Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

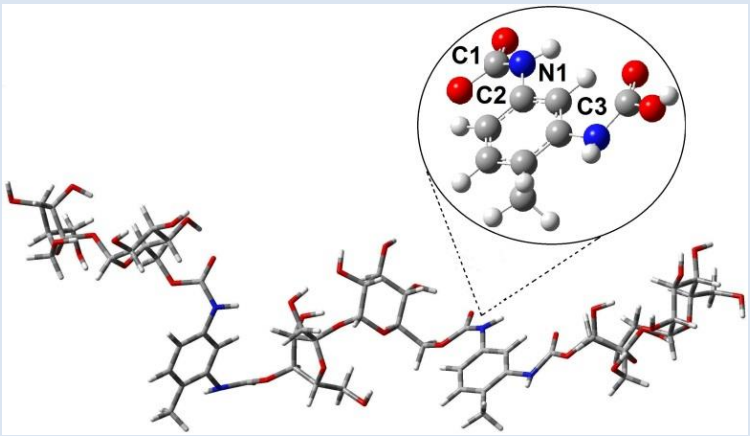
www.rlmm.org

ESTUDIO COMPUTACIONAL Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS DE POLIURETANOS ELABORADAS A BASE DE MELAZA DE CAÑA

Javier J. Santaella[1], José Luis Ochoa-M.[3], Jesús B. Núñez[2,4], Jesús Silva[1], Johnny Ramos[1], José Núñez[1], Blanca Rojas de Gascue[4]*

1: Departamento de Química, Universidad Politécnica Territorial del Oeste de Sucre "Clodosbaldo Russián", Apartado Postal 6101, Cumaná, Estado Sucre. 2: Departamento de Biología, Universidad Politécnica Territorial del Oeste de Sucre "Clodosbaldo Russián", Apartado Postal 6101, Cumaná, Estado Sucre. 3: Laboratorio de Medidas Eléctricas en Materiales, Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC, Apartado Postal 21827, Caracas 1020A-Venezuela. 4: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones Biomédicas y Ciencias Aplicadas, IIBCA-UDO, Apartado Postal 6101, Cumaná, Estado Sucre.

**e-mail: jsantaella@uptos.edu.ve*



RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el comportamiento de un material poliuretánico obtenido mediante la sustitución parcial de PEG-400 por melaza a diferentes composiciones. La caracterización se realizó a través de espectroscopia IR-TF, calorimetría diferencial de barrido, impedancia eléctrica y microscopía óptica. Se observó en los espectros IR de las distintas muestras la ausencia del pico a los 2268 cm^{-1} característico del grupo –NCO, lo que permitió deducir que la reacción procedió satisfactoriamente entre el diisocianato y los diferentes polioles, En los barridos de calentamiento DSC se apreciaron las endotermas correspondientes a la temperatura de transición vítrea, T_g, con valores de: 46, 74, 64, 55 y 74 ºC, para porcentajes de sustitución de 10, 20, 30 y 40 % m/m de melaza, respectivamente. Para esos mismos poliuretanos se manifestó la temperatura de fusión, T_m, con valores de: 128, 153, 164, 175 y 179 ºC. El desplazamiento experimentado por ambas transiciones ha sido asociado al aumento de segmentos rígidos en la matriz, como consecuencia de la incorporación de los carbohidratos a la cadena polimérica. Las medidas de impedancia se realizaron en el intervalo de 10 a 500.000 Hz, a temperatura ambiente, encontrándose variaciones importantes de impedancia según el porcentaje de melaza, la cual está relacionada con la brecha energética entre el orbital HOMO y LUMO, además de un desplazamiento en el punto de relajación dieléctrica. La microscopía óptica reveló cambios apreciables en la morfología y el tamaño de los poros con valores promedios aproximados de: 40, 53, 94 y 102 µm respectivamente, y un valor de 134 µm para el material de referencia. Estas variaciones en el tamaño de los poros se han atribuido al desprendimiento acelerado de CO_2 debido de la disminución del contenido de PEG-400 en la matriz.

Palabras clave: impedancia, melaza de caña, microscopía, temperatura de transición vítrea.

COMPUTATIONAL STUDY AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE FOAMS DEVELOPED TO BASED CANE MOLASSES

ABSTRACT

In this research was studied the behavior of a polyurethane material synthesized by the partial replacement of PEG-400 for molasses at different compositions. It was observed in the IR spectra of the different samples the absence of the peak at 2268 cm^{-1} characteristic of the group -NCO which allowed to deduce that the reaction proceeded satisfactorily between the diisocyanate and the different polyols, the characterization was performed using differential scanning calorimetry, electrical impedance and optical microscopy. In the DSC heating scans the endotherms corresponding to the glass transition temperature, T_g, with values of: 74, 64, 55 y 74 ºC, For substitution percentages of 10, 20, 30 y 40 % w/w respectively. For the same polyurethanes, the melting temperature, T_m, with values of: 153, 164, 175 y 179 ºC. The shift experienced by T_g and T_m has been associated with increased hard segments in the matrix as a result of the carbohydrates addition to the polymer chain. The impedance was measured in the range of 10 to 500,000 Hz at room temperature, finding significant variations in conductance depending on the composition of molasses, which is related with the energy gap between HOMO and LUMO, in addition to a significant shift in the point of dielectric relaxation. Optical microscopy revealed significant changes in morphology and size of the pores with average values approximate: 40, 53, 94 and 102.24 µm respectively, and a value of 134 µm for reference material. These variations in pore size have been attributed to the variation of reaction rate due to the decrease of the content of PEG-400 in the array.

Keywords: cane molasses, glass transition temperature, impedance and microscopy.

Recibido: 10-07-2017 ; **Revisado:** 08-11-2017

Aceptado: 26-01-2018 ; **Publicado:** 03-03-2018

DOI: *10.5281/zenodo.7796058*

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2018; **38** (2): 150-162

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de un país entre otros aspectos está ligado al equilibrio entre su crecimiento económico y la preservación del medio ambiente, en tal sentido la reutilización de los subproductos industriales y la minimización de gases con efectos contaminantes son en la actualidad de gran interés científico, tecnológico y social. Entre los subproductos generados por las agroindustria se encuentra la melaza, la cual es un líquido espeso derivado de la caña de azúcar, proveniente de la cristalización del jugo concentrado, y sus principales componentes son el agua y los carbohidratos [1,2]. Hoy en día una variedad de materiales se utilizan cotidianamente en nuestras vidas, y los derivados del azúcar se han investigado activamente en los últimos años. Se espera que estos materiales poliméricos (por ejemplo, los poliuretanos) que contienen azúcar reemplacen a los materiales derivados del petróleo y puedan ser utilizados como materiales de base biológica [3,4]. Los poliuretanos son polímeros obtenidos mediante una reacción química de poliadición entre el grupo isocianato (NCO) y los grupos hidroxilo (OH) [5], sus propiedades físicas están asociada en gran medida a la naturaleza química de los reactivos de partidas, y de allí se deriva la gran diversidad de productos con distintas aplicaciones como elastómeros, adhesivos, recubrimientos, entre otros. Especialmente las poliespumas de uretano se utilizan como aislantes térmicos, soportes de estructuras para construcción, amortiguación, aislantes eléctricos, flotantes y materiales de embalaje [6,7]. Además los materiales de poliuretanos que contienen productos naturales se han utilizado como materiales compatibles en el campo médico [4,8,9]. Con el avance de las aplicaciones de análisis térmico en química de polímeros desde los años sesenta, se han aplicado varias técnicas (DSC, TGA y DTA, entre otras) en investigación, desarrollo, producción y comercio [10]. Los materiales poliméricos funcionan como aislantes eléctricos debido a su alta resistividad eléctrica [11,12]. La resistividad eléctrica de un material describe de manera cuantitativa cómo un material resiste el flujo de la electricidad. Para estudiar la resistividad de los materiales, a través de los años se ha empleado la técnica de medición de los cuatro puntos (técnica de Van der Pauw), la cual presenta como ventaja el empleo de muestras pequeñas y, por lo tanto, más homogénea, sin una geometría determinada, necesitando solo cuatro contactos [12,13]. En esta investigación se han sintetizado espumas de poliuretanos sustituyendo parcialmente el Polietilenglicol-400 (PEG-400) por distintos porcentajes de melaza, hemos realizado un estudio computacional, así como de sus propiedades térmicas, morfológicas, eléctricas, debido a la incorporación de los carbohidratos en la estructura del material.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Para esta experiencia se trabajó con los siguientes materiales: Melaza de Caña de Azúcar, como subproducto agroindustrial, donada por la Empresa de Producción Social Central Azucarero del Municipio Montes, Edo Sucre, Venezuela. PEG-400 marca *Merck* de grado analítico, 2,4-toluendiisocianato (TDI) de grado industrial, agua destilada como agente de formación de espumas y 1,4-diazabiciclo[2.2.2]-octano (DABCO) como catalizador.

2.2 Síntesis de poliuretanos

La síntesis de los poliuretanos se llevaron a cabo con una relación molar NCO/OH de 1,0. Para cuantificar la relación en peso de los reactivos utilizado en la síntesis, primero se determinó la cantidad de grupos OH en el PEG-400 y la Melaza mediante el método ASTM E222 usando un pH-metro marca Hanna Instruments en el proceso de valoración. Los grupos –NCO libre se cuantificaron por el método descrito en la norma ASTM D 4666-8 usando valoraciones potenciométricas. En reportes previos se ha demostrado que las espumas de poliuretano muestran mejorías en sus propiedades cuando se utilizan relaciones como se muestran en la tabla 1[14,15]. Se puede observar las síntesis sin carbohidratos descrita por PU-Referencia y en contraste PU-10%MZ hasta con un 40 % m/m de melaza como material de partida.

En la figura 1 se representa un esquema de la reacción entre la sucrosa (tomada como referencia por ser el carbohidrato contenido en mayor proporción en la melaza), agua, PEG-4OO y TDI.

El poliol (PEG-400) y la melaza (previamente secada) se mezclaron a 50 ºC durante 10 minutos en continua agitación, adicionando las respectivas cantidades de agua y DABCO (tabla 1). Luego la mezcla se calentó durante una hora a una

©2018 Universidad Simón Bolívar

temperatura entre 70-75 ºC, hasta lograr la homogenización. Después se trasvasó a 74°C a un molde, se agregó la cantidad de TDI correspondiente y se sometió a continua agitación en un tiempo comprendido entre 15-60 segundos dependiendo del material elaborado, hasta notar un cambio brusco de temperatura, debido al carácter exotérmico de la reacción, lo cual indicó el inicio del crecimiento de la espuma. En la tabla 2 se reportan los valores máximo de temperatura medidos durante la reacción.

Las muestras se dejaron reposar durante 24 horas para su desmoldado, después de haber transcurrido ese tiempo se observó que ninguna de las espumas sintetizadas presentaron colapso en su crecimiento, posteriormente fueron cortadas en secciones de 5 cm de radio y 1 cm espesor, para finalmente purificarlas con 100 mL de una mezcla de solvente 1:1 Ciclohexano-Cloroformo durante 9 horas continuas en un equipo Soxhlet.

Tabla 1. Relación de masa de reactivos usados en la síntesis de las diferentes espumas de poliuretanos.

Descripción	*Melaza (g)*	*Agua(g)*	*PEG-400(g)*	*Catalizador (g)*	*TDI(g)*
PU-Referencia	0,0000	0,16	4,92	0,0618	4,02
PU-10%MZ	0,3647	0,16	4,19	0,0618	4,60
PU-20%MZ	0,8321	0,16	3,72	0,0618	4,91
PU-30%MZ	1,2606	0,16	3,26	0,0618	5,05
PU-40%MZ	1,6988	0,16	2,79	0,0618	5,10

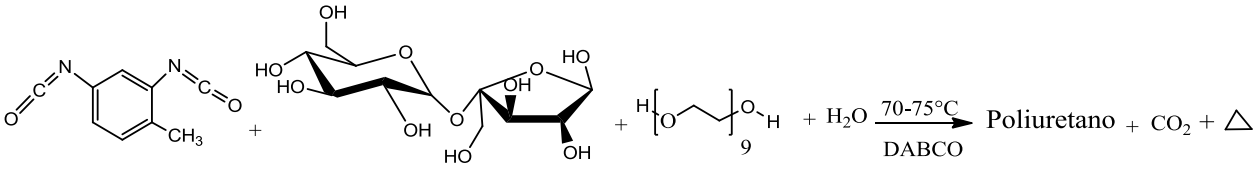


Figura 1. Esquema representativo de la reacción entre el TDI, Melaza, agua y PEG-400 para producir Poliespumas de Uretanos CO_2 y energía.

Tabla 2. Temperaturas máximas de reacción medidas en la elaboración de las diferentes poliespumas de uretanos.

Muestra	*T (ºC)*
PU-Referencia	79
PU-10%MZ	88
PU-20%MZ	93
PU-30%MZ	95
PU-40%MZ	116

2.3 Análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF)

Los espectros infrarrojos fueron realizados en un equipo de la firma Thermo Scientific. Para las muestras líquidas se utilizó una celda de NaCl, y las sólidas fueron preparadas en forma de pastillas de KBr, obteniéndose los espectros IR-TF entre 500 y 4000 cm^{-1}, operando con una resolución de 4 cm^{-1}.

2.4 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se realizaron las medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) a muestras con pesos entre 5 y 10 mg, a una tasa de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno y un intervalo de temperaturas entre 40 y 300 °C. Para esta experiencia se empleó un equipo DSC modelo Q20 marca Thermal Analysis

2.5 Análisis por espectroscopia de impedancia eléctrica

Las espectros de impedancia eléctrica se tomaron por el método de los cuatros contactos eléctricos, se trabajó en un intervalo de frecuencias entre 10 y 500.000 Hz, se empleó una tensión eficaz de 7,3 Vrms mediante una señal senoidal de amplitud pico-

©2018 Universidad Simón Bolívar

pico de 10 Vpp. Un sistema integrado de medida constituido por: Un generador de funciones AFG3022C TEKTRONIX, módulos de adquisición de datos NI-cDAQ9188 y NI-9223, placa para circuitos eléctricos (genérica), y software de adquisición de datos LABVIEW a través de un Pentium IV con procesador intel core i5. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente a muestras cilíndricas de 12 mm de diámetro y 1 cm de longitud.

2.6 Análisis por Microscopía óptica

Las micrografías fueron tomadas a muestras cilíndricas de 12 mm de diámetro y 1 cm de longitud con una cámara Canon Power Shot G5 Digital C acoplada a una stereolupa marca Bauch & Lomb aplicando un aumento de 759 X.

2.7 Método computacional

Las diferentes estructuras de los pentámeros se esquematizaron con el software GaussView 5.0. Los cálculos computacionales fueron realizados con el software Gaussian 09W en fase gaseosa a 298,15 K y 1 atm de presión [16]. Se optimizaron las estructuras geométricas de los compuestos de partida usando la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD), a través del conjunto base 6-31G* y el funcional de intercambio-correlación B3LYP. Los cálculos de energía electrónica de los dímeros hasta los pentámeros se realizaron con el método semi-empírico PM3 [17].

2.8 Densidad Aparente de las Poliespumas de Uretanos

Las densidades aparentes de las Poliespumas de uretanos se determinaron según lo descrito en la norma ASTM D3574. Dividiendo el peso de la muestra seca por el volumen calculado, lo que dio la densidad aparente en la unidad de g/cm^3. Cuatro muestras de cada espuma fueron medidas y promediado su valor.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Espectroscopia Infrarroja

Con el propósito de confirmar la reacción entre los grupos isocianato del TDI y los grupos funcionales hidroxilo de los polioles, la figura 2a muestra los espectros IR-TF de las especies reaccionantes, PEG, Melaza y TDI, además del espectro IR-TF de la espuma de referencia (PU-Referencia). En esta Figura se puede apreciar un pico intenso a los 2268 cm^{-1} característico del grupo isocianato (–NCO). También se observa una banda ancha simétrica entre 3500 y 3250 cm^{-1} de los grupos hidroxilos (OH) presentes en el PEG y la Melaza. Se observa un pico ancho en el intervalo de frecuencia de 1000-1124 cm^{-1} correspondientes al alargamiento C-O en ambos reactivos. En el espectro IR-TF de la muestra PU-Referencia en la misma figura, se puede ver que la correspondiente señal del –NCO está ausente después de reaccionar el TDI y el PEG. La aparición de un nuevo pico a 1730 cm^{-1} se debe al enlace carbonilo (C=O) del uretano (-NH-CO-O-) y la aparición de otra señal a los 3500 cm^{-1} es asociada al enlace N-H en el grupo uretano. Que reafirma la reacción entre los –NCO y los –OH. La Figura 2b muestra los espectros IR-TF de las espumas con diferentes composiciones de melaza (10, 20, 30 y 40 % m/m). Se puede observar un comportamiento similar al presentado por espectro de la muestra PU-Referencia (figura 2a), un nuevo pico a 1700 cm^{-1} aparece en todas las muestras, el cual se atribuye al modo vibracional de estiramiento del enlace C=O en el grupo uretano. A medida que aumenta la composición de carbohidrato, la señal observada entre los 3750 y 3500 cm^{-1} del grupo –N-H (ver Figura 2b de la banda de Absorbancia) se va atenuando, lo cual es esperado por el incremento de la concentración de los grupos OH en la matriz polimérica, lo que ocasiona el solapamiento de la señales. De esta manera se confirma la reacción en su totalidad de los grupos –NCO con los grupos OH disponible para la reacción en los diferentes polioles.

Existen otros comportamientos que se pueden notar en la figura 2a, donde se observa un desplazamiento de 50 cm^{-1} hacia menores valores de numero de ondas, de la banda de absorción de estiramiento del grupo –OH de la melaza con respecto a la de PEG-400. Esto es debido a que la melaza por ser más rígida, experimenta con mayor efectividad las interacciones de puentes de hidrógenos intra e inter moleculares que el PEG-400 [18].

3.2 Calorimetría diferencial de barrido

La figura 4 muestra el análisis térmico de los distintos poliuretanos: PU-Referencia (poliuretano formado por la reacción entre el PEG y el TDI), y en contraste PU-MZ hasta con un 40% m/m de melaza como material de partida en la matriz polimérica. Los barridos de calentamiento presentaron dos picos

©2018 Universidad Simón Bolívar

endotérmicos muy bien definidos. La segunda endoterma que se presenta en el rango entre 133 y 179 ºC, se ha asignado como la fusión T_m, de los segmentos rígidos que lograron ordenarse y cristalizar durante la síntesis. Estos resultados coinciden con el rango de T_m reportado por (Fernández-d'Arlas *et al* [19], Saiani *et al* [20]). La mayor incorporación de melaza desplazó la señal a valores más alto de temperatura e incrementó la entalpía, indicando que el orden y la rigidez de estos segmentos se favorecieron. Mazo *et al.* [21], en el 2010 reportaron también en espumas que la síntesis originó estas fases ordenadas, y que no solo se producían en fibras.

Los poliuretanos al ser preparados a base de polioles pueden poseer un balance de «segmentos flexibles» y «segmentos rígidos» (ver Figura 3). En este caso el PEG-400 y los azucares usualmente presentes en la melaza (Sacarosa o Sucrosa (60 %), Glucosa o dextrosa (9 %) y Fructosa o levulosa (10 %) serán la fuente de los segmentos que pueden ordenarse y cristalizar.

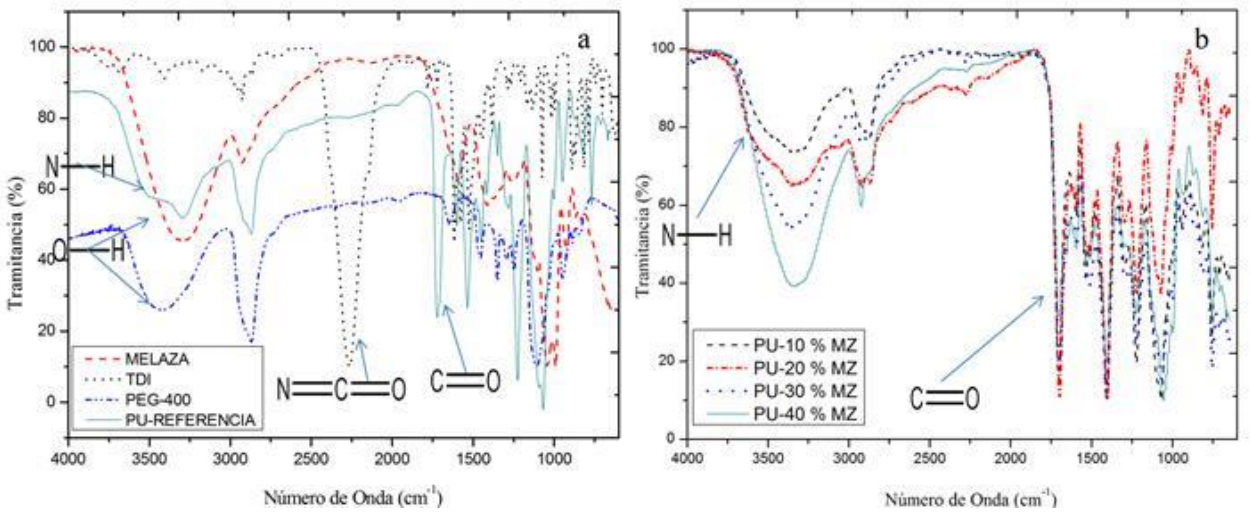


Figura 2. Espectros IR-TF de: a) TDI, PEG-400, Melaza y PU-Referencia b) PU-10%MZ, PU-20%MZ, PU-30%MZ y PU-40%MZ en masa.

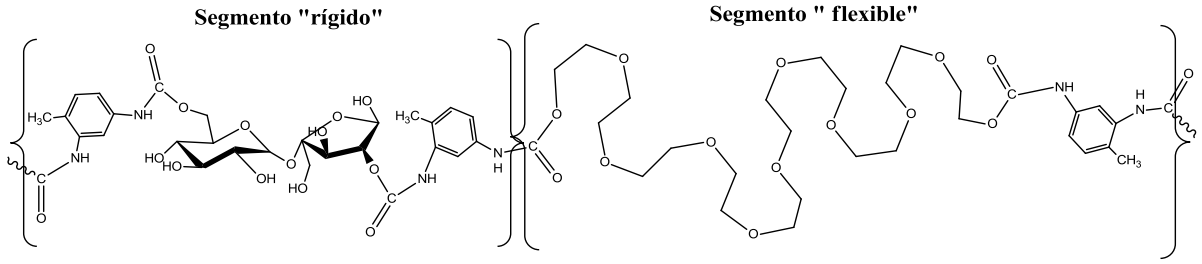


Figura 3. Segmentos rígidos y flexibles presumiblemente formados durante la síntesis de las espumas de poliuretanos.

La primera endoterma que se presenta entre 43 y 73 ºC (figura 4), Mazo *et al*. [21] la ha asignado a la fusión T_m de los segmentos flexibles. No obstante, también se ha publicado esa señal endotérmica en el mismo rango (entre 46 y 51 ºC) pero la han atribuido a la temperatura de transición vítrea T_g de los segmentos rígidos (ya que cuando hacen un 2do calentamiento solo aparece el escalón característico de las T_g) [19].

Para dilucidar si esta señal correspondía a la T_g (de segmentos rígidos) o a la T_m (de segmentos flexibles), en el 2do calentamiento de los poliuretanos con MZ, visiblemente se degradaban al final del 1er calentamiento (a 300ºC). Pero vale

©2018 Universidad Simón Bolívar

destacar que se incrementó en la entalpía con la incorporación de la melaza y también se desplazó ligeramente a mayores temperaturas (figura 4). En este sentido también es importante considerar lo reportado por Saiani *et al.* [20], sobre la generación de una microestructura que es una mezcla de segmentos flexibles y rígidos, la cual se podría estar favoreciendo con la incorporación de la melaza.

Pero al estar presente esta primera endoterma en el PU-Referencia (Figura 4), se le dio la designación como T_g, manteniendo presente los estudios realizados por Korley *et al.* [22], mediante técnicas de difracción de rayos X, quienes demostraron que poliuretanos elaborados a base de diferentes PEG, incluyendo el PEG-400 presentaron, fases semicristalinas en segmentos flexibles asociándolo a la contribución de arreglos en las cadenas por parte de sistemas copoliméricos. Li *et al.* [23]. también reportaron poliuretanos que presentan sistemas semicristalinos que poseían múltiples endotermas en sus termogramas. Para el PU de referencia se realizó un 2do calentamiento sólo hasta 150ºC y se evidenció que las señales a 46ºC y 128°C se mantienen en el 2do calentamiento, lo cual descarta que estas señales estén asociada a una gelificación de la matriz polimérica.

Se evidencia que los carbohidratos presentes en la melaza producen en el poliuretano que las interacciones de los enlaces de hidrógeno aumenten y en consecuencia las interacciones intra e intermoleculares se hacen más importantes en el polímero, logrando elevar ambas transiciones (T_g *y* T_m) a temperaturas más elevadas (tabla 3 y figura 4). Ryszkowska [24] mediante el análisis de imágenes capturadas por microscopia de fuerza atómica, en modulación de fuerza (FM) y un modo binario, ha podido identificar los segmentos flexibles y rígidos en diferentes materiales poliuretánicos. De manera que el comportamiento en poliuretanos con sustitución de melaza es característico de esta clase de materiales, cuando son elaborados de diferentes fuentes de polioles.

Tabla 3. Valores de T_g y T_m para los segmentos rígidos en los diferentes poliuretanos.

Poliuretanos	***Tg (ºC)***	***Tm(ºC)***
PU-Referencia	46,3	128,2
PU-10%MZ	73,9	153,1
PU-20%MZ	63,5	164,4
PU-30%MZ	54,7	175,2
PU-40%MZ	73,9	179,4

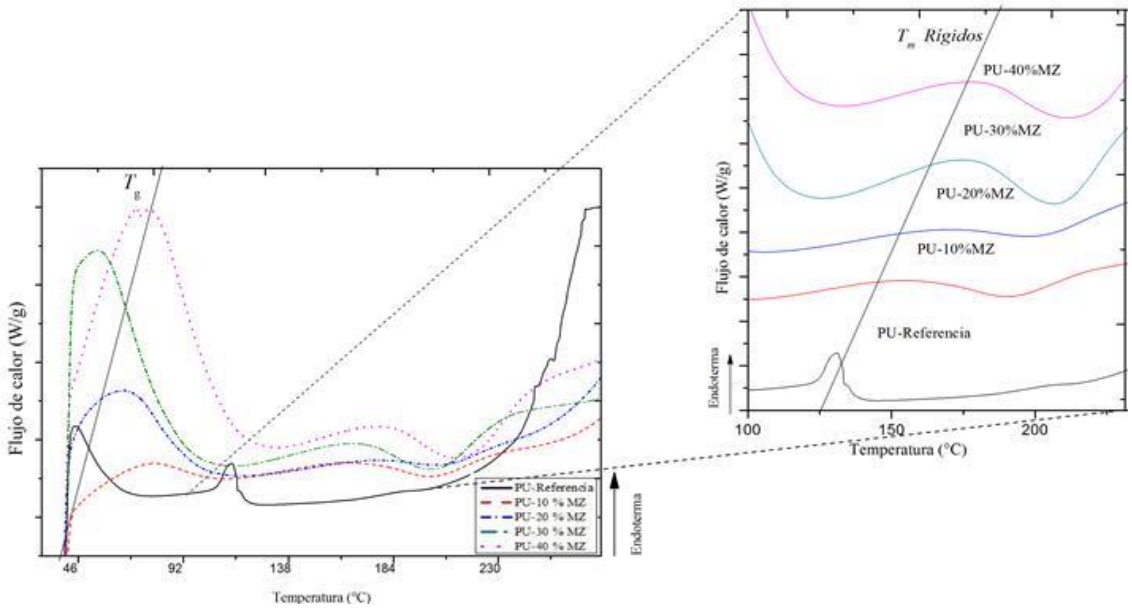


Figura 4. DSC de Poliuretanos con porcentajes de sustitución de 0 a 40% m/m de melaza.

3.3 Análisis de estructuras

Durante la optimización geométrica de los materiales de partida se encontró que la sucrosa (contenida en gran proporción en la melaza) presenta puentes de hidrógenos intramoleculares entre la mayoría de sus grupos hidroxilos (figura 5). Estas interacciones se han observado en estudios cristalográficos de difracción de neutrones realizados a la sucrosa [25]. Considerando que estos puentes de hidrógeno tienen cierta energía asociada, estos grupos hidroxilos son menos susceptibles a ser usados durante la formación del poliuretano, porque requieren cierta cantidad de energía para romperlos, quedando con mayor disposición para formar enlace aquellos grupos hidroxilo que se encuentran libres de enlaces de hidrógeno (hidróxidos "A" en la figura 5).

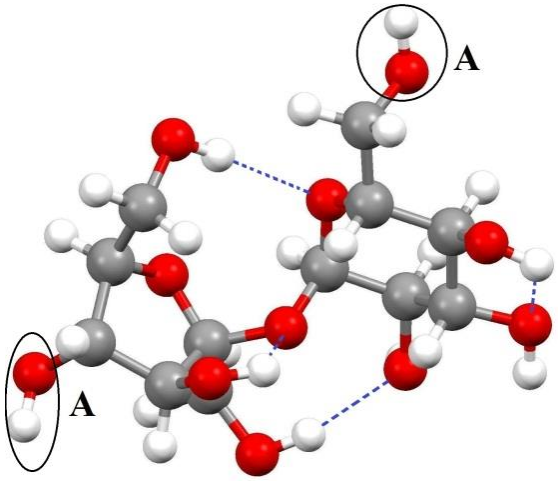


Figura 5. Estructura geométrica optimizada de la sucrosa. Los grupos hidróxidos "A" no forman puente de hidrógeno intramolecular.

De esta manera asumimos que el polímero que contiene cierta cantidad de melaza, poseerá una cierta cantidad de cadenas donde la sucrosa se enlaza por los grupos hidróxidos que no forman enlace de hidrógeno intramolecular en los anillos de 5 y 6 miembros, como se muestra en la figura 6.

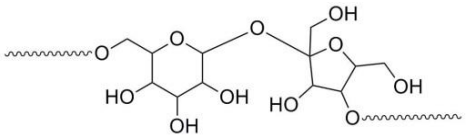


Figura 6. Posible manera de enlace de la sucrosa en el pentámero.

Así, se estudiaron las dos posibles uniones de los grupos funcionales del 2,4-toluendiisocianato (TDI y TDI'), sucrosa (SUC y SUC') y el polietilenglicol (PEG), para la formación de dímeros hasta pentámeros como se muestra en figura 7.

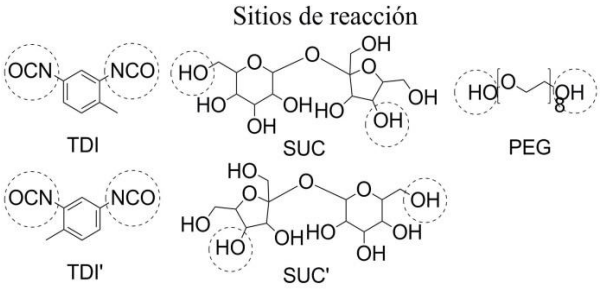


Figura 7. Distintas formas en que los grupos funcionales del TDI, SUC y PEG pueden formar enlace en los distintos pentámeros.

La tabla 4 muestra los valores de energía electrónica, la brecha de energía entre el orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO) y el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO), de los pentámeros optimizados más representativos que se pueden formar en el polímero. Se puede observar que el pentámero 1 (figura 8) conformado únicamente por PEG y TDI, es el que tiene mayor energía, la cual disminuye a medida que el PEG es sustituido por la SUC en los pentámeros 2-5, logrando así, la estabilidad del pentámero. El mismo comportamiento se muestra en la brecha de energía entre los orbitales LUMO-HOMO en los pentámeros 1-4, que varía entre 1-6 kcal/mol.

La diferencia de energía electrónica (tabla 4) no es tan dramática en los pentámeros 5-8 que contienen únicamente SUC y TDI, donde el pentámero 5 muestra en su estructura el grupo metil del anillo benceno del TDI frente al anillo de cinco miembro de la sucrosa (figura 9), siendo esta la de menor energía. Es posible que esta diferencia de energías entre los pentámeros 5 y 6-8, se deba a que grupo metil del TDI se encuentra alejado del anillo de 5 miembros de la sucrosa en el pentámero 5 (figura 9), mientras que en el pentámero 8 este se encuentra muy cerca del anillo de seis miembros de la sucrosa (figura 10).

La geometría molecular del átomo de nitrógeno N1 en el pentámero 5 da indicios de una hibridación sp^3, con un tetraedro distorsionado a causa del par de electrones solitarios que posee el átomo, definiendo la torsión del TDI junto con el ángulo dihedral C1-

©2018 Universidad Simón Bolívar

N1-C2-C3 en el pentámero (figura 9). En la figura 8, se puede observar la gran flexibilidad que tiene el pentámero 1, debido a los enlaces metileno del PEG. Esta flexibilidad se va perdiendo a medida que la SUC sustituye al PEG, logrando una mayor rigidez en el pentámero 5 (figura 9).

Tabla 4. Valores de energía (kcal/mol) electrónica y brecha de energía (kcal/mol) entre el orbital LUMO y HOMO, para los pentámeros 1-8.

N°	*Pentámero*	*Energía*	*LUMO-HOMO*
1	PEG-TDI-PEG-TDI-PEG	-1.304,09	203,01
2	SUC-TDI-PEG-TDI-PEG	-1.375,64	198,01
3	SUC-TDI-PEG-TDI-SUC	-1.444,38	196,94
4	SUC-TDI-SUC-TDI-PEG	-1.445,88	190,59
5	SUC'-TDI-SUC'-TDI-SUC'	-1.521,2	198,23
6	SUC-TDI-SUC-TDI'-SUC	-1.516,56	202,05
7	SUC-TDI-SUC-TDI-SUC'	-1.511,78	190,63
8	SUC-TDI-SUC-TDI-SUC	-1.515,03	192,35

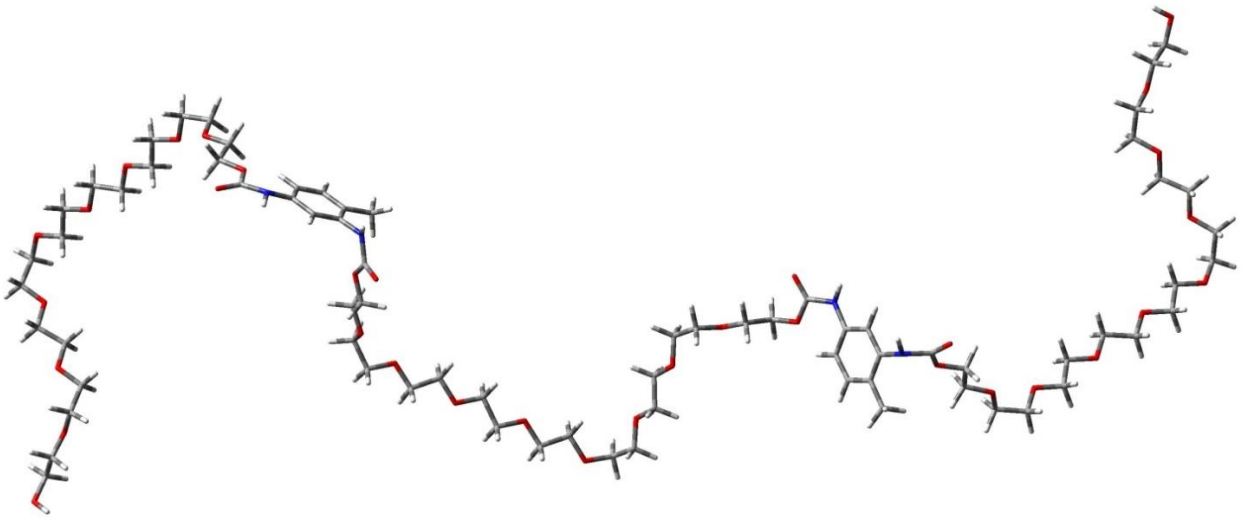


Figura 8. Estructura del pentámero 1 PEG-TDI-PEG-TDI-PEG.

3.4 Análisis por espectroscopia de impedancia eléctrica

La figura 11 muestra los espectros de impedancia eléctrica (diagrama de Bode), donde se observa el efecto del contenido de melaza en el comportamiento eléctrico de las espumas poliuretánicas en función de la frecuencia. En primer lugar, se observa que para el intervalo de bajas frecuencias, aproximadamente entre 10 a 8.000 Hz, todas las curvas muestran un comportamiento oscilatorio asimétrico. En segundo lugar, la región de altas frecuencias, a partir de los 8.000 Hz hasta aproximadamente 500.000 Hz (frecuencia máxima de trabajo en esta experiencia), se produce un brusco descenso de la impedancia. Este punto divisorio o de quiebre lo hemos denominado punto de relajación dieléctrica. En la gráfica también se aprecia que para las composiciones de 0-20 % m/m de melaza en la síntesis del poliuretano, la impedancia aumenta (figura 11a-c) para todo el intervalo de frecuencias estudiada. Sin embargo, para composiciones

mayores que 20% m/m de melaza en la síntesis del polímero, se observa una brusca disminución de la impedancia en función de la frecuencia (figura 11d-e). Este descenso se debe a la existencia de un "umbral de percolación" cuando se alcanza la composición de 20 % de melaza, llevando a la disminución de los valores de impedancia, lo cual es equivalente a un aumento de la conductancia iónica en el polímero. En sistemas altamente resistivos, la resistencia asociada a los poros presentes en la muestra no es considerada, por ende la impedancia de un material con estas características parece depender principalmente del transporte de especies iónicas a través del polímero [26, 27].

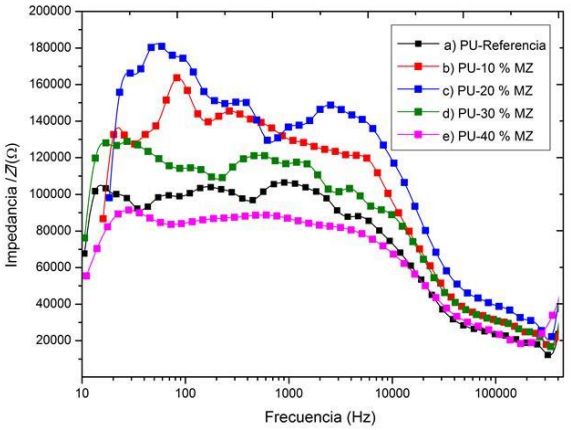


Figura 11. Impedancia eléctrica de las muestras de poliuretanos con diferentes proporciones de melaza en función de la frecuencia: (a) PU-Referencia, (b) PU-10%MZ, (c) PU-20%MZ, (d) PU-30%MZ y (e) PU-40%MZ.

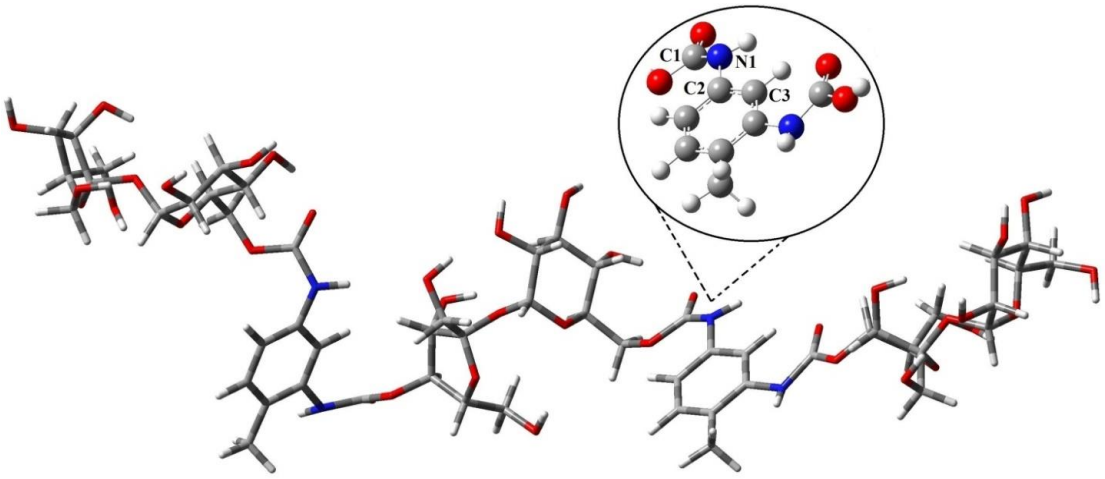


Figura 9. Estructura del pentámero 5 SUC'-TDI-SUC'-TDI-SUC'.

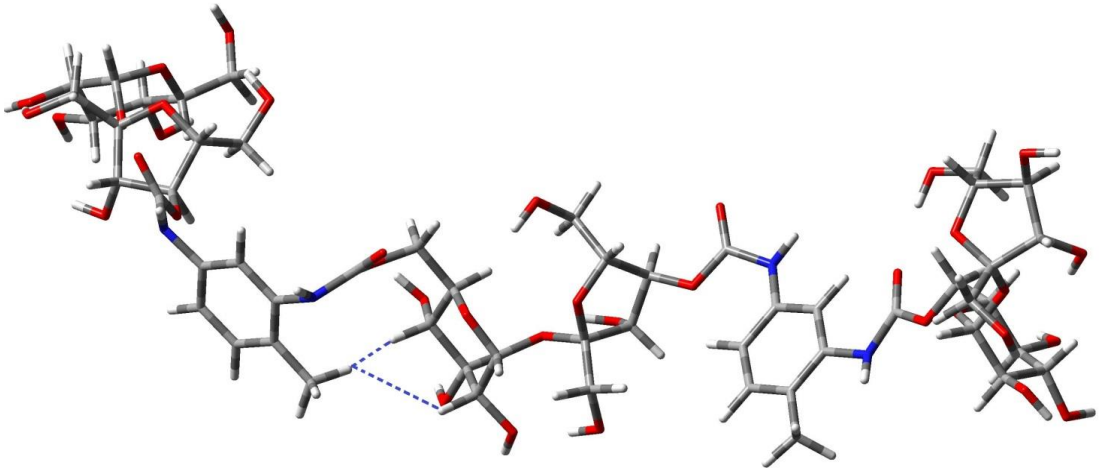


Figura 10. Estructura del pentámero 8 SUC-TDI-SUC-TDI-SUC.

De acuerdo al nuevo mecanismo propuesto por el grupo de Liaw basado en la teoría del orbital molecular, el átomo de nitrógeno por poseer un par de electrones solitarios no es el único que puede estar involucrado durante el proceso de oxidación de una poliamida, sino todos los átomos que conforman el polímero [28]. Los cálculos computaciones demuestran que a medida que los monómeros de PEG son sustituidos por los de sucrosa en los pentámeros 1-4 (tabla 4), disminuye la brecha de energía entre los electrones de valencia que se encuentran en el orbital HOMO y el orbital LUMO. A pesar que existe una amplia variabilidad en la impedancia del material con respecto al porcentaje de melaza (figura 11), su conductividad mejora con un 40% de melaza en el polímero y análogamente la brecha energética entre el HOMO y LUMO disminuye, cuando aumenta la cantidad de sucrosa en el pentámero (pentámeros 1-4 en la tabla 4).

La figura 12 refleja los valores de impedancia eléctrica medidos a 50 y 60 Hz de frecuencia (frecuencias de la red doméstica) en función del contenido de melaza en la síntesis del polímero. Se puede apreciar claramente que el comportamiento de la impedancia en las muestras es similar para ambos valores de frecuencia, donde el umbral de percolación se encuentra en la muestra que contiene 20% m/m de melaza y a partir de ese punto se inicia el descenso de la impedancia en las muestras que contienen 30 y 40% m/m de melaza. A diferencia de la impedancia, los puntos de relajación dieléctrica que se observan en la figura 12, muestran que los mismos van en ascenso a medida que aumenta la concentración de melaza (0-10%) en el material, luego la frecuencia de relación se mantiene casi constante en el material que contiene 20-30% m/m de melaza y finalmente ocurre un ascenso con la muestra que contiene 40% m/m de melaza.

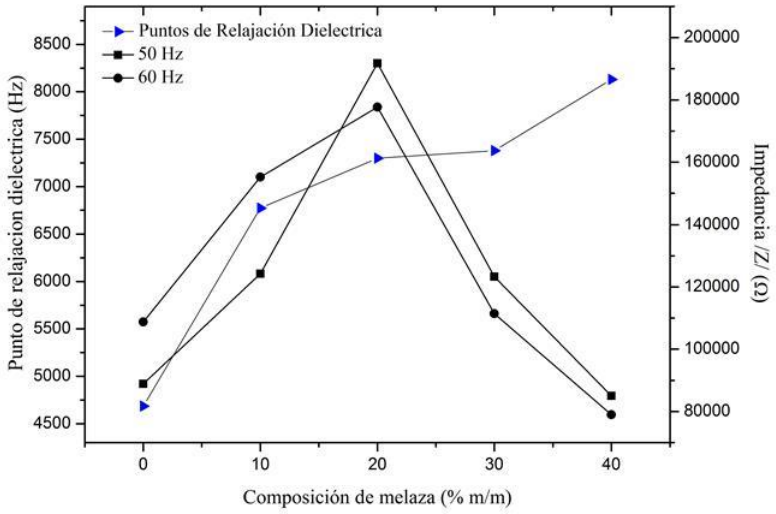


Figura 12. Puntos de relajación dieléctrica e Impedancia eléctrica medida a 50 y 60 Hz en función de la composición de melaza.

3.5 Análisis por Microscopía óptica

Las burbujas de aire generalmente se introducen en la mezcla de reacción por efecto de agitación. Estas actúan como sitios de nucleación para el gas dióxido de carbono que se genera a partir de la reacción isocianato-agua. El gas que se encuentra dentro de las burbujas crece hasta que se tocan entre sí y resulta una red estrechamente empacada. Las figuras 13a-e muestran la superficie de las espumas de los poliuretanos 0-40 % de concentración de melaza (por sustitución) en el material, respectivamente.

La figura 13a representa la imagen de la muestra de referencia (0 % de melaza), donde hay burbujas simétricas con tamaños promedio de 134,70 µm. Las figuras 13b-e para las composiciones que contienen 10-40% m/m de melaza, muestran que a medida que aumenta el contenido de melaza ocurre un incremento en el tamaño de los poros del material

©2018 Universidad Simón Bolívar

con valores promedios de 40,15; 53,26; 93,96 y 102,24 µm respectivamente. Esto se puede observar con mayor precisión en la figura 14, donde a medida que aumenta la cantidad de melaza en el material, el tamaño de los poros crece de manera proporcional y además se visualiza un sistema altamente heterogéneo para muestras de 30 y 40% m/m de sustitución. Este fenómeno, probablemente, se deba al aumento del carácter exotérmico de la reacción durante la síntesis, para composiciones de 30 y 40%, lo que ocasiona un desprendimiento acelerado de gas dióxido de carbono produciendo la fractura de las burbujas, generando así poros de tamaño más grandes y menos simétricos.

El carácter higroscópico de la melaza permite la absorción de trazas de agua que podrían reaccionar con el TDI y formar una pequeña cantidad de CO_2. Sin embargo, el efecto de esta cantidad de CO_2 puede ser considerada insignificante [6,29].

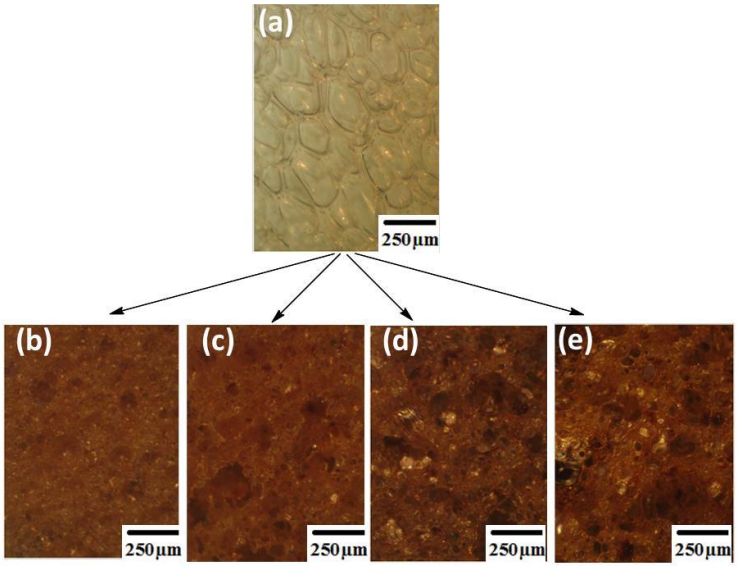


Figura 13. Micrografías de las espumas de poliuretano en función del contenido de melaza: (a) PU-Referencia (b) PU-10%MZ, (c) PU-20%MZ, (d) PU-30%MZ y (e) PU-40%MZ.

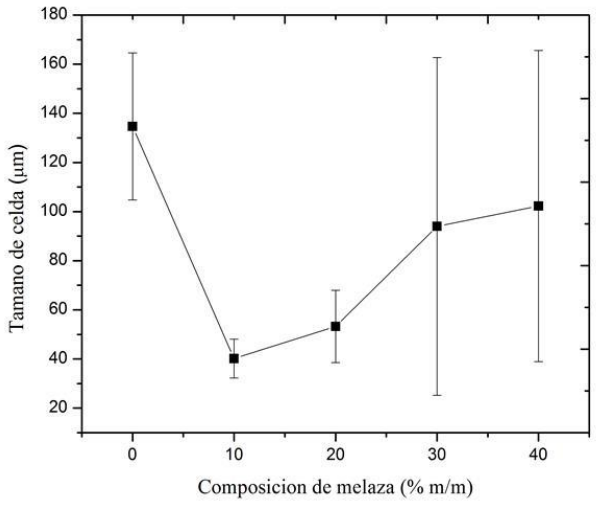


Figura 14. Valores promedios del tamaño de los poros en el material en función de la composición de melaza.

3.6 Densidad de las Espumas de poliuretanos

La figura 15 muestra el comportamiento de las densidades en las poliespumas de uretanos como función de las composiciones de melaza.

Se visualiza que la densidad disminuye con el aumento del contenido de melaza para composiciones de 10 a 40% m/m de melaza, esto se atribuye a que el desprendimiento de dióxido de carbono es más acelerado producto del aumento de la temperatura durante la reacción. Sin embargo, para la muestra de referencia se generó gas a un tiempo de reacción más largo, el cual se quedó ocluido en las cavidades, y permitió la formación de un sistema de burbujas unidas entre sí. Las celdas se pueden observar con claridad en la figura 13a. Es evidente que el comportamiento presentado por las densidades está relacionado de manera inversa con el tamaño de

©2018 Universidad Simón Bolívar

poro, determinado en las distintas muestras de espumas de poliuretanos. Es decir, que cuando la densidad de las espumas disminuye hay un aumento en el tamaño promedio de los poros.

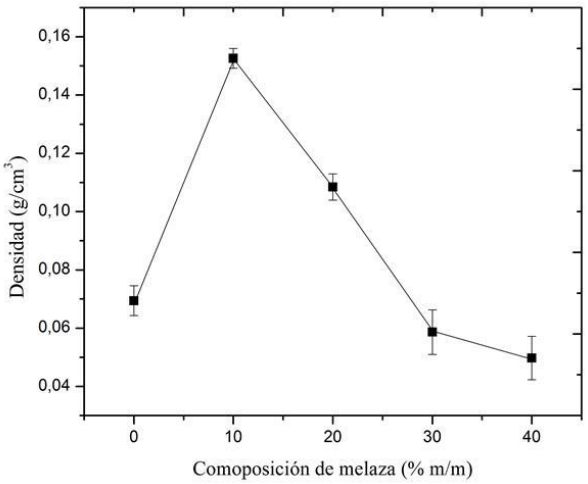


Figura 15. Densidad de las poliespumas de uretanos en función del contenido de melaza.

4. CONCLUSIONES

Las espumas de poliuretano (EPU) se prepararon usando melaza como una fracción de polioles en su estructura; las propiedades térmica, eléctrica y morfológica de estas espumas fueron estudiadas. La melaza puede ser utilizada de manera alternativa como un poliol en la preparación de EPU. Se encontró que el subproducto realiza un eficiente aporte de segmentos rígidos a la EPU, produciendo variaciones significativas en las propiedades físicas del material, aportando un control posible de la flexibilidad y morfología. Al igual que éstas, las propiedades eléctricas también son afectadas por la composición de melaza en la EPU, donde los carbohidratos disminuyen la brecha de energía entre los electrones de valencia que se encuentran en el orbital HOMO y el LUMO, produciendo variaciones significativas en el comportamiento eléctrico del material. En este trabajo se logró demostrar mediante los resultados DSC que la incorporación de melaza en la EPU favoreció la formación de microestructuras ordenadas, que también suelen formarse en fibras de Poliuretano. Las secuencias rígidas en la EPU generaron una endoterma con un rango de temperatura que corresponde a la fusión de microestructuras ordenadas. Además se postula que la melaza pudo haber favorecido, al igual que en otros sistemas, una microestructura de mezclas de segmentos flexibles y rígidos.

5. AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro agradecimiento a la División de Investigación de la UPTOS “Clodosbaldo Russián” por el financiamiento del proyecto VII12-2014, al Ing. Adrián Arias, TSU Rafael Tovar y Ms. Sc. Antonio Monsalve del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), por su valiosa colaboración en las medidas eléctricas y obtención de las micrografías, al MSc. Lewis Godoy de Oxiteno Andino S. A. por facilitar el TDI y el DABCO utilizado en esta experiencia.

6. REFERENCIAS

[1]. Programa de las naciones unidas para el medio ambiente y Cambio Climático. 2015

[2]. Vega B J, Delgado MK, Sibaja BM, Alvarado AP. Tecnología, Ciencia y Educación. 2007; 22: 101-107.

[3]. Szycher M, Szycher’s. Handbook of Polyurethanes, CRC Press, Boca Raton. 1999, 1-9.

[4]. Kazunori K, Shin II. Open Journal of Organic Polymer Material. 2015, 5, 103-112.

[5]. Markusch P, y colaboradores. Bayer Corporation-Polyurethane Division, Elastomers Business Group. 1997; 1: 3-15

[6]. Seong RY, Oh JK, Dae HK, Jong S P. Fibers and Polymers. 2007; 8(3): 257-262.

[7]. Thomson T, “Design and Applications of Hydrophilic Polyurethanes”, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania, 2000, p. 7-8.

[8]. Hasirci N, Aksoy EA. High Performance Polymer. 2007; 19: 621-637.

[9]. Yeganeh H, Jamshidi H, Jamshidi S. Polymer International. 2007; 56: 41-49.

[10]. Momota M, Ozawa T, Kanetsuma H. Thermochemica Acta. 1990; 159: 125-137.

[11]. Rimdusit S, Jubsip C, Tiptipakom S. Engineering Materials. Editorial Springer. Singapore. 2013; 1-159.

[12]. Salgado DR, Olarte PA, Salgado DA, Vargas GZ, García HE, Rubio RE, López LT, Hernández ZJB. Acta Universitaria. 2016; 26(2): 55-62.

[13]. Vigil O, Martel A, Picquart M. Física de Semiconductores. 2008. México: Trillas.

[14]. Asano Y, Hatakeyama H, Hisose S, and Hatakeyama T. Recent Advances in

©2018 Universidad Simón Bolívar

Environmentally Compatible Polymers. Cambridg (England): Editorial John F. Kennedy 2001, pp181-190

[15]. Hu TQ. Chemical Modification Properties, and, Usage of Ligniin, Vancouver (Canada): Editorial Springer Scince, 2002, p 41-56

[16]. Gaussian 09W, Revision A.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2009.

[17]. Stewart J J P J. Comp. Chem. 1989; 10(2): 209-220.

[18]. Conley R T. Espectroscopia Infrarroja. Primera Edición. Editorial Alhambra, S.A. Madrid, España. 346p

[19]. Fernández d'Arlas B, González I, Eceiza A. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; 35 (1): 39-48

[20]. Saiani A, Daunch W A, Verbeke H, Leenslag J W, Higgins J S. Macromolecules. 2001; 34(26): 9059-9068.

[21]. Mazo P, & Rios, L. Polímeros. 2010; 40: 337-344.

[22]. Korley LTJ, Pate BD, Thomas EL, Hammond PT. Polymer. 2006; 47 (9): 3073-3082

[23]. Hood M A, Wang B, Sands J. M., La Scala J.J., Beyer F. L., Li C.Y. Polymer. 2010; 51: 2191-2198

[24]. Ryszkowska J. Polimery. 2012; 57(12): 777—785

[25]. Brown GM, Levy H A. Science. 1963; 141(3584): 921-923.

[26]. Mansfeld F. Journal of Applied Electrochemistry. 1995; 25: 187-202

[27]. Patiño RA, Olarte PA, Salgado DR, Salgado DA, Vargas GZ, García HE, Rubio R E. Revista Iberoamericana de Polímeros. 2014; 15(3): 172-177.

[28]. Der J L, Kung L W, Ying C H, Kueir R L. Progress in Polymer Science. 2012; 37(7): 907-974.

[29]. Tay G-S, Nanbo T, Hatakeyama H, Hatakeyama T. Thermochimica Acta. 2011; 525(1-2): 190-196.

©2018 Universidad Simón Bolívar