

Caracterización Físico-mecánica, Térmica y Morfológica de Polímeros de Redes Interpenetradas con Base en Poliuretano Obtenido a partir de Aceite de Ricino y Almidón Modificados/Polimetilmetacrilato (PMMA)

Manuel F. Valero

Universidad de La Sabana, Chía, Colombia

Jorge E. Pulido, Álvaro Ramírez, Diana C. Camargo, Daniel Navas

Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

Resumen: El aceite de ricino se modificó por transesterificación con pentaeritritol. Paralelamente, se utilizó la reacción de glucosilación con glicerol para dividir el almidón en unidades monosacáridos. El glucósido obtenido reaccionó por transesterificación con el aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol. Se determinó el índice de hidroxilo de los polioliol-glucósidos en función del contenido de pentaeritritol y almidón utilizados en la síntesis. Se sintetizaron redes interpenetradas de polímero de manera simultánea (SINs) con diferentes relaciones en peso poliuretano/PMMA de 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50. Para la síntesis de la red de poliuretano (PU) se utilizaron los polioliol-glucósidos y diisocianato de isoforona (IPDI) o con una relación NCO/OH = 1 y para la síntesis de la red de polimetilmetacrilato (PMMA) se utilizó peróxido de benzoilo como agente iniciador y dimetacrilato de etilenglicol como agente entrecruzante. Los SINs se caracterizaron por sus propiedades físico-mecánicas como resistencia al ataque químico, dureza, resistencia a la tensión y elongación de ruptura. La estabilidad térmica de los SINs se determinó usando análisis termogravimétrico (TGA). La morfología de superficie se determinó usando microscopía electrónica de barrido (SEM) y mostró una morfología de dos fases para todos los SINs.

Palabras-clave: Aceite de ricino, almidón, glucosilación, redes interpenetradas de polímero, polimetilmetacrilato (PMMA).

Physico-mechanical, Thermal and Morphological Behaviour of Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyurethane from Modified Castor Oil and Starch/Poly(Methyl Methacrylate)

Abstract: Castor oil was modified by transesterification with pentaerithritol. In a parallel step, starch was divided into monosaccharide units by glycosylation in order to obtain products with high hydroxyl content. The values of hydroxyl index were measured according to the content of pentaerithritol and starch used in the synthesis. Novel simultaneous interpenetrating polymer networks (SINs) of polyurethane (PU) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) in different weight ratios of 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 and 50/50 were prepared based on polyol-glucosides. The polyurethane network was created by reacting the polyol-glucosides with isophorone diisocyanate maintaining a molar ratio NCO/OH = 1. The PMMA network was synthesized using benzoyl peroxide as initiator and ethylene glycol dimethacrylate as the crosslinker. The SINs were characterized in their mechanical properties, such as Shore A hardness, tensile strength and elongation at break. Thermal stability of SINs was measured using thermogravimetric analysis (TGA). Surface morphology measured using scanning electron microscope (SEM) showed two-phase morphology for all the SINs. SINs based on polyurethane from castor oil modified and poly(methyl methacrylate) show limited compatibility at low concentrations of PMMA, but are totally incompatible at higher concentrations of PMMA.

Keywords: Castor oil, starch, glycosylation, SINs, poly(methyl methacrylate) (PMMA).

Introducción

En los últimos años, la síntesis de poliuretanos y redes interpenetradas de polímero (IPNs) ha recibido considerable atención desde el punto de vista académico e industrial por la variedad de usos y aplicaciones de estos materiales en distintos campos. Debido a su disponibilidad y bajo costo, algunos aceites vegetales han sido usados en la preparación de poliuretanos e IPNs. Dentro de estos aceites, especial interés ha recibido el de ricino ya que se caracteriza por ser uno de los pocos aceites vegetales cuya composición se reduce casi a la de un solo componente: el 90% corresponde al triglicérido del ácido ricinoléico^[1,2]. Kumar et al. estudiaron ampliamente la síntesis y caracterización de redes interpenetradas de polimetilmetacrilato (PMMA) y poliuretano obtenido a partir del aceite de ricino, sin ser sometido a modificaciones en su estructura^[3].

Varios autores han evaluado la modificación del aceite con alcoholes poli-hidroxílicos con el fin de obtener un polioliol de mayor funcionalidad. La mayoría de la literatura publicada ha ilustrado el uso del glicerol para la transesterificación del aceite de ricino. Dentro de estas investigaciones se encuentra la realizada por Prashantha et al.^[4,5], que sintetizaron IPNs a partir de aceite de ricino modificado con glicerol y polihidrometilmetacrilato (PHEMA). Athawale et al.^[6] también utilizaron el aceite de ricino modificado con glicerol, pero con el sistema poliuretano/polimetilmetacrilato. Los IPNs sintetizados a partir del aceite de ricino modificado con glicerol mostraron mejores propiedades mecánicas y químicas con relación a los materiales obtenidos con el aceite sin modificación alguna. Sin embargo, al utilizar glicerol para la transesterificación, el

Autor para correspondencia: Manuel F. Valero, Grupo de Investigación en Energías, Ambiente y Materiales, Universidad de La Sabana, Campus Universitario del Puente del Común, Km 7, Autopista Norte de Bogotá, D.C, Chía, Cundinamarca, Colombia, e-mail: manuel.valero@unisabana.edu.co

triglicérido obtenido posee baja estabilidad térmica y es fácilmente descompuesto a altas temperaturas.

Aunque hay gran cantidad de literatura disponible sobre la síntesis de SINs con el sistema PMMA/PU a partir del aceite de ricino, existen pocas referencias con relación a la modificación de la estructura química del aceite de ricino con pentaeritritol y la síntesis de SINs a partir de aceite de ricino modificado y almidón. El objetivo de este trabajo fue establecer relaciones estructura-propiedades de polímeros con redes simultáneamente interpenetradas (SINs), obtenidos de polimetilmetacrilato (PMMA) y poliuretano derivado a partir del aceite de ricino modificado doblemente: por transesterificación con pentaeritritol y por posterior reacción con el almidón modificado por glucosilación con glicerol^[7]. Se evaluó el efecto de la modificación química del almidón sobre la morfología y propiedades finales del polímero obtenido. Se evaluaron las propiedades fisicomecánicas, térmicas, y morfológicas de los SINs obtenidos en función del tipo porcentaje de glucósido y la composición de las redes.

Experimental

Materiales

Se utilizó para la síntesis del poliuretano aceite de ricino grado USP (índice de hidroxilo 163 mg KOH.g⁻¹ e índice de acidez 2,33 mg KOH.g⁻¹) distribuido por Laboratorios León, Colombia y diisocianato de isoforona (IPDI) marca Aldrich, distribuida por Arquilab Ltda., Colombia. En la síntesis del polimetilmetacrilato se utilizó metil metacrilato (MMA), dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) como agente entrecruzante y peróxido de benzoflora (PBO) como agente iniciador, marca Merck, Distribuido por Arquilab Ltda., Colombia. El MMA se trató previamente con una solución de NaOH al 10% para eliminar el agente estabilizador.

Métodos de síntesis

Transesterificación del aceite de ricino con pentaeritritol: se realizó en un balón-reactor de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico, entrada de nitrógeno y condensador de reflujo. El balón-reactor se cargó con el aceite de ricino, pentaeritritol y óxido de plomo (PbO) como catalizador, en relación 0.05% (PbO/masa de aceite) a (210 ± 5) °C por 2 horas^[8]. El índice de hidroxilo del poliol resultante se determinó mediante la norma ASTM D1957-86.

Modificación química del almidón por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite de ricino original y modificado para obtener los denominados poliol-glucósidos: El almidón de yuca comercial reaccionó con el glicerol^[20], en presencia de ácido sulfúrico como catalizador en una proporción 0.5% peso de catalizador/peso de glicerol. Se utilizó un balón-reactor de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico y entrada de nitrógeno. La reacción de glucosilación se llevó a cabo durante 2 horas, a (110 ± 5) °C y (150 ± 5) mbar. Luego se adicionó óxido de bario. El óxido de bario reaccionó con el ácido sulfúrico y el producto de la reacción precipitó; este precipitado se separó por filtración. El contenido residual de glicerol después de la reacción se separó por destilación al vacío a (110 ± 5) °C y (125 ± 5) mbar. El glucósido de glicerol (GG) se mezcló con los polioles derivados del aceite de ricino en cantidades de 5 y 10% (peso de glucósido/peso de poliol) con una cantidad de catalizador (óxido de plomo) de 0.05% durante 2 horas a (210 ± 5) °C, bajo atmósfera de nitrógeno, en un reactor similar usado para la transesterificación del aceite de ricino con pentaeritritol^[9].

Síntesis de las redes interpenetradas de polímero vía simultánea (SINs): Se llevó a cabo en reactores de vidrio de 250 ml. En el reactor se agitó el poliol y luego se adicionó el IPDI y se continuó agitando por 5 minutos. En otro reactor de vidrio de 250 ml se pesó el metil metacrilato, el agente entrecruzante dimetacrilato de etilenglicol y el iniciador peróxido de benzoflora y se mezclaron a temperatura ambiente. Se utilizaron los siguientes porcentajes de EGDMA y PBO: 2% de peso de EGDMA/peso de MMA y 1.4% de peso de PBO/peso de MMA, respectivamente. Manteniendo la agitación, se agregó el poliol y el diisocianato de isoforona (IPDI) en las proporciones que se establecieron para la formación del poliuretano, hasta obtener una mezcla homogénea. Los SINs se sintetizaron con una composición PU/PMMA [peso/peso] de 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 y 50/50. Luego se aplicó vacío para eliminar burbujas de aire. El período de curado constó de dos etapas, la primera a temperatura ambiente por 24 horas y la segunda 90 °C por 48 horas para completar la formación de las redes. Los SINs poliuretano/polimetilmetacrilato preparados fueron designados como SINs(P-PU)_x(PMMA)_y, donde *P* es el tipo de poliol utilizado en la síntesis del poliuretano, *x* es el porcentaje en masa del poliuretano y *y* es el porcentaje en masa de polimetilmetacrilato.

Caracterización de los SINs

La resistencia al ataque químico se evaluó según norma ASTM D543-67. Las muestras tomadas fueron cilindros de 1.6 cm de diámetro y 0.3 cm de espesor. Los reactivos usados para tal fin fueron: tolueno, gasolina y tetracloruro de carbono. Las muestras se sumergieron en cada solvente por siete días. Durante este tiempo se registraron cambios en la superficie de las muestras. Al final de los siete días (después de lograr el equilibrio, punto en el cual el grado de hinchamiento no cambia) las muestras se secaron y se removió el exceso de solvente. Las muestras permanecieron durante 24 horas en un desecador. Este procedimiento se llevó a cabo en al menos tres muestras de cada material. El porcentaje de hinchamiento fue calculado usando la siguiente ecuación (valor límite de hinchamiento de las muestras y que se denomina ω_{∞}):

$$\%Hinchamiento = \frac{m_t - m_i}{m_i} * 100 \quad (1)$$

m_t = masa de la muestra en el tiempo *t* (siete días en este caso) y m_i = masa de la muestra inicial.

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en una termobalanza TA 2050 TGA. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min en un intervalo de temperatura entre 25-700 °C. Los ensayos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno.

Las pruebas de resistencia a la tracción uniaxial se realizaron en una máquina de tensión universal Instron Houns-Field modelo 4204 de carga máxima de 50000 N. Se utilizaron mordazas cilíndricas que sostenían la muestra. La velocidad de prueba fue 2.5 cm/min a una temperatura (19 ± 2) °C, según la norma ASTM D638. Las dimensiones de la muestra fueron láminas de (40 × 6 × 3) mm³. Para cada muestra de tres a cinco replicas fueron evaluadas en las mismas condiciones. La dureza de los materiales se determinó según la norma ASTM D785. Se determinó utilizando un durómetro Shore A con punzón, y se tomaron medidas en al menos 10 puntos dentro de la lámina del material.

Caracterización morfológica

Las observaciones fueron realizadas utilizando un microscopio SEM JEOL JSM-6400 equipado con EDS. La muestra fue criogénicamente fracturada usando nitrógeno líquido. Luego de que la superficie fue fracturada, las muestras fueron recubiertas con una película de oro/paladio, utilizando un potencial de aceleración de

10 kV. Las imágenes fueron tomadas con un potencial de aceleración de 15 kV, una magnificación de *1000(5 μm) y una distancia de trabajo (WD) entre 10-13 mm

Resultados y Discusión

Índice de hidroxilo

En la Figura 1 se muestra el índice de hidroxilo de los polioli-glucósidos de glicerol preparados respectivamente a partir del aceite de ricino (CO) y los polioles penta 0 (P0) que contiene 1.32% de pentaeritritol y penta 1 (P1) que contiene 2.64% de pentaeritritol (porcentaje en masa)^[8], obtenidos estos dos últimos por reacción de transesterificación del aceite de ricino con pentaeritritol. Se observa que al aumentar el contenido de glucósido del 5 al 10% durante la transesterificación, el índice de hidroxilo aumenta en todos los casos, como respuesta a la modificación de la estructura del aceite debido a la adición de grupos hidroxilo. De igual forma, se muestra que el índice de hidroxilo es mayor para el polioli P1-glucósido, que para el correspondiente polioli P0-glucósido y éste a su vez es mayor que el aceite-glucósido. La Tabla 1 define las relaciones de composición de los polioli-glucósidos preparados.

Resistencia al ataque químico

Los resultados de la prueba de resistencia al ataque de solventes que se realizaron a los SINs obtenidos a partir del aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol y posterior transesterificación con los glucósidos, se muestran en la Tabla 2. Todos los SINs obtenidos presentaron buena resistencia a ácidos y bases (hinchamiento no significativo en: ácido clorhídrico al 10%, ácido acético e hidróxido de sodio al 10%). Se registró un

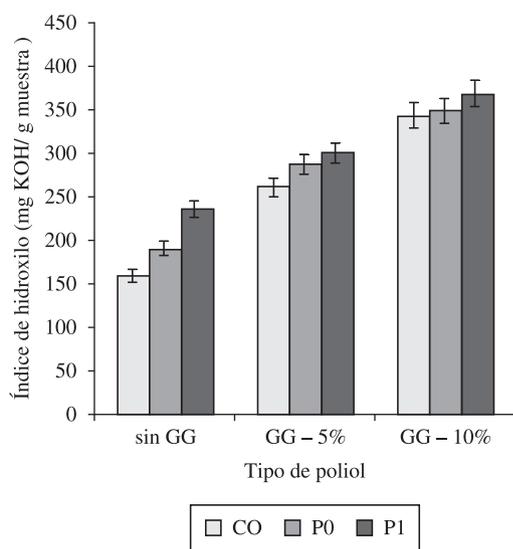


Figura 1. Índice de hidroxilo de los polioli-glucósidos.

Tabla 1. Relaciones peso de glucósido/peso de polioli utilizados en la síntesis de los polioli-glucósido de glicerol.

Tipo de polioli	Glucósido de glicerol (%)	Nombre (%)
Aceite de ricino	5	CO-GG-5
Aceite de ricino	10	CO-GG-10
Penta 0	5	P0-GG-5
Penta 0	10	P0-GG-10
Penta 1	5	P1-GG-5
Penta 1	10	P1-GG-10

hinchamiento medio de los materiales obtenidos en tetracloruro de carbono, acetona y etanol. El porcentaje de hinchamiento de los SINs se muestra en la Figura 2. Se observa que los SINs sintetizados a partir de los polioles P1-GG registraron un menor hinchamiento que los SINs sintetizados a partir del polioli CO-GG bajo las mismas condiciones de reacción. En el caso del SIN obtenido a partir del polioli CO-GG el hinchamiento es mayor debido a su más baja densidad de entrecruzamiento por provenir del polioli-glucósido con el mayor índice de hidroxilo (el material alcanza el equilibrio a un menor volumen de hinchamiento).

Análisis termogravimétrico (TGA)

La evaluación de los termogramas revela que todas las muestras son estables térmicamente por debajo de los 260 °C. Se observa una pérdida de peso rápida a los 400 °C, aunque la completa descomposición del material se presenta cerca de los 500 °C. Las curvas TGA de los SINs obtenidos muestran tres etapas de degradación. La pérdida de peso en la etapa inicial entre 300 y 340 °C es atribuida a la descomposición de los segmentos suaves del poliuretano con una pérdida de peso del (35 ± 3) %. La pérdida de peso relacionada con la segunda etapa entre 340 y 380 °C se debe a la degradación del entrecruzamiento del IPN y ocurre una pérdida de peso del (30 ± 3) %. La degradación del PMMA se produce en su mayoría durante estas dos etapas. Esto fue evidente en el hecho de que, a medida que la composición de PMMA aumentó en el IPN, la pérdida de peso neta de la primera y segunda etapas también aumentó. Al incrementar el porcentaje de PMMA en el SIN la temperatura inicial de descomposición disminuyó, por lo tanto, la estabilidad térmica del SIN disminuye. La última etapa que

Tabla 2. Ensayo de resistencia al ataque químico de los SINs PU/PMMA.

Solvente	Grado de hinchamiento
Acetona	medio
Agua destilada	nulo
Hidróxido de sodio 10%	nulo
Amoniaco comercial	nulo
Ácido clorhídrico 10%	nulo
Gasolina	bajo
Etanol	bajo
Tolueno	medio
Tetracloruro de carbono	medio
Ácido acético	nulo

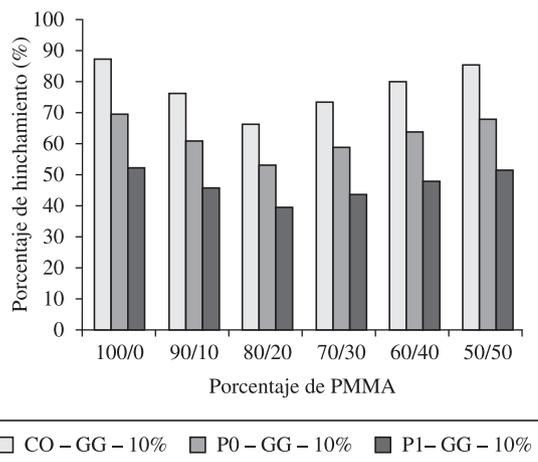
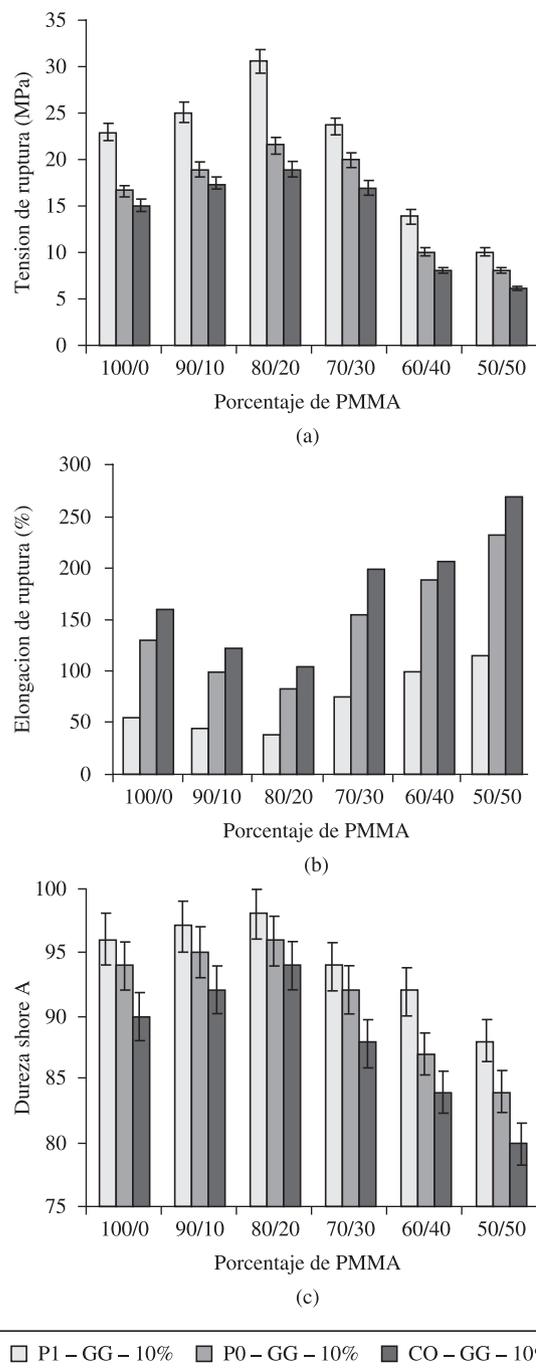


Figura 2. Porcentaje de hinchamiento en acetona de los SINs obtenidos a partir de CO-10-GG, P0-10-GG y P1-10-GG en función de la composición de PMMA.

Tabla 3. Pérdida de peso obtenida de los termogramas TGA para las diferentes etapas de degradación de los SINs obtenidos a partir de los polioli-glucósidos P1-GG-5% y P1-EG-5%.

Composición del SIN PU/PMMA (wt/wt)	Etapas de degradación	Temperatura ± 2 (°C)
SIN(P1-GG-5%-PU)(PMMA)		
100/0	Ti ^a	305
	2	405
	Tf ^b	482
90/10	Ti	296
	2	334
	3	373
80/20	Ti	291
	2	332
	3	354
70/30	Ti	283
	2	330
	3	369
60/40	Ti	275
	2	327
	3	370
50/50	Ti	264
	2	320
	3	350
	Tf	420
SIN(P0-GG-5%-PU)(PMMA)		
100/0	Ti	295
	2	391
	Tf	469
90/10	Ti	293
	2	331
	3	353
80/20	Ti	285
	2	327
	3	345
70/30	Ti	276
	2	315
	3	369
60/40	Ti	269
	2	314
	3	333
50/50	Ti	261
	2	318
	3	345
	Tf	420

^aTi: temperatura inicial de degradación térmica (°C) y un porcentaje de pérdida en peso <1%, ^bTf: temperatura final de degradación térmica (°C) y un porcentaje de pérdida en peso >99%.


Figura 3. Propiedades mecánicas de los SINs obtenidos a partir de los polioli-glucósido con 10% de glicerol: a) tensión de ruptura (MPa); b) elongación de ruptura (%); y c) dureza Shore A.

ocurre en el intervalo de temperatura entre 445 y 500 °C se debe a la descomposición de los segmentos duros del poliuretano^[10].

La pérdida de peso obtenida de los termogramas TGA para las diferentes etapas de degradación de los SINs sintetizados a partir de los polioli-glucósidos P1-GG-5% y P0-GG-5% se presentan en la Tabla 3. Este resultado confirma que al aumentar la densidad de entrecruzamiento del poliuretano aumenta la estabilidad térmica del SIN. El cambio en la estructura morfológica del SIN afecta a cada una de las etapas de pirólisis lo que modifica la velocidad de descomposición en todo el intervalo de temperatura^[11,12].

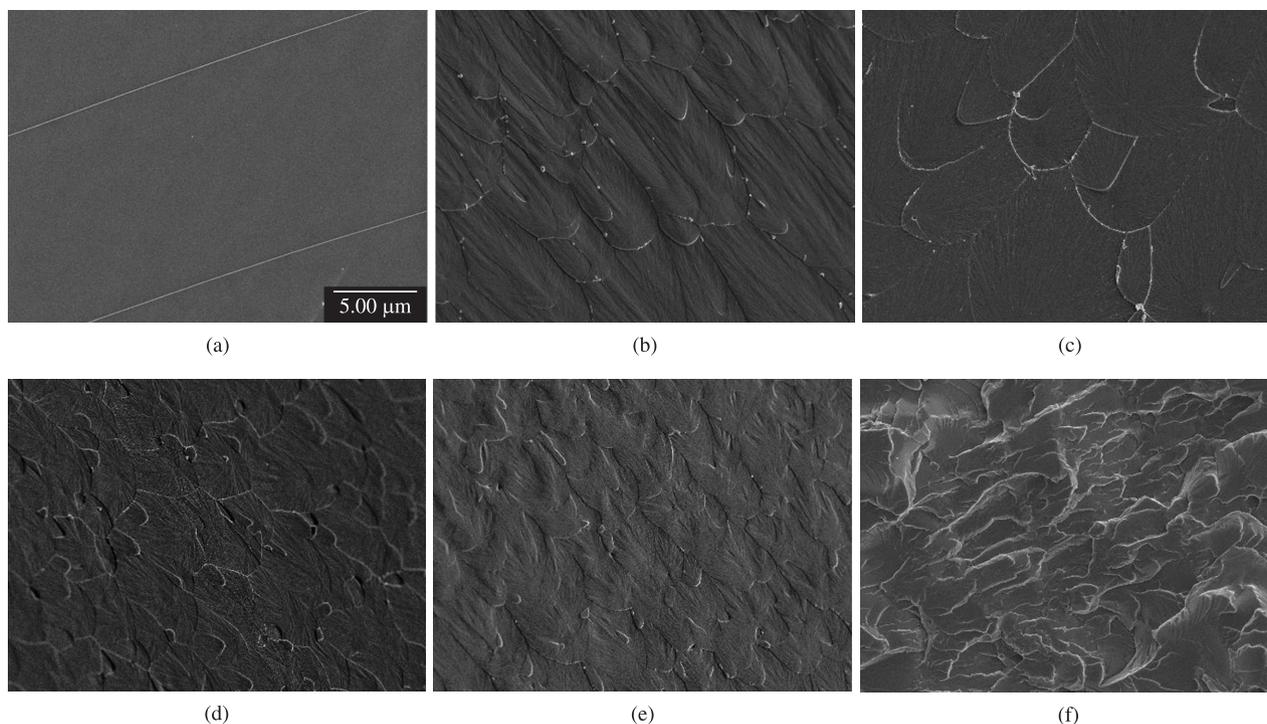


Figura 4. Microfotografías SEM de los SINs obtenidos del polioli-glucósido P1-GG-10% con diferente composición de polimetilmetacrilato: a) 0%; b) 10%; c) 20%; d) 30%; e) 40%; y f) 50%.

Resistencia a la tracción uniaxial y dureza Shore A

En la Figura 3 se muestra el efecto sobre las propiedades mecánicas de los SINs con relación al polioli utilizado para la síntesis de la red de poliuretano y el contenido de polimetilmetacrilato. Se observa que, para una misma relación PU/PMMA, la tensión de ruptura y dureza Shore A de los SINs obtenidos a partir de los polioli-glucósidos P1-GG-10% fueron mayores que la de los SINs obtenidos a partir de P0-GG-10% y del aceite de ricino CO-GG-10%, debido a que la densidad de entrecruzamiento del poliuretano del SIN obtenido a partir de P1-GG-10% es mayor.

Se observa que para los SINs obtenidos a partir de los polioli-glucósidos (P1, P0 y CO) la tensión de ruptura y la dureza Shore A disminuyen, mientras que la elongación de ruptura aumenta, para un porcentaje de polimetilmetacrilato mayor al 20%. El cambio en la tendencia, que ocurre en la relación PU/PMMA (80/20), indica que a esta composición se inicia la inversión de fases. Para un porcentaje de polimetilmetacrilato del 20% el pico en las propiedades mecánicas señala que en este punto existe la mayor miscibilidad entre las redes de poliuretano y de polimetilmetacrilato. Al aumentar el porcentaje de PMMA en el SIN la miscibilidad de los componentes del polímero disminuye y explica la disminución en las propiedades mecánicas del IPN^[13,14].

Generalmente, la separación de fases ocurre durante la polimerización. La inversión de las fases en los SIN - sintetizados bajo las condiciones descritas anteriormente - esta controlada principalmente por factores cinéticos. El factor clave en este caso es la viscosidad relativa de la mezcla de los monómeros. Al incrementar el contenido de metil metacrilato monómero por encima del 20% durante la polimerización, la viscosidad de la mezcla reaccionante disminuye por lo que la velocidad y extensión de la separación entre las fases aumenta debido a que disminuye la restricción a la difusión durante la formación de la redes^[15,16].

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 4 muestra las microfotografías SEM de los SINs sintetizados a partir del polioli P1-GG-10% en función de la composición PU/PMMA (wt/wt). Las estructuras contienen dominios de fase de polimetilmetacrilato sobre una fase continua de poliuretano. Puesto que la densidad de entrecruzamiento de la red de poliuretano se mantuvo constante, el factor que controla el tamaño de los dominios de fase fue la composición PU/PMMA y su compatibilidad termodinámica^[18]. Se observa que a medida que se incrementa la composición de polimetilmetacrilato el tamaño de los dominios de las fases se incrementa, lo cual indica que al aumentar la concentración de polimetilmetacrilato disminuye la compatibilidad entre las redes (la fase de polimetilmetacrilato aparece menos dispersa dentro de la matriz de poliuretano al incrementar la cantidad de PMMA). El incremento en el tamaño de los dominios de las fases al aumentar el contenido de PMMA puede ser atribuido a que al incrementar el contenido de metil metacrilato monómero disminuye la viscosidad de la mezcla, lo que favorece que ocurra la separación de fases a medida que avanza el proceso de polimerización y el entrecruzamiento entre las redes^[17]. Este hallazgo explica el comportamiento mecánico encontrado para los SINs PU/PMMA en función de la composición de las redes y evidencia que existe una mejor interpenetración entre las redes para concentraciones de polimetilmetacrilato inferiores al 20%^[19].

La Figura 5 muestra las microfotografías SEM de SIN(P1-GG-5%-PU)(PMMA) y SIN(P0-GG-5%-PU)(PMMA) con una relación molar NCO/OH = 1 y una composición PU/PMMA = 80/20. Se observa que al aumentar la densidad de entrecruzamiento del polímero que se forma primero, en este caso el poliuretano, disminuye el tamaño de los dominios de la segunda red de polimetilmetacrilato. Este efecto se debe a que la red inicialmente formada con mayor densidad de entrecruzamiento puede restringir el tamaño de las regiones en las cuales el segundo polímero puede formarse como una fase separada.

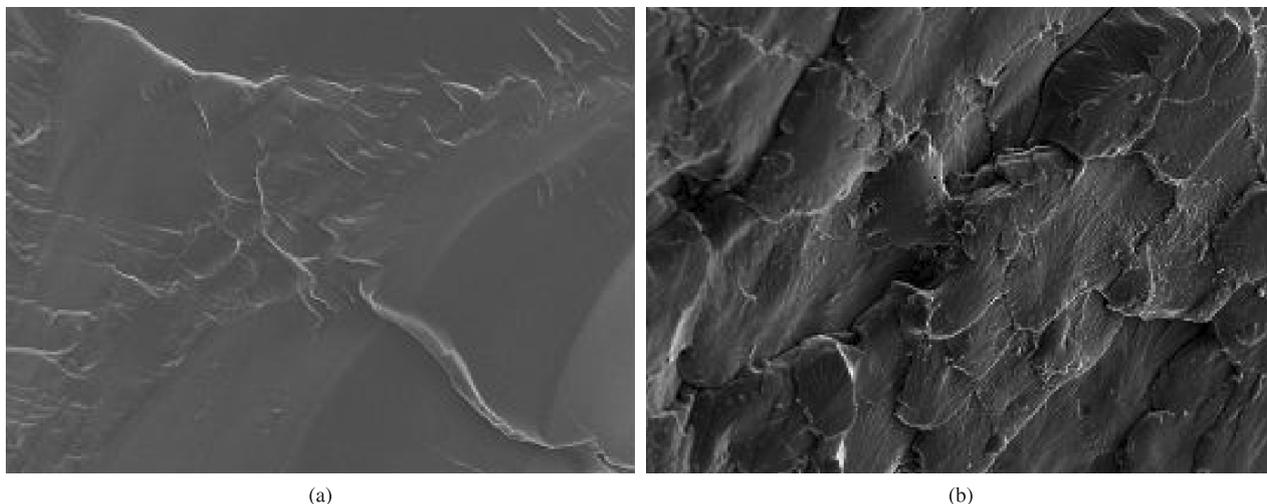


Figura 5. Microfotografías SEM de los SINs obtenidos del poliol-glucósido a) P1-GG-5%; y b) P0-GG-5% con una relación molar NCO/OH = 1 y una composición PU/PMMA = 80/20.

Conclusiones

Se observan cambios significativos en la estructura y propiedades fisicoquímicas y fisicomecánicas en función de la composición PU/PMMA relacionados con la inversión de fases, de los SINs PU/PMMA obtenidas a partir del aceite de ricino modificado por transesterificación con pentaeritritol y posterior transesterificación con el glucósido de glicerol. Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que a bajos porcentajes de polimetilmetacrilato (hasta un 20%PMMA) puede existir miscibilidad entre las redes de PU y PMMA; luego inicia la inversión de fases con aumento de los dominios separados y se reduce la miscibilidad disminuyendo las propiedades mecánicas. Bajo estas condiciones límites, es favorable la aplicación de los poliol-glucósidos, que por sus altos índices de hidroxilo, puede formar redes de poliuretano que contribuyen con una alta densidad de entrecruzamiento para generar SINs de alta resistencia mecánica.

Referencias

- Singh, P.; Kaushik, A. & Gupta, P. - J. Reinf. Plast. Compos., **24**, p.1479 (2005). <http://dx.doi.org/10.1177/0731684405049878>
- Hamid, Y. & Pejman, H-T. - Polym. Degrad. Stab., **92**, p.450 (2007).
- Kumar, H.; Kumar, A. & Siddaramaiah, A. - Polym. Degrad. Stab., **91**, p.1097 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.003>
- Prashantha, P.; Vasanth, K.; Kumar, P.; Sherigara, B. S. & Prasannakumar, S. - Bull. Mater. Sci., **24**, p.535 (2001). <http://dx.doi.org/10.1007/BF02706727>
- Sanmathi, C.S.; Prasannakumar, S. & Sherigara, B. S. - J. Appl. Polym. Sci., **94**, p.1029 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/app.20930>
- Athawale, V. & Kolekar, S. - Eur. Polym. J., **34**, p.1447 (1998). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(97\)00282-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(97)00282-6)
- Camargo, D. C. & Navas, D. - "Síntesis y caracterización de polímeros tipo IPN's con base en aceite de higuera modificado, almidón y monómero acrílico", Trabalho de Graduação, Universidad Industrial de Santander (2006).

- Valero, M. F.; Pulido, J. E.; Ramírez, Á. & Cheng, Z. - Polímeros, **19**, p.14 (2009). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282009000100008>
- Valero, M. F.; Pulido, J. E.; Ramírez, Á. & Cheng, Z. - J. Elastom. Plast., **41**, p.223 (2009). <http://dx.doi.org/10.1177/0095244308091785>
- Hourston, D. J.; Song, M.; Schafer, F. U.; Pollock, H. M. & Hammiche, A. - Polymer, **40**, p.4769 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00706-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00706-X)
- Javni, I.; Petrovic, Z. S.; Guo, A. & Fuller, R. - J. Appl. Polym. Sci., **77**, p.1723 (2000). [http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628\(20000822\)77:8%3C1723::AID-APP9%3E3.0.CO;2-K](http://dx.doi.org/10.1002/1097-4628(20000822)77:8%3C1723::AID-APP9%3E3.0.CO;2-K)
- Goswami, S. & Chakrabarty, D. - J. Appl. Polym. Sci., **93**, p.2764 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/app.20673>
- Ashraf, S. M.; Ahmad, S.; Riaz, U.; Manawwer, A. & Sharma, H. O. - J. Appl. Polym. Sci., **103**, p.1367 (2007). <http://dx.doi.org/10.1002/app.25439>
- Ramis, X.; Cadenato, A.; Morancho, J. M. & Salla, J. M. - Polymer, **42**, p.9469 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00492-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00492-X)
- Vinay, M. - "Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) based on polyurethanes", Dissertação de Mestrado, Lehigh University (1995).
- Geng-Chao, W.; Hai-Wei, C.; Bin, F. & Zhi-Ping, Z. - J. Appl. Sci., **44**, p.1165 (1992). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1992.070440705>
- Jean-Marc, C. & Jean-Michel, W. - Polymer, **46**, p.671 (2005).
- Jalili, K.; Abbasi, F.; Oskoe, S. S. & Alinejad, Z. - J. Mech. Behav. Biomed. Mater., p.534 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2009.01.002>
- Susheela, B.; Khakhar, S. V. & Nadkarni, V. M. - Polymer, **38**, p.4319 (1997).
- Carr, M. E. - J. Appl. Polym. Sci., **42**, p.45 (1991). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1991.070420106>

Enviado: 27/09/10
Reenviado: 21/11/10
Aceito: 18/01/2011

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000050