

íntesis y caracterización de Poliuretanos potencialmente biodegradables a partir de desechos de la agroindustria del maíz

J. Vega-Baudrit, M. Moya P. M. Sibaja B, R. Pereira y P. Alvarado

Laboratorio de Polímeros -POLIUNA-, Escuela de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica

RESUMEN

Se realizó un estudio para la obtención de espumas rígidas de poliuretano (PU) a partir de disoluciones de olote de maíz en polietilenglicol (PEG-400). Dicho material fue posteriormente caracterizado mediante su uniformidad de crecimiento y gravedad específica. De los resultados obtenidos, se observó que algunas propiedades de las espumas rígidas obtenidas, fueron mejores que las de espumas de poliuretano comerciales preparadas bajo las mismas condiciones.

ABSTRACT

It was carried out a study to obtain rigid polyurethane foams (PU) starting from a pineapple peel solution in polyethylenglycol (PEG-400). Material was subsequently characterized by mechanic analysis, specific gravity and solubility.

From the gotten results, it was observed that some properties of rigid foams starting from pineapple peel were better than those of commercial polyurethanes prepared under the same conditions.

INTRODUCCIÓN

En términos generales, los poliuretanos son el producto de la condensación de un poliisocianato con un poliol, en presencia de otras sustancias

Dentro de esa reacción de policondensación, se produce una serie de reacciones químicas complejas que ocasionan la formación de muchos enlaces químicos, entre ellos el del grupo uretano, que es el principal y resulta de la reacción entre poliisocianatos y polioles mediante la siguiente ecuación general



Dependiendo del tipo de reactivos y de la proporción entre ellos, es posible obtener materiales poliméricos termoplásticos lineales o termoestables tridimensionales (1).

Debido a sus múltiples usos, los poliuretanos (PU) se encuentran entre los polímeros tridimensionales más utilizados en la actualidad. Se les puede obtener en varias formas tales como láminas, espu-

mas, adhesivos y pinturas; otra característica es que sus propiedades pueden ser fácilmente controladas.

Las primeras espumas de poliuretano se sintetizaron a partir de un isocianato y un ácido carboxílico, se utilizó dióxido de carbono como agente espumante. Entre el período 1935-1940, Rothrock y Hill, realizaron trabajos sobre elastómeros y recubrimientos, sin embargo el crédito de ser el descubridor de los poliuretanos, se le concede a Otto Bayer.

La verdadera importancia de los poliuretanos, no le fue otorgada sino hasta la Segunda Guerra Mundial. Para este período se desarrollaron materiales para usos militares. En 1950, las compañías Monsanto y Du Pont, iniciaron la producción de isocianato a escala piloto y para 1953, las compañías Bayer y Du Pont introdujeron procesos comerciales y componentes para fabricar espumas flexibles y elastómeros a partir de poliésteres

En 1967 las compañías Du Pont y General Tire, enfatizaron los procesos de prepólimerización, basados en poliéteres. Ya para 1968, las empresas Mobay y Union Carbide, utilizando poliéteres, catalizadores y surfactantes, dieron un gran auge a la espuma de uretano flexible. Así, la producción masiva de espumas flexibles se vio favorecida por su bajo costo y la comodidad que producía al incorporarse en los productos de la industria mueblera.

En las décadas 70 y 80 se encontraron nuevas aplicaciones para las espumas de poliuretano orientadas hacia la industria aeroespacial, vehicular y de construcción. A mediados de la década de los ochenta, se realizaron estudios acerca de las ventajas de los poliuretanos alifáticos sobre los aromáticos. Estos estudios se orientaron hacia la fotodegradación de los poliuretanos sintetizados con poliisocianatos que poseían grupos aromáticos en su matriz. Se determinó que dichos materiales son sensibles a las radiaciones ultravioleta, lo que ocasiona además de problemas estéticos, deterioros en las propiedades mecánicas y térmicas (Wilwerth et al., 1984; Hoyle, 1988).

También se continuaron los estudios relacionados con la síntesis y caracterización de los poliuretanos basados en materiales naturales como el Aceite de Castor (Patel, 1988). A partir de los IPN

(Interpenetrating Polymer Networks) sintetizados con este aceite, se observó que las muestras de carácter elastomérico, presentaban alta fortaleza, y resistencia a la abrasión y a la hidrólisis. En este estudio se concluyó que el Aceite de Castor, el cual es un recurso renovable, era un excelente candidato para ser utilizado en materiales para usos ingenieriles. Se determinó también que poseían buenas propiedades mecánicas, y actuaban como material aislante.

En 1989, se publicó un artículo relacionado con la síntesis de plásticos de ingeniería a partir de ligninas como material reforzante (Kellely et al., 1989). Se preparó una serie de polioles HPL (Hidroxi-propil lignina) a partir de soluciones diluidas con diferentes masas molares. Los poliuretanos preparados con estas disoluciones, presentaron aumentos tanto en su Tg como en las propiedades mecánicas, al aumentar la fracción del HPL.

Otros estudios relacionados con los poliuretanos derivados de lignina, indicaron que la densidad de entrecruzamiento del material se incrementa al aumentar la masa molar de la lignina utilizada. Lo anterior se debe probablemente a un incremento en la funcionalidad de la lignina (Yoshida et al., 1990). Lo anterior puede ser una desventaja pues la velocidad de degradación es típicamente no lineal con la pérdida de peso y a menudo se observan graves pérdidas en la fuerza con una pequeña pérdida de peso.

En Japón y Costa Rica, se han realizado varias investigaciones (Sibaja, 1992; Hatakeyama, 1992; Vega, 1994) en los últimos años referidas a la obtención de espumas rígidas y láminas de poliuretano, usando materiales lignícos y lignocelulósicos como un sustituto de los polioles, utilizando como base las investigaciones ya mencionadas.

Los principales componentes de estos materiales son las ligninas y la celulosa. En ambos casos los grupos activos -OH se han utilizado para la reacción con el polisisocianato en la producción de poliuretanos. Se concluyó que además de utilizar materiales de desecho, estos actúan como reforzantes de la matriz polimérica, y se mejora las propiedades mecánicas y térmicas. Estudios realizados en Japón, fueron más allá y se determinó que dichos materiales también tenían la propiedad de ser biodegradables (Yoshida, 1994).

En esta investigación se describe la utilización de los desechos agroindustriales del maíz, específicamente el olote de maíz para la obtención de espumas rígidas de PU. Se realizó su polimerización con polietilenglicol de masa molar promedio 400 g/mol y diisocianato de difenilmetilo (MDI). Se usó dibutil laurato de estaño (DBTL) como catalítico. Se estudiaron algunas propiedades físicas de los materiales obtenidos, y los resultados obtenidos se compararon con polímeros comerciales sintetizados bajo las mismas condiciones.

MATERIALES Y MÉTODOS

1. Obtención del sustrato

Los residuos sólidos de olote de maíz fueron suministrados por una empresa dedicada a la producción agroindustrial de maíz. El sustrato se secó en un horno de aire circulante (VWR 1350 FD) a 40 °C durante 3 días. Finalmente el olote se molió (Hammer Mill, modelo 1018-ST), a un tamaño de la partícula de 40 micrones. El producto final se almacenó en recipientes plásticos.

2. Obtención de la disolución de material lignocelulósico en PEG-400

Se mezclaron 100 g del material (100-120 micrones) con PEG-400 (Aldrich) en una relación en peso de 1/1 y se calentó a 225 °C durante tres horas en un reactor PARR de un litro de capacidad. La

solución resultante se analizó para conocer el contenido de material insoluble, el de grupos hidroxilo y carboxilo, y la humedad (14)

3. Síntesis del poliuretano comercial

Se utilizó la metodología descrita por Yano y col. (8). En un frasco plástico de polipropileno, se agregaron 0,1 g de catalítico (DBTL- Aldrich), 10 g de PEG-400 (Aldrich) y 0,25 g de agua. Se mezcló utilizando un agitador (Fischer-Scientific) con hélice de 4 aspas (44 mm de diámetro), a una velocidad controlada de 900 r.p.m. por 2 minutos. Se agregó 10 g del MDI (Merck) y se agitó fuertemente a 900 r.p.m. hasta que se inició la formación de la espuma (gelación). Esto último se comprobó tanto por un aumento de la viscosidad de la mezcla como por un aumento en la temperatura del recipiente donde se realizó la reacción; en ese momento se separó la hélice y se dejó la mezcla en reposo por 48 horas (curado) para que el material alcanzara las propiedades finales. Finalmente el PU obtenido se separó del molde.

Se prepararon tres series de muestras (15 en total), en donde se evaluó el efecto sobre la gravedad específica y la apariencia física del producto al variar el contenido agregado a la mezcla de reacción del agua (0; 0,05; 0,10; 0,15; y 0,30 g), del catalítico (0; 0,02; 0,06 y 0,10 g) y finalmente al evaluar distintas relaciones de grupos hidroxilo en función de los grupos isocianato (3,2; 2,3; 2,0; 1,6; 1,3 y 1,0), al variar la cantidad del PEG-400 incorporada, dicha relación se define según la relación 1.

$$\text{Relación NCO/OH: } \frac{(M \times \text{meq/g}) \text{ NCO}_{\text{MDI}}}{(M \times \text{meq/g}) \text{ OH}_{\text{PEG-400}}} \quad (1)$$

donde M es la masa (g) de MDI y del PEG-400 añadidas, meq/g son los millequivalentes por gramo de los grupos NCO del MDI y los OH del PEG-400.

4. Síntesis del poliuretano con la disolución de cáscara de piña

Para la síntesis de las espumas de PU utilizando el material lignocelulósico preparado, se siguió el mismo método descrito en la sección 3. Se utilizaron 10,00; 8,00; 6,00; 4,00; 2,00 y 0 g de la disolución de cáscara de piña como sustituto en parte del PEG-400. Se tomó en consideración el valor de los grupos hidroxilo calculado para la disolución del material lignocelulósico según la expresión 2 (14)

$$\text{Relación NCO/OH: } \frac{(M \times \text{meq/g}) \text{ NCO}_{\text{MDI}}}{(M \times \text{meq/g}) \text{ OH}_{\text{PEG-400}} + (M \times \text{meq/g})_{\text{ML}}} \quad (2)$$

donde M y meq/g indican la masa (g) y los millequivalentes por gramo del MDI, del PEG-400 y del material lignocelulósico (ML) añadidos respectivamente.

5. Caracterización de los poliuretanos

5.1. **Gravedad específica:** Se siguió el ASTM D792 (16). Se cortó una sección del material con un volumen de por lo menos 1 cm³, evitando cambiar la densidad del material por esfuerzos de compresión. Se utilizó una balanza analítica de monoplato Mettler H 33AR.

5.2. **Solubilidad:** Se colocaron 0,50 g de cada una de las muestras de poliuretano en un sistema Soxhlet por 2 horas. Se utilizaron los siguientes disolventes: agua, tolueno, acetona, éter de petróleo, etanol y diclorometano. Se calculó fracción soluble (fs) con cada uno de los disolventes. Dicha fracción se definió como se indica en 3

$$fs: \frac{M_m - M_i}{M_i} \quad (3)$$

donde M_m es la masa perdida del poliuretano sintetizado con materiales lignocelulósicos luego del proceso de extracción y M_i es la masa perdida por la muestra referencia obtenida sólo con reactivos comerciales

5.3. **Análisis Mecánicos:** El método utilizado se basó en el ASTM D1621-73 (17). Se cortaron muestras de aproximadamente 20 mm de largo por 10 mm de fondo y 10 mm de ancho, evitando ejercer presión sobre el material y siguiendo en todos los casos la misma dirección del corte (longitudinal). El análisis se realizó a temperatura ambiente (50% de humedad y 23 °C). El equipo utilizado fue un Analizador Mecánico Universal Tensión, modelo RTM-100, Orientec Corp. Se determinó la resistencia a la compresión (medida al 10%) y el módulo de compresión.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

a. Condiciones de preparación de poliuretanos: Gravedad específica

Como criterio de selección de las mejores condiciones de preparación de las espumas rígidas de poliuretano comercial, se establecieron las siguientes estipulaciones:

La muestra seleccionada debe poseer gravedad específica baja, pues esto le permite ocupar un mayor espacio con el menor peso posible.

El material sintetizado deberá presentar uniformidad de crecimiento y tamaño de poro pequeño, así como rigidez a la compresión manual.

En el estudio de la variación en la formulación del contenido de agua, se observó que una cantidad de agua correspondiente a 0.15 g en el material denominado PU-E1 (cuadro 1), produjo una excesiva descomposición del MDI. En dicho proceso se da la formación de dióxido de carbono, el cual queda ocluido en el seno del material. Esto a su vez fomentó la generación de grandes burbujas, falta de rigidez a la compresión manual y un crecimiento poco uniforme.

Por otro lado, a una menor cantidad de agua presente (PU-A1 y PU-B1), se observó el efecto opuesto, ya que dichas espumas se caracterizaron por tener un crecimiento pobre y desigual, así como baja rigidez. Con esto se determinó la importancia de la presencia de una cantidad controlada de agua durante el proceso de formación del poliuretano.

Se determinó, según el criterio de gravedad específica y características físicas, que la muestra PU-D1 presentó los mejores resultados en cuanto a rigidez, tamaño de poro y crecimiento, asimismo la menor gravedad específica en comparación con las demás muestras.

En el cuadro 2 se muestra el efecto de la cantidad de catalizador sobre algunas características físicas de las espumas. En aquellos casos en los que no se utilizó catalizador, no se formó la espuma (muestra PU-A2), y en aquellos materiales con bajas con-

MUESTRA	Contenido de agua/g	Gravedad Específica	OBSERVACIONES
PU-A1	0	0.20	Poco crecimiento y desigual, rígido en partes.
PU-B1	0.05	0.13	Poco rígido, grandes burbujas, poco uniforme.
PU-C1	0.10	0.12	Rígido, burbuja pequeña.
PU-D1	0.15	0.10	Rígido, burbuja pequeña.
PU-E1	0.30	0.13	No rígido, grandes burbujas y poco uniforme.

Condiciones: relación NCO/OH: 2, PEG-400 (9.0 ± 0.5) mL, MDI (10.00 ± 0.05)g, Agua (0.10 ± 0.05) g.

Cuadro 1. Características físicas de los poliuretanos comerciales con relación a la variación del contenido de agua.

MUESTRA	Contenido de DBTU/g	Gravedad Específica	OBSERVACIONES
PU-A2	0	—	No produce espuma de poliuretano.
PU-B2	0.02	0.15	Rigidez media, burbujas medias y poco uniforme.
PU-C2	0.06	0.10	Rigidez baja, burbuja mediana.
PU-D2	0.10	0.10	Rígido, burbuja pequeña y uniforme.

Condiciones: relación NCO/OH: 2, PEG-400 (9.0 ± 0.5) mL, MDI (10.00 ± 0.05)g, Agua (0.15 ± 0.05) g.

Cuadro 2. Características de los poliuretanos comerciales obtenidos al variar la cantidad del catalítico en la mezcla de reacción.

tidades de catalítico, presentaron una rigidez media o baja y con burbujas poco uniformes como en los casos PU-B2 y PU-C2.

De los resultados obtenidos se determinó que con la adición de 0.1 g de catalítico (muestra PU-D2), los poliuretanos obtenidos presentaron una calidad adecuada según los criterios establecidos previamente. Otros estudios realizados con materiales lignocelulósicos han llegado a conclusiones similares (18).

En el estudio sobre el efecto de la variación de la relación NCO/OH, al cambiar la cantidad de PEG-400 añadida al sistema, se evaluaron relaciones mayores y menores a 1.2. Resultados obtenidos en otras investigaciones (4,5). Indican que para la formación adecuada de este tipo de materiales, la relación total de equivalentes de isocianato respecto al total de equivalentes de OH activos, debe ser cercana a 1.2. Los resultados se presentan en el cuadro 3.

Al utilizarse bajas cantidades de PEG-400, la mezcla de reactivos fue poco uniforme, por lo tanto los materiales PU-A3 y PU-B3 no fueron homogéneos, debido a que la cantidad de agua y de catalítico promovieron una mayor descomposición del MDI provocando la producción de grandes burbujas y por consiguiente una disminución en la rigidez de los productos finales.

Por otro lado, los muestras PU-E3 y PU-F3 no tuvieron una rigidez adecuada, además la muestra PU-F3, se colapsó luego del período de curado. Se consideró que una de las mejores espumas fue aquella que presentó un valor bajo en la gravedad específica (PU-C3 ó PU-D3), sin embargo se escogió la PU-D3 por mostrar una mayor uniformidad en el crecimiento de las burbujas.

Finalmente se determinó que con 10 mL de PEG-400, 0.1 g de catalítico y 0.15 g de agua, se obtuvieron espumas de poliuretano co-

MUESTRA	Contenido de PEG-400/g	Relación NCO/OH	Gravedad Específica	OBSERVACIONES
PU-A3	5.00	3.2	0.15	Grandes burbujas, poco rígido.
PU-B3	7.00	2.3	0.13	Poco rígido, burbujas medianas.
PU-C3	9.00	2.0	0.10	Rígido, burbuja pequeña.
PU-D3	10.00	1.6	0.11	Rígido, burbuja pequeña y uniforme.
PU-E3	12.00	1.3	0.13	Rigidez media, burbuja pequeña y uniforme.
PU-F3	15.00	1.0	0.19	Poco rígido y colapsa.

Condiciones: MDI (10.00 ± 0.05)g, Catalítico (0.10 ± 0.05)g, Agua (0.15 ± 0.05) g.

Cuadro 3. Características físicas de los poliuretanos comerciales obtenidos al variar el contenido de poliuretano PEG-400.

MUESTRA	Contenido de material lignocelulósico/g	Relación NCO/OH	OBSERVACIONES
PU-A4	10,00	4,5	Muy rígido, burbujas pequeñas.
PU-B4	8,00	4	Menor rigidez que la A, mayores burbujas.
PU-C4	6,00	3,5	Rígido, colapso.
PU-D4	4,00	3	Rígido, colapso.
PU-E4	2,00	2,5	Rígido, colapso.
PU-D3	0	3	Burbuja pequeña y uniforme.

Condiciones MDI: (10,00 ± 0,05)g Catalítico (0,10 ± 0,05)g. Agua: (0,05 ± 0,05)g. PEG-400: relación 1/1.

Cuadro 4. Características del poliuretano preparado a partir de diferentes cantidades de material lignocelulósico.

mercatales con las condiciones más adecuadas. Posteriormente, el material sintetizado con esas condiciones se utilizó como patrón de comparación respecto a las muestras que contenían disolución del material lignocelulósico.

b. Preparación de poliuretanos con la disolución de cáscara de piña

Con las condiciones más apropiadas determinadas en 3, se procedió a la elaboración de una serie de espumas de poliuretano utilizando la disolución de la cáscara de piña en PEG-400. En dicha serie, se evaluó la variación en algunas propiedades físicas de las espumas de poliuretano al cambiar las cantidades del material lignocelulósico añadido a la formulación. Los resultados se muestran en el cuadro 4.

Se determinó que el poliuretano con mejores propiedades en cuanto a tamaño y forma de los poros y rigidez, le correspondió a la muestra preparada utilizando 10,00 g de material lignocelulósico (PU-A4). Además a diferencia de las otras muestras, ésta no tiende a colapsarse y muestra la relación NCO/OH más cercana al valor reportado (4,5).

Como se observa en la figura 1, todos los poliuretanos obtenidos con materiales lignocelulósicos - incluyendo PU-A4-, presentan gravedades específicas menores que el poliuretano de referencia que sólo contiene reactivos comerciales.

La muestra con 10 g de disolución de cáscara de piña (PU-A4), presentó una de las gravedades específicas menores. Lo anterior sumado a la buena apariencia física, definió que dicha muestra cumplía con las características consideradas como óptimas.

En el análisis de solubilidad se cuantificó la fracción soluble (f_s) de las espumas preparadas con material lignocelulósico en com-

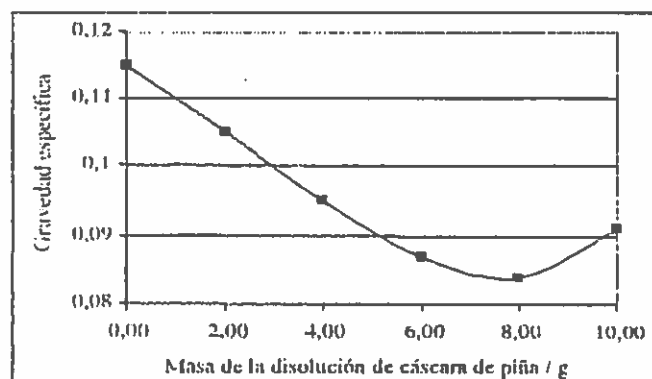


Figura 1. Gravedad específica determinada para las muestras de poliuretano sintetizadas a partir de la disolución de cáscara de piña en PEG-400.

DISOLVENTE*	f _s de la muestra				
	PU-A4	PU-B4	PU-C4	PU-D4	PU-E4
Tolueno	0,72	0,57	0,43	0,28	0,13
Éter de petróleo	0,15	0,04	0,01	0,13	0,16
Diclorometano	1,15	0,19	0,54	0,71	0,09
Etanol	0,90	0,35	0,35	0,48	0,13
Acetona	1,33	0,19	0,72	0,92	0,23
Agua	0,72	0,01	0,04	1,51	0,05

* en ninguna muestra se observó la solubilidad total

Cuadro 5. Fracciones solubles (f_s) y solubilidades para las muestras de poliuretano referencia (PU-D3) y las preparadas con la disolución de cáscara de piña.

paración con la espuma de referencia que sólo contiene reactivos comerciales. De acuerdo a la definición de " f_s ", un valor positivo indica una mayor solubilidad que la referencia y uno negativo lo contrario (cuadro 5).

Todos los materiales sintetizados son básicamente insolubles debido al entrecruzamiento de la matriz polimérica y a la estabilidad conferida por la interacción entre las cadenas del poliuretano. El material soluble, corresponde posiblemente a los reactivos que no reaccionaron en el proceso de polimerización y que son extraídos durante la dinámica de hinchamiento del material con el disolvente.

En general, se puede observar que las espumas que contienen material lignocelulósico son un poco más solubles que las obtenidas con reactivos comerciales.

Los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas practicadas a las espumas de poliuretano preparadas con y sin material lignocelulósico, se presentan en las figuras 2 y 3. Se determinó que tanto la resistencia a la compresión (σ) así como el módulo de compresión (E), tienden a aumentar conforme aumenta la cantidad de disolución de material lignocelulósico agregado en las formulaciones.

Estos resultados muestran una tendencia similar a la reportada por Marck y col. (6), cuando utilizaron ligninas en la fabricación de poliuretanos. También Yano y col. (8), al usar espumas de poliuretano sintetizadas a partir de pergamino de café, obtuvieron materiales cuyas propiedades mecánicas poseían similar comportamiento. Esto indica que el material lignocelulósico agregado actúa como un segmento duro en la matriz del polímero por lo que aumenta su rigidez. Así, es necesario aplicar un mayor esfuerzo al material para llevarlo al punto de cedencia ya que opone una mayor resistencia a la compresión.

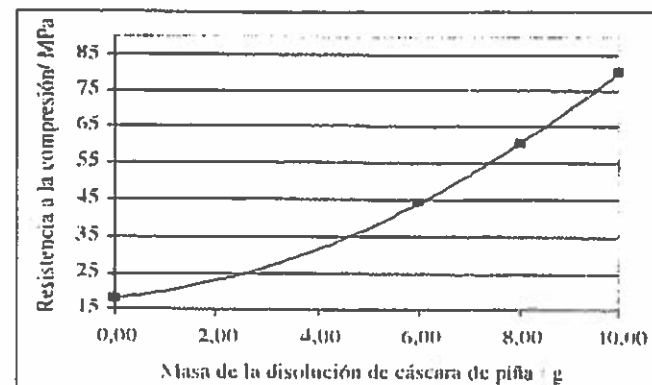


Figura 2. Resistencia a la compresión de las muestras de poliuretano preparadas con la disolución de cáscara de piña.

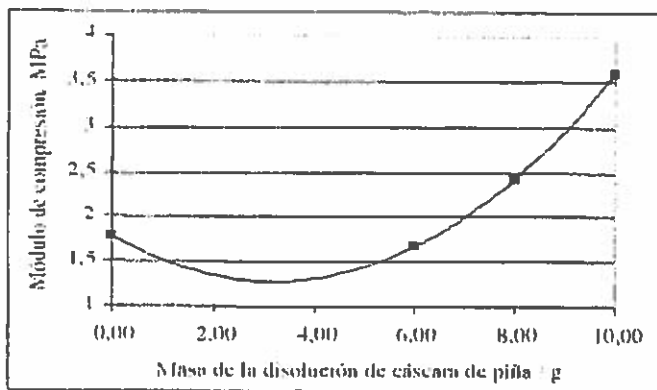


Figura 3. Módulo de compresión de las muestras de poliuretano preparadas con la disolución de cáscara de piña.

Con respecto al módulo de compresión (Figura 3), se observó que al aumentar la cantidad de material lignocelulósico incorporado al seno del poliuretano, se aumentó la capacidad de absorber energía, al elevar gradualmente el esfuerzo aplicado, por lo que el material tiene una mejor capacidad para soportar una carga aplicada antes de llegar al punto de cedencia.

Los análisis realizados muestran que los poliuretanos sintetizados con la disolución de cáscara de piña, presentaron en todos los casos una mayor resistencia a la compresión y un mayor módulo respecto al poliuretano comercial.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se determinó que algunas propiedades físicas de los poliuretanos que contienen material lignocelulósico son mejores que las de los poliuretanos referencia sintetizados únicamente con reactivos comerciales.

En el análisis de solubilidad se determinó que, si bien las muestras no son disueltas en los disolventes utilizados por efectos de entrecruzamiento, los poliuretanos preparados con material lignocelulósico muestran una mayor solubilidad, por lo que se recomienda hacer un estudio adicional con el fin de evaluar el efecto de la cantidad de poliisocianato incorporado a la mezcla de reacción y en la solubilidad de las espumas.

Los análisis mecánicos de compresión confirmaron la tendencia al mejoramiento de esas propiedades al incorporar la disolución de cáscara de piña, ya que valores como el módulo y la resistencia a la compresión aumentan.

De lo anterior se deduce que es posible aprovechar materiales considerados como subproductos de procesos industriales para producir espumas rígidas de poliuretanos con algunas características superiores a las espumas que sólo contienen reactivos comerciales. ■

BIBLIOGRAFÍA

1. Woods, G. The ICI Polyurethanes Book, 2ª edición, John Wiley and Sons, New York (1990), pp. 7-54, 271-272.
2. Saraf, V.P., Glasser, W.G., Wilkes, G.L., Mc Grath, J.E., J. Appl. Polym. Sci. 30, 2207 (1985).
3. Newman, W.H., Glasser, W.G., Holzforchung, 39, 345 (1985).
4. Yoshida, H., Morck, R., Kringstad, K.P., Hatakeyama, H., J. Appl. Polym. Sci. 34, 1198 (1987).
5. Yoshida, H., Morck, R., Kringstad, K.P., Hatakeyama, H., J. Appl. Polym. Sci. 40, 1819 (1990).

6. Reiman, A., Morck, R., Kringstad, K.P., Hatakeyama, H., Yoshida H., J. Appl. Polym. Sci. 41, 39 (1990).

7. Hirose, S., Yano, S., Hatakeyama, J., Hatakeyama, H., Glasser, W.G., Sarkanen, S., Lignin Properties and Materials, ACS Symposium, Series 397, American Chemical Society, Washington DC, 382 (1989).

8. Yano, S., Hirose, S., Hatakeyama, H., en Kennedy, J.F., Phillips, G.O., Williams, P.A., Eds. Wood Processing and Utilization, New York, Ellis-Horwood, 263 (1989).

9. Hatakeyama, H., Hirose, S., Nakamura, K., Hatakeyama, T., en Kennedy, J.F., Phillips, G.O., Williams, P.A., Cellulosics: Chemical, Biochemical and Material Aspects, New York, Ellis-Horwood, 225 (1993).

10. Sibaja, M., Moya, M., Durán, M., UNICIENCIA, 6 (1-2), pp. 23-28 (1989).

11. Durán, M., Moya, M., Sibaja, R., Ingeniería y Ciencia Química, 13 (2), pp. 12-17 (1991).

12. Moya, M., Durán, M., Sibaja, R., Ingeniería y Ciencia Química, 12 (1-2), pp. 24-28 (1988).

13. Moya, M., Durán, M., Sibaja, R., Vega, J., Memorias XXI Congreso Latinoamericano de Química, Panamá (1994).

14. Moya, M., Sibaja, M., Durán, M., Vega, J., UNICIENCIA, 12 (1-2), pp. 39-43 (1995).

15. Vega, J., Obtención de espumas rígidas de PU a partir de cáscara de piña. Proyecto de Graduación, Universidad de Costa Rica, 1994.

16. American Society for Testing and Materials (ASTM), "Gravedad Específica y Densidad de Plásticos por Desplazamiento", D 792, 1991, pp. 1-6, traducción.

17. American Society for Testing and Materials (ASTM), "Standard Test Methods for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics", D 1621-73, 1991, pp. 488-490.

18. Nakamura, K., Hatakeyama, T., Hatakeyama, H., Polymer Advanced Technology, 3, pp. 151-155 (1992).

19. Dentel, G., "Polyurethane: Handbook", Mac Millan Publishing Co., New York, 1985, pp. 7-159, 234-314.

20. Kobashigawa, K., Tabashiki, T., Hirose, S., Hatakeyama, H., "Preparation and Physical Properties of Biodegradable Polyurethanes Derived from Molasses", International Workshop on Environmentally Compatible Materials and Recycling Technology, AIST, Tsukuba Research Center, Japan, 1993, pp. 239-254.

