

Síntesis de Poli Ácido Láctico y Poli Ricinoleato Empleando Calentamiento por Microondas y su Utilización en la Producción de Termoplásticos de Poliuretano

Paula Mazo, Luis A. Rios, Gloria Restrepo

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia

Resumen: En este trabajo se realiza la síntesis de poliuretano termoplástico (TPU) utilizando oligómeros sintetizados a partir de ácido DL Láctico y ácido ricinoléico. Estos polioles fueron obtenidos desde fuentes renovables, mediante la policondensación de los monómeros sin catalizador. Se evaluó el efecto de las microondas en las reacciones, donde se encontraron efectos no térmicos que disminuyen la energía de activación y aumentan la constante de velocidad, en una cinética de tercer orden; el seguimiento y la caracterización de los productos intermedios se realiza mediante la cuantificación de valor ácido por titulación (ASTM D4662 – 03) y número de hidroxilos (ASTM D4274 – 05). Los termoplásticos obtenidos se caracterizan mediante las siguientes pruebas: resistencia tensil y % elongación (ASTM D882-97), análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía infrarroja (IR) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Los TPU se obtuvieron con un porcentaje de segmentos suaves del 50%, todos presentan morfología segmentada y segregación de fases. Las formulaciones con poli(DL ácido Láctico) y Difenilmetanodiiisocianato (MDI) presentan la mayor rigidez y temperatura de transición vítrea (Tg).

Palabras-claves: Poliuretano termoplástico, poli(DL ácido Láctico), poliricinoleato.

Synthesis of Poly Lactic Acid and Poly Ricinoleate Using Microwave Heating and Their Use in the Production of Polyurethane Thermoplastic

Abstract: In this paper we report on the synthesis of thermoplastic polyurethane (TPU) using oligomers synthesized from DL Lactic acid and ricinoleic acid. These polyols were obtained from renewable sources by polycondensation of monomers without catalysts. The effect of microwaves on the reactions was evaluated, where non-thermal effects were found to lower the activation energy and increase the rate constant in a third-order kinetics. The monitoring and characterization of intermediate products was done by quantification of acid value by titration (ASTM D4662 - 03) and hydroxyl number (ASTM D4274 - 05). Thermoplastics obtained are characterized by the following tests: tensile strength and elongation percentage (ASTM D882-97), analysis of differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (IR) and atomic force microscopy (AFM). TPU was obtained with a percentage of 50% soft segments, all have segmented morphology and segregation of phases. The formulations with poly(DL lactic acid) and Methylene diphenyl diisocyanate (MDI) have the highest stiffness and glass transition temperature (Tg).

Keywords: Thermoplastic polyurethane, poly(DL lactic acid), poliricinoleate.

Introducción

La utilización de productos naturales como aceites vegetales y grasas ha atraído la atención de científicos y de la industria en los últimos años, debido a consideraciones ambientales. Estas materias primas son sostenibles, renovables, y lo más importante, biodegradables. En los aceites vegetales se han realizado modificaciones químicas en los grupos éster y dobles enlaces, para obtener una amplia gama de biopolímeros termoestables y entrecruzados^[1]. El aceite de castor se ha utilizado en la obtención de poliuretanos para aplicaciones como espumas y adhesivos^[2-4], pero pocos estudios muestran su utilización en aplicaciones termoplásticas, Xu et al.^[5] estudió las relaciones estructura-propiedad de poliuretanos segmentados basados en poliricinoleato diol, el cual fue obtenido por transesterificación de metil ricinoleato con etilenglicol, los TPU obtenidos tienen propiedades que permiten ser competitivos con los petroquímicos.

Desde los años 40 los termoplásticos de poliuretano (TPU) están disponibles comercialmente y se utilizan como materiales de ingeniería y reconocidos por su excelente resistencia mecánica, abrasión, resistencia a solventes y alta resiliencia^[6]. Son materiales de morfología segmentada en dos fases: segmentos suaves o flexibles correspondientes con el macropoliol

y segmentos duros o rígidos provenientes del isocianato y del extensor de cadena de bajo peso molecular. Los segmentos duros actúan como un relleno de alto modulo y los suaves proveen extensibilidad^[7].

El poliricinoleato es un estólido oligomérico, obtenido principalmente por autocondensación del ácido ricinoléico, para la obtención de poliglicerol-poliricinoleato, un surfactante (W/O), muy empleado en la industria alimenticia^[8], también se obtiene mediante biosíntesis enzimática^[9]. El ácido ricinoléico ha sido empleado en la formación de copolímeros con otros ácidos como el sebásico los cuales son biodegradables^[10].

Los polímeros basados en ácido láctico (PLA) son materiales muy promisorios para empaques, estos pueden ser preparados a partir de fuentes renovables y tienen propiedades similares a polímeros no biodegradables^[11]. El PLA ha sido preparado más frecuentemente por polimerización con apertura de anillos del dímero cíclico lactida en presencia de catalizadores organometálicos. También puede ser preparado por policondensación pero el equilibrio que se genera entre el ácido láctico, lactida, el PLA y el agua no favorece la obtención de polímeros de alto peso molecular^[12].

Autor para correspondencia: Paula Mazo, Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, Calle 67, n° 53-108, Medellín, Colombia. E-mail: pcmazo@matematicas.udea.edu.co

Para conseguir un polímero de mayor peso molecular se puede remover el agua formada, adicionar alcoholes polifuncionales para ramificar el poliéster ó adicionar un extensor de cadena como diepoxi ó diisocianato^[13].

El uso de energía de microondas para el procesamiento de materiales ha sido una alternativa por sus ventajas sobre procesos de calentamiento convencional^[14]. Las microondas son radiación electromagnética no ionizante, que no causa cambios en la estructura molecular pero producen movimiento molecular, por migración de iones y rotación de dipolos en materiales dieléctricos, que generan fricción por las colisiones moleculares lo que hace que el material se caliente. Tiene un rango de frecuencia desde 300 MHz a 300 GHz y la correspondiente longitud de onda de 1 m a 1 mm. La frecuencia más usada a nivel industrial y doméstico es la 2.45 GHz^[15,16].

Su aplicación en síntesis polimérica ha tenido un crecimiento exponencial en los últimos años^[17], y sus principales aplicaciones se encuentran en: curado de resinas^[18], condensación poliamidas y poliésteres^[19], síntesis aniónica^[20], polimerización radicalaria^[21], polimerización por apertura de anillo para producir poliésteres alifáticos^[22].

En este trabajo se propone estudiar los efectos específicos que tienen las microondas en la policondensación de ácido ricinoleico y ácido láctico, sin catalizador. Y utilizar estos oligómeros para sintetizar poliuretanos termoplásticos y caracterizarlos mediante pruebas mecánicas y químicas.

Experimental

Reactivos y métodos

Para las reacciones se emplearon los siguientes reactivos: ácido (DL láctico) 85% (Merk), ácido ricinoléico obtenido por saponificación e hidrólisis de aceite de castor, 1,4 Butanodiol (Merk), difenil metano diisocianato (MDI) grado comercial (Huntsman), hexametilén diisocianato (HDI) grado comercial (Huntsman), NaOH sólido (Merk), acetona y tolueno grado analítico (Merk).

Diseño experimental

Sistemas de reacción y calentamiento convencional y microondas

La Figura 1 muestra el esquema de reacción empleando calentamiento convencional con una manta y el calentamiento con microondas utilizando un horno Samsung modificado, estos sistemas se utilizaron para las reacciones de condensación. El control y medición de temperatura se realiza con un controlador Maxthermo MC5438 y una termocupla tipo J, con variación de ± 1 °C. El sistema de control se realiza mediante encendido y apagado cuando la temperatura se encuentra en el valor programado, para evitar la dependencia de la potencia esta se mantuvo en un valor constante de 100%, el horno tiene una potencia de salida de 800 W. La agitación es mecánica empleando un motor con variación de velocidad.

Saponificación e hidrólisis del aceite de Castor

Se mezclan 100 g de aceite con una solución de NaOH (200 g de NaOH en 200 g de agua), mediante agitación vigorosa, se observa la formación de dos fases: una sólida correspondiente con el jabón del ácido ricinoléico y una líquida (agua + glicerina). La fase sólida es neutralizada con ácido clorhídrico (1 N) a 70 °C mediante agitación continua, hasta la formación de un aceite amarillo claro, que se separa de la fase acuosa.

El ácido ricinoléico obtenido se seca con sulfato de magnesio y presenta las siguientes propiedades: $\text{OHv} = 380 \text{ mgKOH.g}^{-1}$, $\text{Av} = 180 \text{ mgKOH.g}^{-1}$, 0.35% humedad.

Obtención de poli(D,L ácido láctico)

Se condensa ácido DL láctico (85%) mediante agitación mecánica y vacío constante para extraer el agua de la reacción, a temperaturas de 150, 170 y 190 °C, empleando calentamiento convencional y microondas, como fue descrito anteriormente. Se tomaron muestras a lo largo de la reacción, para determinar el valor ácido por titulación (ASTM D4662 – 03).

Obtención de poliricinoleato

Se condensa ácido ricinoléico mediante agitación mecánica y vacío constante para extraer el agua de la reacción, a temperaturas de 160, 180 y 200 °C, empleando calentamiento convencional y microondas, descrito anteriormente. Se tomaron muestras a lo largo de la reacción, para determinar el valor ácido por titulación (ASTM D4662 – 03).

Síntesis y caracterización de los TPU

Los poliuretanos fueron obtenidos mediante reacción de los polioles (sintetizados anteriormente con microondas) y el diisocianato (aromático ó alifático) en un solo paso, se forman las películas de 1mm de espesor en un molde de teflón y se curan a 90 °C por 2 horas. Las formulaciones fueron realizadas para un porcentaje de segmentos blandos de 50% aproximadamente y relación molar de grupos NCO a OH fue de 1, como se muestra en la Tabla 1.

Caracterización de polímeros

Los TPU se caracterizaron mediante: pruebas mecánicas de resistencia tensil, porcentaje de elongación y modulo (ASTM D882-97). Los espectros IR se realizaron en un espectrofotómetro marca Perkin Elmer, el análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) empleando un equipo TA Instrument a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, las micrografías fueron realizadas utilizando un microscopio de Fuerza Atómica Nanoscope IV de Digital Instruments en modo Tapping usando puntas de nitruro de silicio.

Resultados y Discusión

Influencia de las MW en la obtención de poli(DL ácido láctico) (PLA)

En las condiciones del proceso, la reacción de poliesterificación es irreversible porque el agua se retira continuamente del medio de reacción, con lo cual la reacción inversa no procede. Por tanto, la expresión cinética de tercer orden es la siguiente:

$$-\frac{dC_{\text{COOH}}}{dt} = kC_{\text{COOH}}^2C_{\text{OH}} \quad (1)$$

En donde C_{COOH} representa la concentración de grupos ácidos y C_{OH} la concentración de grupo alcohol. En el caso del ácido láctico, la molécula es bifuncional y siempre cumple con el balance estequiométrico que se requiere para los procesos de polimerización por condensación, entonces la Ecuación 1 se transforma en:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^3 \quad (2)$$

Integrando la Ecuación 2 y considerando a la extensión de la reacción como: $p = (C_0 - C)/C_0$, tenemos que:

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 2C_0^2kt + \frac{1}{(1-p_0)^2} \quad (3)$$

Graficando los valores de $1/(1-p)^2$ contra t y ajustando los valores a una línea recta, podemos calcular la constante de velocidad para las diferentes temperaturas y con los dos métodos de calentamiento, como se puede observar en las Figuras 2 y 3.

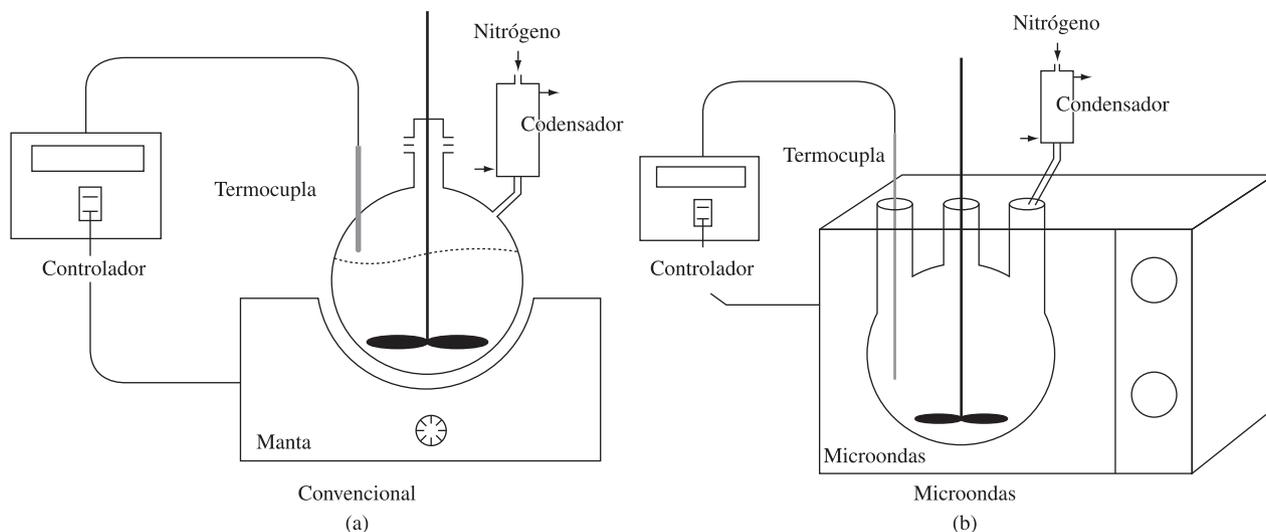


Figura 1. Representación esquemática del reactor (250 mL) usando calentamiento convencional (a) y microondas (b).

Tabla 1. Formulaciones de los TPU.

	PLA (g)	PRR (g)	1,4 Butanodiol (g)	MDI	HDI	%SS*
PLAMDI	100	-	15	80.2	-	51.3
PLAHDI	100	-	20	-	59.16	56.0
PRRMDI	-	100	15	72.53	-	53.5
PRRHDI	-	100	20	-	54.40	57.5
PLAPRRMDI	50	50	15	76.36	-	52.4
PLAPRRHDI	50	50	20	-	56.78	56.5

*%SS es el porcentaje de segmentos blandos en el polímero calculado con base a la formulación.

La Figura 3 muestra un comportamiento no lineal, lo que conduciría a errores en los cálculos cinéticos y termodinámicos de los datos obtenidos con microondas, sin embargo para poder comparar los dos sistemas se debe realizar este tipo de ajuste.

A partir de la Ecuación de Arrhenius (4) es posible calcular el factor preexponencial A y la energía de activación, que están relacionadas con el cambio en la entalpía y la entropía derivadas de la ecuación de Eyring para el estado de transición Ecuaciones 5 y 6. El cambio en la energía libre de Gibbs para el estado de transición se calcula utilizando la Ecuación 7.

$$k = A * e^{(-E_a / RT)} \quad (4)$$

$$E_a = \Delta H^\ddagger(T) + RT \quad (5)$$

$$A = ek_B T / h \exp[\Delta S^\ddagger(T) / R] \quad (6)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (7)$$

Ea es la energía de activación, kb, h, y R son las constantes de Boltzman, Planck y la de los gases universal. ΔG[‡](T) es la energía libre estándar de activación, ΔH[‡](T) es la entalpía estándar de activación y ΔS[‡](T) es la entropía estándar de activación a la temperatura absoluta T. Los parámetros cinéticos y termodinámicos para el estado de transición se muestran en las Tablas 2 y 3 y son calculados a 190 °C (463.15 K) porque es la temperatura seleccionada para la síntesis del polioli final.

Las constantes de velocidad aumentan con la temperatura y presentan mayores valores con el uso de microondas, sin embargo

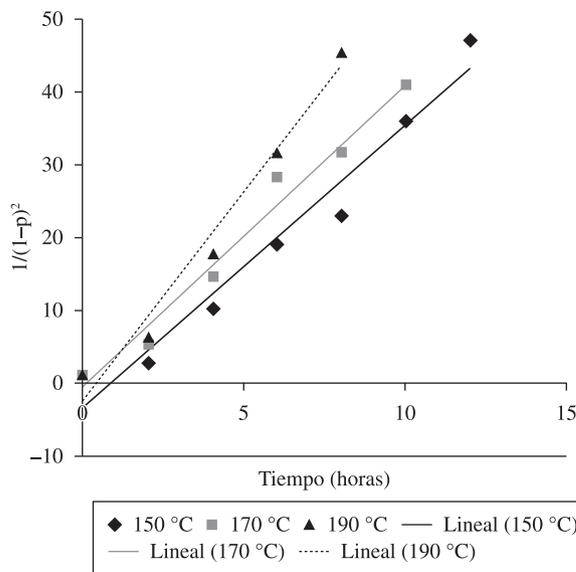


Figura 2. Cinética de reacción de tercer orden para la policondensación del ácido(DL láctico) empleando calentamiento convencional.

para temperaturas elevadas el ajuste lineal para la cinética de tercer orden no es muy bueno, esto es debido a la dificultad de mantener la temperatura constante en el reactor por los sobrecalentamientos localizados.

La energía de activación es menor y el factor preexponencial A es mayor en el caso de MW, con lo que se comprueban efectos no térmicos en esta reacción de policondensación, el signo del cambio en la entalpía para el estado de transición (ΔH[‡]) representa un estado endotérmico el cambio de entropía para el estado de transición (ΔS[‡]) tiene signo positivo lo que indica una disminución del orden en el estado de transición debido al aumento en las colisiones moleculares, el cambio en la energía libre de Gibbs indica un proceso espontáneo.

Influencia de las MW en la obtención de Poliricinoleato (PRR)

La policondensación del ácido ricinoleico, sigue una cinética de tercer orden, igual que la del PLA, por lo tanto las ecuaciones son las mismas.

Las Figuras 4 y 5 se muestran la cinética de la reacción empleando calentamiento convencional y microondas. Las

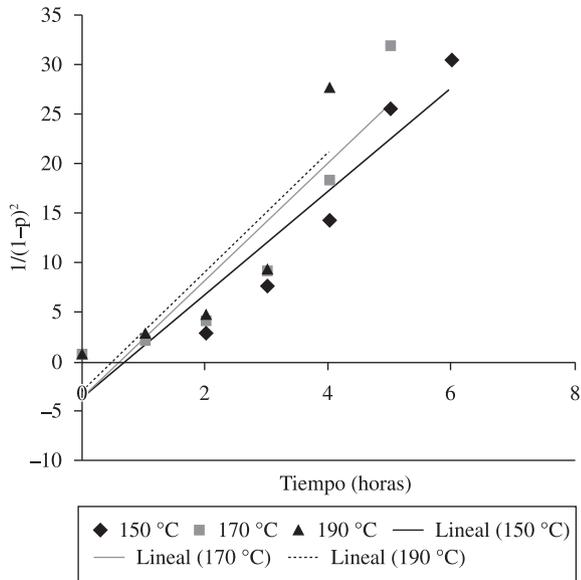


Figura 3. Cinética de reacción de tercer orden para la policondensación del ácido(DL láctico) empleando calentamiento microondas.

Tabla 2. Parámetros cinéticos para la policondensación del ácido (DL láctico) sin catalizador.

T (°C)	Convencional		Microondas	
	k (L ² /mol ² h)	R ²	k (L ² /mol ² h)	R ²
150	0,0265	0,9642	0,0357	0,9034
170	0,0286	0,9781	0,0405	0,8608
190	0,0391	0,9785	0,0414	0,7708

Tabla 3. Parámetros termodinámicos para la policondensación del ácido (DL láctico) sin catalizador, calculados a 190 °C.

	Ea (J.mol ⁻¹)	A (h ⁻¹)	ΔH ^o (J.mol ⁻¹)	ΔS ^o (J.Kmol ⁻¹)	ΔG ^o (J.mol ⁻¹)
CONV	15747,6	0,4473	11896,9	221,22	-90562,7
MW	6083,9	4,8930	2233,31	201,33	-91014,1

Tablas 4 y 5 muestran los valores para los parámetros cinéticos y termodinámicos para esta reacción, calculados a 180 °C.

Los ajustes lineales para esta reacción son mejores que en el caso del PLA, esto es debido al mejor control de temperatura por la disminución de la polaridad del reactivo.

Las constantes de velocidad son mayores y la energía de activación presenta menor valor para MW que en convencional. La reacción es endotérmica y espontánea como en el caso anterior.

Los espectros IR obtenidos para el ácido láctico y PLA (Figura 6), muestran que las señales características en ambos se dan en: 3427 cm⁻¹ estiramiento OH, 2989 y 2925 cm⁻¹ estiramientos -CH- alcano, 1723 cm⁻¹ estiramiento C=O, 1213 y 1120 cm⁻¹ estiramientos de -C-O- del grupo ácido y ester. En el PLA las bandas a 1454 y 1376 cm⁻¹ flexiones simétricas de los grupos CH y CH₃ aumentan, la señal a 1090 cm⁻¹ estiramiento -C-O- aumenta por la formación de los enlaces ester.

Los espectros IR obtenidos para el ácido ricinoléico y el poliricinoleato (Figura 7), muestran que las señales características en ambos se dan en: 3418 cm⁻¹ estiramiento OH, 3012 cm⁻¹

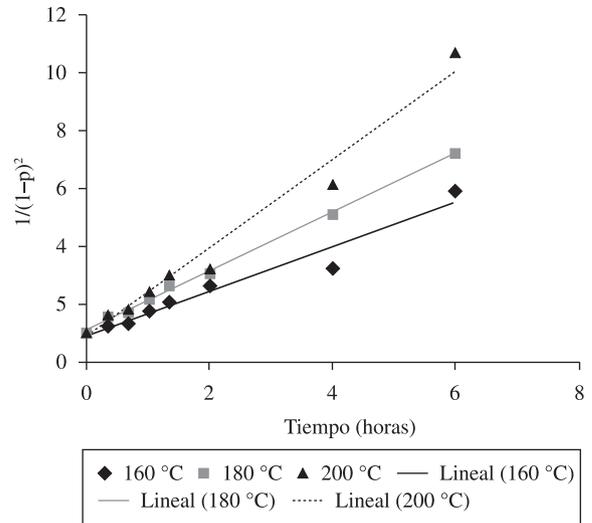


Figura 4. Cinética de reacción de tercer orden para la policondensación del ácido ricinoléico empleando calentamiento convencional.

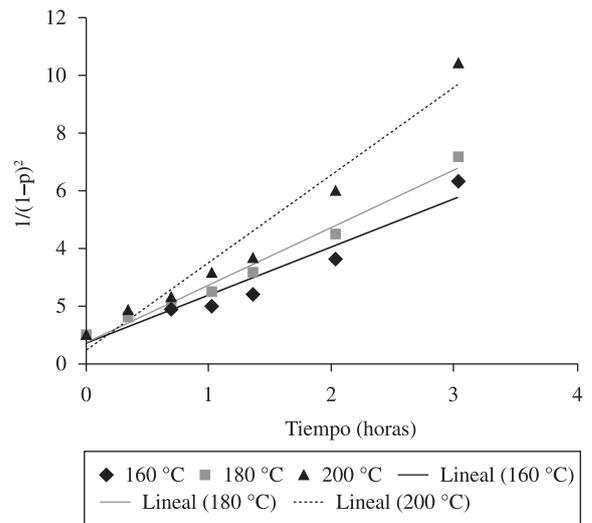


Figura 5. Cinética de reacción de tercer orden para la policondensación del ácido ricinoléico empleando calentamiento microondas.

Tabla 4. Parámetros cinéticos para la policondensación del ácido ricinoléico sin catalizador.

T (°C)	Convencional		Microondas	
	k (L ² /mol ² h)	R ²	k (L ² /mol ² h)	R ²
160	0,0366	0,9556	0,0816	0,9394
180	0,0487	0,9980	0,0972	0,9807
200	0,0736	0,9767	0,1482	0,9638

Tabla 5. Parámetros termodinámicos para la policondensación del ácido ricinoléico sin catalizador, calculados a 180 °C.

	Ea (J.mol ⁻¹)	A (h ⁻¹)	ΔH ^o (J.mol ⁻¹)	ΔS ^o (J.Kmol ⁻¹)	ΔG ^o (J.mol ⁻¹)
CONV	29725,9	0,00729	25958,4	255,26	-89714,16
MW	25273,7	0,01146	21506,2	251,50	-92463,02

estiramiento =CH, 2922 y 2857 cm^{-1} estiramientos -CH- alcano, 1710 cm^{-1} estiramiento C=O, 1466, 1409 cm^{-1} flexiones simétricas del grupo CH_2 , 1283, 1250. En el poliricinoleato aumenta la señal a 1120 cm^{-1} estiramientos de -C-O- por la formación de los grupos ester.

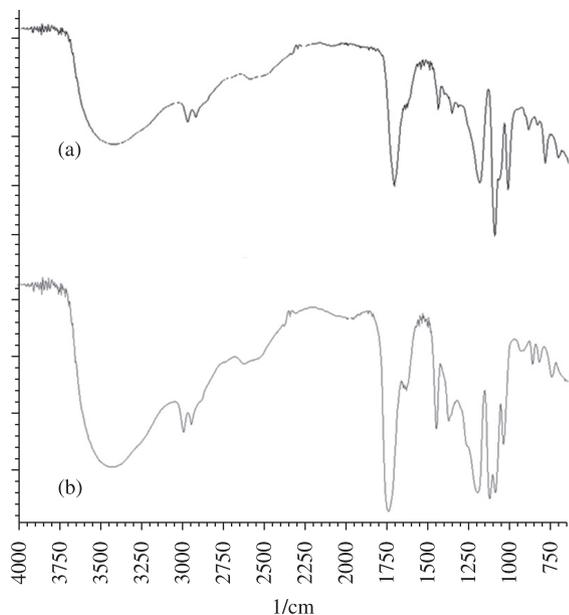


Figura 6. Espectro Infrarrojo del ácido DLláctico(a) y del poli(ácido DL láctico) (b).

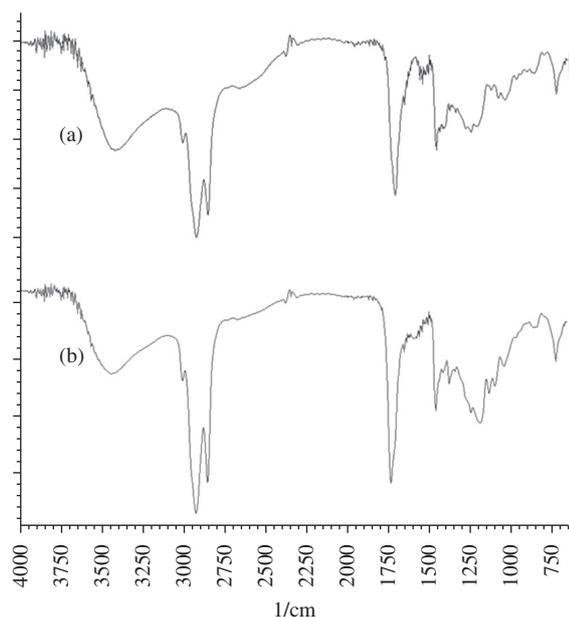


Figura 7. Espectro infrarrojo de ácido ricinoleico (a) y poliricinoleato (b).

Tabla 6. Propiedades de los polioles obtenidos.

Poliol	OHv (mgKOH.g^{-1})	Av (mgKOH.g^{-1})	Mw*
PLA	145,34	71	772
MW: 190 °C, 4 horas			
PRR	113,56	55	988
MW: 180 °C, 4 horas			

*Mw: peso molecular promedio calculado en base al número de hidroxilos.

Los polioles finales obtenidos después de la policondensación presentan las propiedades descritas en la Tabla 6.

Síntesis y caracterización de los TPU

La Figura 8 y la Tabla 7 muestran los resultados para las pruebas mecánicas obtenidas para las diferentes muestras de TPU.

La muestra PLAMDI, es la que presenta el mayor valor del modulo y esfuerzo de rotura y la menor elongación, esto es debido a que el PLA tiene menor peso molecular y un mayor contenido de oxígenos de ester que el PRR, permitiendo generar más interacciones intermoleculares con los segmentos duros, del tipo puente de hidrogeno, además los anillos aromáticos del MDI también hacen que se aumente la rigidez. La muestra con PRR y HDI, presenta mayor elongación debido a la linealidad de los monómeros y a la menor interacción entre las cadenas que hace que se muevan con mayor facilidad, las muestras que tienen una mezcla de PLA y PRR,

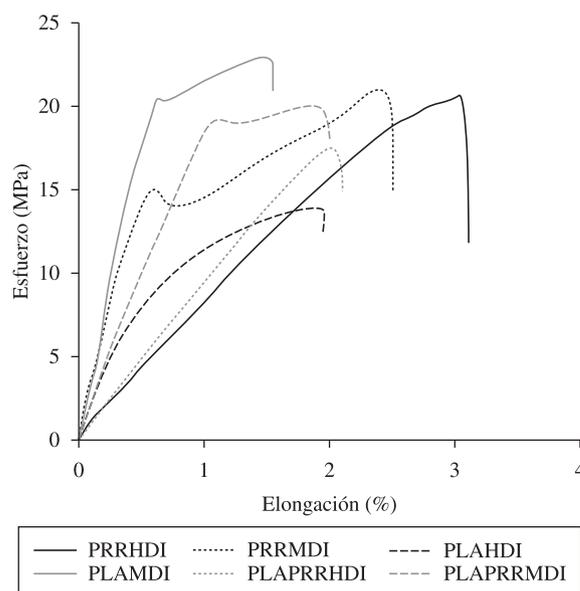


Figura 8. Comportamiento Esfuerzo-Deformación para los poliuretanos segmentados.

Tabla 7. Propiedades mecánicas de los TPU.

Muestra	Modulo Young E (MPa)	Esfuerzo rotura (MPa)	% Elongación
PLAMDI	35,124	23,00	150
PLAHDl	14,653	14,00	190
PRRMDI	27,414	21,00	240
PRRHDI	7,567	20,46	300
PLAPRRMDI	18,716	20,00	190
PLAPRRHDI	9,058	18,00	200

Tabla 8. Resultados calorimetría diferencial de barrido para los TPU.

Muestra	Tgss	Tghs	Tm
PLAMDI	-11,55	31,83	73,18
PLAHDl	-20,16	38,57	102,72
			130,21
PRRMDI	-44,94	28,62	58,51
PRRHDI	-30,25	30,37	100,45
PLAPRRMDI	-18,56	26,22	69,88
PLAPRRHDI	-21,85	34,72	119,84

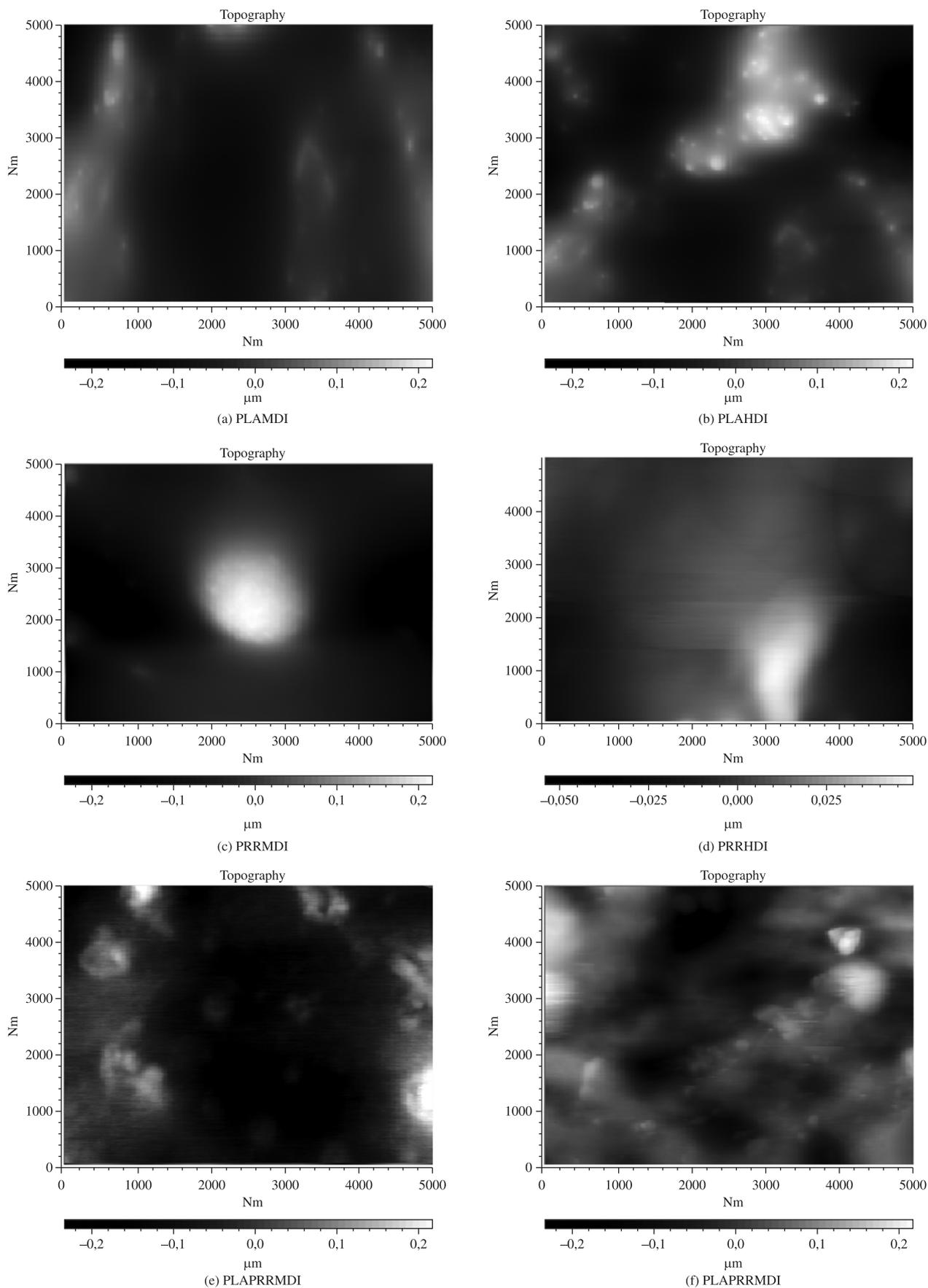


Figura 9. AFM imágenes topográficas de los TPU.

presentan propiedades intermedias. En la Figura 8 se puede ver el comportamiento viscoelástico de las muestras.

La Tabla 8 muestra el comportamiento térmico de los poliuretanos segmentados. Los termogramas obtenidos por DSC de los TPU se caracterizan por tres transiciones típicas: temperatura de transición vítrea de los segmentos suaves, temperatura de transición vítrea de la porción amorfa de los segmentos duros y fusión de los segmentos duros.

Las muestras con PLA presentan mayor Tgss (Tg segmentos suaves) y Tghs (Tg segmentos duros), esto es debido a que el menor peso molecular, la mayor polaridad y el aumento en fuerzas intermoleculares como puentes de hidrogeno, hacen que el PLA se agrupe y haya mayor separación de fase en el polímero, lo que genera disminución en el volumen libre y aumento de la Tg.

La Tghs de las muestras con MDI o HDI, presentan valores muy similares, independiente de el polioli utilizado, esto es debido a que el porcentaje de segmentos duros en el polímero permanece casi constante (ver Tabla 1).

Los picos endotérmicos a baja temperatura como los que se observan en las muestras de MDI, pueden deberse a fusión de los segmentos suaves ó a la pérdida de puentes de hidrogeno entre los grupos NH del uretano y los oxígenos del polioli. Las temperaturas de fusión Tm, de las muestras con HDI, son más altas y corresponden con la fusión de los segmentos duros HDI-1,4BUOH.

La Figura 9 muestra las micrografías AFM de los TPU, donde puede verse que dentro de la matriz uniforme existen zonas de mayor tamaño y dureza (zonas más claras y brillantes), correspondiente con la segregación de fases de los segmentos duros del PLA y PRR.

Las muestras con PLA presentan mayor uniformidad y cantidad de segmentos duros o cristalinos, que las muestras con PRR. Cuando se utiliza la mezcla de los dos polioles PLA y PRR, puede verse una mayor segregación de fases, debido a la diferencia de polaridad entre los mismos. En términos generales las muestras con diisocianato alifático (HDI) presentan mejor regularidad estructural y por lo tanto mayor cantidad de zonas cristalinas evidenciadas por el aumento en la cantidad de zonas brillantes de las micrografías.

Conclusiones

- Las microondas como fuente de calentamiento se presentan como una buena alternativa para acelerar las reacciones de policondensación especialmente en el caso del ácido láctico, debido a la mayor polaridad del reactivo y a su mecanismo de reacción polar.
- Los TPU presentan morfología segmentada que se comprueba mediante los análisis de DSC y AFM. Las muestras con PLAMDI presentan el mayor modulo y resistencia tensil, debido al mayor número de interacciones intermoleculares entre las fases y a la aromaticidad del diisocianato.

Agradecimientos

Al profesor José Vilá del grupo de microscopia de barrido por sonda de la universidad de Mar del Plata, por realizar los análisis AFM.

A la profesora Diana Estenoz del grupo de polímeros del INTEC, por la realización de los análisis mecánicos.

Referencias

1. Wool, R. P. "Bio-based polymers and composites", Elsevier Academic Press, United States of America (2005).
2. Mazo, P.; Franco, A.; Rios, L. & Restrepo, G. - *Scientia et Technica.*, **13**, p.607 (2007).
3. Mazo, P.; Estenoz, D. & Rios, L. - *Polímeros*, **19**, p.149 (2009).
4. Mazo, P.; López, L.; Restrepo, D. & Rios, L. - *Polímeros*, **20**, p.134 (2010).
5. Xu, Y.; Petrovic, Z.; Das, S. & Wilkes, G. L. - *Polymer*, **49**, p.4248 (2008).
6. Randall, D. & Lee, S. "The polyurethane book", John-Wiley, The United Kingdom (2002).
7. Pacheco, M. F.; Fiorio, R.; Zattera, A. J.; Zeni, M. & Crespo, J. S. - *Polímeros*, **17**, p.234 (2007).
8. Richard, T. "Process for the direct manufacture of polyglycerol polyricinoleate". US Patent 2008/0233059 A1 (2008).
9. Bódalo, A.; Bastida, J.; Máximo, M. F.; Montiel, M. C.; Gómez, M. & Ortega, S. - *Biochem. Eng. J.*, **46**, p.217 (2009).
10. Shikanov, A.; Ezra, A. & Domb, A. J. - *J. Control. Release.*, **105**, p.52 (2005).
11. Olson, D. A. & Sheares, V. V. - *Macromolecules*, **39**, p.2808 (2006).
12. Zeng, J. B.; Li, Y. D.; Li, W. D.; Yang, K. K.; Wang, X. L. & Wang, Y. Z. - *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, p.1706 (2009).
13. Stolt, M.; Hiltunen, K. & Sodergard, A. - *Biomacromolecules*, **2**, p.1243 (2001).
14. Loupy, A. "Microwaves in organic synthesis". Wiley, Netherlands (2002).
15. Kappe, O. - *Angew Chem. Int. Ed.*, **43**, p.6250 (2004).
16. Lidström, P.; Tierney, J.; Wathey, B. & Westman, J. - *Tetrahedron.*, **57**, p.9225 (2001).
17. Wiesbrock, F.; Hoogenboom, R. & Schubert, U. S. - *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, p.1739 (2004).
18. Rao, S. & Rao, R. M. V. G. K. - *Polym. Test.*, **27**, p.645 (2008).
19. Imai, Y.; Nemoto, H.; Watanabe, S. & Kakimoto, M. - *Polym. J.*, **28**, p.256 (1996).
20. Iwamura, T.; Ashizawa, K. & Sakaguchi, M. - *Macromolecules*, **42**, p.5001 (2009).
21. Costa, C.; Santos, A. F.; Fortuny, M.; Araújo, P. H. H. & Sayer, C. - *Mater. Sci. Eng. C.*, **29**, p.415 (2009).
22. Liao, L.; Zhang, C. & Gong, S. - *React. Funct. Polym.*, **68**, p.751 (2008).

Enviado: 16/03/10

Reenviado: 13/07/10

Aceito: 25/08/10

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000027