5.20**, entre las señales carbonílicas se puede distinguir claramente no sólo las correspondientes a urea y uretano, sino también dentro de éstas se diferencian las contribuciones de los grupos interactuantes y los no interactuantes mediante puentes de hidrógeno. Se pueden asignar las bandas de la siguiente manera (122):

- 1635 cm⁻¹, C=O de urea enlazado físicamente mediante puentes de hidrógeno,
- 1660 cm⁻¹, C=O de urea libre de interacciones físicas,
- 1705 cm⁻¹, C=O de uretano o éster enlazado físicamente mediante puentes de hidrógeno,
- 1725 cm⁻¹, C=O de uretano o éster libre de interacciones físicas.



Figura 5.20. Deconvolución de la banda carbonílica en la región 1800-1600 cm⁻¹ (izquierda) y comparación de las curvas original y ajuste (derecha).

Entonces, puede tomarse a la señal carbonílica como la resultante de las contribuciones de las cuatro señales mencionadas y agrupar a éstas según correspondan a uretano/éster (indistinguibles) o a urea. Las intensidades relativas de dichas señales se listan en la **Tabla 5.8**, en la que además se incluye la fracción de estos grupos que presentan puentes de hidrógeno.

Cuando se trata de los matrices poliméricas puras, puede verse en todos los casos que los grupos carbonilo se corresponden principalmente con enlaces uretano o éster, cuya cantidad relativa decrece a medida que se incorpora poliol de soja, lo cual puede explicarse teniendo en cuenta la alta cantidad de grupos carbonilo aportados por la policaprolactona. Por otro lado, es interesante resaltar que la incorporación de biopoliol en un 10 y 20% supone un incremento en la fracción de enlazada de los grupos funcionales estudiados, lo cual demuestra nuevamente que el entrecruzamiento en el prepolímero propicia la formación de puentes de hidrógeno.

Con respecto a los materiales compuestos, puede verse que la incorporación de nanopartículas interrumpió las interacciones de los grupos éster/uretano en el sistema S₀, puesto que hubo una disminución de las fracciones enlazadas, pero, contrariamente, hubo un aumento de la fracción interactuante de los grupos urea, mayor cuando la incorporación fue en la etapa de extensión de cadena. Esta tendencia también es apreciable para los materiales compuestos formados por las matrices S₁₀ y S₂₀. Dada la elevada cantidad de grupos éster aportado por la PCL y teniendo en cuenta lo observado en el ensayo calorimétrico puede proponerse que la incorporación de partículas interrumpe las interacciones de los segmentos blandos; por otro lado, dado el incremento de la proporción de ureas interactuantes puede confirmase que la interacción entre polímero y matriz también se da mediante los segmentos rígidos, los únicos que cuentan con enlaces N-H donores de puentes de hidrógeno, y el hecho de que la interacción sea menor cuando la incorporación fue in-situ indica claramente que de esta forma se dispersan más las partículas en la matriz, mientras que al ser incorporadas luego de la síntesis hay una mayor posibilidad de interacción mediante puentes de hidrógeno con los segmentos rígidos, por lo que también se debería experimentar una mayor segmentación.

Sistema	C=O uretano/éster		(C=O urea
	Total (%)	Fracción enlazada	Total (%)	Fracción enlazada
S ₀	89,3	0,50	10,7	0,15
S _{0 CNC-IN}	86,5	0,30	13,5	0,20
S _{0 CNC-EX}	88,8	0,35	11,2	0,46
S_{10}	85,3	0,54	14,7	0,18
S _{10 CNC-IN}	82,2	0,58	17,8	0,18
S _{10 CNC-EX}	85,0	0,57	15,0	0,61
S_{20}	81,8	0,6	18,2	0,19
S _{20 CNC-IN}	81,6	0,58	18,4	0,24
S _{20 CNC-EX}	82,0	0,43	18,0	0,67
S100	77,6	0,59	22,4	0,28

 Tabla 5.8. Composición porcentual de enlaces uretano/éster o urea y sus fracciones enlazadas mediante puentes de hidrógeno en matrices de base y compuestas.

Los estudios de espectroscopía infrarroja conducen, en resumidas cuentas, a las siguientes conclusiones: en primer lugar, se corroboró que las matrices poliméricas de base presentan una estructura segmentada; con respecto a la proporción de biopoliol, se ha demostrado que una mayor cantidad relativa propicia las interacciones intercatenarias de puentes de hidrógeno, es decir, el entrecruzamiento químico favorece al entrecruzamiento físico; por último, las nanopartículas afectan estructuralmente a las matrices poliméricas, interaccionando mediante puentes de hidrógeno con los segmentos rígidos, más aún cuando son agregadas luego de la síntesis, con una distribución más heterogénea en la matriz, en la que existe además una mayor separación de fases.

El análisis molecular de las matrices poliméricas y los materiales compuestos se llevó a cabo también mediante la espectroscopía Raman. En la **Figura 5.21** se muestran fragmentos de las señales obtenidas para el poliol de soja y las distintas matrices poliméricas. La región espectral seleccionada fue la comprendida entre 1600-700 cm⁻¹, la cual contiene los resultados más interesantes o es la que denota las particularidades de cada muestra.



Figura 5.21. **Izquierda:** Comparación de espectros Raman en la región 1600-700 cm⁻¹ del poliol de soja (amarillo) y las distintas matrices poliméricas: S_0 (naranja), S_{10} (violeta), S_{20} (azul) y S_{100} (verde). **Derecha:** se muestran los espectros obtenidos para nanocelulosa cristalina (negro) y la matriz S_0 de base (naranja más oscuro) y reforzada por la vía *in-situ* (naranja intermedio) y *ex-situ* (naranja más claro, arriba).

Se observan para el material precursor señales de gran intensidad centradas en 1440 y 1300 cm⁻¹, relacionadas a transiciones electrónicas de las cadenas hidrocarbonadas y a la vibración del enlace C-O (126). Dichas bandas también se aprecian claramente en los espectros de las matrices poliméricas, correspondiéndole no sólo al biopoliol sino también a la PCL, por lo que las señales de uno y otro se acoplan. Por otro lado, a medida que se incorpora una mayor cantidad relativa de biopoliol se nota un incremento en las señales centradas en 1360, 1265 y 1100 cm⁻¹, asignadas a transiciones vibracionales del grupo metileno, estiramientos de enlaces amida y C-O, respectivamente, lo que se relaciona directamente con la merma en la fracción másica de PCL en la mezcla de reacción.

En cuanto a la incorporación de celulosa, se encontró como era esperable que los espectros de los materiales compuestos no presentan grandes desviaciones respecto de las matrices poliméricas de base, o más bien que no se relaciona claramente el espectro de la CNC con lo observado para los materiales compuestos, dado que la cantidad del refuerzo es extremadamente baja, relativamente hablando, como ya se ha comentado anteriormente. Puede verse, por ejemplo, que la incorporación de las nanopartículas provoca un incremento en la señal vibracional del enlace C-O (1095 cm⁻¹) en el espectro de la matriz S₀, siendo dicha señal la más importante para el refuerzo, y que el resto del espectro no muestra grandes alteraciones, situación que se replica para las matrices S₁₀ y S₂₀. En esta línea, no es posible apreciar un efecto en relación a las vías de incorporación.

En conclusión, la espectroscopía Raman evidencia principalmente el decrecimiento de la proporción de policaprolactona en la mezcla de reacción a medida que se incorpora biopoliol, mientras que la incorporación de nanopartículas no tiene un efecto significativo en los espectros respecto de los obtenidos para las matrices poliméricas, y así no es posible analizar el efecto de las vías de incorporación de nanopartículas desde esta perspectiva.

Por último, las matrices poliméricas y los materiales compuestos fueron estudiados también por espectroscopía UV-Visible, con el objetivo de analizar su interacción con la radiación electromagnética en este rango, una cuestión importante, por ejemplo, para una posible aplicación como recubrimientos. A simple vista se observa que las películas son traslúcidas y que las preparadas a partir de dispersiones producidas con el poliol de soja son coloreadas, con un tono amarillento cada vez más intenso a medida que aumenta el porcentaje de biopoliol utilizado en la mezcla de polioles (esto ya se había indicado en la **Figura 5.14**), por lo que podría suponerse que los poliuretanos con poliol de soja son capaces de interaccionar con la radiación en el rango de UV-visible, absorbiendo y protegiendo de ésta al sustrato.

Dicha hipótesis puede corroborarse evaluando los espectros obtenidos para el biopoliol y las matrices de base S_0 , S_{10} y S_{20} (**Figura 5.22**). Cabe mencionar que debido a la heterogeneidad en el espesor de las películas poliméricas no fue posible realizar un estudio cuantitativo a partir de estas medidas, por lo que se normalizaron los espectros y se procedió a compararlos solamente en forma cualitativa.

En primer lugar, se observa para el biopoliol dos regiones de absorción, una centrada en los 260 nm, relacionada a transiciones de tipo n- π^* del grupo carbonilo, generalmente débiles, y otra más significativa con máximo en los 330 nm, la cual se extiende en la región visible hasta los 600 nm y puede emparentarse con las transiciones π - π^* de las insaturaciones del triglicérido de base (127,128), lo que explica su coloración amarillenta, teniendo en cuenta que a una absorción en la región 300-450 nm le sigue una emisión en la región 500-700 nm, exhibiendo los colores amarillo y naranja (**Figura 5.23**). Esto da indicios de bajos rendimientos en la reacción de epoxidación, ya que, como se ha encontrado en otro caso (129), una alta eficiencia en dicho proceso debería conllevar a la obtención de un producto saturado y, consecuentemente, incoloro, dada la inexistencia de enlaces múltiples en los cuales tengan lugar transiciones de tipo π - π^* .



Figura 5.22. Espectros UV-Visible de poliol de soja (amarillo) y de películas producidas a partir de las dispersiones S_0 (naranja), S_{10} (violeta) y S_{20} (azul).

Con respecto a los poliuretanos, el material S₀ no presentó una absorción significativa por encima de los 400 nm, lo que explica su transparencia a simple vista, pero sí una mayor interacción con la radiación en la región ultravioleta cercana, incluso volviéndose opaco por debajo de los 250 nm -lo que se debe a las transiciones electrónicas típicas de moléculas orgánicas poliatómicas (130)-, indicando que un sustrato estaría potencialmente protegido de la radiación ultravioleta si estuviera cubierto por este poliuretano. Por otro lado, los materiales producidos con el biopoliol (sistemas S₁₀ y S₂₀) también exhibieron opacidad en el UV cercano, incluso con mayores absorciones en el rango 350-400 nm, y con mermas en la transmisión dentro de la región visible hasta los 550 nm, pudiendo apreciarse una clara incidencia del biopoliol. Así, es apropiado decir que las películas poliuretánicas son protectoras ante la radiación ultravioleta, más aún si se producen con el biopoliol, aunque de esta forma también se impone su coloración amarillenta, es decir, que el recubrimiento no es transparente, por lo que la utilización de las películas biobasadas encuentra algunas limitaciones si se pretenden usar como barnices (sistemas sin pigmentar).



Figura 5.23. La absorción de radiación en una determinada longitud de onda se condice con una emisión en longitudes de onda diametralmente opuestas en el círculo cromático.

Con respecto a la incorporación de partículas, en la **Figura 5.24** se muestra la comparación de los espectros obtenidos para las matrices de base y compuestas. En el caso de la matriz S_0 , puede verse que, a diferencia de la matriz de base, cuya interacción con la radiación se limitaba a la región ultravioleta, los espectros obtenidos para los materiales compuestos exhibieron una merma en la transmitancia que se extendió hasta la región visible, con un máximo alrededor de los 350 nm, lo que se debe a las transiciones de la celulosa, una molécula poliatómica; en cuanto a las vías de incorporación, no existen diferencias cualitativas significativas entre los espectros de ambos sistemas compuestos. Por otro lado, la incorporación de CNC en las matrices S_{10} y S_{20} no alteró los espectros en la región visible pero sí tuvo un impacto en la región ultravioleta cercana, incrementando la absorción alrededor de los 300 nm, tal como había sucedido con la matriz S_0 , nuevamente sin mayores diferencias en cuanto a las vías de incorporación.

Puede concluirse entonces que la utilización de biopoliol en la formulación de los poliuretanos supone una ventaja para el objetivo de proteger a un potencial sustrato de la radiación, dado el incremento que se observó en la absorción de la luz en la región UV-visible respecto de la matriz S₀. Por otro lado, la incorporación de nanopartículas de
celulosa, tanto por la vía *in-situ* como por la *ex-situ*, provocó mermas en la transmitancia en la región ultravioleta cercana en todos los casos, por lo que puede considerarse su efecto complementario al producido por el biopoliol.



Figura 5.24. Comparación de espectros UV-Visible de las matrices de base S_0 (arriba, a la izquierda), S_{10} (arriba, a la derecha) y S_{20} (abajo) y sus contrapartes compuestas. En todos los casos, la matriz de base es la curva más oscura, mientras que la reforzadas *in-situ* y *ex-situ* poseen los mismos colores en tonos intermedio y más claro, respectivamente.

V.3.4 Propiedades mecánicas

Sobre las matrices S_0 , S_{10} y S_{20} y sobre los materiales compuestos con CNC por las dos vías de incorporación empleadas se realizaron ensayos mecánicos de tracción, los cuales permitieron evaluar el comportamiento en el rango elástico (módulo de Young o elástico) y las condiciones de esfuerzo y elongación que propician la rotura. En la **Tabla 5.9** se muestran los resultados obtenidos para las matrices poliméricas y para los materiales compuestos. Además, pueden apreciarse curvas esfuerzo-elongación representativas para estos materiales en la **Figura 5.25**.

Sistema	Módulo elástico	Elongación en rotura	Carga máxima
	МРа	mm/mm	MPa
S_0	17 ± 1	$6,3\pm0,5$	$5,6\pm0,5$
S _{0 CNC-IN}	<i>30</i> ± <i>3</i>	$3,2 \pm 0,3$	$5,2\pm0,5$
S _{0 CNC-EX}	<i>40</i> ± <i>3</i>	$3,6\pm0,3$	$6,3\pm0,5$
S_{10}	18 ± 2	<i>6,3</i> ± <i>0,5</i>	<i>6,1</i> ± <i>0,6</i>
S _{10 CNC-IN}	86 ± 15	$1,5\pm0,2$	6 ± 1
S _{10 CNC-EX}	101 ± 8	$0,8\pm0,4$	$7,4\pm0,7$
S_{20}	102 ± 18	$0,5\pm0,1$	11 ± 2
S _{20 CNC-IN}	112 ± 9	$I,I\pm0,I$	$6,2\pm0,9$
S _{20 CNC-EX}	203 ± 29	<i>1,9</i> ± <i>0,2</i>	<i>9,8</i> ± <i>0,7</i>

Tabla 5.9. Propiedades mecánicas de matrices poliméricas y sus materiales compuestos.

Puede verse en la figura que no existen diferencias significativas en el comportamiento de los sistemas S_0 y S_{10} , mientras que la utilización de un 20% de biopoliol en la mezcla de polioles conllevó a la obtención de un material notablemente más resistente, a juzgar por el módulo elástico, pero también más propenso a la fractura una vez superado el límite elástico (sólo un 50% de elongación respecto de su longitud inicial). El comportamiento de las matrices S_0 y S_{10} es el típico para materiales plásticos, de resistencia y dureza intermedias, capaces de deformarse tanto elástica como plásticamente antes de la fractura; por otro lado, la matriz S_{20} exhibió un comportamiento característico de materiales quebradizos, los que poseen aún más elevada resistencia que los plásticos, pero baja extensibilidad, es decir, que prácticamente no se deforman sino que se fracturan una vez que se supera el límite elástico (131).



Figura 5.25. Curvas de esfuerzo-deformación en ensayo de tracción de las películas producidas con las matrices de base S_0 (naranja), S_{10} (violeta) y S_{20} (azul).

Puede verse en la **Tabla 5.9** que los parámetros de elongación en rotura, carga máxima y módulo elástico son similares para los sistemas S_0 y S_{10} . En las caracterizaciones realizadas sobre estos sistemas se observó que sus fracciones gel son bajas y no necesariamente muy distintas (2 y 5%, respectivamente), mientras que la matriz que contiene el biopoliol en un 10% está más segmentada, según lo observado en calorimetría y espectroscopía infrarroja, sin embargo, la elevada proporción de segmentos blandos que existe en los dos sistemas parece ser más importante para las propiedades mecánicas que las diferencias mencionadas. En cuanto a la matriz S₂₀, sus elevadas resistencia y rigidez también pueden relacionarse con los resultados observados en las caracterizaciones, ya que se ha visto que posee un elevado grado de entrecruzamiento físico, así como también que su fracción gel (entrecruzamiento químico, 22%) es considerablemente más alta que las medidas para S₀ y S₁₀, y lo suficientemente elevada como para hacer de éste un material frágil o quebradizo.

En cuanto a los materiales compuestos, se observa una mayor resistencia para aquellos en los que las partículas fueron agregadas luego de la síntesis. Se ha visto que de esta forma se favorece la segmentación y, consecuentemente, las interacciones, tanto de tipo hidrofóbicas entre segmentos blandos como de puentes de hidrógeno entre segmentos rígidos y partículas. Por otro lado, para los sistemas S_0 y S_{10} se observa una marcada disminución en la elongación en rotura, por lo que puede decirse que estas matrices ganan en resistencia o se endurecen, pero pierden en extensibilidad, algo que se ha asociado en sistemas similares a la alta rigidez de la nanocelulosa cristalina (132); al contrario, en el sistema S_{20} se vio que los materiales compuestos aumentaron la extensibilidad respecto de la matriz de base, lo que se relaciona directamente con el incremento en la segmentación que se observó en los ensayos de calorimetría y espectroscopía.

Como conclusión de este ensayo, puede decirse que la resistencia a la tracción se incrementa en las matrices poliméricas con la utilización de biopoliol, pero que en una proporción del 20% se obtienen películas con elevada fragilidad. Es posible destacar al entrecruzamiento químico, que propicia el entrecruzamiento físico y favorece la segmentación, como el parámetro más importante para las propiedades mecánicas cuando se analiza el contenido de biopoliol. Por otro lado, este ensayo evidenció una vez más que las nanopartículas afectan a la estructura de las matrices, dando como resultado un aumento considerable de la resistencia mecánica de los sistemas y que tanto las interacciones de puente de hidrógeno entre partículas y segmento rígido como las hidrofóbicas entre los segmentos blandos son de gran importancia en este aspecto.

V.3.5 Grado de hinchamiento

Siguiendo el protocolo detallado en la *Sección II.4.5*, se realizaron medidas de absorción de agua destilada de películas preparadas a partir de las matrices de base formadoras de película y sus compuestos. En la **Figura 5.26** se muestran las curvas de absorción para los materiales no reforzados, mientras que en la **Figura 5.27** se presentan los resultados obtenidos para los sistemas reforzados por las distintas vías. Finalmente, en la **Tabla 5.10** se exhibe el grado de hinchamiento en el equilibrio para cada material, medido a las 80 horas de iniciado el ensayo, tras haberse alcanzado una meseta en la cinética de absorción, por lo que se puede considerar a éste el tiempo "infinito" del experimento.



Figura 5.26. Cinética de absorción de agua para los sistemas poliuretánicos no reforzados S_0 (naranja), S₁₀ (violeta) y S₂₀ (azul).

Se aprecia en la Figura 5.26 que no hay diferencias significativas en la cinética de absorción para los materiales S₀ y S₁₀, incorporando éstos en el equilibrio más de la mitad de su peso en agua, mientras que la formulación S₂₀ llegó a una meseta con un valor relativamente bajo (8%) en sólo tres horas de exposición. Así, puede decirse que el poliuretano S₂₀, el más entrecruzado y rígido de los materiales de base, es el menos higroscópico. Este resultado puede explicarse, en primera instancia, teniendo en cuenta las estructuras de los monómeros polialcohólicos constituyentes, ya que la εpolicaprolactona es un poliéster, un polímero con múltiples grupos éster que pueden establecer puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, mientras que el poliol de soja es una molécula de mayor carácter hidrofóbico. Por otro lado, la PCL es difuncional, por lo que los poliuretanos producidos con este reactivo teóricamente no son entrecruzados (a pesar de que su fracción gel no es cero, como ya se mostró en la Sección V.2.1) y sus cadenas poseen cierta movilidad; al contrario, el poliol de soja posee muy alta funcionalidad, lo que produce un entrecruzamiento químico en el polímero, tal como se evidenció en el ensayo de fracción gel, y los materiales con estas características forman redes muy rígidas y difícilmente penetrables para el solvente (133). Así, es esperable que

la matriz S_0 sea la que incorpora una mayor proporción de agua, mientras que el grado de absorción del poliuretano S_{20} sea naturalmente bajo en comparación con los materiales con menor proporción de biopoliol; por último, en cuanto a S_{10} , el resultado de absorción de agua se condice con los resultados de fracción gel: el grado de entrecruzamiento no es tan elevado y la incorporación de solvente dentro de la red polimérica no se ve impedida, por lo que no hay diferencia significativa en este aspecto respecto del material producido únicamente con PCL.

Con respecto a los materiales reforzados (**Figura 5.27**), puede apreciarse que ninguno de ellos superó una absorción del 30% en el equilibrio, por lo que puede decirse que hay una superioridad de los materiales de base en este aspecto. En cuanto a las vías de incorporación, para las matrices S_0 y S_{10} se encontró que los compuestos formados por la vía *ex-situ*, las más rígidas en cada caso, resultaron ser los más hidrofóbicos, demostrando que la pérdida de movilidad de las cadenas es determinante para la absorción de agua. Al contrario, para la matriz S_{20} , altamente entrecruzada, la incorporación de partículas (que, se había visto, favorece la segmentación) resultó en mayores absorciones por ganancia de movilidad de los segmentos blandos.

Puede entonces concluirse para este ensayo, por un lado, que, por encima de un 10% de incorporación de poliol de soja se reduce la capacidad de absorción de agua de los poliuretanos, mientras que la incorporación de nanopartículas actúa en sentido opuesto en este aspecto para todos los materiales, excepto para el poliuretano S₂₀, cuya higroscopicidad se incrementa por la incorporación de CNC, más aún si la adición se da tras la síntesis, donde la interacción entre celulosa y los segmentos rígidos del polímero parece ser más efectiva y promueve una segmentación en el material que, suponemos, permite la exposición de los fragmentos del poliéster para su interacción mediante puentes de hidrógeno con el agua.



Figura 5.27. Comparación de cinética de absorción de matrices de base y reforzadas para los sistemas S_0 (naranja), S_{10} (violeta) y S_{20} (azul). En todos los casos, la matriz de base se corresponde con el tono más oscuro, mientras que las reforzadas por las vías *in*-situ y *ex-situ* se representan con el mismo color que la matriz, pero en tono intermedio y más claro, respectivamente.

Sistema	Absorción de agua (%)
S_0	60 ± 5
$S_{0\ CNC-IN}$	30 ± 4
${ m S}_{0\ { m CNC-EX}}$	29 ± 5
S ₁₀	54 ± 5
$S_{\rm 10\ CNC-IN}$	27 ± 4
$S_{10 \text{ CNC-EX}}$	4 ± 2
S ₂₀	8 ± 2
$S_{20\ \mathrm{CNC-IN}}$	14 ± 4
$S_{20 \ CNC-EX}$	19 ± 4

Tabla 5.10. Porcentaje de absorción de agua en el equilibrio para
matrices de base y sistemas reforzados.

V.4 Conclusiones

Se sintetizaron dispersiones acuosas de poli(uretano-urea) empleando policaprolactona y un biopoliol producido a partir de aceite de soja epoxidado y ácido láctico, y además se incorporaron nanopartículas de celulosa cristalina, tanto durante como después de la síntesis.

Con respecto a las propiedades de las dispersiones, se ha demostrado que la incorporación del biopoliol afecta negativamente a la estabilidad coloidal, disminuyendo la carga superficial y la viscosidad e incrementando el tamaño de partícula, mientras que el refuerzo con nanocelulosa tiene el efecto opuesto, especialmente mediante la vía *insitu*, por lo que la utilización de ambos reactivos podría considerarse como complementaria en este aspecto.

En cuanto a las matrices poliméricas, se halló que la preparación de películas se ve limitada a una utilización del biopoliol del 20% de la mezcla de polioles, contando así hasta un 11% de contenido biobasado. Si bien podría parecer un valor bajo, lo cierto es que la industria poliuretánica es una de las principales en polímeros a nivel mundial y el empleo de ese porcentaje de biopoliol de soja representa en términos absolutos una cantidad muy importante.

Más allá de la biobasabilidad, se encontró que la incorporación del biopoliol, una molécula de muy alta funcionalidad, produce materiales altamente entrecruzados y afecta considerablemente la estructura de las matrices, causando un gran aumento en la fracción gel, el desplazamiento de las temperaturas de transición vítreas y la alteración de las interacciones intermoleculares y la separación de fases. Además, se observó que la utilización del poliol de soja conlleva a la producción de matrices más termorresistentes que el poliuretano producido con PCL, y también con menor grado de hinchamiento, mayor absorción de la radiación UV-Vis y resistencia mecánica, por lo que se concluye que ante una potencial aplicación como tecubrimiento el empleo de poliol de soja garantiza buenos resultados, actuando como barrera protectora de la radiación y la humedad, en comparación con el poliuretano producido con PCL, siempre y cuando no sea un inconveniente el tono amarillento que el biopoliol les confiere a las películas.

En cuanto a las nanopartículas, se halló que las propiedades de los materiales compuestos se ven claramente afectadas por su presencia, dado que existe una alteración de la estructura por interacciones con la matriz, modificando así la separación de fases, aparentemente con una dispersión más homogénea cuando la incorporación se realiza durante la etapa de extensión de cadena. En cuanto al desempeño de los compuestos como lámina protectora, se vio un incremento en las propiedades mecánicas respecto de las matrices de base, en mayor grado cuando la incorporación fue *ex-situ*, y una complementariedad con el biopoliol en cuanto a la absorción de la radiación ultravioleta y visible; por otro lado, la higroscopicidad se vio afectada por la presencia de nanopartículas, dado que las matrices más flexibles (S₀ y S₁₀) se rigidizaron y se minimizó la absorción de agua, mientras que la matriz S₂₀, originalmente más rígida, incrementó su grado de hinchamiento, posiblemente debido a una ganancia de movilidad de los segmentos blandos, aunque de todos modos la absorción no fue elevada.

De esta forma, se concluye que las matrices producidas en esta parte de la tesis resultaron ser interesantes y eficientes para ser aplicadas como recubrimientos, y que tanto la incorporación del biopoliol como de las nanopartículas de celulosa cristalina fueron ventajosas partiendo desde la base de un poliuretano producido con PCL como único componente polialcohólico.

CAPÍTULO VI

FABRICACIÓN DE FIBRAS ELECTROHILADAS A PARTIR DE LÁTEX POLIURETÁNICO BIOBASADO



VI.1 Introducción

Tal como se ha mencionado anteriormente, además de películas o recubrimientos, la aplicación más tradicional de los látex poliuretánicos, existe un gran número de matrices que pueden fabricarse a partir de éstos, lo que no implica necesariamente un nuevo proceso de síntesis, sino que es la misma dispersión la que se emplea, denotando una destacada característica de los poliuretanos de base acuosa: su versatilidad para producir materiales químicamente similares, pero estructuralmente diversos.

Una de las matrices que pueden ser fabricadas empleando dispersiones acuosas poliuretánicas y que se encuentran entre las más novedosas y estudiadas en la actualidad son las fibras, producidas a través de la técnica comúnmente denominada *electrohilado* (*electrospinning*, en inglés), y de ello se trata este capítulo.

VI.1.1. Sobre la técnica del electrohilado

El electrohilado (**Figura 6.1**) es un proceso en el cual se acelera una solución o una dispersión polimérica hacia una lámina colectora por efecto de la aplicación de potencial eléctrico y, en algunos casos, por acción conjunta con la gravedad, dependiendo de si la disposición hacia el colector es horizontal o vertical. En cualquier caso, microgotas de la dispersión o solución pierden solvente por evaporación a medida que se acercan al colector, mientras que el polímero conforma una fibra continua hasta depositarse en estado seco o con trazas de solvente. Dependiendo de algunos parámetros del proceso y de las características de la dispersión o solución pueden fabricarse fibras nano- o microestructuradas (134,135) que pueden constituir tridimensionalmente materiales con porosidades interconectadas y elevadas relaciones área-volumen (136). Además, las fibras poliméricas pueden ser reforzadas, funcionalizadas o tratadas para adquirir determinadas propiedades, de forma tal de ser aplicadas en un amplio rango de disciplinas o campos, como ser la biomedicina (137), la electrónica (138) y muchas más, lo que ha convertido al electrohilado en una técnica relevante en la industria de los materiales poliméricos.

Un sistema *electrohilable* es una solución o dispersión que se compone, idealmente, de un polímero con relativamente alto peso molecular y un solvente con elevada presión

de vapor, de forma que, en su trayecto hacia el colector y a medida que se evapora el solvente, las cadenas macromoleculares forman una fibra flexible y elástica, capaz de soportar el estrés mecánico.



Figura 6.1. Esquema de electrohilado en disposición vertical.

En el caso de los poliuretanos de base acuosa, la escasa evaporación del solvente a temperatura ambiente y los relativamente bajos pesos moleculares de las cadenas poliméricas podrían ser limitantes operativas, pero la restricción real para el electrohilado yace en una característica intrínseca de estos sistemas: las cargas superficiales, estrictamente necesarias para asegurar la estabilidad de las dispersiones, no permiten una rápida coalescencia de las partículas y la constitución de una fibra, por lo que, más que un hilado, ante la aplicación del potencial eléctrico los látex son redispersados en aire conformando un aerosol, lo que finalmente resulta en el depósito de micro- o nanoesferas sobre el colector (139). Sin embargo, dada la versatilidad química de los materiales poliuretánicos, ha habido un esfuerzo por parte de la comunidad científica por fabricar fibras poliuretánicas empleando dispersiones acuosas. La primera experiencia

satisfactoria fue reportada por Buruaga *et al.* (71), quienes hallaron que la incorporación de un polímero hidrosoluble (polietilenglicol, 900 kDa; **Figura 6.2**) era clave para la obtención de fibras, siendo el responsable de su formación, y pudiendo ser removido luego de constituidas las matrices con tan sólo la inmersión del sistema en agua por el lapso de 24 horas, por lo que finalmente podría decirse que las fibras se componían únicamente de poliuretano. El proceso se representó en la **Figura 2.8** (*Sección II.5.1*).



Figura 6.2. Estructura del polietilenglicol.

A partir de este descubrimiento se llevó a cabo la fabricación de fibras poliuretánicas a partir de dispersiones de diversas composiciones (137,140) y se avanzó también en la utilización de sistemas compuestos por poliuretano y nanopartículas mediante el mismo proceso y empleando el mismo polímero hidrosoluble (141,142), obteniéndose así fibras nanocompuestas. Así, podría suponerse que los látex estudiados en el capítulo anterior de esta tesis para la producción de recubrimientos podrían emplearse también para fabricar fibras, por lo que se propuso en este trabajo, en primera instancia, emplear la dispersión S₁₀₀ -cuyo único componente polialcohólico es el biopoliol de soja para fabricar matrices porosas biobasadas, algo inédito hasta el momento. Así, en caso de que se obtuvieran resultados promisorios, por medio del electrohilado se podrían hallar potenciales nuevas aplicaciones para este material y maximizar el grado de biobasabilidad de la matriz.

Además de tener como propósito la fabricación de fibras a partir de látex basado en un biopoliol de soja, en este trabajo de tesis se propuso dilucidar algunas cuestiones no abordadas en profundidad en los trabajos referenciados, con el objetivo de comprender detalladamente el proceso de electrohilado de dispersiones acuosas poliuretánicas.

En primer lugar, en los trabajos en cuestión se calificó al PEG como molde, es decir, como material responsable de constituir una estructura con una forma definida que permitiera la coalescencia del poliuretano, sin embargo, no se mostró evidencia que justifique esta afirmación, por lo que puede decirse que se desconoce su verdadera disposición en las fibras. En segundo lugar, su incorporación a la dispersión acuosa se realizó siempre en la misma concentración, sin una justificación adecuada, por lo que se desconoce el efecto de la concentración del polímero hidrosoluble en las propiedades de las fibras. En tercer lugar, se asume que la remoción de PEG es exhaustiva, sin embargo, no se muestran resultados que lo confirmen, por lo que las presuntas fibras poliuretánicas podrían contener restos de este polímero, cierto grado de impureza, por lo que se requieren resultados que indiquen una purificación exitosa. Por último, se empleó únicamente PEG de peso molecular de 900 kDa, mientras que en el caso de esta tesis se disponía de uno de menor tamaño (600 kDa), por lo que se intentó llevar adelante el proceso modificando este aspecto.

Inicialmente, se propuso llevar a cabo el proceso de electrohilado utilizando la dispersión S_{100} y al PEG de 600 kDa en las mismas proporciones empleadas en los trabajos referenciados. A saber: 20 por ciento en peso de sólidos para la dispersión y la incorporación de PEG en un 5 por ciento en peso respecto del solvente. Por otro lado, y en pos de responder a los interrogantes mencionados en el anterior párrafo, también se llevó adelante el electrohilado de la dispersión S_{100} (sin la incorporación de PEG) y la adición de PEG en distintas concentraciones, además de la fabricación de fibras puras de PEG. A continuación, se listan las características de los sistemas estudiados.

Nomenclatura	Concentración de PEG [†]	Relación másica PU/PEG
PU	0	-
PEG ₁ -PU	1	25,0:1
PEG ₂ -PU	2	12,5:1
PEG ₃ -PU	3	8,33:1
PEG ₄ -PU	4	6,25:1
PEG ₅ -PU	5	5,0:1
PEG	7	-

Tabla 6.1. Características de dispersiones electrohiladas.

[†]Medido en gramos cada 100 gramos de agua.

Debe mencionarse que en ensayos preliminares se encontró que la utilización de PEG en cantidades menores que un 3 por ciento respecto de la masa de agua no fue suficiente para obtener fibras regulares, mientras que su incorporación en un 6 por ciento fue desestimada por provocar la precipitación de la dispersión. Por otro lado, para la fabricación de fibras puras de PEG se utilizó una concentración de 7 por ciento a partir de lo hecho en experiencias previas. Por último, se empleó una nomenclatura similar para las fibras obtenidas antes y después del proceso de purificación: PEG₃-PU, PEG₄-PU y PEG₅-PU para las impuras, mientras que PU₃, PU₄ y PU₅ para denotar la dispersión precursora de las fibras puras.

VI.1.3 Objetivos

El propósito principal de esta sección de la tesis es la fabricación de fibras a partir de un látex producido con un biopoliol de soja como único componente polialcohólico, modificando, aunque no drásticamente, la naturaleza del polímero hidrosoluble (polietilenglicol) respecto de lo hecho en los trabajos referenciados. Por otro lado, se propuso determinar fehacientemente el tiempo necesario para la purificación de las fibras, es decir, para una remoción exhaustiva de polietilenglicol una vez constituidas éstas. Por último, el desconocimiento de algunos fundamentos en la utilización de polietilenglicol derivó en estudios acerca de su rol en el proceso de electrohilado.

VI.2 Caracterización de dispersiones

En sistemas similares al que se estudia en este apartado de la tesis se ha encontrado que existe una interacción entre polímeros que podría afectar a las propiedades de las dispersiones o soluciones (143,144). Para comprender el rol del polietilenglicol y determinar si existe fehacientemente una interacción con las partículas del látex se llevaron a cabo ensayos propiedades fisicoquímicas (potencial zeta y tamaño hidrodinámico de partícula) y de reología de las dispersiones con y sin PEG.

VI.2.1 Propiedades fisicoquímicas

En la **Figura 6.3** se muestra el resultado del ensayo de potencial zeta para las dispersiones listadas en la **Tabla 6.1**, un estudio que representa indirectamente la estabilidad coloidal de las dispersiones.

Puede verse que la incorporación de polietilenglicol provocó la disminución de los valores absolutos del potencial zeta de las dispersiones, es decir, que existe una merma en la densidad de cargas superficiales de las partículas y los sistemas se vuelven más propensos a la coalescencia. Este resultado es indicador de que existe una interacción entre los polímeros en dispersión, pudiendo suponerse que, tal como se ha demostrado que ocurre en otros sistemas compuestos por PEG y otros polímeros (143,144), las partículas poliuretánicas son recubiertas por una fina capa de polietilenglicol.



Figura 6.3. Potencial zeta de dispersiones acuosas de poliuretano con cantidades distintas de polietilenglicol.

Por otro lado, los resultados obtenidos en el estudio del tamaño de partícula hidrodinámico (**Tabla 6.2**) muestran que las dimensiones de las partículas no se alteran significativamente por la incorporación del polietilenglicol, lo que permite decir que la densidad de carga no disminuye por variaciones en el tamaño de partícula, sino, efectivamente, por la interacción entre los polímeros. Así, puede representarse al sistema compuesto como se aprecia en la **Figura 6.4**.



Figura 6.4. Estructura tipo carozo-coraza entre partículas de látex y cadenas de polietilenglicol.

Dispersión	Tamaño de partícula (<i>nm</i>)*
PU	309 ± 92
PEG ₁ -PU	330 ± 124
PEG ₂ -PU	328 ± 142
PEG ₃ -PU	326 ± 98
PEG ₄ -PU	321 ± 118
PEG ₅ -PU	318 ± 103

 Tabla 6.2. Resultados de tamaño de partícula hidrodinámico de dispersiones con contenido variable de polietilenglicol.

*Se indica la desviación estándar.

VI.2.2 Propiedades reológicas

La constitución de una estructura tipo carozo-coraza en dispersión puede afectar a la reología de los sistemas, propiedad que depende fuertemente de las interacciones intermoleculares de las cadenas poliméricas. Para determinar si la viscosidad de las dispersiones se ve afectada por la incorporación de PEG se llevaron a cabo ensayos reológicos oscilatorio y rotatorio, estudiando únicamente las dispersiones denominadas PU y PEG₄-PU (formadora de fibras) por presuponerse significativamente diferentes en este aspecto.

En cuanto al ensayo oscilatorio, se trata de un estudio en el que se analiza el comportamiento de sistemas viscoelásticos, es decir, que bajo ciertas circunstancias pueden almacenar o disipar energía ante la aplicación de un esfuerzo de corte. Así, es posible comprender qué ocurre en el sistema ante la aplicación de un determinado esfuerzo, como es el caso de la aceleración de la dispersión a través de la aguja para llevar a cabo el proceso de electrohilado. Para ello, el reómetro oscilatorio mide valores de módulo elástico o de almacenamiento (G'), proporcional a la energía almacenada por el sistema, y de módulo viscoso o de pérdida (G''), proporcional a la energía disipada, los cuales se representan en función de un barrido de esfuerzos o de frecuencias. En la **Figura**

6.5 se muestran los resultados obtenidos del ensayo oscilatorio para las dos dispersiones estudiadas.

En el ensayo realizado por barrido de frecuencias se encontró que para ambas dispersiones el módulo de almacenamiento fue mayor que el de pérdida, es decir, que los sistemas poseen cierta capacidad de almacenamiento de energía o pueden deformarse elásticamente, una condición necesaria para el proceso de electrohilado. Más aún, la dispersión mixta posee una mayor proporción de módulo elástico que el látex puro, lo que incluso se acentúa al aumentar la frecuencia, por lo que puede confirmarse que se trata de un sistema con propiedades reológicas más adecuadas para el electrohilado que la dispersión poliuretánica. Por otro lado, el ensayo realizado por barrido de esfuerzos mostró que ambas dispersiones ven alteradas sus configuraciones al alcanzarse lo que se podría denominarse esfuerzo máximo, siendo de alrededor de 9 Pa para la dispersión poliuretánica y de 390 Pa para la mixta, es decir, que la incorporación de PEG incrementa este parámetro en más de 40 veces, por lo que es claro, una vez más, que la dispersión mixta puede soportar un considerablemente mayor esfuerzo y responder elásticamente, es decir, sin una deformación permanente.

El ensayo rotatorio, por otro lado, consta de la medición de la viscosidad en función de la variación de un parámetro denominado tasa o velocidad de corte o cizallamiento. El análisis para las dispersiones poliuretánica y compuesta (**Figura 6.6**) mostró que el incremento de la velocidad de corte provocó una disminución en la viscosidad, en ambos casos. Este comportamiento comportamiento se conoce como pseudoplástico, y es típico de sistemas coloidales (145), en los que el aumento de la tasa deforma las partículas y las alinea longitudinalmente con la dirección del flujo, disminuyendo así su resistencia a fluir. Entonces, puede decirse que en sendos casos la respuesta es similar en este aspecto, sin embargo, puede apreciarse una clara diferencia en cuanto a los valores absolutos de viscosidad, siendo la dispersión mixta la que posee mayor resistencia al flujo en todo el rango de velocidades analizadas.



Figura 6.5. Evolución del módulo elástico (G', cuadrados rellenos) y el módulo viscoso (G'', cuadrados huecos) en función de la frecuencia (izquierda) y el esfuerzo de corte (derecha) para la dispersión poliuretánica (verde) y la dispersión compuesta (naranja).



Figura 6.6. Viscosidad de dispersión poliuretánica (verde) y compuesta (naranja) según la tasa de corte.

Teniendo en cuenta estos resultados, puede comentarse que la incorporación de PEG en la dispersión provoca una transformación del sistema en uno con mayor resistencia al flujo y comportamiento elástico, dos condiciones ideales para la formación de una fibra estable en el proceso de electrohilado. Se ha evidenciado, gracias a estos ensayos, que la dispersión poliuretánica no es lo suficientemente viscosa y elástica para mantener la morfología de la fibra en el trayecto hacia el colector, por lo que finalmente es comprensible que se convierta en un aerosol y que se recojan sobre los portamuestras o colectores.

Las conclusiones que se pueden sacar de este apartado es que se ha demostrado que el polietilenglicol al incorporarse genera interacciones con las partículas de poliuretano, presuntamente constituyendo estructuras tipo carozo-coraza que traen aparejado la atenuación de las cargas superficiales, favoreciendo así la coalescencia de las partículas. Por otro lado, la adición de este polímero afecta considerablemente a las interacciones intermoleculares que determinan el comportamiento reológico del sistema, un aspecto ventajoso para el propósito planteado en este capítulo.

VI.3 Caracterización de fibras electrohiladas

Los resultados que se presentan a continuación se relacionan tanto con la fabricación y caracterización de fibras electrohiladas de poliuretano biobasado como con la remoción de polietilenglicol. Para ello, se llevaron a cabo estudios de morfología (microscopía electrónica de barrido), propiedades térmicas (calorimetría diferencial de barrido y termogravimetría) y fisicoquímicas (espectroscopías infrarroja y Raman).

VI.3.1 Propiedades morfológicas

Como se adelantó en la introducción de este capítulo, no todas las dispersiones fueron capaces de producir fibras continuas, requiriéndose al menos 3 gramos de polietilenglicol cada 100 gramos de agua para que esto ocurra. En este apartado se exhiben las imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido de las fibras "impuras" y luego del proceso de purificación (se discute en la siguiente sección), además de las fibras producidas con la solución de PEG en agua al 7% en peso y del producto del *electrospray* de la dispersión poliuretánica. Se reitera aquí la nomenclatura utilizada:

Dispersión	Fibra impura	Fibra pura
PU^\dagger	-	-
PEG	-	PEG
PEG ₃ -PU	PEG ₃ -PU	PU ₃
PEG ₄ -PU	PEG ₄ -PU	PU ₄
PEG5-PU	PEG ₅ -PU	PU ₅

 Tabla 6.3. Nomenclatura de fibras producidas por electrohilado de dispersiones poliuretánicas pura y mixtas y de solución de PEG en agua.

[†] La dispersión poliuretánica no forma fibras continuas.

El estudio morfológico tuvo como propósito dilucidar si, como se aseguró en bibliografía, el PEG cumple la función de molde para la constitución de una fibra poliuretánica. Así, si existiera una estructura regular coaxial en las fibras, es decir, que un dominio polimérico encierre al otro, debería apreciarse una disminución del diámetro de fibra si el PEG conformara el dominio interno o el ahuecado de la estructura si constituyera el externo. Por otro lado, se realizó un estudio estadístico de diámetro de fibra para analizar el efecto de la concentración de PEG en este parámetro. Las imágenes tomadas de los sistemas puros, es decir, la dispersión poliuretánica y la solución de polietilenglicol se muestran a continuación.

Se aprecia en la imagen izquierda que la dispersión poliuretánica no fue capaz de formar fibras continuas, sino que las partículas del látex fueron depositadas directamente sobre el colector. En cambio, a la derecha se observan claramente las fibras de polietilenglicol, de dimensiones submicrométricas, electrohiladas satisfactoriamente a partir de una solución acuosa al 7 por ciento en peso.



Figura 6.7. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de partículas de poliuretano obtenidas por *electrospray* (izquierda) y de fibras de polietilenglicol producidas por electrohilado (derecha).

En cuanto a los sistemas compuestos, las imágenes obtenidas se compaginan en la **Figura 6.8**. En primer lugar, puede apreciarse que la morfología de las fibras fue irregular cuando se usó un 3% de PEG, y que incluso se observan con morfología perlada producto de la aglomeración de partículas de poliuretano, por lo que no puede considerarse que las fibras se formen adecuadamente en esta condición; por otro lado, puede verse que luego de su purificación la morfología se mantuvo, indicando que el PEG no se hallaba en su interior. En segundo lugar, es evidente que la utilización de PEG en un 4% conllevó a la formación de fibras regulares de tamaño submicrométrico y no a la formación de perlas, por lo que puede tomarse a esta concentración como el requerimiento mínimo para la obtención de fibras; en cuanto a la morfología de las fibras tras la purificación, se aprecia a grandes rasgos que se mantuvo, aunque también parece que la inmersión en agua provocó que algunas de ellas se cortaran o agrietaran. Por último, se obtuvieron nuevamente fibras cuando se utilizó un 5% de PEG, aunque con cierta irregularidad y agrietamiento, lo cual se mantuvo tras la purificación.

Por otro lado, se tomaron imágenes de la sección transversal de las fibras PU₄ tras la purificación (**Figura 6.9**), en las cuales se observa que las fibras poliuretánicas no se ahuecaron con la inmersión en agua, situación que debería haber ocurrido si el polietilenglicol hubiera conformado un molde para la coalescencia de las partículas del látex. Vale recordar que en el análisis de las propiedades reológicas de la dispersión PEG₄-PU se halló que existe una interacción entre las partículas del látex y el polietilenglicol, lo que explica por qué no tendría lugar una segmentación en la estructura de las fibras compuestas. Sin embargo, para descartar esa hipótesis se debería evaluar la

alternativa opuesta, es decir, que el polietilenglicol constituya un cascarón que contenga a las partículas del látex y facilite su aglomeración.



Figura 6.8. Imágenes de microscopía electrónica de los materiales obtenidos luego del electrohilado de los sistemas PEG₃-PU (arriba), PEG₄-PU (centro) y PEG₅-PU (abajo). En cada caso, se muestran a la izquierda las fibras compuestas y a la derecha las obtenidas luego de la etapa de purificación.

Para terminar de dilucidar esta cuestión, empleando un software de análisis de imágenes se midieron los diámetros de las partículas de poliuretano y de las fibras obtenidas y se determinaron los valores medios junto con su desviación estándar. Los resultados se resumen en la **Tabla 6.4**. Es evidente que la purificación no afecta significativamente a los diámetros de las fibras, por lo que puede descartarse que el polietilenglicol hubiera hecho las veces de coraza. Así, puede concluirse que la estructura de las fibras no es la de una configuración coaxial, segmentada, sino que debió haber existido una homogenización de la distribución de PEG en la matriz poliuretánica.

Por último, la medida de los diámetros de partículas y fibras arrojó otros resultados de interés. En primera instancia, puede decirse que el diámetro de partícula medido para la dispersión poliuretánica se condice con los resultados de radio hidrodinámico mostrados en la sección anterior, es decir, la aglomeración en dispersión o durante el trayecto hacia el colector es improbable sin la presencia de PEG. Por otro lado, se aprecia que las fibras de polietilenglicol son considerablemente más angostas que las obtenidas a partir de las dispersiones mixtas y que un aumento de concentración de este polímero desde 4% (cantidad mínima para que las fibras sean regulares) hasta 5% produce un angostamiento de estas matrices, por lo que puede decirse que el polietilenglicol no sólo es el responsable de la formación de las fibras sino que también afecta su morfología, precisamente, a su diámetro e, indirectamente, a la relación área-volumen, un aspecto importante para muchas aplicaciones de este tipo de materiales.



Figura 6.9. Imágenes de microscopía electrónica de fibras poliuretánicas producidas con un 4% de polietilenglicol y luego de la purificación.

En suma, los ensayos de morfología permitieron arribar a importantes conclusiones acerca del rol del polietilenglicol. En concreto, no existe una configuración coaxial en las fibras compuestas, por lo que no es cierto que el PEG actúe como molde en el proceso de electrohilado; además, la obtención de fibras regulares requiere mínimamente que la concentración de PEG sea del 4%; por último, el diámetro de las fibras depende de la cantidad de PEG empleada. En definitiva, el polietilenglicol es indispensable para la formación de las fibras compuestas y se distribuye de forma homogénea a lo largo de su estructura, por lo que es acertado adjudicarle el rol de coformador de fibra, cuya concentración afecta al diámetro de fibra y a la relación área-volumen de la matriz, un aspecto importante para muchas aplicaciones.

Sistema	Diámetro (nm)
PU^\dagger	147 ± 6
PEG	198 ± 6
PEG ₃ -PU*	497 ± 15
PU ₃ *	495 ± 19
PEG ₄ -PU	798 ± 19
PU_4	808 ± 17
PEG ₅ -PU	585 ± 13
PU ₅	569 ± 13

Tabla 6.4. Diámetros de fibras y partícula obtenidos por electrohilado y electrospray.

[†]Se determinó el diámetro de partícula.

* Se midió el diámetro de las fibras, no se tuvo en cuenta las esferas presentes.

VI.3.2 Propiedades térmicas

Como se dijo anteriormente, la inmersión de las fibras compuestas en agua provoca la disolución de polietilenglicol, obteniéndose, luego de una etapa de secado, las fibras puras de poliuretano. En bibliografía se infirmó que con 24 horas de exposición al agua la disolución de PEG de 900 kDa ocurría por completo, sin embargo, no se presentaron evidencias de que así sea, por lo que se propuso en este trabajo de tesis encontrar una técnica apropiada para verificar de forma fehaciente que la eliminación del PEG empleado es exhaustiva y, de esta manera, determinar el tiempo necesario para la etapa de purificación. Para ello, se tomaron a las fibras PEG₄-PU, arbitrariamente, y se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido, la cual, puede adelantarse, resultó ser una técnica óptima para seguir la remoción de polietilenglicol, dada la selectividad hacia señales correspondientes a ese polímero en los termogramas obtenidos.

A continuación, se detallará la razón por la cual esta técnica debería considerarse imprescindible en lo sucesivo para certificar la pureza de las fibras producidas a partir de un látex poliuretánico y con la utilización de polietilenglicol como polímero coformador.

En el ensayo calorimétrico se utilizaron las fibras compuestas PEG₄-PU a tiempo 0, 24 y 48 horas de inmersión, y también se estudiaron los componentes poliméricos puros empleando fibras de polietilenglicol y una película de poliuretano triturada -como se ha visto en el capítulo anterior, el poliuretano producido con el biopoliol no produce una película continua y manipulable-. En la **Figura 6.10** se muestran los termogramas obtenidos siguiendo el procedimiento en la *Sección II.5.5*, y los resultados se presentan en la **Tabla 6.5**.

En primera instancia, se destaca que las fibras de polietilenglicol exhibieron un pico de fusión centrado en 63 °C, el cual puede identificarse y medirse para las fibras a 0 y 24 horas de inmersión -con un ligero cambio en la temperatura del mínimo-, pero que es indistinguible de la línea de base para la fibra luego de 48 horas de inmersión, así como tampoco se encuentra en la película poliuretánica, es decir, que no es propio del poliuretano biobasado, como ya se había visto en el capítulo anterior. Este viraje en la temperatura del punto de fusión del PEG ya ha sido observado en sistemas compuestos (146,147) y se relaciona a cambios morfológicos y del grado de cristalinidad debido a su interacción con el otro polímero y la interrupción de interacciones de sus propias cadenas. Dado que esta señal se relaciona con el PEG y no es inherente al poliuretano, se concluye que su eliminación fue exhaustiva al cabo de 48 horas y que en este caso 24 horas de inmersión no es tiempo suficiente para tal fin. De esta forma, se cumple con uno de los objetivos propuestos en este capítulo.

Por otro lado, todos los sistemas presentaron temperaturas de transición vítrea en el rango delimitado entre -60 °C y -35 °C, siendo de -57 °C para las fibras de polietilenglicol y de -42 °C para el poliuretano producido por *casting*, en concordancia con lo hallado en el *Capítulo V*. Por el lado de las fibras poliuretánicas, en las compuestas (0 y 24 horas de inmersión en agua) las transiciones tienen lugar a menores temperaturas que en el sistema libre de PEG, indicando que las interacciones entre PEG y PU inhiben las interacciones entre los segmentos poliuretánicos. Por último, se halló para la película poliuretánica una transición vítrea centrada en 71 °C -relacionada a segmentos rígidos, ya discutida en el capítulo anterior-, la cual también se manifiesta en el termograma de las fibras luego de la purificación y que no era observable en las fibras compuestas por una superposición con el pico de fusión del polietilenglicol. De esta forma, se tienen dos características

similares para las fibras y la película poliuretánica que confirman la purificación: la ausencia de picos de fusión y una transición vítrea a elevada temperatura.



Figura 6.10. Termogramas de calentamiento de película quebradiza de poliuretano S_{100} (verde), las fibras luego de 24h y 48h de inmersión en agua (violeta y azul, respectivamente), las fibras compuestas originales (0h de inmersión, naranja) y las fibras de polietilenglicol (negro). En la figura insertada, se comparan las señales de la película y las fibras poliuretánicas.

Muestra	Punto de fusión	Área de pico de fusión	Tempera transició	ntura de n vítrea
	°C	J/g	٥(2
Fibra PEG	63	150,3	-57	-
Fibra PEG-PU-0h	58	14,8	-49	NO
Fibra PEG-PU-24h	57	0,1	-49	NO
Fibra PEG-PU-48h	-	-	-43	72
Película PU	-	-	-43	71

Tabla 6.5. Resultados obtenidos en el ensayo de calorimetría diferencial, en modo calentamiento.

NO: No observable. No implica la inexistencia, sino que es indistinguible del pico de fusión.

La alteración de la transición de fase del polietilenglicol y la interacción entre los polímeros también fue estudiada en el modo enfriamiento del ensayo calorimétrico. Los termogramas se presentan en la **Figura 6.11** y los resultados detallados se resumen en la **Tabla 6.6**.



Figura 6.11. A la izquierda se muestran los termogramas de enfriamiento de la película quebradiza de poliuretano S_{100} (verde), las fibras luego de 24h y 48h de inmersión en agua (violeta y azul, respectivamente), las fibras compuestas originales (0h de inmersión, naranja) y las fibras de polietilenglicol (negro). A la derecha, se magnifican las señales de transición vítrea de los sistemas de fibras.

Mussta	Temperatura de cristalización (°C)			Área de pico (J/g)		
Muestra –	Ι	II	III	I	II	III
Fibra PEG	42	-	-	143,8	-	-
Fibra PEG-PU-0h	26	-19	-31	1,4	0,4	4,1
Fibra PEG-PU-24h	NO	-22	-35	-	0,1	0,2
Fibra PEG-PU-48h	NO	NO	NO	-	-	-
Película PU	_	-	-	-	-	-

Tabla 6.6. Datos de cristalización obtenidos en el ensayo de calorimetría diferencial, en modo enfriamiento.

[†] NO: No observable, indistinguible de la línea de base.

Teniendo en cuenta los resultados del ensayo en modo calentamiento, sólo se deberían esperar señales de cristalización en materiales que contengan polietilenglicol, el cual exhibió un pico fácilmente identificable, centrado en los 42 °C. En concordancia, la película biopoliuretánica no presentó ninguna transición más allá de las vítreas. En cuanto a las fibras, se observó para la matriz compuesta (no inmersa) que la cristalización del polietilenglicol ocurre a menor temperatura que para el polietilenglicol puro, pero, peculiarmente, exhibiendo tres picos (llamados *I*, *II* y *III*, en orden descendiente de temperatura). Este comportamiento ya ha sido descripto para el polietilenglicol en otras matrices compuestas (148,149), en las que se demostró la existencia de una cristalización fraccionada debido a la formación de nanogotas de PEG, pero también de dominios en los que hay una mayor interacción entre las macromoléculas de distinta naturaleza. De estos picos, el primero de ellos puede asociarse a las microgotas de PEG, dada la cercanía en cuanto a la temperatura de cristalización regular del PEG.

Para la matriz PEG-PU (no inmersa) el pico *III* es el más importante, por lo que puede sugerirse que existe mayor interacción entre los distintos polímeros que entre cadenas puras de polietilenglicol, es decir, que el PEG está disperso en la matriz poliuretánica, descartando una vez más la idea de que su rol en la fibra es la de ser un molde. Por otro lado, la inmersión de las fibras en agua por 24 horas muestra vestigios de cristalización en los picos *II* y *III*, pudiendo no sólo confirmarse que no todo el PEG fue removido de la matriz en esta instancia, sino también que lo que resta en ella está en interacción con el poliuretano. Es decir, el PEG más fácilmente removido es aquel que no interacciona con el poliuretano. Por último, la exposición de las fibras por 48 horas dio como resultado un termograma sin picos de cristalización, tal es el caso de la película poliuretánica, confirmando así que la remoción del PEG ha sido exhaustiva.

En resumen, a partir del ensayo calorimétrico se ha establecido que el proceso de purificación por disolución de PEG en agua requiere en este caso más que 24 horas para su real concreción, y que unas 48 horas es un tiempo óptimo para ello. Por otro lado, se ha demostrado que existen interacciones entre los polímeros que hacen que la distribución de polietilenglicol sea más bien homogénea dentro de las fibras compuestas, por lo tanto, puede asegurarse que aquella afirmación de que el PEG actúa como un molde en las fibras compuestas, para lo cual se requiere un dominio puro de PEG, pierde sentido, en línea con los resultados obtenidos en el ensayo morfológico.

Por otro lado, además de la estructura cristalina de las fibras, es de gran interés estudiar su resistencia ante la degradación térmica, una característica determinante para algunas aplicaciones de los materiales poliméricos. Nuevamente, se utilizó el sistema PEG₄-PU, formador de fibras, para evaluar el efecto del PEG en las fibras compuestas. Para ello, se estudiaron termogravimétricamente a las fibras PU4, obtenidas luego de la purificación, así como a las fibras de PEG y al poliuretano producido por *casting*. Los termogramas se presentan en la **Figura 6.12**.



Figura 6.12. Arriba, se presentan los termogramas (masa residual vs. temperatura) para fibras de polietilenglicol (negro), fibras PEG₄-PU (naranja), fibras PU₄ (azul) y película poliuretánica (verde). Abajo, se muestra la curva de taza de degradación o termograma diferencial.

En lo que respecta a los materiales puros, las fibras de PEG y la película poliuretánica, puede verse que la cinética de degradación térmica es esencialmente distinta. Por un lado, la descomposición del polietilenglicol ocurre en una sola etapa a partir de los 330 °C y finalizando a los 570 °C, exhibiendo un máximo a los 410 °C. Por otro lado, el caso de la película de poliuretano, ya descripto en el capítulo anterior, se trata de una cinética en dos etapas: en la primera de ellas se degradan los enlaces uretano y urea (en el rango 200-350 °C), mientras que en la segunda etapa la pérdida másica se debe a la degradación de los segmentos blandos (370-500 °C).

En cuanto a las fibras, se destaca que sus cinéticas de degradación son similares a la de la película poliuretánica, su componente mayoritario, comenzando a partir de los 200

°C. Mientras la fibra pura se condice con lo observado para la película poliuretánica, la fibra compuesta exhibió un corrimiento de la segunda etapa de degradación, teniendo su máxima velocidad en los 430 °C, en tanto la fibra pura y la película se degradan más rápidamente por encima de los 450 °C, un hecho directamente relacionado con la presencia de PEO en la matriz.

Hay dos aspectos destacables en este ensayo. El primero de ellos es que la presencia de PEO en la matriz compuesta es apreciable en el termograma de la fibra compuesta, si bien no desmesuradamente, constituyendo un sistema ligeramente más termolábil respecto de la fibra pura. En segundo lugar, y más importante aún, es que las fibras son resistentes a la degradación térmica hasta los 200 °C, pudiendo decirse entonces, al igual que se había hecho con las películas poliuretánicas, que los materiales producidos en esta tesis pueden ser esterilizados por acción del calor sin una alteración de su masa, un aspecto importante, por ejemplo, para aplicaciones biomédicas, aunque se deberían realizar ensayos específicos para determinar esta propiedad fehacientemente.

VI.3.3 Propiedades fisicoquímicas

La caracterización de las fibras y sus precursores también se llevó a cabo mediante el registro de espectros infrarrojos (**Figura 6.13**) y Raman (**Figura 6.14**), con el objeto de investigar si es posible evidenciar la presencia de polietilenglicol en la matriz de las fibras compuestas y su ausencia luego de la purificación.

En cuanto a la espectroscopía infrarroja, el análisis de las señales de los precursores o componentes puros conllevó a la observación de que, a pesar de la pequeña cantidad de PEG en la matriz compuesta, puede reconocerse su presencia, pero no se debería adoptar esta técnica como una herramienta para detectar una impureza, ya que las diferencias no son siempre significativas, como se requiere en este caso. Con el respaldo de la bibliografía (126,150,151) se encontró que los modos vibracionales de estiramiento del enlace C–O (960–943 cm⁻¹) y de balanceo (*rocking*) de grupos metileno (843 cm⁻¹) del polietilenglicol son evidentes en el espectro de la fibra compuesta -aunque con un ligero desplazamiento hacia números de onda menores debido a la interacción entre los polímeros-, y no son apreciables en los espectros poliuretánicos, tanto de fibra como de película. Por otro lado, en la fibra compuesta se halló que algunas señales resultaron de

la combinación de bandas asociadas a sus componentes, por caso, las bandas del polietilenglicol correspondientes a los modos de estiramiento C-O-C (1100 cm⁻¹) y torsión (*twisting*) de grupos metileno (1236 cm⁻¹) se superponen con la señal de estiramiento de enlace éster del poliuretano (1247 y 1096 cm⁻¹), así como las bandas de modo flexión (*bending*) de metileno (1341 cm⁻¹) de ambos polímeros, dando una resultante de mayor intensidad que la del poliuretano puro. Por otro lado, las fibras PU₄ y la película poliuretánica presentaron espectros similares, confirmándose la obtención del material puro luego de la inmersión en agua de las fibras compuestas por 48 horas.



Figura 6.13. A la izquierda se compaginan los espectros infrarrojos obtenidos para fibras de polietilenglicol (negro), fibras PEG₄-PU (naranja), fibras PU₄ (azul) y película poliuretánica (verde). A la derecha se presenta la amplificación de estos espectros en la región 1900-700 cm⁻¹.

En cuanto a la espectroscopía Raman, el análisis se centró en la región comprendida entre 700 y 1500 cm⁻¹. En la comparación se halló que dos bandas de gran intensidad del espectro de las fibras de polietilenglicol, localizadas en 1278 y 842 cm⁻¹, y asociadas a la torsión (*twisting*) y el balanceo (*rocking*) de grupos metileno, respectivamente, se aprecian como hombros en las señales de la fibra compuesta, interfiriendo en las bandas de estiramiento C-N (1272 cm⁻¹) y C-C (833 cm⁻¹) que se reconocen en las matrices poliuretánicas, tanto de fibra como de película, cuyos espectros son altamente coincidentes.

Así, junto con la espectroscopía infrarroja, el ensayo Raman es útil para reconocer la presencia de otro componente diferente y catalogado como una impureza en la fibra y, nuevamente, la similitud de las señales para las fibras y película de poliuretano indica la efectividad de la remoción de polietilenglicol luego del proceso de purificación. De todos modos, debe señalarse que estas técnicas no son las más indicadas para el seguimiento de

la remoción de PEG, ya que las señales rara vez se corresponden únicamente con este polímero, y la falta de selectividad de estos ensayos restringen su utilización para este propósito.



Figura 6.14. A la izquierda se compaginan los espectros Raman obtenidos para fibras de polietilenglicol (negro), fibras PEG₄-PU (naranja), fibras PU₄ (azul) y película poliuretánica (verde). A la derecha se presenta la amplificación de estos espectros en la región 1500-700 cm⁻¹.

VI.4 Conclusiones

En primera instancia, puede decirse que la experiencia de fabricación de fibras poliuretánicas a partir de un látex biobasado producido con un biopoliol de soja fue, en efecto, satisfactoria, cumpliendo así con el objetivo principal de este apartado de la tesis. Además, se estableció que la calorimetría diferencial de barrido, por la aparición de señales selectivas de polietilenglicol, es una técnica idónea para la determinación del tiempo de inmersión necesario para que la purificación de las fibras sea exhaustiva, el cual se estableció en 48 horas a temperatura ambiente y sin acción mecánica. Por otro lado, los estudios realizados sobre las dispersiones y fibras puras y mixtas permitieron comprender el rol de polietilenglicol en todo el proceso. A saber: se trata de un agente de doble propósito, ya que altera las propiedades reológicas, pero también, mediante la interacción con el poliuretano, atenúa las cargas superficiales de las partículas del látex, permitiendo en suma la coalescencia de las partículas del látex y la formación de una fibra mixta estable, capaz de soportar la tensión mecánica propia del proceso. Por último, se determinó que la calorimetría diferencial de barrido es en este caso la técnica más adecuada para seguir la purificación de las fibras por disolución de polietileglicol, puesto que existe una respuesta selectiva para las señales del proceso de fusión de los cristales

de polietilenglicol, válido siempre y cuando el otro polímero no exhiba picos de fusión en esa región del termograma, tal es el caso de las fibras poliuretánicas producidas con el poliol S_{100} .
CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS



En primera instancia, es importante mencionar que este trabajo de tesis conllevó un gran esfuerzo mancomunado y que contribuyó enormemente a la formación profesional de este tesista, profundizando en varios aspectos del trabajo científico, como el diseño de experimentos, la búsqueda bibliográfica, el análisis de resultados y la publicación de trabajos.

En cuanto a la parte estrictamente técnica, se concluye que la síntesis y caracterización de biopolioles fue realizada satisfactoriamente, obteniéndose importante información para la producción de polioles con distinta funcionalidad en función de las condiciones de reacción.

Con respecto a las matrices poliméricas, utilizando diversos reactivos y llevando a cabo distintos procedimientos fue posible producir tanto espumas, como películas y fibras, demostrando en efecto la versatilidad de los materiales poliuretánicos y dejando en evidencia las posibilidades de producción a partir de la modificación del aceite de soja epoxidado, una materia prima a partir de un producto agrícola de origen nacional. En cada caso se procuró maximizar el contenido biobasado de las matrices, y oportunamente se explicó por qué en algunos sistemas el uso de biopolioles es limitado. Además, se produjeron matrices compuestas y se estudió el efecto de la incorporación de polietilenglicol y nanopartículas de celulosa cristalina y su interacción con la matriz poliuretánica, tanto en dispersión como en fase sólida.

Puede concluirse, entonces, que los objetivos establecidos de síntesis y caracterización fueron alcanzados, adquiriéndose también importantes conocimientos sobre la industria poliuretánica.

Por otro lado, es interesante discutir acerca de las posibilidades futuras para los materiales estudiados en esta tesis, si se propusiera una continuidad para estas líneas de investigación. A continuación, se presentan algunas ideas interesantes.

Con respecto a las matrices que podrían producirse a partir de estos biopolioles, no se ha experimentado en este trabajo con la producción de poliuretanos moldeados, los cuales se curan en hornos o prensas hidráulicas con capacidad calefactora, y constituyen una de las aplicaciones más importantes de los poliuretanos. Por este método se producen piezas sólidas que se emplean en diversos campos, como la construcción, las autopartes y el embalaje. De la misma forma, la producción de materiales compuestos moldeados empleando biopolioles de soja se erige como una propuesta atractiva.

En cuanto a los alcances de las matrices que sí se produjeron en este trabajo, por el lado de las espumas rígidas, se ha visto que la incorporación de nanorrefuerzos trae aparejado una mejora en el desempeño mecánico. Podría, por ejemplo, proponerse la utilización de nanocelulosa cristalina si se deseara implementar estos sistemas como soportes estructurales, en el embalaje o como componentes de autopartes, aplicaciones en las que se requiere una apropiada resistencia a la compresión. Una alternativa interesante como nanorrefuerzo podría ser el uso de celulosa bacteriana, que se produce en nuestro país y se presenta hoy en día como un material novedoso y sustentable.

Por el lado de las dispersiones acuosas, en cuanto a su aplicación como recubrimientos, si bien pareciera haber cierta restricción por el tinte amarillento adquirido por el uso del biopoliol, lo cierto es que en ocasiones se incorporan pigmentos y otros aditivos de forma intencional que otorgan coloración adrede. En ese caso, podría plantearse la producción de recubrimientos pigmentados o aditivados en los que los biopoliuretanos compuestos producidos en esta tesis ofrezcan protección ante la radiación UV-Visible y la humedad.

Por otro lado, las investigaciones acerca de la producción de matrices a partir de dispersiones acuosas podrían direccionarse hacia materiales novedosos que han ganado notoriedad en los últimos tiempos y que, en cierta forma, constituyen terreno inexplorado para la industria de los biopoliuretanos. Por ejemplo, se ha demostrado que se pueden producir esponjas por congelamiento y liofilización de dispersiones diluidas. Si se optara, por ejemplo, por la funcionalización de los poliuretanos o la incorporación de refuerzos podrían fabricarse matrices que hagan las veces de lecho relleno, por ejemplo, para remediación ambiental. Otra aplicación que está en auge es la producción de tintas para impresión 3D, en la que se emplean dispersiones con relativamente altas concentraciones de sólidos y se pueden incorporar pigmentos y nanopartículas para diferentes propósitos. Así, se podrían producir materiales poliuretánicos funcionalizados y de alta especificidad estructural, tal como se lo requiere en electrónica y biomedicina, por citar algunos ejemplos.

Las aplicaciones mencionadas no hacen más que incrementar las posibilidades de utilización de biopoliuretanos y, en particular, de los biopolioles de soja estudiados en esta tesis. Por lo que se concluye que lo expuesto en esta tesis es la instancia inicial de lo que podrían ser finalmente avances significativos para la industria poliuretánica nacional.

CAPÍTULO VIII

DIVULGACIÓN CIENTÍFICA



A continuación, se presentan las publicaciones en revistas científicas y las participaciones en congresos a partir de los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de tesis.

VIII. 1 Publicaciones en revistas científicas

1)

<u>Título:</u> Fabrication of electrospun fibers from a waterborne soy-based polyurethane employing polyethylene oxide as a coformer

<u>Autores:</u> Herran, Rodrigo, Molinari, F.N., Bilbao, E., Monsalve, L.N., Amalvy, J.I. <u>Año:</u> 2021 <u>Revista:</u> Journal of Applied Polymer Science <u>Volumen:</u> 138 (6) Página: 49815

2)

<u>Título:</u> Highly functional lactic acid ring-opened soybean polyols applied to rigid polyurethane foams <u>Autores:</u> **Herran, Rodrigo**, Chiacchiarelli Leonel M., Amalvy Javier I. <u>Año:</u> 2019 <u>Revista:</u> Journal of Applied Polymer Science <u>Volumen:</u> 136 Página: 47959

3)

<u>Título:</u> Synthesis and characterization of bio-based poly(urethane-urea) nanocomposite coatings incorporating cellulose nanocrystals by two distinct routes

<u>Autores:</u> Herran, Rodrigo, Molinari Fabricio N., Cimas Axel J., Karp Federico, Amalvy Javier I.

<u>Año:</u> 2023 <u>Revista:</u> Polymer Composites (John Wiley & Sons) <u>Estado:</u> Enviado 4)

<u>Título:</u> Synthesis and characterization of soy-based rigid foams produced with different soy polyols, NCO:OH ratios and blowing agent proportion

<u>Autores:</u> Herran, Rodrigo, Pardini Francisco M., Amalvy Javier I., Chiacchiarelli Leonel M.

<u>Año:</u> 2023

<u>Revista:</u> Macromolecular Materials and Engineering (John Wiley & Sons) <u>Estado:</u> En redacción

VIII.2 Participaciones en congresos

1)

Congreso: XII Simposio Argentino de Polímeros

<u>Título:</u> Espumas poliuretánicas basadas en aceite de soja funcionalizado con un protocolo basado en ácido láctico

Autores: Herran, Rodrigo, Chiacchiarelli Leonel M., Amalvy Javier I.

<u>Año:</u> 2017

2)

Congreso: XVI Simposio Latinoamericano de Polímeros

<u>Título:</u> Rigid polyurethane foams based on a soybean polyol applied in the construction industry

Autores: Herran, Rodrigo, Chiacchiarelli Leonel M., Amalvy Javier I.

<u>Año:</u> 2018

3)

Congreso: XVIII Simposio Latinoamericano de Polímeros

<u>Título:</u> Fabricación de fibras electrohiladas a partir de un poliuretano Biobasado empleando poli(óxido de etileno) como coformador

<u>Autores:</u> Fabricio Molinari, Rodrigo Herran, Leandro N. Monsalve, Javier I. Amalv <u>Año:</u> 2019

CAPÍTULO IX

LISTADO DE FIGURAS Y TABLAS



IX. 1. Listado de figuras

Figura 1.1. Esquema básico de síntesis de poliuretanos a partir de un diol y un diisocianato.

Figura 1.2. Principales aplicaciones de los materiales poliuretánicos durante el año 2021.

Figura 1.3. Estructura típica de los triglicéridos, componentes del aceite de soja.

Figura 1.4. Mapa de exportaciones de aceite de soja a nivel mundial en el año 2021, dividido por continentes y países.

Figura 1.5. Esquema de síntesis de alcoholes a partir de dobles enlaces carbono-carbono mediante el método de epoxidación y apertura de anillos oxirano.

Figura 2.1. Procedimiento de síntesis y purificación de polioles de soja.

Figura 2.2. Reacciones involucradas en la valoración de anillos oxirano.

Figura 2.3. Reacciones involucradas en la valoración volumétrica de grupos alcohol.

Figura 2.4. Reacciones involucradas en la valoración de grupos isocianato.

Figura 2.5. Representación de síntesis de espumas poliuretánicas por el método de inyección única.

Figura 2.6. Procedimiento experimental para la síntesis de dispersiones de poli(uretanourea) por el método del prepolímero.

Figura 2.7. Esquema para la incorporación de nanopartículas de celulosa cristalina.

Figura 2.8. Esquema de preparación de muestra y proceso de electrohilado.

Figura 3.1. Esquema de reacción para distintos agentes de apertura de anillo.

Figura 3.2. Estructura del ácido láctico.

Figura 3.3. Mecanismos de reacción para la formación de oligómeros en la apertura de anillos oxirano.

Figura 3.4. Rendimiento de apertura de anillos oxirano para distintas condiciones de fracción equivalente de ácido láctico y temperatura.

Figura 3.5. Curvas de número OH en función de la fracción equivalente de ácido láctico para cada temperatura de reacción ensayada.

Figura 3.6. Espectros infrarrojos en modo ATR corregido de aceite epoxidado de soja y polioles Pol₈₀, Pol₉₀ y Pol₁₀₀.

Figura 3.7. Comparación de banda oxirano entre aceite epoxidado de soja y polioles Pol₈₀, Pol₉₀ y Pol₁₀₀.

Figura 3.8. Distribución de pesos moleculares para el aceite epoxidado de soja y polioles Pol₈₀, Pol₉₀ y Pol₁₀₀.

Figura 3.9. Comparación entre viscosidad y contenido oligomérico del aceite epoxidado de soja y polioles Pol₈₀, Pol₉₀ y Pol₁₀₀.

Figura 3.10. Curvas de masa residual y taza de pérdida de masa para ácido láctico, aceite epoxidado de soja y polioles Pol₈₀, Pol₉₀ y Pol₁₀₀.

Figura 4.1. Estructura de monómeros de diisocianato de difenilmetano y su versión polimerizada.

Figura 4.2. Activación nucleofílica del alcohol por parte de una amina terciaria, mecanismo propuesto por Chang *et al*.

Figura 4.3. Mecanismo de reacción catalizada por sales de estaño propuesto por Bloodworth y Davies.

Figura 4.4. Estructura del dibutildilaurato de estaño.

Figura 4.5. Reacción de formación de dióxido de carbono y ureas disustituidas.

Figura 4.6. Estructura típica de un polisiloxano con injertos de poliéter. Youjie et al.

Figura 4.7. Estructura básica de un poliisocianurato.

Figura 4.8. Densidad aparente de espumas rígidas.

Figura 4.9. Imagen de microscopía óptica de espuma rígida.

Figura 4.10. Micrografías electrónicas de las espumas producidas con los polioles OH_{170} y OH_{220} y con 2 y 4 ppc de agua.

Figura 4.11. Micrografías electrónicas de los vértices de poro en las espumas producidas con los polioles OH₁₇₀ y OH₂₂₀ y con 2 y 4 ppc de agua.

Figura 4.12. Geometría de borde planteada por Plateau.

Figura 4.13. Curvas de esfuerzo-deformación de espumas rígidas con compresión longitudinal y transversal a la dirección de crecimiento.

Figura 4.14. Curvas de esfuerzo-deformación por compresión a distintas tazas compresión.

Figura 4.15. Curvas de esfuerzo-deformación de las espumas producidas con el poliol OH_{170} y con OH_{220} , con distintos índices NCO y proporción de agua.

Figura 4.16. Representación de la variación del módulo de Young absoluto y específico con el índice NCO para distintas funcionalidades de poliol y proporción de agua.

Figura 4.17. Representación de la variación de la constante de conductividad térmica con el índice NCO para distintas funcionalidades de poliol y proporción de agua.

Figura 5.1. Representación de partículas de poli(uretano-urea).

Figura 5.2. Extensión de cadena en la síntesis de poliuretano.

Figura 5.3. Representación de un prepolímero poliuretánico entrecruzado.

Figura 5.4. Estructura del H12MDI.

Figura 5.5. Estructura de polioles más ampliamente utilizados para la síntesis de poliuretanos.

Figura 5.6. Estructura de un poliuretano segmentado.

Figura 5.7. Estructura de la poli-ɛ-caprolactona.

Figura 5.8. Reactivos para la síntesis de poliuretano de base acuosa.

Figura 5.9. Procedimiento de síntesis de poliuretano de base acuosa.

Figura 5.10. Estructura de la celulosa.

Figura 5.11. Variación de la señal espectral de isocianato con el tiempo de reacción.

Figura 5.12. Potencial zeta y movilidad electroforética de dispersiones poliuretánicas con distintas proporciones de polioles de PCL y soja, sin reforzar y reforzadas con CNC por vías *in-situ* y *ex-situ*.

Figura 5.13. Viscosidad rotacional de dispersiones poliuretánicas con distintos contenidos de poliol de soja, sin reforzar y reforzadas con CNC por vías *in-situ* y *ex-situ*.

Figura 5.14. Imágenes de las películas obtenidas con los poliuretanos S₀, S₁₀, S₂₀ y S₁₀₀.
Figura 5.15. Termogramas de las matrices poliméricas de base S₀, S₁₀, S₂₀ y S₁₀₀.

Figura 5.16. Curvas de residuo porcentual y tasa de degradación térmica de los materiales S_0 , S_{10} , S_{20} y S_{100} .

Figura 5.17. Comparación de espectros infrarrojos de poliol de soja y matrices poliuretánicas de base S_0 , S_{10} y S_{20} .

Figura 5.18. Comparación de espectros infrarrojos de poliol de soja y matrices poliuretánicas de base S_0 , S_{10} y S_{20} en la región comprendida entre 2000-600 cm⁻¹.

Figura 5.19. Deconvolución de la banda N-H presente en el espectro infrarrojo en la región 3800-3000 cm⁻¹ y comparación de las curvas original y ajuste.

Figura 5.20. Deconvolución de la banda carbonílica en la región 1800-1600 cm⁻¹ y comparación de las curvas original y ajuste.

Figura 5.21. Izquierda: Comparación de espectros Raman en la región 1600-700 cm-1 del poliol de soja y las matrices poliméricas de base S_0 , S_{10} y S_{20} . Representación del impacto de la incorporación de nanocelulosa en la matriz S_0 .

Figura 5.22. Espectros UV-Visible de poliol de soja y matrices poliuretánicas de base S_0 , S_{10} y S_{20} .

Figura 5.23. Círculo cromático y longitudes de onda de absorción y emisión.

Figura 5.24. Comparación de espectros UV-Visible de las matrices de base S_0 , S_{10} y S_{20} y sus contrapartes compuestas.

Figura 5.25. Curvas de esfuerzo-deformación en ensayo de tracción de las películas producidas con las matrices de base S_0 , S_{10} y S_{20} .

Figura 5.26. Cinética de absorción de agua para las matrices de base S₀, S₁₀ y S₂₀.

Figura 5.27. Comparación de cinética de absorción de matrices de base y S_0 , S_{10} y S_{20} y sus contrapartes compuestas.

Figura 6.1. Esquema de electrohilado en disposición vertical.

Figura 6.2. Estructura del polietilenglicol.

Figura 6.3. Potencial zeta de dispersiones acuosas de poliuretano con cantidades distintas de polietilenglicol.

Figura 6.4. Estructura tipo carozo-coraza entre partículas de látex y cadenas de polietilenglicol.

Figura 6.5. Evolución del módulo elástico y el módulo plástico en función de la frecuencia y el esfuerzo de corte para la dispersión poliuretánica y la dispersión compuesta.

Figura 6.6. Viscosidad de las dispersiones poliuretánica y compuesta según la tasa de corte.

Figura 6.7. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de partículas de poliuretano obtenidas por electrospray y de fibras de polietilenglicol producidas por electrohilado.

Figura 6.8. Imágenes de microscopía electrónica de los materiales obtenidos luego del electrohilado y tras la purificación de los sistemas PEG₃-PU, PEG₄-PU y PEG₅-PU.

Figura 6.9. Imágenes de microscopía electrónica de fibras poliuretánicas producidas con un 4% de polietilenglicol y luego de la purificación.

Figura 6.10. Termogramas de calentamiento de película quebradiza de poliuretano S_{100} , las fibras luego de 24h y 48h de inmersión en agua, las fibras compuestas originales y las fibras de polietilenglicol.

Figura 6.11. A la izquierda se muestran los termogramas de enfriamiento de la película quebradiza de poliuretano S_{100} , las fibras luego de 24h y 48h de inmersión en agua, las fibras compuestas originales y las fibras de polietilenglicol. A la derecha, se magnifican las señales de transición vítrea de los sistemas de fibras.

Figura 6.12. Termograma y termograma diferenical para fibras de polietilenglicol, fibras PEG₄-PU, fibras PU₄ y película poliuretánica.

Figura 6.13. Espectros infrarrojos de fibras de polietilenglicol, fibras PEG₄-PU, fibras PU₄ y película poliuretánica.

Figura 6.14. Espectros Raman de fibras de polietilenglicol, fibras PEG₄-PU, fibras PU₄ y película poliuretánica.

IX.2. Listado de tablas

Tabla 3.1. Efecto de la temperatura en el rendimiento de reacción y en la funcionalidad

 de los polioles producidos con una fracción láctica de 0,5.

 Tabla 3.2. Información obtenida a partir de ensayos de cromatografía, volumetría y viscosimetría.

Tabla 3.3. Información obtenida del ensayo termogravimétrico.

 Tabla 4.1. Cantidades de cada reactivo cada 100 gramos de poliol.

Tabla 4.2. Biobasabilidad de espumas rígidas según el índice NCO y el porcentaje de agua utilizado.

 Tabla 4.3. Información obtenida de microscopía electrónica de barrido.

Tabla 4.4. Parámetros medidos en ensayos de compresión uniaxial en distinto sentido

 para la misma espuma poliuretánica.

Tabla 4.5. Parámetros medidos en ensayos de compresión uniaxial a distintas velocidades para la espuma OH₂₂₀A₂NCO₁₀₅.

Tabla 4.6. Parámetros medidos en ensayos de compresión uniaxial, en sentido longitudinal y con una velocidad de compresión de 2,5 mm/min para todas las espumas producidas.

Tabla 4.7. Comparación de módulos de compresión absolutos y específicos.

Tabla 5.1. Parámetros de reacción para la síntesis de dispersiones de poli(uretano-urea).

Tabla 5.2. Características de las dispersiones poliuretánicas puras.

Tabla 5.3. Tamaño de partículas y desviaciones estándar de los diferentes sistemas.

Tabla 5.4. Fracción gel de materiales poliuretánicos según el contenido de poliol de soja

 en su composición.

Tabla 5.5. Temperaturas de transición vítrea y calores asociados en matrices poliméricas y en materiales compuestos.

Tabla 5.6. Parámetros relevantes de la degradación térmica de PU producidos con PCL

 y/o poliol de soja.

Tabla 5.7. Cantidades relativas (%) de enlaces N-H libres y enlazados por puentes de hidrógeno en las matrices poliméricas y los sistemas reforzados.

Tabla 5.8. Composición porcentual de enlaces uretano/éster o urea y sus fracciones

 enlazadas mediante puentes de hidrógeno en matrices de base y compuestas.

Tabla 5.9. Propiedades mecánicas de matrices poliméricas y sus materiales compuestos.

Tabla 5.10. Porcentaje de absorción de agua en el equilibrio para matrices de base y sistemas reforzados.

 Tabla 6.1. Características de dispersiones electrohiladas.

Tabla 6.2. Resultados de tamaño de partícula hidrodinámico de dispersiones con contenido variable de polietilenglicol.

 Tabla 6.3.
 Nomenclatura de fibras producidas por electrohilado de dispersiones

 poliuretánicas pura y mixtas y de solución de PEG en agua.

Tabla 6.4. Diámetros de fibras y partícula obtenidos por electrohilado y electrospray.

 Tabla 6.5. Resultados obtenidos en el ensayo de calorimetría diferencial, en modo calentamiento.

Tabla 6.6. Datos de cristalización obtenidos en el ensayo de calorimetría diferencial, en modo enfriamiento.

CAPÍTULO X

BIBLIOGRAFÍA



- Das A, Mahanwar P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. Adv Ind Eng Polym Res. 2020;3(3):93–101.
- 2. Bayer O, Siefken W, Rinke H, Orthner L, Schild H. A process for the production of polyurethanes and polyureas. Ger Pat DRP. 1937;728981:13.
- Singh I, Samal SK, Mohanty S, Nayak SK. Recent advancement in plant oil derived polyol-based polyurethane foam for future perspective: a review. Eur J Lipid Sci Technol. 2020;122(3):1900225.
- Global Polyurethane Market to Worth USD 91.2 Billion by 2028 [Internet]. 2022. Available from: https://www.globenewswire.com/en/newsrelease/2022/10/05/2528659/0/en/Global-Polyurethane-Market-to-Worth-USD-91-2-Billion-by-2028-China-Produces-32-of-the-Global-Polyurethane-Industry-Vantage-Market-Research.html
- Intelligence M. Mercado de poliuretano: crecimiento, tendencias, impacto de COVID-19 y pronósticos (2023 - 2028) [Internet]. Available from: https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/polyurethane-market
- 6. Hammond EW. Vegetable oils| Types and properties. 2003;
- Danov SM, Kazantsev OA, Esipovich AL, Belousov AS, Rogozhin AE, Kanakov EA. Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: a review and perspective. Catal Sci Technol. 2017;7(17):3659–75.
- Informe de Coyuntura Agrícola [Internet]. 2020. Available from: https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/informe_de_coyuntura_agricola_-_junio_2020_0.pdf
- 9. Destino de la producción argentina de soja [Internet]. 2018. Available from: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rj a&uact=8&ved=2ahUKEwjzwvuw9sf-AhXvpZUCHTi8A5oQFnoECAgQAw&url=https%3A%2F%2Fwww.magyp.go

b.ar%2Fsitio%2Fareas%2Fss_mercados_agropecuarios%2Fareas%2Fgranos%2F _archivos%2F000061_Informes%2F9

- 10. World Soy Oil Production [Internet]. Available from: https://www.sopa.org/world-soy-oil-production/
- Aceite de soja [Internet]. Available from: https://oec.world/es/profile/hs/soybeanoil
- 12. Çaylı G, Küsefoğlu S. Biobased polyisocyanates from plant oil triglycerides:

Synthesis, polymerization, and characterization. J Appl Polym Sci [Internet]. 2008 Sep 5;109(5):2948–55. Available from: https://doi.org/10.1002/app.28401

- Çaylı G, Küsefoğlu S. A simple one-step synthesis and polymerization of plant oil triglyceride iodo isocyanates. J Appl Polym Sci [Internet]. 2010 May 15;116(4):2433–40. Available from: https://doi.org/10.1002/app.31846
- Khatoon H, Iqbal S, Irfan M, Darda A, Rawat NK. A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: A greener perspective. Prog Org Coatings [Internet]. 2021;154:106124. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944020313357
- Guo A, Cho Y, Petrović ZS. Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols. J Polym Sci Part A Polym Chem. 2000;38(21):3900–10.
- 16. Petrović ZS, Zhang W, Javni I. Structure and properties of polyurethanes prepared from triglyceride polyols by ozonolysis. Biomacromolecules. 2005;6(2):713–9.
- 17. Guo A, Demydov D, Zhang W, Petrovic ZS. Polyols and polyurethanes from hydroformylation of soybean oil. J Polym Environ. 2002;10:49–52.
- Arniza MZ, Hoong SS, Idris Z, Yeong SK, Hassan HA, Din AK, et al. Synthesis of transesterified palm olein-based polyol and rigid polyurethanes from this polyol. J Am Oil Chem Soc. 2015;92:243–55.
- Elbers N, Ranaweera CK, Ionescu M, Wan X, Kahol PK, Gupta RK. Synthesis of Novel Biobased Polyol via Thiol-Ene Chemistry for Rigid Polyurethane Foams. Vol. 5, Journal of Renewable Materials . 2017.
- Nurdin NS, Saalah S, Lim AT, Francis AY, Abdullah L, SaifulAzry S. Effect of DMPA Content on Colloidal Stability of Jatropha Oil-based waterborne Polyurethane Dispersion. IOP Conf Ser Mater Sci Eng [Internet]. 2020;778(1):12107. Available from: http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/778/1/012107
- 21. He W, Zhu G, Gao Y, Wu H, Fang Z, Guo K. Green plasticizers derived from epoxidized soybean oil for poly (vinyl chloride): Continuous synthesis and evaluation in PVC films. Chem Eng J. 2020;380:122532.
- 22. Lubguban AA, Ruda RJG, Aquiatan RH, Paclijan S, Magadan KO, Balangao JKB, et al. Soy-based polyols and polyurethanes. Kimika. 2017;28(1):1–19.
- 23. Zhang G, Wu Y, Chen W, Han D, Lin X, Xu G, et al. Open-Cell Rigid Polyurethane Foams from Peanut Shell-Derived Polyols Prepared under Different

Post-Processing Conditions. Vol. 11, Polymers. 2019.

- 24. Atkins RT, Wright EA. Thermistor-based thermal conductivity measurement system. 1990;
- 25. Fritz AJ, Wiggins JS. Influence of diisocyanate reactivity and processability on polyurethane ambient reactive extrusion. 2021;
- Tran MH, Lee EY. Production of polyols and polyurethane from biomass: a review. Environ Chem Lett [Internet]. 2023; Available from: https://doi.org/10.1007/s10311-023-01592-4
- 27. Li Y, Luo X, Hu S, Li Y, Luo X, Hu S. Polyols and polyurethanes from vegetable oils and their derivatives. Bio-based polyols and polyurethanes. 2015;15–43.
- 28. Eş I, Mousavi Khaneghah A, Barba FJ, Saraiva JA, Sant'Ana AS, Hashemi SMB. Recent advancements in lactic acid production - a review. Food Res Int [Internet].
 2018;107:763–70. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996918300012
- Caillol S, Desroches M, Boutevin G, Loubat C, Auvergne R, Boutevin B. Synthesis of new polyester polyols from epoxidized vegetable oils and biobased acids. Eur J Lipid Sci Technol. 2012;114(12):1447–59.
- Li Y, Sun XS. Polyols from epoxidized soybean oil and alpha hydroxyl acids and their adhesion properties from UV polymerization. Int J Adhes Adhes. 2015;63:1– 8.
- Miao S, Sun L, Wang P, Liu R, Su Z, Zhang S. Soybean oil-based polyurethane networks as candidate biomaterials: Synthesis and biocompatibility. Eur J Lipid Sci Technol. 2012;114(10):1165–74.
- Radojčić D, Ionescu M, Petrović ZS. Novel potentially biodegradable polyurethanes from bio-based polyols. Contemp Mater. 2013;4(1):9–21.
- Dorni C, Sharma P, Saikia G, Longvah T. Fatty acid profile of edible oils and fats consumed in India. Food Chem. 2018;238:9–15.
- Klaas MR gen, Warwel S. Chemoenzymatic epoxidation of unsaturated fatty acid esters and plant oils. J Am Oil Chem Soc. 1996;73:1453–7.
- Sinadinović-Fišer S, Janković M, Petrović ZS. Kinetics of in situ epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin. J Am Oil Chem Soc. 2001;78(7):725–31.
- 36. Cai C, Dai H, Chen R, Su C, Xu X, Zhang S, et al. Studies on the kinetics of in situ epoxidation of vegetable oils. Eur J Lipid Sci Technol. 2008;110(4):341–6.

- Warwel S. Complete and partial epoxidation of plant oils by lipase-catalyzed perhydrolysis. Ind Crops Prod. 1999;9(2):125–32.
- Szycher M. Szycher's handbook of polyurethanes [Internet]. Boca Raton, FL: CRC Press; 2013. Available from: http://www.crcnetbase.com/isbn/9781439839584
- Komesu A, Martins Martinez PF, Lunelli BH, Oliveira J, Wolf Maciel MR, Maciel Filho R. Study of lactic acid thermal behavior using thermoanalytical techniques. J Chem. 2017;2017.
- Tudorachi N, Mustata F. Thermal degradation and evolved gas analysis of some vegetable oils using TG/FT-IR/MS technique. J Therm Anal Calorim. 2015;119:1703–11.
- Tu Y-C, Fan H, Suppes GJ, Hsieh F-H. Physical properties of water-blown rigid polyurethane foams containing epoxidized soybean oil in different isocyanate indices. J Appl Polym Sci [Internet]. 2009 Dec 1;114(5):2577–83. Available from: https://doi.org/10.1002/app.30430
- Ates M, Karadag S, Eker AA, Eker B. Polyurethane foam materials and their industrial applications. Polym Int [Internet]. 2022 Oct 1;71(10):1157–63. Available from: https://doi.org/10.1002/pi.6441
- Kaikade DS, Sabnis AS. Polyurethane foams from vegetable oil-based polyols: a review. Polym Bull [Internet]. 2023;80(3):2239–61. Available from: https://doi.org/10.1007/s00289-022-04155-9
- 44. Murmu SB. Alternatives derived from renewable natural fibre to replace conventional polyurethane rigid foam insulation. Clean Eng Technol [Internet].
 2022;8:100513. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666790822001185
- 45. Zhang K, Hong Y, Wang N, Wang Y. Flame retardant polyurethane foam prepared from compatible blends of soybean oil-based polyol and phosphorus containing polyol. J Appl Polym Sci [Internet]. 2018 Feb 5;135(5):45779. Available from: https://doi.org/10.1002/app.45779
- 46. Delebecq E, Pascault J-P, Boutevin B, Ganachaud F. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. Chem Rev [Internet]. 2013 Jan 9;113(1):80–118. Available from: https://doi.org/10.1021/cr300195n
- 47. Suleman S, Khan SM, Gull N, Aleem W, Shafiq M, Jamil T. A comprehensive short review on polyurethane foam. Int J Innov Sci Res. 2014;12:165–9.

- Chang M, Chen S. Kinetics and mechanism of urethane reactions: phenyl isocyanate–alcohol systems. J Polym Sci Part A Polym Chem. 1987;25(9):2543–59.
- Houghton RP, Mulvaney AW. Mechanism of tin (IV)-catalysed urethane formation. J Organomet Chem. 1996;518(1–2):21–7.
- 50. Wianowski L, Białkowska A, Dobrowolski L, Zarzyka I. Physical blowing agents for polyurethanes. Polimery. 2020;65(2):83–94.
- Youjie S, Wu X, Lu S, Li C. Experimental Study on Foam Properties of Mixed Systems of Silicone and Hydrocarbon Surfactants. J Surfactants Deterg. 2016 May 3;19.
- Furtwengler P, Avérous L. Renewable polyols for advanced polyurethane foams from diverse biomass resources. Polym Chem. 2018;9(32):4258–87.
- 53. Amran UA, Salleh KM, Zakaria S, Roslan R, Chia CH, Jaafar SN, et al. Production of Rigid Polyurethane Foams Using Polyol from Liquefied Oil Palm Biomass: Variation of Isocyanate Indexes. Vol. 13, Polymers. 2021.
- 54. Zhang J, Hori N, Takemura A. Influence of NCO/OH ratio on preparation of four agricultural wastes liquefied polyols based polyurethane foams. Polym Degrad Stab [Internet]. 2020;179:109256. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391020301889
- 55. Park DH, Park GP, Kim SH, Kim WN. Effects of isocyanate index and environmentally-friendly blowing agents on the morphological, mechanical, and thermal insulating properties of polyisocyanurate-polyurethane foams. Macromol Res. 2013;21:852–9.
- Beltrán AA, Boyacá LA. Production of rigid polyurethane foams from soy-based polyols. Lat Am Appl Res. 2011;41(1):75–80.
- 57. Ridha M, Shim VPW. Microstructure and Tensile Mechanical Properties of Anisotropic Rigid Polyurethane Foam. Exp Mech [Internet]. 2008;48(6):763–76. Available from: https://doi.org/10.1007/s11340-008-9146-0
- Li P, Guo YB, Zhou MW, Shim VPW. Response of anisotropic polyurethane foam to compression at different loading angles and strain rates. Int J Impact Eng [Internet]. 2019;127:154–68. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734743X18308467
- Plateau JAF. Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires. Vol. 2. Gauthier-Villars; 1873.

- 60. Hasan SM, Touchet T, Jayadeep A, Maitland DJ. Controlling Morphology and Physio-Chemical Properties of Stimulus-Responsive Polyurethane Foams by Altering Chemical Blowing Agent Content. Vol. 14, Polymers. 2022.
- 61. Chiacchiarelli LM, Cerrutti P, Flores-Johnson EA. Compressive behavior of rigid polyurethane foams nanostructured with bacterial nanocellulose at low and intermediate strain rates. J Appl Polym Sci. 2020;137(20):48701.
- Tu ZH, Shim VPW, Lim CT. Plastic deformation modes in rigid polyurethane foam under static loading. Int J Solids Struct [Internet]. 2001;38(50):9267–79. Available
 from:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002076830100213X

- 63. Lobos J, Velankar S. How much do nanoparticle fillers improve the modulus and strength of polymer foams? J Cell Plast. 2016;52(1):57–88.
- 64. Gama N V, Soares B, Freire CSR, Silva R, Brandão I, Neto CP, et al. Rigid polyurethane foams derived from cork liquefied at atmospheric pressure. Polym Int. 2015;64(2):250–7.
- 65. Posani M, Veiga M, Freitas V. Retrofitting Historic Walls: Feasibility of Thermal Insulation and Suitability of Thermal Mortars. Heritage. 2021 Aug 27;
- 66. Zhang H, Fang W-Z, Li Y-M, Tao W-Q. Experimental study of the thermal conductivity of polyurethane foams. Appl Therm Eng [Internet]. 2017;115:528–38.
 Available from:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431116330368

- Biedermann A, Kudoke C, Merten A, Minogue E, Rotermund U, Seifert H, et al. Heat-transfer mechanisms in polyurethane rigid foam. High Temp Press. 2001;33(6):699–706.
- Stovall T, Vanderlen M, Atchley J. Closed cell foam insulation: a review of long term thermal performance research. Oak Ridge Natl Lab Oak Ridge, TN, USA. 2012;1–32.
- Liu C, Yin Q, Li X, Hao L, Zhang W, Bao Y, et al. A waterborne polyurethane– based leather finishing agent with excellent room temperature self-healing properties and wear-resistance. Adv Compos Hybrid Mater [Internet]. 2021;4(1):138–49. Available from: https://doi.org/10.1007/s42114-021-00206-3
- Shen R, Long M, Lei C, Dong L, Yu G, Tang J. Anticorrosive waterborne polyurethane coatings derived from castor oil and renewable diols. Chem Eng J [Internet]. 2022;433:134470. Available from:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589472106040X

- Buruaga L, Sardon H, Irusta L, González A, Fernández-Berridi MJ, Iruin JJ. Electrospinning of waterborne polyurethanes. J Appl Polym Sci [Internet]. 2010 Jan 15;115(2):1176–9. Available from: https://doi.org/10.1002/app.31219
- Choi S, Zo S, Park G, Shin E, Han S. Preparation of Waterborne Polyurethane-Based Macroporous Sponges as Wound Dressings. J Nanosci Nanotechnol. 2020;20(8):4634–7.
- Vadillo J, Larraza I, Calvo-Correas T, Gabilondo N, Derail C, Eceiza A. Design of a Waterborne Polyurethane–Urea Ink for Direct Ink Writing 3D Printing. Materials (Basel). 2021;14(12):3287.
- 74. Ren L, Lin C, Lei P. Catechol-containing waterborne polyurethane adhesive inspired by mussel proteins. J Appl Polym Sci. 2021;138(46):51382.
- 75. Olayil R, Arumugaprabu V, Das O, Lenin Anselm WA. A Brief Review on Effect of Nano fillers on Performance of Composites. IOP Conf Ser Mater Sci Eng [Internet]. 2021;1059(1):12006. Available from: https://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/1059/1/012006
- 76. Cai J, Murugadoss V, Jiang J, Gao X, Lin Z, Huang M, et al. Waterborne polyurethane and its nanocomposites: a mini-review for anti-corrosion coating, flame retardancy, and biomedical applications. Adv Compos Hybrid Mater [Internet]. 2022;5(2):641–50. Available from: https://doi.org/10.1007/s42114-022-00473-8
- 77. Xu D, Liang G, Qi Y, Gong R, Zhang X, Zhang Y, et al. Enhancing the Mechanical Properties of Waterborne Polyurethane Paint by Graphene Oxide for Wood Products. Polymers (Basel). 2022;14(24):5456.
- 78. Larraza I, Vadillo J, Calvo-Correas T, Tejado A, Martin L, Arbelaiz A, et al. Effect of Cellulose Nanofibers' Structure and Incorporation Route in Waterborne Polyurethane–Urea Based Nanocomposite Inks. Vol. 14, Polymers. 2022.
- Xu Y, Yang Y, Yan D-X, Duan H, Zhao G, Liu Y. Flexible and conductive polyurethane composites for electromagnetic shielding and printable circuit. Chem Eng J. 2019;360:1427–36.
- Kasi G, Viswanathan K, Sadeghi K, Seo J. Optical, thermal, and structural properties of polyurethane in Mg-doped zinc oxide nanoparticles for antibacterial activity. Prog Org Coatings. 2019;133:309–15.
- 81. Wu Z, Cao S, Sun Q, Zhong F, Zhang M, Duan H. Mechanical, thermal and gas

sensing properties of flexible multi-walled carbon nanotubes/waterborne polyurethane composite film. Compos Sci Technol. 2021;216:109040.

- 82. Song W, Wang B, Fan L, Ge F, Wang C. Graphene oxide/waterborne polyurethane composites for fine pattern fabrication and ultrastrong ultraviolet protection cotton fabric via screen printing. Appl Surf Sci. 2019;463:403–11.
- Zhao H, Li K-C, Wu W, Li Q, Jiang Y, Cheng B-X, et al. Microstructure and viscoelastic behavior of waterborne polyurethane/cellulose nanofiber nanocomposite. J Ind Eng Chem. 2022;110:150–7.
- Anju P, Prasad VS, Satyanarayana KG. Clay nanoparticle-incorporated in situ polymer composites. In: Nanoparticle-Based Polymer Composites. Elsevier; 2022. p. 307–34.
- Khan MN, Rehman N, Sharif A, Ahmed E, Farooqi ZH, Din MI. Environmentally benign extraction of cellulose from dunchi fiber for nanocellulose fabrication. Int J Biol Macromol. 2020;153:72–8.
- Louis ACF, Venkatachalam S, Gupta S. Innovative strategy for rice straw valorization into nanocellulose and nanohemicellulose and its application. Ind Crops Prod. 2022;179:114695.
- 87. Gupte Y, Kulkarni A, Raut B, Sarkar P, Choudhury R, Chawande A, et al. Characterization of nanocellulose production by strains of Komagataeibacter sp. isolated from organic waste and Kombucha. Carbohydr Polym. 2021;266:118176.
- 88. Kołaczkowska M, Siondalski P, Kowalik MM, Pęksa R, Długa A, Zając W, et al. Assessment of the usefulness of bacterial cellulose produced by Gluconacetobacter xylinus E25 as a new biological implant. Mater Sci Eng C. 2019;97:302–12.
- Picot-Allain MCN, Emmambux MN. Isolation, characterization, and application of nanocellulose from agro-industrial by-products: A review. Food Rev Int. 2021;1–29.
- Zaki ASC, Yusoff NA, Rohaizad NM, Sohaimi KSA, Mohamed AR, Salleh NHM, et al. Isolation and characterization of nanocellulose structure from waste newspaper. J Adv Res Eng Knowl. 2018;5(1):27–34.
- 91. Veloso-Fernández A, Laza JM, Ruiz-Rubio L, Martín A, Taguado M, Benito-Vicente A, et al. Towards a new generation of non-cytotoxic shape memory thermoplastic polyurethanes for biomedical applications. Mater Today Commun. 2022;33:104730.
- 92. Berezkin Y, Urick M. Modern polyurethanes: Overview of structure property

relationship. Polym Pers Care Cosmet. 2013;65-81.

- 93. Li S, Liu Z, Hou L, Chen Y, Xu T. Effect of polyether/polyester polyol ratio on properties of waterborne two-component polyurethane coatings. Prog Org Coatings [Internet]. 2020;141:105545. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944019311361
- 94. Santamaria-Echart A, Arbelaiz A, Saralegi A, Fernández-d'Arlas B, Eceiza A, Corcuera M. Relationship between reagents molar ratio and dispersion stability and film properties of waterborne polyurethanes. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp [Internet]. 2015 Oct 5 [cited 2020 Mar 17];482:554–61. Available from: https://www.eciencedimest.com/ceience/article/abs/mii/S0027775715200802

https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927775715300893

- 95. Saalah S, Abdullah LC, Aung MM, Salleh MZ, Awang Biak DR, Basri M, et al. Chemical and Thermo-Mechanical Properties of Waterborne Polyurethane Dispersion Derived from Jatropha Oil. Vol. 13, Polymers . 2021.
- 96. Kim E, Kwon YR, Chang Y-W, Kim DH. Effect of NCO/OH Ratio and Chain Extender Content on Properties of Polycarbonate Diol-based Waterborne Polyurethane. Elastomers Compos. 2022;57(1):13–9.
- 97. Feng J, Lu Q, Tan W, Chen K, Ouyang P. The influence of the NCO/OH ratio and the 1,6-hexanediol/dimethylol propionic acid molar ratio on the properties of waterborne polyurethane dispersions based on 1,5-pentamethylene diisocyanate. Front Chem Sci Eng [Internet]. 2019;13(1):80–9. Available from: https://doi.org/10.1007/s11705-018-1763-2
- Touchet TJ, Cosgriff-Hernandez EM. 1 Hierarchal structure-property relationships of segmented polyurethanes. In: Cooper SL, Guan JBT-A in PB, editors. Woodhead Publishing; 2016. p. 3–22. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081006146000019
- Bullermann J, Friebel S, Salthammer T, Spohnholz R. Novel polyurethane dispersions based on renewable raw materials—Stability studies by variations of DMPA content and degree of neutralisation. Prog Org Coatings [Internet]. 2013;76(4):609–15. Available from: http://www.available.com/ava

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944012003128

100. Omran AAB, Mohammed AABA, Sapuan SM, Ilyas RA, Asyraf MRM, Rahimian Koloor SS, et al. Micro- and Nanocellulose in Polymer Composite Materials: A Review. Vol. 13, Polymers. 2021.

- 101. Santamaria-Echart A, Ugarte L, Arbelaiz A, Gabilondo N, Corcuera MA, Eceiza A. Two different incorporation routes of cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane nanocomposites. Eur Polym J [Internet]. 2016;76:99–109. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305716300349
- 102. Echart AS. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane and polyurethane-urea towards eco-friendly materials by cellulose nanocrystals and plant extracts incorporation. In 2017.
- 103. Sun Z, Fan H, Chen Y, Huang J. Synthesis of self-matting waterborne polyurethane coatings with excellent transmittance. Polym Int [Internet]. 2018 Jan 1;67(1):78–84. Available from: https://doi.org/10.1002/pi.5472
- 104. Patel RH, Kapatel PM. Studies on the effect of the size of waterborne polyurethane nanoparticles on properties and performance of coatings. Int J Polym Anal Charact [Internet]. 2019 Jan 2;24(1):1–9. Available from: https://doi.org/10.1080/1023666X.2018.1509528
- 105. Wang L, Luo H, Gao Q, Jiang L, Wang Z, Fan H, et al. The missing piece: Effect of dangling chains on the synthesis and properties of bio-based waterborne polyurethane. J Polym Sci [Internet]. 2023 Jan 16;n/a(n/a). Available from: https://doi.org/10.1002/pol.20220690
- 106. Zhu X, Jiang X, Zhang Z, Kong XZ. Influence of ingredients in water-based polyurethane–acrylic hybrid latexes on latex properties. Prog Org Coatings. 2008;62(3):251–7.
- Parkinson C, Matsumoto S, Sherman P. The influence of particle-size distribution on the apparent viscosity of non-Newtonian dispersed systems. J Colloid Interface Sci. 1970;33(1):150–60.
- 108. Dastjerdi Z, Cranston ED, Dubé MA. Synthesis of poly (n-butyl acrylate/methyl methacrylate)/CNC latex nanocomposites via in situ emulsion polymerization. Macromol React Eng. 2017;11(6):1700013.
- 109. Peruzzo PJ, Anbinder PS, Pardini FM, Pardini OR, Plivelic TS, Amalvy JI. On the strategies for incorporating nanosilica aqueous dispersion in the synthesis of waterborne polyurethane/silica nanocomposites: Effects on morphology and properties. Mater Today Commun. 2016;6:81–91.
- 110. Vadillo J, Larraza I, Arbelaiz A, Corcuera MA, Save M, Derail C, et al. Influence of the addition of PEG into PCL-based waterborne polyurethane-urea dispersions and films properties. J Appl Polym Sci [Internet]. 2020 Jul 10;137(26):48847.

Available from: https://doi.org/10.1002/app.48847

- 111. Król P, Uram Ł, Król B, Pielichowska K, Sochacka-Piętal M, Walczak M. Synthesis and property of polyurethane elastomer for biomedical applications based on nonaromatic isocyanates, polyesters, and ethylene glycol. Colloid Polym Sci [Internet]. 2020;298(8):1077–93. Available from: https://doi.org/10.1007/s00396-020-04667-8
- 112. Dai Z, Jiang P, Lou W, Zhang P, Bao Y, Gao X, et al. Preparation of degradable vegetable oil-based waterborne polyurethane with tunable mechanical and thermal properties. Eur Polym J [Internet]. 2020;139:109994. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305720317080
- 113. Shi X, Jiang S, Zhu J, Li G, Peng X. Establishment of a highly efficient flameretardant system for rigid polyurethane foams based on bi-phase flame-retardant actions. RSC Adv [Internet]. 2018;8(18):9985–95. Available from: http://dx.doi.org/10.1039/C7RA13315D
- 114. Karpov S V, Dzhalmukhanova AS, Chernyayev DA, Lodygina VP, Komratova V V, Badamshina ER. Kinetic Features of Isophorone Diisocyanate and Oligoesterdiols Reaction under Waterborne Polyurethane Synthesis Conditions and the Preparation of the Polymer Dispersions. Key Eng Mater [Internet]. 2020;869:508–15. Available from: https://www.scientific.net/KEM.869.508
- 115. Harrington RE, Guda T, Lambert B, Martin J. 3.1.4 Sterilization and Disinfection of Biomaterials for Medical Devices. In: Wagner WR, Sakiyama-Elbert SE, Zhang G, Yaszemski MJBT-BS (Fourth E, editors. Academic Press; 2020. p. 1431–46. Available from:

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012816137100091X

- 116. Paraskar PM, Prabhudesai MS, Deshpande PS, Kulkarni RD. Utilization of oleic acid in synthesis of epoxidized soybean oil based green polyurethane coating and its comparative study with petrochemical based polyurethane. J Polym Res. 2020;27:1–10.
- 117. Ding Z, Li J, Xin W, Zhang G, Luo Y. Low gloss waterborne polyurethane coatings with anti-dripping and flame retardancy via montmorillonite nanosheets. Prog Org Coatings [Internet]. 2019;136:105273. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944019305557
- 118. Wang C-S, Zhang J, Wang H, He M, Ding L, Zhao W-W. Simultaneously improving the fracture toughness and flame retardancy of soybean oil-based

waterborne polyurethane coatings by phosphorus-nitrogen chain extender. Ind Crops Prod [Internet]. 2021;163:113328. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669021000923

- 119. Chen L, Dai Z, Lou W, Jiang P, Zhang P, Bao Y, et al. Synthesis of self-healing soybean oil-based waterborne polyurethane based on Diels–Alder reaction. J Appl Polym Sci [Internet]. 2022 Aug 10;139(30):e52694. Available from: https://doi.org/10.1002/app.52694
- 120. Lumakso FA, Rohman A, Handoy M, Riyanto S, Yusof FM. Detection and quantification of soybean and corn oils as adulterants in avocado oil using fourier transform mid infrared (FT-MIR) spectroscopy aided with multivariate calibration. J Teknol. 2015;77(1).
- 121. Garcia-Pacios V, Iwata Y, Colera M, Martín-Martínez JM. Influence of the solids content on the properties of waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol. Int J Adhes Adhes. 2011;31(8):787–94.
- 122. Ayres E, Oréfice RL, Yoshida MI. Phase morphology of hydrolysable polyurethanes derived from aqueous dispersions. Eur Polym J [Internet]. 2007;43(8):3510–21. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707002820
- 123. Mattia J, Painter P. A Comparison of Hydrogen Bonding and Order in a Polyurethane and Poly(urethane-urea) and Their Blends with Poly(ethylene glycol). Macromolecules [Internet]. 2007 Mar 1;40(5):1546–54. Available from: https://doi.org/10.1021/ma0626362
- 124. Antolín-Cerón V-H, González-López F-J, Astudillo-Sánchez PD, Barrera-Rivera K-A, Martínez-Richa A. High-Performance Polyurethane Nanocomposite Membranes Containing Cellulose Nanocrystals for Protein Separation. Polymers (Basel). 2022 Feb;14(4).
- 125. Bistričić L, Baranović G, Leskovac M, Bajsić EG. Hydrogen Bonding in Polyurethane-Silica Nanocomposites. Macromol Symp [Internet]. 2011 Jul 1;305(1):126–31. Available from: https://doi.org/10.1002/masy.201000141
- 126. Romanova V, Begishev V, Karmanov V, Kondyurin A, Maitz MF. Fourier transform Raman and Fourier transform infrared spectra of cross-linked polyurethaneurea films synthesized from solutions. J Raman Spectrosc. 2002;33(10):769–77.
- 127. Lapcikova B, Valenta T, Lapcik L, Fuksová M. Thermal aging of edible oils:

Spectrophotometric study. Potravin Slovak J Food Sci. 2018 Mar 29;12:372-8.

- 128. Łojewska J, Missori M, Lubańska A, Grimaldi P, Zięba K, Proniewicz LM, et al. Carbonyl groups development on degraded cellulose. Correlation between spectroscopic and chemical results. Appl Phys A. 2007;89:883–7.
- 129. Pantone V, Laurenza AG, Annese C, Comparelli R, Fracassi F, Fini P, et al. Preparation and characterization of soybean oil-based polyurethanes for digital doming applications. Materials (Basel). 2017;10(8):848.
- 130. Pholnak C, Sirisathitkul C, Soontaranon S, Rugmai S. UV–Vis Absorption and Small Angle X-ray Scattering Spectra of Commercial Polyurethane Coating Filled with Zinc Oxide. Natl Acad Sci Lett [Internet]. 2016;39(2):125–8. Available from: https://doi.org/10.1007/s40009-016-0424-6
- 131. Peng Y-Y, Dussan DD, Narain R. Chapter 9 Thermal, mechanical, and electrical properties. In: Narain RBT-PS and N, editor. Elsevier; 2020. p. 179–201. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128168066000091
- 132. Josefsson G, Berthold F, Gamstedt EK. Stiffness contribution of cellulose nanofibrils to composite materials. Int J Solids Struct [Internet]. 2014;51(5):945–53. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020768313004617
- 133. Brzeska J, Tercjak A, Sikorska W, Kowalczuk M, Rutkowska M. Predicted Studies of Branched and Cross-Linked Polyurethanes Based on Polyhydroxybutyrate with Polycaprolactone Triol in Soft Segments. Vol. 12, Polymers . 2020.
- 134. Stepanyan R, Subbotin A V, Cuperus L, Boonen P, Dorschu M, Oosterlinck F, et al. Nanofiber diameter in electrospinning of polymer solutions: Model and experiment. Polymer (Guildf) [Internet]. 2016;97:428–39. Available from: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386116304359
- 135. Ko J, Ahsani V, Yao SX, Mohtaram NK, Lee PC, Jun MBG. Fabricating and controlling PCL electrospun microfibers using filament feeding melt electrospinning technique. J Micromechanics Microengineering [Internet]. 2017;27(2):25007. Available from: https://dx.doi.org/10.1088/1361-6439/aa4fd9
- 136. Mokhtari-Shourijeh Z, Montazerghaem L, Olya ME. Preparation of Porous Nanofibers from Electrospun Polyacrylonitrile/Polyvinylidene Fluoride Composite Nanofibers by Inexpensive Salt Using for Dye Adsorption. J Polym Environ [Internet]. 2018;26(9):3550–63. Available from: https://doi.org/10.1007/s10924-018-1238-z

- Chen S-H, Chou P-Y, Chen Z-Y, Lin F-H. Electrospun water-borne polyurethane nanofibrous membrane as a barrier for preventing postoperative peritendinous adhesion. Int J Mol Sci. 2019;20(7):1625.
- Blachowicz T, Ehrmann A. Conductive Electrospun Nanofiber Mats. Mater (Basel, Switzerland). 2019 Dec;13(1).
- 139. Herrán R, Molinari FN, Bilbao E, Monsalve LN, Amalvy JI. Fabrication of electrospun fibers from a waterborne soy-based polyurethane employing polyethylene oxide as a coformer. J Appl Polym Sci. 2021;138(6):49815.
- Irani M, Mir Mohamad Sadeghi G, Haririan I. Electrospun biocompatible poly (ε-caprolactonediol)-based polyurethane core/shell nanofibrous scaffold for controlled release of temozolomide. Int J Polym Mater Polym Biomater [Internet].
 2018 Apr 13;67(6):361–6. Available from: https://doi.org/10.1080/00914037.2017.1331350
- 141. Santamaria-Echart A, Ugarte L, Gonzalez K, Martin L, Irusta L, Gonzalez A, et al. The role of cellulose nanocrystals incorporation route in waterborne polyurethane for preparation of electrospun nanocomposites mats. Carbohydr Polym. 2017 Jun;166:146–55.
- 142. Alberti S, Dodero A, Sartori E, Vicini S, Ferretti M, Castellano M. Composite water-borne polyurethane nanofibrous electrospun membranes with photocatalytic properties. ACS Appl Polym Mater. 2021;3(12):6157–66.
- Polverari M, van de Ven TGM. Dynamic light scattering of suspensions of PEOcoated latex particles. Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp. 1994;86:209– 28.
- 144. Gittings MR, Saville DA. Electrophoretic Behavior of Bare and Polymer-Coated Latices. Langmuir [Internet]. 2000 Aug 1;16(16):6416–21. Available from: https://doi.org/10.1021/la991692b
- 145. Chen DTN, Wen Q, Janmey PA, Crocker JC, Yodh AG. Rheology of soft materials. Annu Rev Condens Matter Phys. 2010;1(1):301–22.
- Parveen J, Majeed SMA. Poly (ethylene oxide)/Polyurethane based gel polymer electrolytes for lithium batteries. In 2013.
- 147. Araneda E, Leiva A, Gargallo L, Hadjichristidis N, Mondragon I, Radic D. Crystallization behavior of PEO in blends of poly(ethylene oxide)/poly(2-vinyl pyridine)-b-(ethylene oxide) block copolymer. Polym Eng Sci [Internet]. 2012 May 1;52(5):1128–36. Available from: https://doi.org/10.1002/pen.22183

- 148. Samanta P, V. T, Singh S, Srivastava R, Nandan B, Liu C-L, et al. Crystallization behaviour of poly(ethylene oxide) under confinement in the electrospun nanofibers of polystyrene/poly(ethylene oxide) blends. Soft Matter [Internet]. 2016;12(23):5110–20. Available from: http://dx.doi.org/10.1039/C6SM00648E
- 149. Zhong G, Zhu L, Fong H. Nanodroplet Formations in Electrospun Fibers of Immiscible Polymer Blends and Their Effects on Fractionated Crystallization BT
 Nanodroplets. In: Wang ZM, editor. New York, NY: Springer New York; 2013.
 p. 25–50. Available from: https://doi.org/10.1007/978-1-4614-9472-0_2
- 150. Kumar KK, Ravi M, Pavani Y, Bhavani S, Sharma AK, Rao VVRN. Investigations on PEO/PVP/NaBr complexed polymer blend electrolytes for electrochemical cell applications. J Memb Sci. 2014;454:200–11.
- 151. Sultan M, Atta S, Bhatti HN, Islam A, Jamil T, Bibi I, et al. Synthesis, Characterization, and Application Studies of Polyurethane Acrylate Thermoset Coatings: Effect of Hard Segment. Polym Plast Technol Eng [Internet]. 2017 Oct 13;56(15):1608–18. Available from: https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1280736