

**ANÁLISIS DE TERMOGRAMAS OBTENIDOS MEDIANTE MONITOREO POR  
CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DEL IPN FORMADO  
POR POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO Y  
POLIESTIRENO.**

**CLAUDIA LIZETH GALLEGO CHAVERRA  
JUAN MANUEL BUSTOS ACOSTA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2008**

**ANÁLISIS DE TERMOGRAMAS OBTENIDOS MEDIANTE MONITOREO POR  
CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DEL IPN FORMADO POR  
POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO Y  
POLIESTIRENO.**

**CLAUDIA LIZETH GALLEGO CHAVERRA  
JUAN MANUEL BUSTOS ACOSTA**

Trabajo presentado como requisito para  
Optar al título de Ingeniero Químico

Director

**ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA**  
Ingeniero Químico PhD

Codirector

**LUIS ENRIQUE FUENTES PEREA**  
Ingeniero Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2008**

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Analizar los termogramas obtenidos por calorimetría diferencial durante la síntesis del IPN formado por poliuretano a partir de aceite de higuera modificado y poliestireno.

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- ✓ Asociar cada uno de los picos observados con cada una de las reacciones que ocurren durante la formación de los IPN estudiados.
- ✓ Proponer relaciones de precedencia y de interacción cuantificables entre las reacciones que ocurren en la formación del IPN.

## CONTENIDO

	<b>Pag.</b>
INTRODUCCION	12
1. MARCO TEORICO	13
1.1 Polioles	13
1.2 Aceite de higuera	13
1.3 Modificadores del aceite de higuera	15
1.4 Reacción de transesterificación	15
1.5 Poliuretano	16
1.6 Isocianatos	16
1.7 Poliestireno	17
1.8 Iniciador	17
1.8.1 iniciación térmica pura	18
1.9 Redes interpenetradas de polímeros IPN's	18
1.10 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	19
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
2.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	22
2.1.1 Preparación de polioles	22
2.1.2 Prepolimerización	22
2.1.3 Diseño experimental para la obtención de IPN's	22
2.1.4 Seguimiento del curso de las reacciones.	24
2.1.5 Montaje de muestras en el DSC.	24
3. ANALISIS Y RESULTADOS	25
4. CONCLUSIONES	33
RECOMENDACIONES	34
BIBLIOGRAFIA	35
ANEXOS	37

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1: Planta de Higuera	13
Figura 2: Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico	14
Figura 3. Estructura del pentaeritritol y glicerina	15
Figura 4. Reacción de transesterificación	15
Figura 5. Estructura general de los poliuretanos.	16
Figura 6. Estructura diisocianato y reacción general	16
Figura 7. Estructura general del poliestireno	17
Figura 8. Síntesis del copolímero estireno-divinilbenceno	17
Figura 9. Reacción de descomposición Térmica del Peróxido de Benzoilo	18
Figura 10. Iniciación Térmica Pura	18
Figura 11. Síntesis secuencial y simultánea de IPN	19
Figura 12. Equipo DSC; Marca TA Instruments Modelo Q10	20
Figura13 Termograma del IPN.	25
Figura14 Termograma del poliuretano formado a partir de aceite de higuera y pentaeritritol	26
Figura16 Termogramas del poliestireno.	28
Figura 17 Termograma (PU – PS - IPN) superpuestas.	29
Figura 18. Diagrama de áreas de los Termograma PU-PS Superpuestas (25%S-75%Ac)	30
Figura 19 Termograma PU-PS Superpuestas. (50%Ac-50%S)	30

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Variables en el diseño experimental.	23
Tabla 2. Malla de experimentos	23
Tabla 3. Datos termogramas IPN's 2, 10, 18-SP.	31

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. PREPARACIÓN DE LOS POLIOLES OBTENIDOS POR TRANESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA CON PENTAERITRITOL (POLIOLES DENOMINADOS "PENTA") Y GLICERINA (POLIOLES DENOMINADOS "GLICE")	37
ANEXO B. PREPARACION MUESTRA DSC	38
ANEXO 3. ANÁLISIS DE AREAS PARA EL CÁLCULO DE CALORES.	39
Anexo 4. PROTOCOLO DE CARACTERIZACIÓN DE LOS POLIOLES (SE INCLUYEN EL ACEITE DE HIGUERILLA, POLIOLES PENTA, POLIOLES GLICE, SUSPENSIONES Y POLIOLES SUSPENSIONES)	41
ANEXO E. DISEÑO DE EXPERIMENTOS POLIOL GLICE VS TIEMPO	43
ANEXO F. SÓLIDO FORMADO (POLIESTIRENO)	45

## RESUMEN

**TITULO: ANÁLISIS DE TERMOGRAMAS OBTENIDOS MEDIANTE MONITOREO POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DEL IPN FORMADO POR POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO Y POLIESTIRENO\*.**

**AUTORES:**

**JUAN MANUEL BUSTOS ACOSTA  
CLAUDIA LIZETH GALLEGUO CHAVERRA\*\***

**PALABRAS CLAVES: IPN, POLIURETANO, POLIESTIRENO, REDES INTERPENETRADAS, ESTIRENO, ACEITE DE HIGUERILLA.**

### DESCRIPCION

El objeto de éste trabajo es analizar los termogramas obtenidos durante la síntesis de redes poliméricas, IPN; en particular, proponer a que reacción química corresponde cada pico y determinar relaciones de precedencia y de efectos calóricos cuantitativos entre las diferentes reacciones que ocurren durante la formación del IPN.

El material estudiado fue una red polimérica interpenetrada (IPN) formado por poliuretano a partir de aceite de higuera modifico con pentaeritrol y poliestireno, en presencia de divinil benceno (DVB) como agente entrecruzante, dibutil dilaureato como catalizador y peróxido de Benzoilo como iniciador de la reacción de polimerización del estireno.

El seguimiento de la formación del IPN en el presente estudio se hizo mediante la técnica analítica de calorimetría diferencial (DSC) <sup>[16]</sup>,. Fue seleccionada para este estudio por la facilidad de aplicación y economía en utilización de reactivos y por la información que se puede obtener.

Este trabajo hace parte de extensas investigaciones de aprovechamiento del aceite de ricino para producir materiales de diferentes morfologías y propiedades mecánicas. Se ha modificado el grado de hidroxilación del aceite de ricino por la reacción de transesterificación con pentaeritrol. Al aumentar el número de grupos hidroxilos se forma un poliol que puede formar redes de poliuretano con mayor grado de entrecruzamiento y por consiguiente de diferentes morfologías y propiedades mecánicas.

---

\* \* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de ingenierías fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Ph D Alvaro Ramírez García

## ABSTRACT

**TITLE: TERMOGRAMES ANALYSIS OBTAINED BY MEANS OF MONITORING OF DIFFERENTIAL CALORIMETER SCAN (DSC) OF THE IPN FORMED BY POLYURETHANE FROM CASTOR OIL MODIFIED AND POLYSTYRENE.\***

**AUTHORS: JUAN MANUEL BUSTOS ACOSTA  
CLAUDIA LIZETH GALLEGU CHAVERRA\*\***

**KEYWORDS: IPN, CROSS LINKED, POLYSTYRENE, POLYURETHANE, STYRENE, CASTOR OIL.**

## DESCRIPTION

The object of this work is to analyze the termogrames obtained during the synthesis of cross linked polymeric networks, IPN; in particular, to propose to witch chemical reaction corresponds each pick and to determinate precedence relationships and caloric quantitative effects among the different reactions that they happen during the formation of IPN.

The studied material was a cross linked polymeric network (IPN) formed by polyurethane starting from castor oil modified with pentaeritritol and polystyrene, in presence of divinil benzene (DVB) like intertwining agent, dibutil dilaureato like catalyst and peroxide of Benzoilo like initiator of the reaction of polymerization of the styrene.

The study of the IPN was done by an analytic technique, differential calorimeter scan (DSC). It was selected for this study because is easy to use, economy in use of reactivos and for the information that we can obtain.

This work makes part of extensive investigations using castor oil to produce materials of different morphologies and mechanical properties. It modified the grade of hydroxylation of the castor oil by the transesterification reaction with pentaeritritol. Increasing the number of hydroxyls groups it formed a poliol that can form nets of polyurethane with a high degree of cross linked and consequently of different morphologies and mechanical properties.

---

\* Degree Project.

\*\* Physical-Chemical Engineerings Faculty, Chemical Engineering, Ph D. Alvaro Ramirez Garcia

## INTRODUCCION

El objeto de éste trabajo es analizar los termogramas obtenidos durante la síntesis de redes poliméricas, IPN; en particular, proponer a que reacción química corresponde cada pico y determinar relaciones de precedencia y de efectos calóricos cuantitativos entre las diferentes reacciones que ocurren durante la formación del IPN.

El material estudiado fue una red polimérica interpenetrada (IPN) formado por poliuretano a partir de aceite de higuera modificada con pentaeritrol y poliestireno, en presencia de divinil benceno (DVB) como agente entrecruzante, dibutil dilaureato como catalizador y peróxido de Benzoilo como iniciador de la reacción de polimerización del estireno.

El seguimiento de la formación del IPN en el presente estudio se hizo mediante la técnica analítica de calorimetría diferencial (DSC) <sup>[16]</sup>, técnica que ya ha sido empleada para el estudio de formación de otros IPN <sup>[4,15]</sup>. Fue seleccionada para este estudio por la facilidad de aplicación y análisis de resultados, economía en utilización de reactivos y por la información que se puede obtener.

En el primer capítulo se hace una breve reseña del calorímetro diferencial (DSC), de los materiales y reactivos utilizados y además se recopilan algunos conceptos básicos que facilitan un buen entendimiento del trabajo realizado.

En el segundo capítulo se presentan las técnicas y procedimientos utilizados y la secuencia de experimentos basados en un diseño factorial 2<sup>n</sup>.

En el capítulo tercero se analizan los resultados en el marco de los objetivos propuestos.

## 1. MARCO TEORICO

Este trabajo hace parte de extensas investigaciones de aprovechamiento del aceite de ricino para producir materiales de diferentes morfologías y propiedades mecánicas. Se ha modificado el grado de hidroxilación del aceite de ricino por la reacción de transesterificación con pentaeritritol. Al aumentar el número de grupos hidroxilos se forma un poliol que puede formar redes de poliuretano con mayor grado de entrecruzamiento y por consiguiente de diferentes morfologías y propiedades mecánicas.

### 1.1 Polioles

Los Polioles son compuestos estables que se caracterizan por tener en su estructura tres o más grupos hidroxilo. Son compuestos no corrosivos, con elevados puntos de ebullición. Estos compuestos son materia prima importante para muchas clases de polímeros incluyendo los ésteres acrílicos, resinas alquídicas, resinas epóxicas, amino resinas, poliésteres, polímeros de vinil éter y poliuretanos.

### 1.2 Aceite de higuera. <sup>[8,9, 10]</sup>

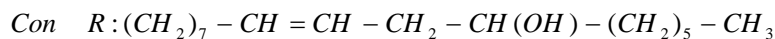
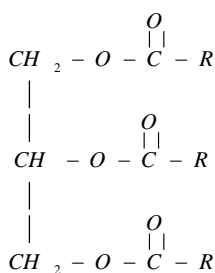
El aceite de higuera (*Ricinus communis*) es un arbusto de hojas lobulares que crece en las zonas tropicales. De sus semillas se extrae el aceite de higuera mediante el prensado de éstas y posterior uso de solventes.



Figura 1: Planta de Higuera

La gran propiedad química del aceite de higuera o aceite de ricino es la presencia de tres grupos hidroxilos en el carbono doce, lo cual permite que sea un compuesto de fácil transformación. Su estructura trihidroxílica permite la producción de sistemas de uretano altamente entrecruzados. Debido a las largas cadenas del ácido graso, el aceite de higuera imparte características no polares a los polímeros de uretano que se ve reflejado en las propiedades resultantes de este, particularmente en la buena resistencia al agua y la flexibilidad.

El triglicérido del ácido ricinoléico está caracterizado por la siguiente estructura



**Figura 2: Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico**

La gran versatilidad y reactividad del aceite de higuera ha permitido su uso en la obtención de diversos productos industriales: en la elaboración de cosméticos y perfumes; en la industria textil para acabados de algodón, lino y seda; en curtiembres y la industria del caucho; en la industria automotriz para la elaboración de líquidos para frenos y en motores de alta revolución; para la elaboración de pinturas; en la producción de betunes, ceras, velas, esmaltes, insecticidas, tintas de impresión, lubricantes, entre muchas otras aplicaciones.

### 1.3 Modificadores del aceite de higuera

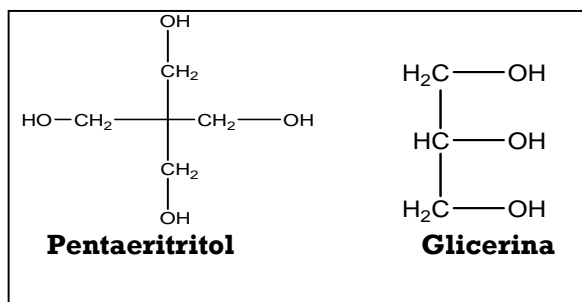


Figura 3. Estructura del pentaeritritol y glicerina

El aceite de higuera se puede modificar con sustancias que presenten grupos OH en su estructura mediante una reacción de transesterificación, por ejemplo, con pentaeritritol o con glicerina [3].

### 1.4 Reacción de transesterificación [11,12]

El término de transesterificación es generalmente usado para describir una clase importante de reacciones orgánicas en las que un éster es transformado en otro a través del intercambio del grupo alcoxi.

En ésta investigación la reacción de transesterificación fue la siguiente:

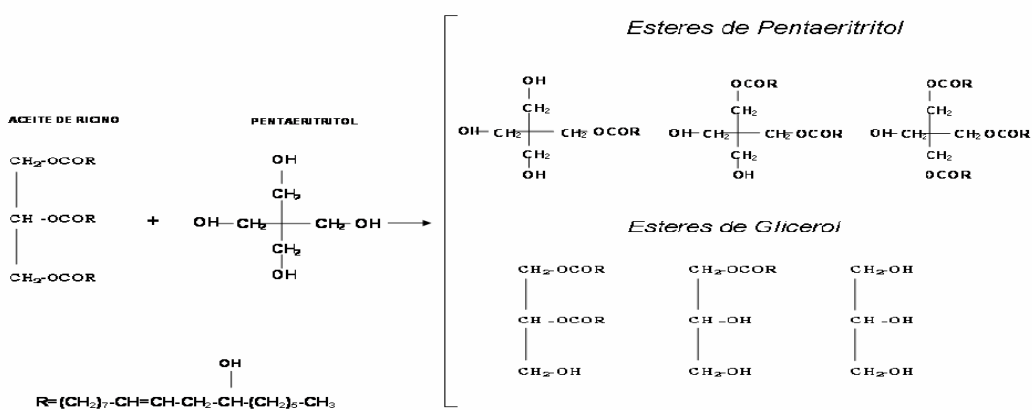


Figura 4. Reacción de transesterificación

El proceso total es una secuencia de tres reacciones consecutivas irreversibles en el cual di y monoglicéridos se forman como productos intermedios.

### 1.5 Poliuretano <sup>[9,10]</sup>

El nombre poliuretano se deriva del uso de la palabra Uretano, usada genéricamente para describir los ésteres del Ácido Carbámico, H<sub>2</sub>N-COOH.

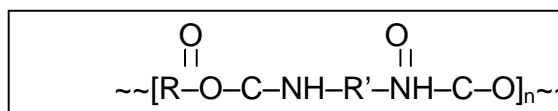


Figura 5. Estructura general de los poliuretanos.

El poliuretano utilizado en esta investigación se obtuvo a partir del polioliol obtenido por transesterificación del aceite de higuera y la isofoforona (diisocianato)

### 1.6 Isocianatos <sup>[5,6]</sup>

Los isocianatos son compuestos del tipo:

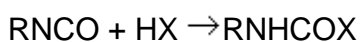
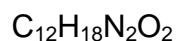


Figura 6. Estructura diisocianato y reacción general.

Poseen elevada reactividad química frente a compuestos que disponen de hidrógenos activos: el átomo de hidrógeno se une al nitrógeno del isocianato y el remanente del compuesto del hidrógeno activo se une al carbono del isocianato. En muchos casos, este producto de adición es estable, pero en algunos casos especiales es sólo moderadamente estable y puede disociarse para formar nuevamente los reactivos iniciales o descomponerse en otros productos.

## 1.7 Poliestireno <sup>[13,14]</sup>

El poliestireno es una resina termoplástica sintética. El monómero utilizado como base en la obtención del poliestireno es el estireno.

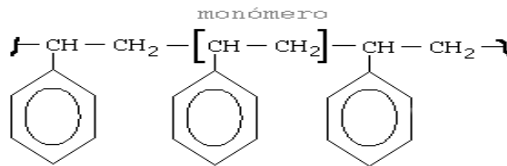


Figura 7. Estructura general del poliestireno

El poliestireno es el tercer termoplástico de mayor uso debido a sus propiedades y a la facilidad de su fabricación; es una resina clara y transparente con un amplio rango de puntos de fusión. Fluye fácilmente, lo que favorece su uso en el moldeo por inyección. Posee buenas propiedades eléctricas, absorbe poco agua, buen aislante eléctrico, resiste moderadamente a los químicos, pero es atacado por los hidrocarburos aromáticos y los clorados.

El estireno polimerizado en presencia de un iniciador de radicales libres forma un polímero lineal. Para obtener una red polimérica se utiliza un agente entrecruzante como el divinil benceno (DVB)

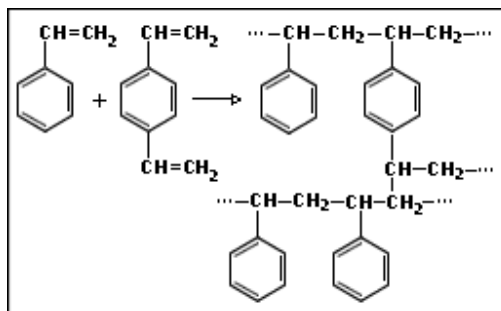
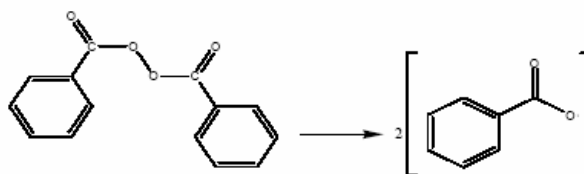


Figura 8. Síntesis del copolímero estireno-divinilbenceno

## 1.8 Iniciador

En las reacciones de polimerización se utilizan peróxidos orgánicos que se descomponen y forman radicales libres que inician el proceso. Es por esto que se les llama iniciadores. Los más utilizados para el curado de resinas poliméricas

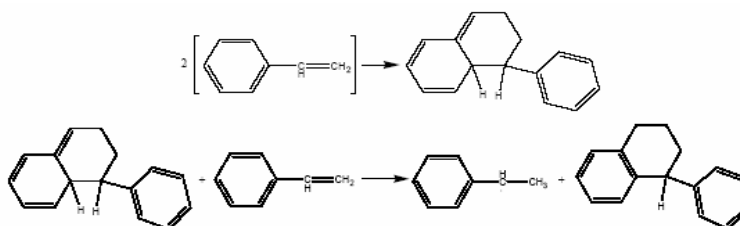
son: el peróxido de metil-etil-cetona, el peróxido de ciclohexanona, algunos hidroperóxidos y el peróxido de benzoilo, que es el más ampliamente utilizado y el empleado en éste trabajo. La reacción de descomposición térmica o de generación de radicales libres característica del peróxido de benzoilo se muestra en la figura 9.



**Figura 9. Reacción de descomposición Térmica del Peróxido de Benzoilo**

### 1.8.1 iniciación térmica pura

Algunos monómeros pueden polimerizar por calentamiento, en ausencia aparente de sistema catalítico. La polimerización auto iniciada es mucho más lenta que la polimerización iniciada por descomposición térmica de un iniciador. Para el caso del estireno, el mecanismo de auto iniciación ha sido establecido por diferentes autores como se muestra en la Figura 10.



**Figura 10. Iniciación Térmica Pura**

### 1.9 Redes interpenetradas de polímeros IPN's

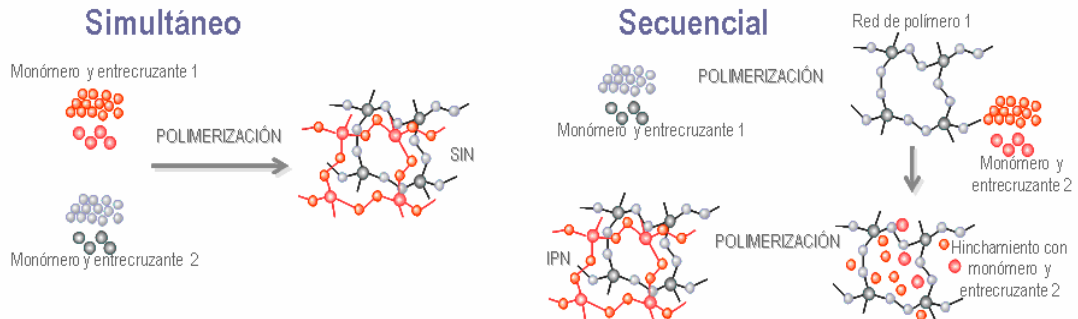
Las redes interpenetradas de polímeros, IPN's, son una combinación de dos o más polímeros que forman una red, en la que al menos uno es polimerizado y/o reticulado en presencia del otro(s).

La mayoría de los IPN's son formadas por compuestos inmiscibles y, por lo general, en alguna etapa de las síntesis se presenta separación de fases. Los IPN pueden ser sintetizados por polimerización secuencial o simultánea.

El método secuencial se define como la formación de una primera red de polímero y posteriormente se procede a la síntesis de la segunda en presencia de la primera. Ver figura 11.

En ésta investigación se trabaja con redes IPN formadas por el método simultáneo.

**Red Interpenetrada simultáneamente formada. (SIN).** En este caso se mezclan simultáneamente los monómeros, prepolímeros, agentes entrecruzantes y activadores de ambas redes y se hacen reaccionar simultáneamente. Ver figura 11.



**Figura 11. Síntesis secuencial y simultánea de IPN**

En general las redes IPN simultáneas tienen un mayor grado de entrecruzamiento que las secuenciales.

### 1.10 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Siempre que un material es sometido a un cambio en estado físico, tal como fusión, evaporación, transición entre estados cristalinos, o cada vez que reaccione

químicamente, ocurrirá una liberación o absorción de calor. La calorimetría de barrido diferencial (DSC) es una técnica termoanalítica que mide el flujo de calor diferencial requerido para mantener a la misma temperatura una muestra del material y una referencia inerte.



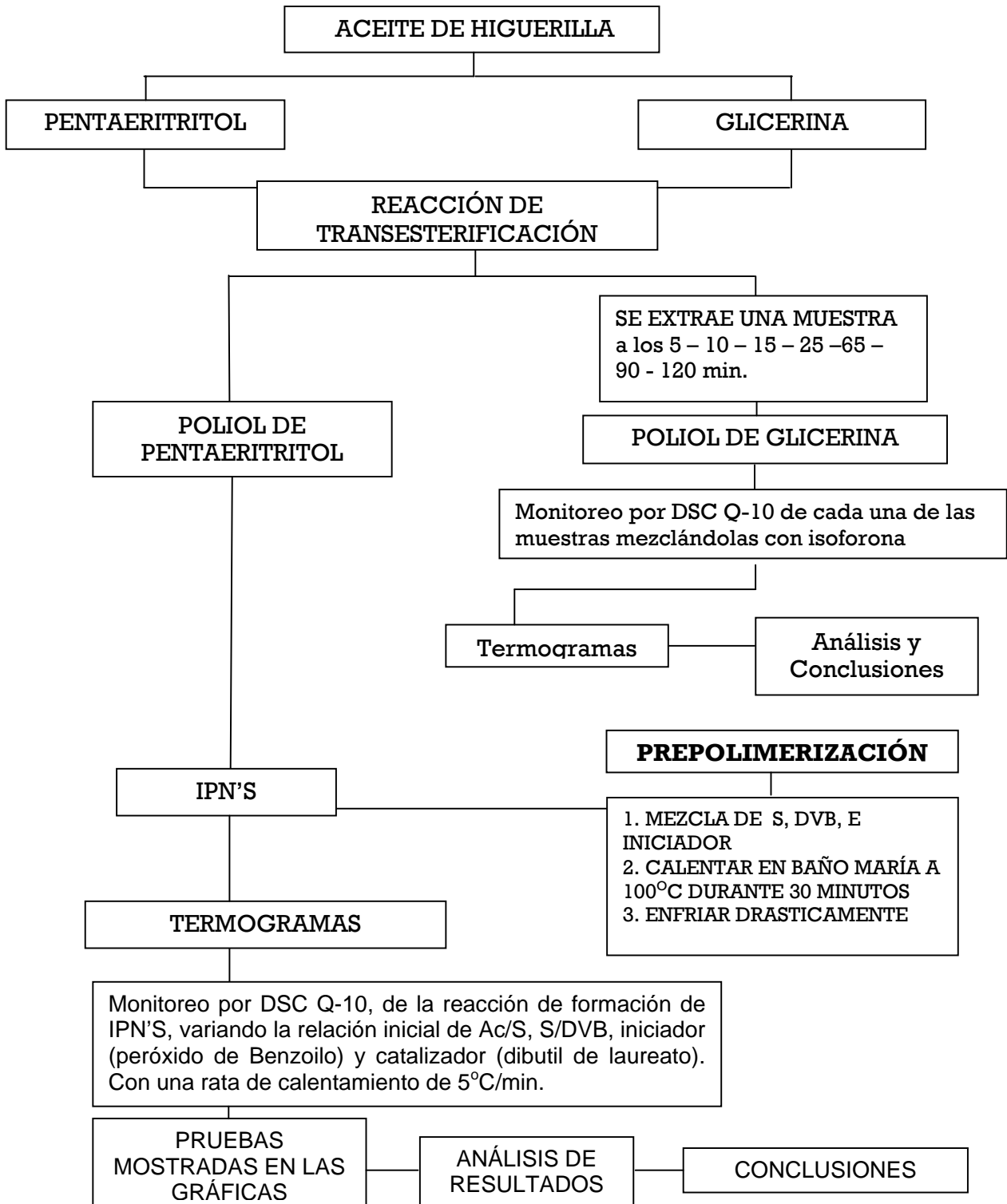
**Figura 12. Equipo DSC; Marca TA Instruments Modelo Q10**

El instrumento DSC Q10 trabaja con un controlador y un software asociado, que provee la interfase grafica usuario-maquina además de permitir la construcción de sistemas de análisis térmico. El instrumento opera en un intervalo de temperaturas de 25 °C a 550 °C en ausencia de equipos de refrigeración.

Facilidades que ofrece el software:

1. Propicia la interacción operador e instrumento de análisis.
2. Permite almacenar los datos experimentales obtenidos en las corridas.
3. Ejecuta programas de análisis de datos.
4. Facilita el análisis de resultados.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL



## **2.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### **2.1.1 Preparación de polioles**

La receta de preparación de los polioles se encuentra en el anexo 1. Preparación de los polioles obtenidos por transesterificación del aceite de higuera modificada con pentaeritritol (poliol penta) y con glicerina (poliol glicé).

A los polioles preparados se les determinó, según la norma ASTM D 1957-86, la cantidad total de grupos hidroxilo presente, que se reporta como índice de hidroxilo. Anexo 4.

### **2.1.2 Prepolimerización**

Se mezcla el estireno, el DVB y el iniciador

Se calienta en un baño de agua a 80°C durante 30 minutos

Se enfría drásticamente para detener la reacción.

### **2.1.3 Diseño experimental para la obtención de IPN`s**

Teniendo en cuenta nuestro sistema de estudio S+DVB+INICIADOR para la formación de poliestireno y poliol + isoforona para la formación de poliuretano. En las tablas 1 y 2 se observa la metodología usada para realizar las pruebas teniendo en cuenta la presencia de cuatro variables: relación Ac/S, relación S/DVB, porcentaje de iniciador, y de catalizador.

**Tabla 1. Variables en el diseño experimental.**

<b>RELACIÓN</b>	<b>PORCENTAJE</b>
<b>aceite / estireno</b>	75/25
	50/50
	25/75
<b>S / DVB</b>	1,4
	0,7
<b>iniciador</b>	2
	1
<b>Catalizador</b>	0
	0,06

**Tabla 2. Malla de experimentos**

<b>DIAGRAMA DE EXPERIMENTOS</b>					
Velocidad de calentamiento 5°C / min					
#	Ac/S [%]	S/DVB [%]	Iniciador [%]	Catalizador [%]	Prepolimerizando
1	75	1,4	2	0	#1-P
2	75	1,4	2	0,06	#2-P
3	75	1,4	1	0	#3-P
4	75	1,4	1	0,06	#4-P
5	75	0,7	2	0	#5-P
6	75	0,7	2	0,06	#6-P
7	75	0,7	1	0	#7-P
8	75	0,7	1	0,06	#8-P
9	50	1,4	2	0	#9-P
10	50	1,4	2	0,06	#10-P
11	50	1,4	1	0	#11-P
12	50	1,4	1	0,06	#12-P
13	50	0,7	2	0	#13-P
14	50	0,7	2	0,06	#14-P
15	50	0,7	1	0	#15-P
16	50	0,7	1	0,06	#16-P
17	25	1,4	2	0	#17-P
18	25	1,4	2	0,06	#18-P
19	25	1,4	1	0	#19-P
20	25	1,4	1	0,06	#20-P
21	25	0,7	2	0	#21-P
22	25	0,7	2	0,06	#22-P
23	25	0,7	1	0	#23-P
24	25	0,7	1	0,06	#24-P

El procedimiento utilizado en la preparación de las muestras fue el siguiente: en un tubo de ensayo se mezcló el estireno prepolimerizado con el polioli+isoforona, y se agitó durante 2 minutos. Luego se tomó una muestra de la emulsión con una pipeta PASTEUR y se montó en una cápsula de alta presión para líquidos (Anexo 2) se llevó al DSC donde se realizó el monitoreo desde una temperatura de 25°C hasta 250°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y se obtuvieron los termogramas objeto de estudio de éste trabajo.

#### **2.1.4 Seguimiento del curso de las reacciones.**

Se partió de los termograma obtenidos de la reacción de formación de los IPN's y de los termogramas de sus reacciones independientes. Se analizó mediante el software "TA Instrument Universal Analisis 2000" y se calculó el calor liberado durante toda la reacción para los tres sistemas (poliestireno, poliuretano e IPN).

#### **2.1.5 Montaje de muestras en el DSC.**

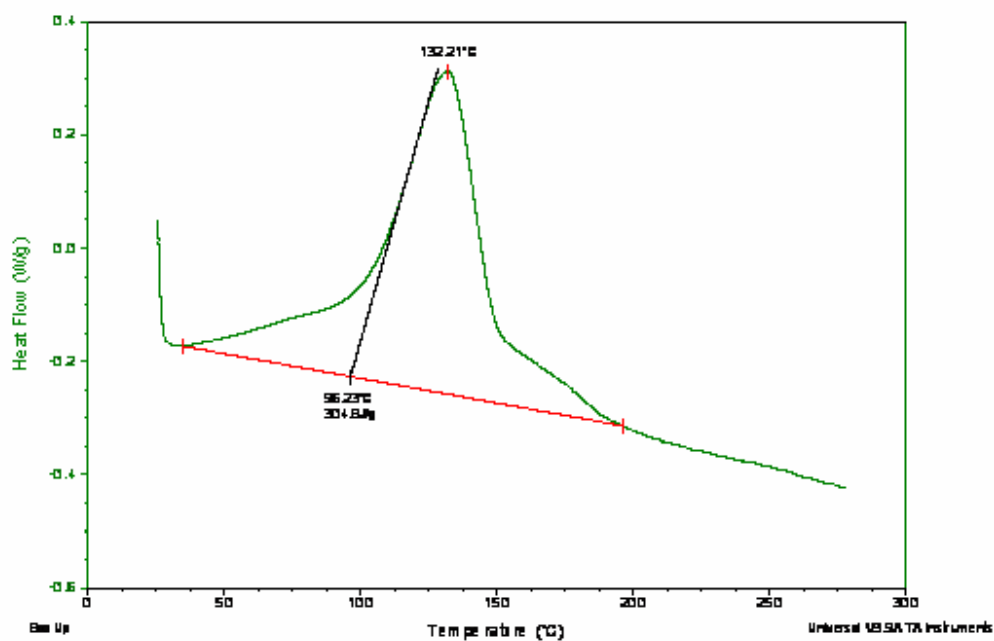
Posterior a la preparación de la muestra se toma una alícuota de 5 a 20 mg que se depositan en la cápsula para líquidos según el procedimiento descrito en el manual del equipo (Anexo 2). Una vez encapsuladas las muestras se procede a montarlas en el DSC, y se procede al barrido de acuerdo a lo programado (velocidad de calentamiento e intervalo de temperaturas).

### 3. ANALISIS Y RESULTADOS

La pérdida de estireno hacía imposible determinar con exactitud la composición del IPN formado, por ésta razón se modificó el proceso haciendo una prepolimerización de estireno para luego mezclar el prepolímero con el polioli y los otros componentes de la mezcla que conforman el IPN.

También se observó que en el barrido de las muestras de poliuretano no hubo pérdida de peso. Se concluyó entonces que las pérdidas de peso que pudieron ocurrir en la formación del IPN estaban asociadas a evaporación del estireno.

Figura13 Termograma del IPN.

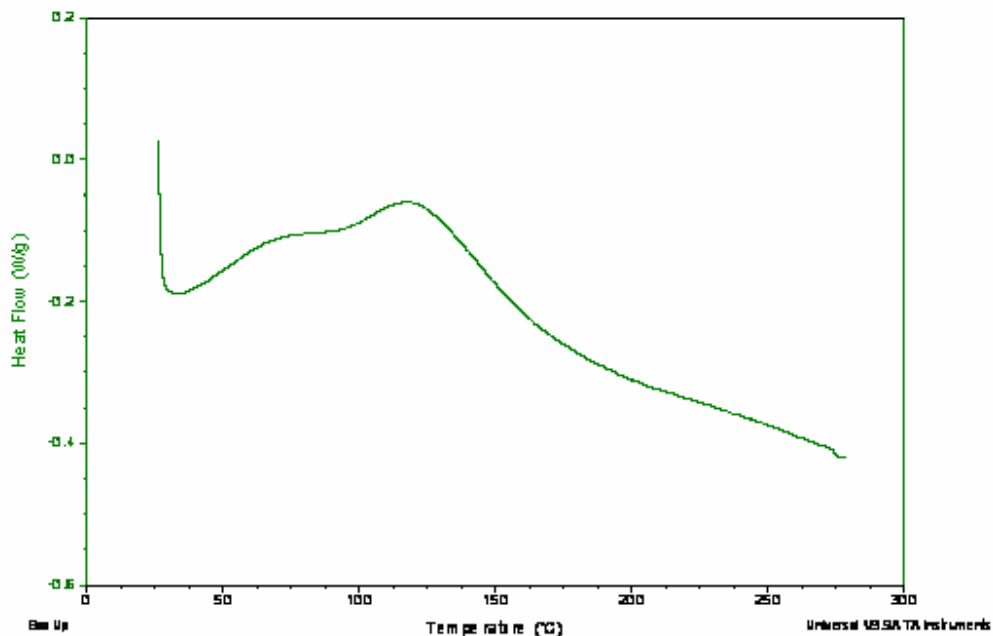


En el termograma de IPN, figura 13, se obtuvo un pico bien definido, a 132°C, y dos hombros adicionales a 75°C y 165°C aproximadamente. Estos valores de temperatura pueden cambiar con la composición de la mezcla.

En este punto se plantea la pregunta ¿a qué reacción corresponde cada pico?

Se procedió a estudiar la reacción de formación de poliuretano a partir de aceite de higuera y de aceite de higuera modificado con pentaeritritol.

**Figura14 Termograma del poliuretano formado a partir de aceite de higuera y pentaeritritol**



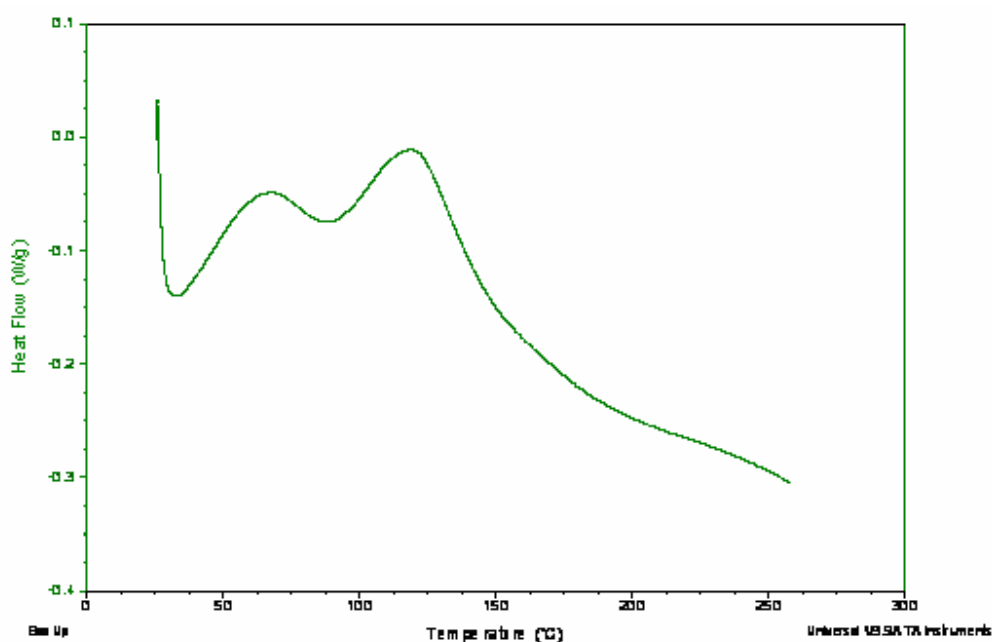
En la figura 14 se observa la formación de dos picos y se plantea la siguiente pregunta ¿a qué reacción corresponde cada pico?

Primera Hipótesis Los dos picos son el resultado de las dos familias de ésteres existentes en la modificación del aceite: ésteres de glicerol y ésteres de pentaeritritol.

Para analizar la hipótesis se obtuvo el polirol glice, que al hacerlo reaccionar con isoforona produce solamente ésteres de glicerol (ver figura 4).

En la figura15 se muestra el termograma de la reacción del polirol glice + isoforona.

**Figura 15 Termograma de la reacción de polirol glice + isoforona**



La figura 15 permite eliminar la primera hipótesis ya que en la formación de ésteres de glicerol, y no de pentaeritritol, se observan dos picos en los termogramas. Luego, los dos picos aparecen sin que se requiera la presencia de esterres de pentaeritritol. Por lo que se propone una nueva hipótesis.

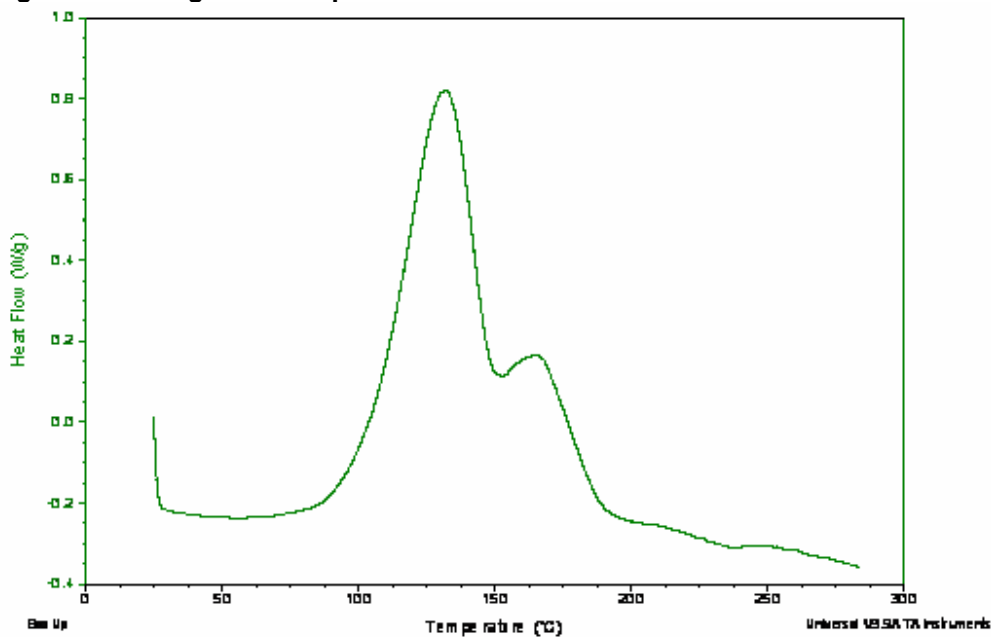
2º Hipótesis: los dos picos de los termogramas se deben a la presencia de monoglicéridos y diglicéridos.

Para corroborar esta hipótesis se tomaron termogramas a diferentes tiempos de reacción de transesterificación. Conde <sup>[17]</sup> demostró que la transesterificación

ocurre en una secuencia: del aceite de higuera se forman los diglicéridos y de estos los monoglicéridos. En efecto sin glicerol el aceite presenta un pico único. Al cabo de 5 minutos de reacción, se observa un pico a temperatura anterior a la del pico del aceite. Se considera que es debido a la formación del producto que aparece primero, es decir el diglicéridos. El segundo pico, que puede corresponder a la reacción del aceite y del monoglicérido que comienza a formarse es más grande que el del diglicérido. Paulatinamente, el primer pico comienza a crecer proporcionalmente frente al segundo pico, que se asigna a la producción de diglicéridos a partir del aceite, que va disminuyendo. A partir de los 65 minutos de reacción se observa un crecimiento del segundo pico a costa de disminución del primero. Este cambio se puede explicar como un aumento de monoglicérido a partir del diglicérido. En el anexo 5 se muestran los termogramas.

Se concluyó que el primer pico corresponde a la formación de los di-ricinoleatos de glicerol y el segundo a los mono-ricinoleatos de glicerol.

**Figura16 Termogramas del poliestireno.**



Estos picos ya habían sido identificados en trabajos previos <sup>[18]</sup> , El primer pico corresponde a la reacción de iniciación polimerización catalizada térmicamente del estireno entrecruzado con divinil benceno y el segundo pico corresponde al proceso de homopolimerización térmica autoiniciada del estireno remanente.

**Análisis combinados de los termogramas.**

La figura 17, 18, 19 muestra una superposición de los termogramas de formación de poliuretano y poliestireno, se observa que la reacción de poliuretano precede a la reacción de formación del estireno.

**Figura 17 Termograma (PU – PS - IPN) superpuestas.**

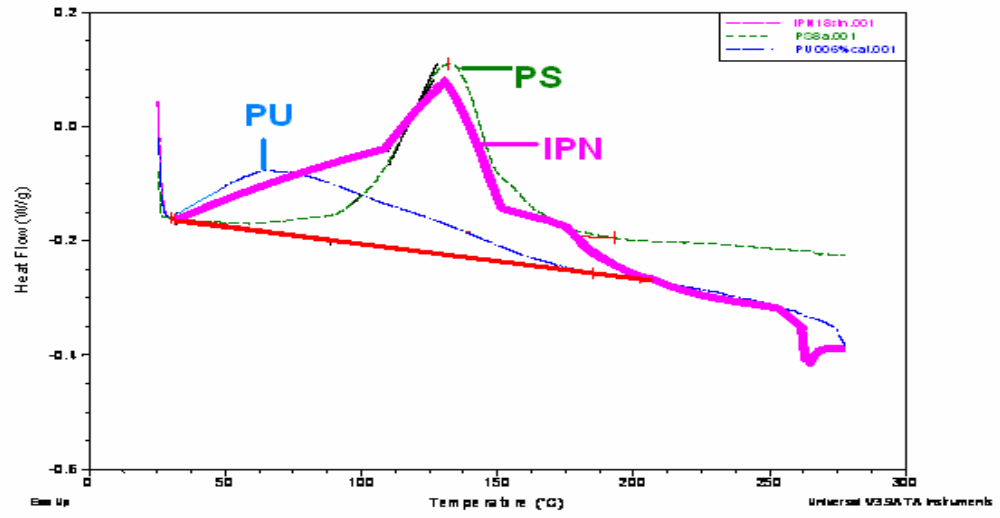


Figura 18. Diagrama de áreas de los Termograma PU-PS Superpuestas (25%S-75%Ac)

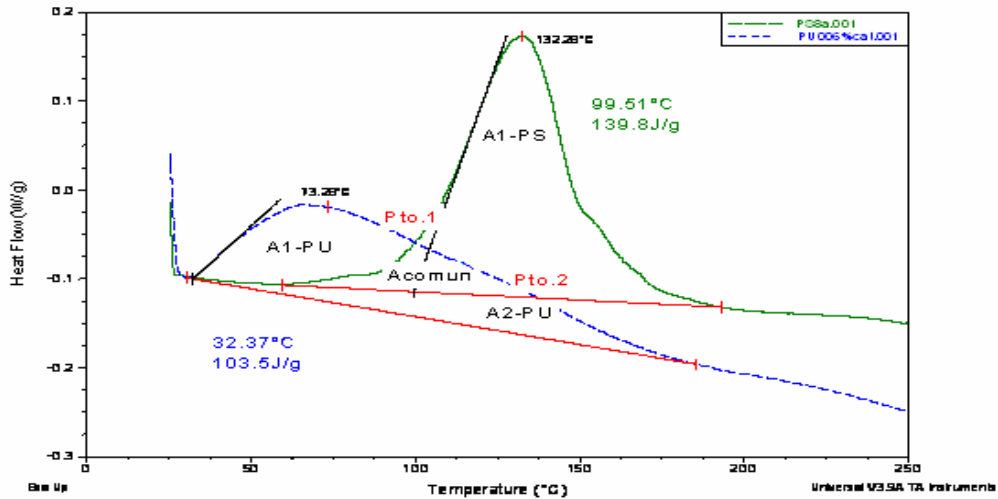
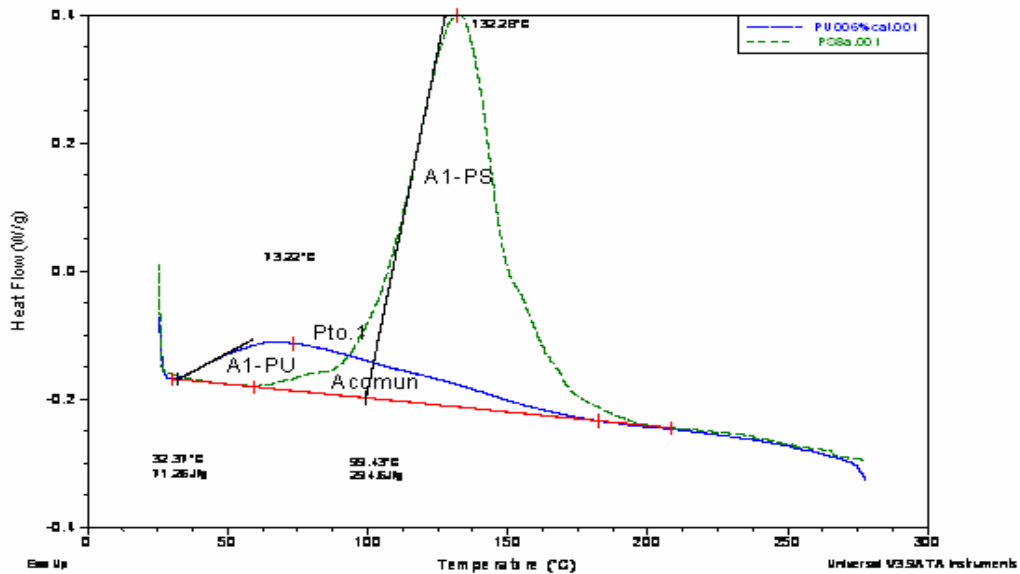


Figura 19 Termograma PU-PS Superpuestas. (50%Ac-50%S)



Con base en todo lo anterior, se puede analizar de nuevo el termograma del IPN, figura 13. El primer pico en el termograma del IPN corresponde al primer pico de formación del poliuretano. El segundo pico puede ser una combinación del pico de formación de poliestireno y el segundo pico de formación de poliuretano. El último

hombro se debería a la polimerización del estireno remanente, polimerización por iniciación térmica.

Por comparación de las figuras observadas en los termogramas surgió la hipótesis de que el calor liberado en la formación del IPN es la suma del calor liberado por las reacciones independientes.

Para verificar la hipótesis se sumaron las áreas de los termogramas de poliuretano y poliestireno y del IPN de la misma composición y se encontró que la hipótesis de la aditividad se cumple con una precisión mayor al 96% (tabla 3).

Tabla 3. Datos termogramas IPN's 2, 10, 18-SP.

# IPN	Pto.1 (°C)	Pto.2 (°C)	Acomún (J/g)	AT- PS (J/g)	AT-PU (J/g)
IPN2 -SP	84,24	189,93	20,29	443,9	34,59
IPN10-SP	94,83	182,35	30,01	294,6	71,26
IPN18-SP	99,81	137,91	20,9	139,8	103,5

# IPN	Área Significativa PU (J/g)	AT- IPN (J/g)	AT-IPN cal (J/g)	%
IPN2-SP	14,3	451,6	458,2	98,559581
IPN10-SP	41,25	325,2	335,85	97,665861
IPN18-SP	82,6	224,4	222,4	100,899281

La adición de estas áreas se hizo de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$A1-PU + A2-PU + Acomún + A1-PS + A2-PS = AT-IPNcal \quad (\text{Ec1})$$

La expresión anterior proviene de un balance de energía general.

La aditividad de los calores liberados se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$Q_{IPN} = X_1 * Q_{PU} + (1 - X_1)Q_{PS} - Q_{común} \quad (\text{Ec 2})$$

El término  $Q_{\text{común}}$  se refiere a el área común del termograma en las dos reacciones independientes, que debe restarse una vez para que no quede sumado dos veces.

#### 4. CONCLUSIONES

El estudio realizado permite formular las siguientes conclusiones tentativas:

En los termogramas de formación de poliuretano se presentan dos picos; el primero se le atribuye a la formación de diricinoleatos de pentaeritritol y glicerol y el segundo a los monoricinoleatos de pentaeritritol y glicerol.

En los termogramas del IPN se presentan tres picos, el primero se debe a la formación del poliuretano, el segundo a la formación del poliestireno vía radicales libres y el tercero a una reacción del estireno remanente vía iniciación térmica.

El calor liberado por las reacciones independientes está relacionado con el calor liberado en la formación del IPN mediante una regla sencilla de aditividad, ecuación 2.

(Se omite conclusión sobre el termograma de poliestireno por cuanto ya fue reportado en estudio anterior)(18)

## RECOMENDACIONES

La relación cuantitativa de aditividad de los calores liberados en la reacción se podría relacionar con las correspondientes velocidades de reacción así:

$$Q_{IPN} + Q_{común} = X_1 * Q_{PU} + (1 - X_1)Q_{PS}$$

$$Q_{IPN} + Q_{común} = X_1(\Delta H * r * V)_{PU} + (1 - X_1) * (\Delta H * r * V)_{PS}$$

Se recomienda seguir ésta línea de análisis para intentar obtener una relación cuantitativa entre las velocidades de las reacciones independientes y la velocidad de formación del IPN

## BIBLIOGRAFIA

1. T. Jeffrey HSU, and L. James Lee. Reaction Kinetics of Polyurethane-Polyester Interpenetrating Polymer Network in the Bulk Polymerization. Department of Chemical Engineering the Ohio state university.
2. X. Ramis, A Cadenato, J.M> Morancho, J.M. Salla. Polyurethane-Unsaturated Polyester Interpenetrating Polymer Networks: Thermal and Dynamic Mechanical Thermal Behaviour. Laboratori de Termodinamica de la ETSEIB, Universitat Politècnica de Catalunya, Spain 2001.
3. María Angélica Martínez Mendoza, Helena Patricia Ramírez Lancheros. Síntesis y caracterización de Redes Interpenetradas De Polímeros Simultáneamente Formadas (SIN) a Partir De Aceite De Higuera Modificado y Estireno. Trabajo de Grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander. 2005.
4. Diana Marcela Duarte León, María Lucía Valdivieso Gelves. Obtención y Caracterización de Elastómeros de Poliuretano a Partir de Aceite de Higuera Modificado. Trabajo de Grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander. 2004.
5. Martínez Matarredonda J.M. Riesgos por exposición a isocianatos. Publicación institucional Ibermutuamur. Septiembre 2001, 57-59.
6. Trabajando con MDI y MDI-polimérico: Lo que usted debe saber. Alianza para la industria de los poliuretanos. 2001.
7. Xavier Ramis Juan. Estudio de la Eficiencia de Sistemas Químicos de Iniciación del Curado de Resinas de Poliéster Insaturado. Grado de Doctor en Ciencias Químicas. Barcelona, 1993.
8. Achaya K.T. Chemical derivatives of castor oil. Journal of the American oil chemists' society, Nov. 1971. Vol. 48, 758-763.
9. Ngoc Buu Trân, Jean Vialle, Quang Tho Pham. Castor oil – based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil-nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. Polymer, 1997. Vol. 38, #10, 2467.
10. Saunders J.H. The relations between polymer structure and properties in urethanes. Rubber chemistry and technology. 1259-1322.
11. Patel P.y Suthar B. Interpenetrating polymer Networks form castor Oil-based polyurethane and poly (ethyl methacrylate). Polymer, 1990, Vol. 31, Feb

12. Prashantha K., Vasanth Kumar Pai K., Sherigara B. S., Prasannakumar S. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly (2- hydroxyethylmethacrylate) Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. *Polymer*, 1999. Vol. 40, 3153-3163.
13. N. Devia, J.A. Manson, H. Sperling, A. Conde. Simultaneous interpenetrating networks based on castor oil elastomers and polystyrene. V. Behavioral trends and analysis. *Journal of applied polymer science*, 1979. Vol.24, 559-582.
14. V.G. Kumar, M. Rama Rao, T.R. Guruprasad, K.V.C. Rao. Correlation of mechanical property crosslink density and thermogravimetric behavior of castor oil polyurethane – polystyrene divinyl benzene simultaneous IPN networks. *Journal of applied polymer science*, 1987. Vol.34, 1803-1815.
15. M.F. Valero, J.E. Pulido, A. Ramírez, Zhengdong Cheng. Estudio de las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y morfología de poliuretanos a partir de aceite de higuera modificado por transesterificación. *Revista Iberoamericana de Polímeros* Vol. 9(3), Julio de 2008 Propiedades del Poliuretano
16. T.J.Hsu and L.J. Lee, *Polym. Engng. Sci.*, 25, 951 (1985).
17. Conde A., "Cinética de la transesterificación del aceite de higuera", Tesis Magister, Ingeniería Química - UIS, (1970).
18. Charris R. y Roa G., "Calorimetría Diferencial del sistema de polimerización Estireno-DVB" Tesis de pregrado, Ingeniería Química – UIS, (2007).

## ANEXOS

### **ANEXO A. PREPARACIÓN DE LOS POLIOLES OBTENIDOS POR TRANESTERIFICACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA CON PENTAERITRITOL (POLIOLES DENOMINADOS “PENTA”) Y GLICERINA (POLIOLES DENOMINADOS “GLICE”)**

Se utiliza un matraz de cuatro bocas equipado con agitador, termómetro, condensador y entrada de nitrógeno, para asegurar una atmósfera inerte. Para el calentamiento se utilizó una manta de calentamiento para balones con regulador de temperatura.

1. Se carga la cantidad de aceite a modificar. El proceso se inicia con una rata de calentamiento alta hasta llegar a  $100^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ; se mantiene el aceite a esta temperatura alrededor de 10 minutos, para retirar las trazas de humedad presentes en el aceite.
2. Cuando la temperatura alcanza los  $120^{\circ}\text{C}$  se agrega la cantidad indicada de modificador (g de modificador/g de aceite de higuera); inmediatamente se adiciona el catalizador. Se utilizó oxido de plomo (Litharge) en una composición de 0.05% en peso de catalizador por peso de aceite.
3. La temperatura se eleva hasta los  $210^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . La reacción se lleva cabo durante dos horas. Es importante controlar la temperatura en este punto para evitar la sublimación del pentaeritritol (temperatura de sublimación  $220^{\circ}\text{C}$ ). En el caso de la glicerina, según referencias la reacción de transesterificación se puede llevar a una temperatura de hasta  $250^{\circ}\text{C}$ , pero en aras de comparar los resultados se decidió llevar a cabo esta reacción a  $210^{\circ}\text{C}$  también.

## ANEXO B. PREPARACION MUESTRA DSC

Antes de correr un experimento en el DSC es necesario preparar la muestra, seleccionar el tipo de capsula que va a ser usada y encapsular la muestra, si es requerido.

### Determinación del tamaño de la muestra

Normalmente, el peso de la muestra oscila en un rango de 5 a 20 miligramos. Si se trata de determinaciones de sustancias puras, se recomienda un tamaño de 1 a 3 mg. La siguiente tabla es una guía sobre como seleccionar el tamaño de las muestras y ratas de calentamiento dependiendo del experimento.

Tipo de Medida	Tamaño de la Muestra (mg)	Rata de Calentamiento (°C/min)
Trancisiones vitreas	10 a 20	10 a 20
Punto de Fusion	2 a 10	5 a 10
Cinetica (Borchardt y Daniels)	5 a 10	5 a 20
Cinetica (ASTM)	2 a 5*	0.5 a 20
Capacidad Calorífica	10 a 70	20**
Pureza	1 a 3	0.5 a 1
Cristalinidad u Oxidación	5 a 10	5 a 10
MDSC	2 a 10	1 a 5

\* Usar muestras pesadas y pequeñas ratas de calentamiento, o muestras livianas con alta ratas de calentamiento.

\*\* Except for Modulated DSC®

### ANEXO 3. ANÁLISIS DE AREAS PARA EL CÁLCULO DE CALORES.

1. Calculamos los nuevos porcentajes de Ac/S

$$W_p = W_o - W_f$$

$W_o$  = Peso inicial de la muestra

$W_f$  = Peso final de la muestra

$$W_{sf} = W_s - W_p$$

$W_{sf}$  = Peso final de estireno en la muestra después de haberla monitoreado en el DSC

$$W_{ac} = X_{ac} * W_o$$

$W_{ac}$  = Peso relacionado al aceite en la muestra

$W_s$  = Peso relacionado al estireno en muestra inicial

$$W_{real} = W_{sf} + W_{ac}$$

$W_p$  = Peso de las pérdidas

$W_{real}$  = Peso de la muestra después de haberla monitoreado en el DSC

$$\% S_{real} = \frac{W_{sf} * 100}{W_{real}}$$

% S<sub>real</sub> = Porcentaje real de estireno en la muestra final

% Ac.<sub>real</sub> = Porcentaje real de aceite en la muestra final

$$\% Ac_{real} = \frac{W_{ac} * 100}{W_{real}}$$

2. Multiplicar por el nuevo porcentaje en masa calculado de Ac/S el flujo de calor en su respectiva gráfica

3. trazar las líneas bases en la gráfica del IPN y en las reacciones independientes

4. Superponer las gráficas de poliuretano y poliestireno

5. Llevar las gráficas de poliuretano y poliestireno a un punto común de inicio

6. Calcular cada una de las áreas mostradas en la gráfica

AT-IPN = Área total del IPN

AT-IPN<sub>cal</sub> = Área total del IPN calculada

AT-PU = Área total poliuretano

AT-PS = Área total poliestireno

A1-PU = Área 1 poliuretano

A2-PU = Área 2 poliuretano

A1-PS = Área 1 poliestireno

A2-PS = Área 2 poliestireno

A<sub>común</sub> = Área común

Pto.1 = Intercepción 1

Pto.2 = Intercepción 2

7. Utilizando la siguiente expresión se determina el Área Total del IPN calculado

$$A1\text{-PU} + A2\text{-PU} + A\text{comun} + A1\text{-PS} + A2\text{-PS} = AT\text{-IPNcal}$$

8. Comparar el area del IPN calculada con el area del termograma del IPN.

$$\frac{AT\text{-IPN}}{AT\text{-IPNcal}} * 100 = \% \text{ eficiencia}$$

**Anexo 4. PROTOCOLO DE CARACTERIZACIÓN DE LOS POLIOLES (SE INCLUYEN EL ACEITE DE HIGUERILLA, POLIOLES PENTA, POLIOLES GLICE, SUSPENSIONES Y POLIOLES SUSPENSIONES)**

ÍNDICE DE HIDRÓXILO: según norma ASTM D 1957-86

El índice de hidróxilo es una medida importante para establecer la reactividad de los polioles con isocianatos. Este método determina la cantidad total de grupos hidroxilo presentes en los polioles, y se reporta como índice de hidroxilo.

Aparatos: Balón redondo de 250ml, condensador, manta de calentamiento, vaso de precipitado 1000ml.

Agentes (reactivos analíticos): Agua destilada, anhídrido acético, alcohol n-butílico, alcohol etílico, fenolftaleína como indicador, hidróxido de potasio en solución alcohólica 0.5N, piridina, solución piridina - anhídrido acético (3+1 en volumen).

Procedimiento: Se pesan 2 g de muestra (poliol) en un balón redondo de 250ml. Se agregan 5ml de la solución piridina - anhídrido acético. La muestra se calienta en baño maria durante una hora (la muestra debe agitarse cada 5 minutos aprox.); luego se agregan por la boca del condensador 10ml de agua destilada, y se calienta por 10 minutos más. Cuando la muestra este fría, se le agregan 25ml de butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5N.

Se pesan 9 a 11 g de la muestra en otro balón, para determinar el valor ácido. Se le adicionan 10ml de piridina neutralizada. La muestra se calienta en baño maria durante una hora (la muestra debe agitarse cada 5 minutos aprox.); luego se agregan por la boca del condensador 10ml de agua destilada, y se calienta por 10

minutos más. Cuando la muestra este fría, se le agregan 25ml de butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5N.

Para determinar el blanco se toman 5ml de la solución piridina - anhídrido acético. Se calienta en baño maria durante una hora (debe agitarse cada 5 minutos aprox.); luego se agregan por la boca del condensador 10ml de agua destilada, y se calienta por 10 minutos más. Cuando la solución este fría, se le agregan 25ml de butanol neutralizado. Finalmente se titula con una solución de KOH 0.5N.

$$\text{ÍNDICE DE HIDRÓXILO} = N \cdot (56.1) \cdot (B + S \cdot A / C - V) / S$$

N: normalidad de la solución KOH

B: volumen de KOH para el blanco en ml

S: gramos de polioliol de la muestra

A: volumen de KOH para el valor ácido en ml

C: gramos de polioliol en el valor ácido

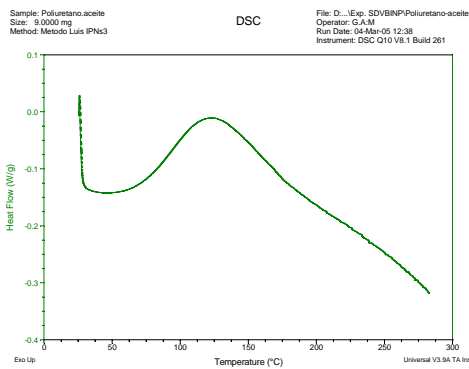
V: volumen de KOH para la muestra en ml

#### DENSIDAD Y VISCOSIDAD

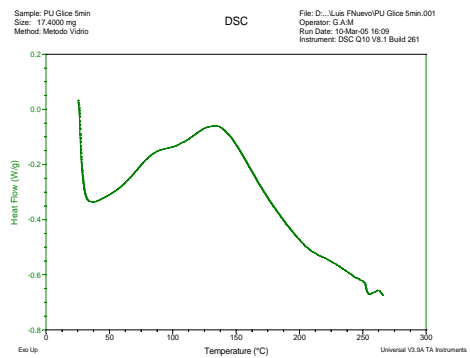
La viscosidad fue medida a 200 rpm, con aguja #34, cámara 13R y una temperatura de 26 °C ± 0.3. Para determinar la densidad se determina mediante un picnómetro de 1ml y posteriormente pesando la muestra en una balanza digital.

## ANEXO E. DISEÑO DE EXPERIMENTOS POLIOL GLICE VS TIEMPO

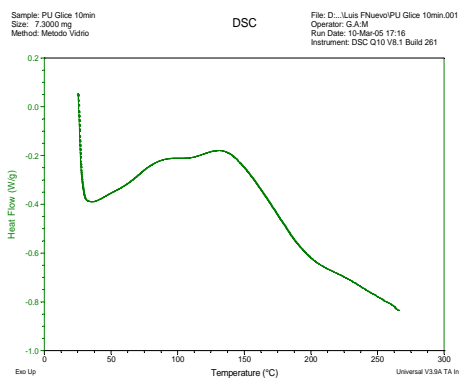
Muestras Polio glice	Tiempo (min)
1-PG	5
2-PG	10
3-PG	15
4-PG	25
5-PG	65
6-PG	90
7-PG	120



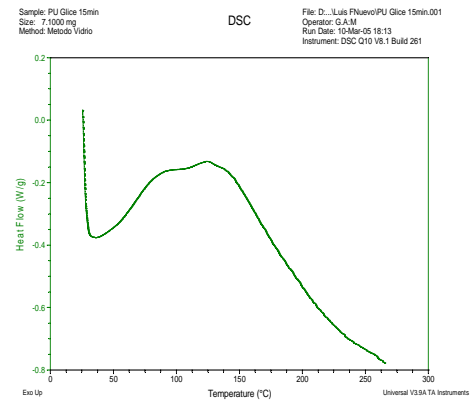
0



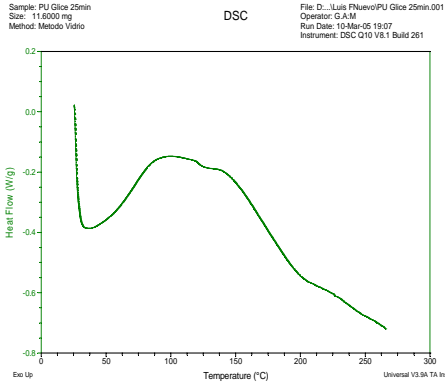
1



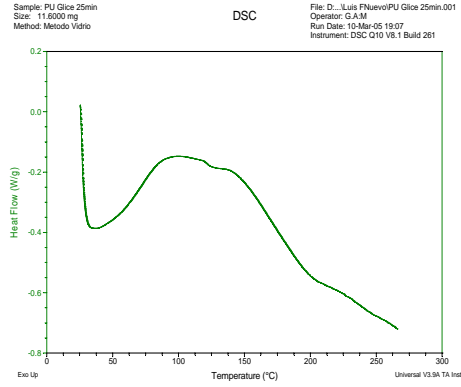
2



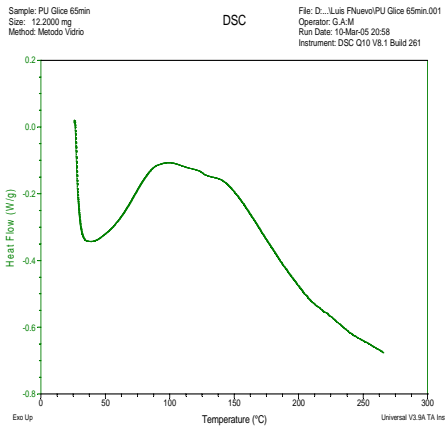
3



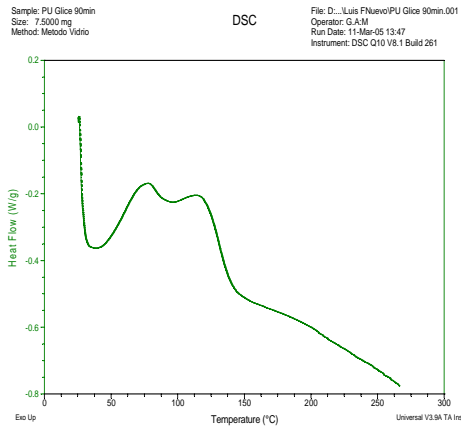
4



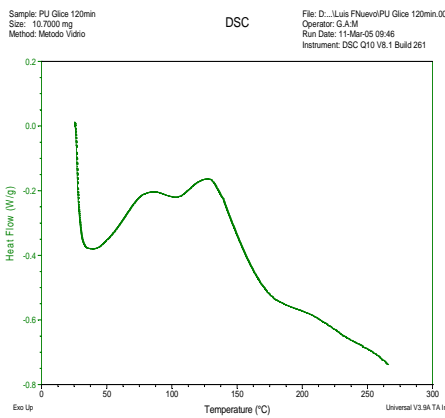
5



6



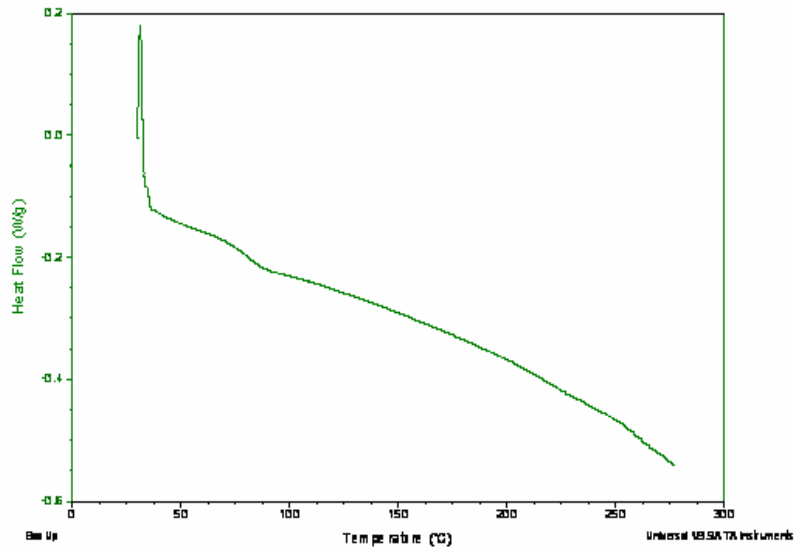
7



8

## ANEXO F. SÓLIDO FORMADO (POLIESTIRENO)

**Figura** Temperatura de transición vítrea del Solido formado.



**Figura 14** Termograma del solido formado en las IPN's 75%Ac – 25%S.

