

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO
A PARTIR DE METILÉN DIFENIL DIISOCIANATO (MDI) Y ACEITE DE
HIGUERILLA MODIFICADO CON ALMIDÓN DE YUCA**

MARÍA SUSANA DUARTE ESCALANTE

JORGE IVÁN SOCARRÁS DÍAZ

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

2005

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO
A PARTIR DE METILÉN DIFENIL DIISOCIANATO (MDI) Y ACEITE DE
HIGUERILLA MODIFICADO CON ALMIDÓN DE YUCA**

**MARÍA SUSANA DUARTE ESCALANTE
JORGE IVÁN SOCARRÁS DÍAZ**

Trabajo presentado como requisito para
optar al título de Ingeniero Químico

Director

JORGE ENRIQUE PULIDO

Ingeniero Químico M.Sc.

Codirector

ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA

Ingeniero Químico PhD

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

2005

AGRADECIMIENTOS

A nuestro director, el Profesor Jorge Enrique Pulido Flórez y al Ingeniero Manuel Fernando Valero.

Al Grupo de Investigación en Polímeros.

Al Ingeniero Guillermo Acero.

A los técnicos Wilson y Eduardo Carreño.

OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERALES

Analizar las propiedades fisicoquímicas de las suspensiones obtenidas mediante la incorporación de almidón de yuca en aceite de higuera, con y sin catalizador, así como las mejores condiciones bajo las cuales ocurre este proceso.

Caracterizar en forma mecánica y fisicoquímica los elastómeros de poliuretano sintetizados a partir de la reacción entre Metilén Difenil Diisocianato (MDI) y las suspensiones aceite de higuera - almidón de yuca.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Establecer las condiciones apropiadas para la incorporación de almidón de yuca en aceite de higuera en el proceso de obtención de suspensiones.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas de las suspensiones obtenidas.
- Estudiar el efecto de la presencia de catalizador en las características de las suspensiones aceite de higuera - almidón de yuca, así como su influencia en la síntesis y propiedades de los elastómeros de poliuretano.
- Determinar las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de los elastómeros de poliuretano.

RESUMEN

TÍTULO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A PARTIR DE METILÉN DIFENIL DIISOCIANATO (MDI) Y ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO CON ALMIDÓN DE YUCA *

AUTORES

MARÍA SUSANA DUARTE ESCALANTE
JORGE IVÁN SOCARRÁS DÍAZ **

PALABRAS CLAVE

Aceite de higuera, almidón de yuca, suspensión, elastómeros, poliuretano

En el presente trabajo se prepararon suspensiones de Aceite de higuera y Almidón de yuca con y sin la ayuda de catalizador. Se buscó aumentar la funcionalidad de estas suspensiones expresada en un incremento del Índice de Hidroxilo, con respecto al valor del aceite puro, para posterior síntesis de elastómeros de poliuretano.

Inicialmente se obtuvieron suspensiones con un porcentaje de almidón desde el 1 hasta el 9% en peso de almidón/volumen de suspensión (P/V), bajo atmósfera inerte de Nitrógeno a condiciones de temperatura y tiempo de agitación de 130 °C y 2.5 horas respectivamente. Así mismo se prepararon suspensiones con un contenido de 0.3% en peso de Óxido de Plomo (PbO) como catalizador. Las suspensiones se caracterizaron mediante técnicas de Espectroscopia de infrarrojo, gravedad específica, viscosidad e índice de Hidroxilo, observándose en estas tres últimas propiedades una tendencia al aumento con el incremento en el porcentaje de almidón.

Las láminas de poliuretano se obtuvieron mediante la reacción de Metilén Difenil Diisocianato (MDI) con las suspensiones preparadas, manejando relaciones en “mol de isocianato/mol de hidroxilo” (NCO/OH) de 0.7, 0.8, 0.9 y 1.0 en el caso de suspensiones sin catalizador, y de 0.8 para aquellas en presencia de catalizador, con el fin de hacerlas comparativas en sus propiedades finales. Los elastómeros obtenidos fueron caracterizados por medio de métodos fisicoquímicos y mecánicos en donde se observó una marcada relación entre las propiedades medidas con respecto al contenido de almidón y a la relación NCO/OH.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Ing. Químico M.Sc. Jorge E. Pulido F.

ABSTRACT

TITLE

POLYURETHANE ELASTHOMERS FROM CASTOR OIL MODIFIED WITH YUCCA STARCH AND 4,4 - METHYLENBIS PHENYLISOCYANATE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION *

AUTHORS

MARÍA SUSANA DUARTE ESCALANTE
JORGE IVÁN SOCARRÁS DÍAZ **

KEY WORDS

Castor oil, yucca starch, suspensión, elasthomers, polyurethane

Suspensions of castor oil and yucca starch were prepared with and without catalyst. It was looked for increasing the functionality of these suspensions expressed in an increment of the hydroxyl index in relation to the pure castor oil value, for later polyurethane elasthomers synthesis.

Initially suspensions were obtained with a percentage of starch from the 1 until 9% on starch weight/suspension volume (W/V), under inert atmosphere of Nitrogen at conditions of temperature and agitation time of 130 °C and 2.5 hours respectively. Likewise, suspensions were prepared with a content of 0.3% of Lead Oxide (PbO) like catalyst. The suspensions were characterized by infrared spectroscopy, specific graveness, viscosity and hydroxyl index, being observed in these last three properties, a tendency to increase with the increment in the percentage of starch.

The polyurethane sheets were obtained by reaction of 4,4 - Methylenebis Phenylisocyanate (MDI) with the prepared suspensions. Those elasthomers managed relationships "diisocyanate mol/hydroxyl mol" (NCO/OH) of 0.7, 0.8, 0.9 and 1.0 in the case of suspensions without catalyst. For those in catalyst presence, the NCO/OH was 0.8. The obtained elasthomers were characterized by physicochemical and mechanical methods, where a marked relationship was observed among the measured properties with respect to the content of starch and to the NCO/OH relationship.

* Degree project

** Faculty of Physicochemical Engineerings, Chemical Engineer. Jorge Enrique Pulido (Chemical Engineer, M.Sc.)

TABLA DE CONTENIDO

		Pág.
	INTRODUCCIÓN	1
1	MARCO TEÓRICO	3
1.1	ALCOHOLES	3
1.1.1	Poliols	4
1.2	ACEITE DE HIGUERILLA	4
1.3	ALMIDÓN	6
1.3.1	La Yuca	6
1.3.2	Almidón	7
1.4	ISOCIANATOS	9
1.5	POLIURETANOS	10
1.5.1	Relación propiedad-estructura en poliuretanos	11
1.5.2	Elastómeros de poliuretano	12
1.5.3	Investigaciones recientes	13
1.5.4	Aplicaciones de los elastómeros de poliuretano	14

1.6	ANÁLISIS Y ENSAYOS DE POLÍMEROS	17
2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
2.1	METODOLOGÍA A DESARROLLAR	21
2.2	MATERIALES Y REACTIVOS	22
2.3	CARACTERIZACIÓN DE ACEITE DE HIGUERILLA Y ALMIDÓN DE YUCA	22
2.3.1	Aceite de higuera	22
2.3.2	Almidón de yuca	24
2.4	PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES ACEITE DE HIGUERILLA - ALMIDÓN DE YUCA	25
2.4.1	Variación del porcentaje de almidón	25
2.4.2	Variación de la temperatura de incorporación	26
2.4.3	Variación del tiempo de agitación	26
2.4.4	Preparación de suspensiones Aceite de higuera - Almidón de yuca, sin catalizador	27
2.4.5	Preparación de suspensiones Aceite de higuera - Almidón de yuca, con catalizador	28
2.5	CARACTERIZACIÓN DE SUSPENSIONES	29
2.6	OBTENCIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO	30
2.6.1	Condiciones de polimerización	32

2.6.2	Caracterización de elastómeros	33
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
3.1	CARACTERIZACIÓN DE REACTIVOS	37
3.2	SELECCIÓN DE PARÁMETROS DE PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES	38
3.2.1	Contenido de almidón	38
3.2.2	Condiciones de preparación de suspensiones	39
3.3	CARACTERIZACIÓN DE SUSPENSIONES	40
3.3.1	Suspensiones sin catalizador	40
3.3.2	Suspensiones con catalizador	42
3.4	CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO	43
3.4.1	Gravedad específica	45
3.4.2	Solubilidad	47
3.4.3	Ataque químico	47
3.4.4	Dureza	49
3.4.5	Pruebas de tensión	50
3.4.6	Análisis termogravimétrico (TGA)	54
3.4.7	Pruebas de flamabilidad	56

4	CONCLUSIONES	57
5	RECOMENDACIONES	58
	BIBLIOGRAFÍA	59
	ANEXOS	62

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición del aceite de higuera	4
Tabla 2. Composición porcentual de la yuca	6
Tabla 3. Contenido porcentual de almidón para distintas especies de yuca	7
Tabla 4. Composición del almidón de yuca comercial	9
Tabla 5. Preparación suspensiones en % P/V sin catalizador	28
Tabla 6. Preparación suspensiones en % P/V con catalizador	29
Tabla 7. Láminas sintetizadas a partir de suspensiones sin catalizador	34
Tabla 8. Láminas sintetizadas a partir de suspensiones con catalizador	35
Tabla 9. Propiedades fisicoquímicas del aceite de higuera y del almidón	37
Tabla 10. Composición del aceite de higuera	38
Tabla 11. Valores representativos de análisis termogravimétrico (TGA)	55

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura de la amilosa y amilopectina	8
Figura 2. Aplicaciones de elastómeros de poliuretano en la industria automotriz	15
Figura 3. Aplicaciones de elastómeros de poliuretano en cables y mangueras	16
Figura 4. Aplicaciones de elastómeros de poliuretano en empaquetamientos	16
Figura 5. Aplicaciones de elastómeros de poliuretano en la industria del calzado	17
Figura 6. Curva generalizada de tensión deformación para plásticos	19
Figura 7. Curvas de tensión-deformación para varios tipos de materiales poliméricos	19
Figura 8. Diagrama de la metodología a desarrollar	21
Figura 9. Montaje de procedimiento de medición de grupos hidroxilo	24
Figura 10. Montaje preparación de suspensiones	27
Figura 11. Montaje usado para la polimerización	31

Figura 12.	Probetas empleadas para las pruebas de solubilidad, ataque químico y resistencia a la tensión	36
Figura 13.	Índice de hidroxilo de suspensiones a 100 °C	39
Figura 14.	Índices de Hidroxilo de Suspensión 5% P/V sin catalizador, a diferentes temperaturas de agitación	40
Figura 15.	Índices de Hidroxilo de Suspensión 5% P/V con y sin catalizador, a diferentes tiempos de agitación	40
Figura 16.	Gravedad Específica de las suspensiones sin catalizador	41
Figura 17.	Viscosidades de suspensiones con y sin catalizador	41
Figura 18.	Índices hidroxilo de las suspensiones con y sin catalizador	42
Figura 19.	Gravedad Específica de las suspensiones con catalizador	43
Figura 20.	Pruebas de tensión a láminas con diferentes temperaturas de curado	44
Figura 21.	Pruebas de tensión a láminas con diferentes tiempos de curado	45
Figura 22.	Gravedad específica de poliuretanos a partir de suspensiones sin catalizador	45
Figura 23.	Gravedad específica de poliuretanos a partir de suspensiones con y sin catalizador (NCO/OH = 0.8)	46
Figura 24.	Ataque químico de solventes a poliuretanos	48
Figura 25.	Dureza Shore A en elastómeros de poliuretano	49

Figura 26.	Dureza Shore A entre elastómeros de poliuretano a partir de suspensiones catalizadas y no catalizadas	50
Figura 27.	Curvas esfuerzo - deformación para los elastómeros de poliuretano a diferentes relaciones NCO/OH	52
Figura 28.	Curvas esfuerzo - deformación para elastómeros de relación NCO/OH = 0.8, con y sin catalizador	53

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. ANÁLISIS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES REALIZADA AL ACEITE DE HIGUERILLA	63
ANEXO B. ESPECTROS INFRARROJO REALIZADOS AL ACEITE DE HIGUERILLA Y A SUSPENSIONES ACEITE DE HIGUERILLA – ALMIDÓN DE YUCA	70
ANEXO C. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL ALMIDÓN DE YUCA Y ELASTÓMEROS DE POLIURETANO	74
ANEXO D. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE SUSPENSIONES CON Y SIN CATALIZADOR	83
ANEXO E. CÁLCULO DE LA RELACIÓN NCO/OH	86
ANEXO F. FOTOS DE MICROSCOPIA ÓPTICA	88
ANEXO G. GRAVEDAD ESPECÍFICA DE LOS ELASTÓMEROS	90
ANEXO H. SOLUBILIDAD Y RESISTENCIA AL ATAQUE QUÍMICO DE LOS ELASTÓMEROS	92
ANEXO I. DUREZA DE LOS ELASTÓMEROS	96
ANEXO J. RESULTADOS PRUEBAS DE TENSIÓN	98
ANEXO K. FOTOS DE SUSPENSIONES Y LÁMINAS OBTENIDAS	108

INTRODUCCIÓN

Los poliuretanos al igual que toda la familia de polímeros se han venido posicionando a través de los años como uno de los materiales de mayor aplicabilidad y aceptación a nivel industrial y comercial. En su mayor proporción, estos compuestos se originan a partir de la industria petroquímica, con las implicaciones que trae consigo, como son, la cada vez mayor escasez de hidrocarburos, y la contaminación generada tanto en el proceso de producción de materias primas como en la disposición final de los poliuretanos cuando ya han culminado su ciclo de vida útil debido a su baja degradabilidad, lo que conlleva a su acumulación como desecho.

Buscando la innovación en materias primas y en las propiedades de los productos finales, se ha recurrido a la experimentación con compuestos de origen vegetal, entre los cuales encontramos el aceite de higuera, con una gran variedad de usos y aplicaciones según el tratamiento al que sea sometido. Específicamente hablando, dentro de la producción de poliuretanos, este aceite se convierte en una excelente opción como materia prima, dada su calidad de alta pureza por estar constituido por el triglicérido del ácido ricinoléico casi en su totalidad, por su elevada funcionalidad y alta capacidad de modificación.

Es así como se pretende por medio de la incorporación de almidón de yuca en aceite de higuera, a través de condiciones necesarias de calentamiento y agitación, desarrollar primero, suspensiones de mayor funcionalidad y reactividad, y segundo, poliuretanos a partir de dichas suspensiones, con

características estructurales y de rigidez diferentes, debidas a la conformación cíclica del almidón, que respondan a las necesidades comerciales, que aporten nuevos productos con características diferentes y proporcionen una posibilidad de descomposición menos duradera.

Los elastómeros de poliuretano serán aplicados específicamente en la obtención de IPN's (Redes Interpenetradas de polímeros) ya que este proyecto hace parte de la propuesta de investigación respaldada por Colciencias: "Preparación y evaluación de nuevos materiales poliméricos tipo IPN, a partir de aceite de higuera modificada, estireno y almidón de yuca" en la cual trabaja el grupo de investigación en polímeros de la escuela de Ingeniería Química de la UIS.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 ALCOHOLES ⁽¹⁾

Los alcoholes son compuestos orgánicos que contienen la estructura general: R-OH, en la cual el OH corresponde al grupo hidroxilo. Los compuestos que contienen el grupo hidroxilo se clasifican como compuestos: monohidroxi o monohídricos (alcoholes con un solo grupo), compuestos dihidroxi o alcoholes dihídricos (también llamados dioles, con dos grupos) y compuestos polihidroxi o alcoholes polihídricos (trioles y polioles, con más de dos grupos). Estos compuestos físicamente varían en un rango desde líquidos cristalinos volátiles como en el caso de los alcoholes monohídricos, pasando por líquidos viscosos, hasta sólidos incoloros como son los compuestos polihídricos cuando son puros, con excepción del glicerol.

En estos compuestos el grupo hidroxilo tiene la mayor influencia sobre sus propiedades, las cuales son modificadas por el número de grupos hidroxilo y por el grado de ramificación que posea la molécula.

Por su habilidad para formar enlaces de hidrógeno, los alcoholes poseen mayores puntos de ebullición y son mejores solventes para muchas sustancias de lo que lo son sus hidrocarburos equivalentes. Llevan a cabo reacciones que son características del grupo hidroxilo por ejemplo, esterificación, oxidación, deshidratación, desplazamiento y adición. Las dos reacciones más importantes para el campo de los polímeros son la esterificación, usada para obtener resinas, y la oxidación.

1.1.1 Polioles

Como se mencionó anteriormente, 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 esteres acrílicos, resinas alquídicas, resinas epóxicas, amino resinas, poliésteres, polímeros de vinil éter y poliuretanos.

1.2 ACEITE DE HIGUERILLA

La 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.

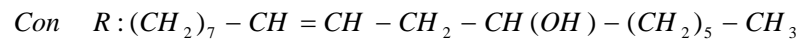
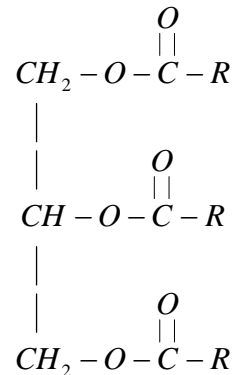
El Aceite de Higuera es un líquido viscoso, amarillento, cuya composición corresponde a ácidos grasos y ésteres de glicerol, de los cuales el ácido ricinoléico constituye su principal componente.

Tabla 1. Composición del aceite de Higuera⁽²⁾

Acido	Porcentaje
Ricinoléico	89.5
Linoléico	4.2
Oléico	3.0
Palmítico	1.0
Esteárico	1.0
9,10-Dihidroxiesteárico	0.7
Eicosanóico	0.3
Linoléico	0.3

Este ácido, que se encuentra asociado dentro del aceite en forma de triglicérido, se caracteriza por una estructura que contiene insaturaciones y grupos hidroxilo que le confieren al aceite una alta funcionalidad.

El triglicérido del ácido ricinoléico está caracterizado por la siguiente estructura ⁽³⁾:



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, en la industria de los polímeros, entre muchas otras aplicaciones.

Dentro del campo de los polímeros, el aceite de higuera ha tenido gran impacto en la elaboración de poliuretanos, ya que éste representa una materia prima de bajo costo con excelentes propiedades dada su alta funcionalidad debido a la presencia de varios grupos hidroxilo (-OH) dentro de su estructura. En la industria de los poliuretanos las aplicaciones más comunes van dirigidas hacia la obtención de elastómeros, espumas rígidas y

semirrígidas, sellantes y agentes para recubrimiento, mostrándose gran interés en dichas aplicaciones a partir del uso del aceite de higuera modificada^(4,5,6).

1.3 ALMIDÓN^(7,8,9)

1.3.1 La Yuca

Es un arbusto de regiones tropicales bajas, de aproximadamente 2 a 3 metros de altura, con hojas lobuladas de coloración que va desde verde hasta rojo; las raíces son tuberosas y se agrupan en número variable, presentando crecimiento en forma oblicua. Por lo general las raíces tienen en promedio entre 20 y 40 cm de largo y entre 5 y 8 cm de diámetro.

Existen cerca de 75 especies, pero en general se pueden clasificar en dos variedades: las yucas agrias o amargas (*Manihot utilissima*) y las yucas dulces (*Manihot sculenta*). La diferencia entre estas dos variedades se encuentra en el contenido de *Linamarina*, un glucósido generador de ácido cianhídrico que para las yucas agrias se encuentra entre el 0.01 - 0.035 % en peso, y para las yucas dulces entre el 0.004 - 0.015 en peso. La composición promedio de estas dos clases de yuca es:

Tabla 2. Composición porcentual de la yuca⁽⁹⁾

Sustancia analizada	Yuca agria (%)	Yuca dulce (%)
Humedad	50.5	67
Fécula	41.5	23
Compuestos nitrogenados	0.9	1.9
Compuestos grasos	0.7	0.6
Compuestos minerales	1.6	1.0
Celulosa	4.8	6.5

1.3.2 Almidón

El almidón constituye una forma de almacenamiento de carbohidratos y por lo tanto, una de las principales fuentes de energía para los seres vivos. Se produce en las hojas y tallos de las plantas verdes sintetizado a partir de dióxido de carbono, agua y energía solar; se almacena en raíces, tallos, frutos y semillas de las plantas que lo sintetizan, en forma de moléculas de glucosa que se unen para formar largas cadenas de almidón, que pueden llegar a tener hasta 2000 o 3000 unidades de glucosa.

El almidón es un polvo blanco, inodoro, de densidad aproximada de 1.6 g/cm³, con pH de 6.0, insoluble en agua fría, alcohol y éter. Este carbohidrato ampliamente usado en el sector alimenticio es también empleado en campos tales como la industria textil, papelera, de adhesivos, fotográfica, y ha venido incursionando en la producción de materiales poliméricos de mayor degradabilidad y en redes interpenetradas de polímeros (IPN's) como agente entrecruzante, dada la presencia en su estructura de una elevada concentración de grupos hidroxilo (-OH).

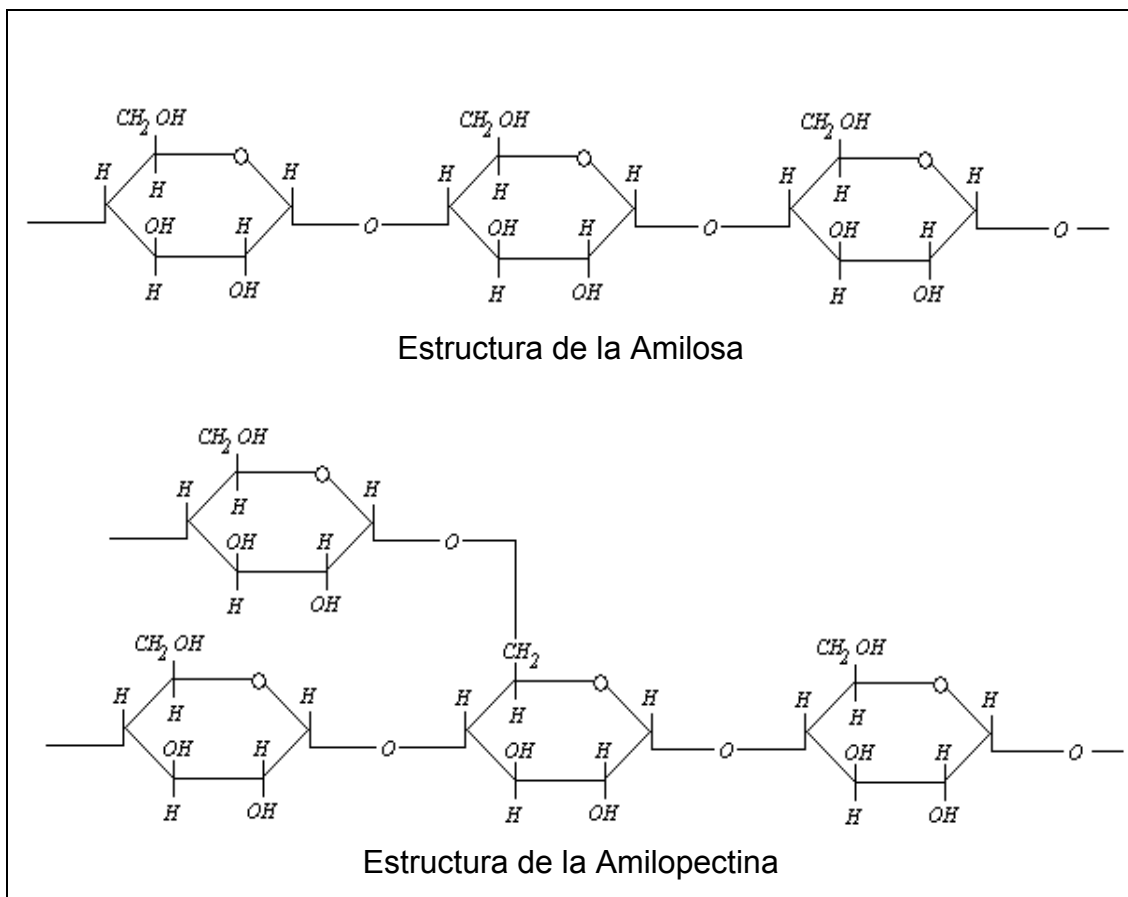
A nivel comercial el almidón es extraído principalmente de la papa, yuca, batata, maíz, arroz, trigo y centeno. El contenido aproximado de almidón en estas plantas se observa en la siguiente tabla:

Tabla 3. Contenido porcentual de almidón para diferentes especies ⁽⁷⁾

Fuente	Mínimo (%)	Máximo (%)
Maíz	65	78
Arroz	50	69
Trigo	55	78
Centeno	54	69
Papa	8.0	29
Batata	15	29
Yuca	30	60

El almidón es uno de los principales componentes de la yuca; en este tubérculo se encuentra almacenado en gránulos con un tamaño entre los 5 y 35 μm . Sus gránulos tienen forma redonda u ovalada con una sección aplanada; presentan ruptura sobre los 80 $^{\circ}\text{C}$. Su fórmula empírica es $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, con $n \sim 4$. Está constituido principalmente por amilosa y amilopectina, carbohidratos formados por unidades repetitivas de D-glucopiranosil unidas entre sí por enlaces glucosídicos $\alpha(1,4)$ y $\alpha(1,6)$ respectivamente, que le dan propiedades funcionales.

Figura 1. Estructura de la amilosa y amilopectina



La amilosa es un polímero lineal que constituye cerca del 80 - 85 % en peso del almidón y tiene un peso molecular promedio de 1.5 millones; tiende a formar películas flexibles y es un muy buen agente de revestimiento.

La amilopectina es un polímero ramificado, con un peso molecular promedio de 10 millones y se encuentra formando cerca del 15 - 20 % del peso del almidón; debido a su estructura ramificada tiende a formar películas de bajas propiedades mecánicas, sin embargo, tiene un alto valor como espesante en la industria alimenticia. (Ver figura 1)

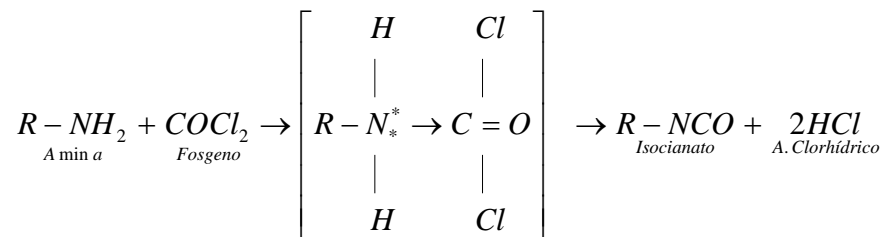
A nivel comercial, el almidón de yuca presenta la siguiente composición:

Tabla 4. Composición del almidón de yuca comercial ⁽⁷⁾

Componente	Rango (%)	Valor promedio (%)
Agua	9.0 - 18	11.3
Proteína	0.3 - 1.0	0.5
Compuestos grasos	0.1 - 0.4	0.1
Cenizas	0.1 - 0.8	0.09
Almidón	81 - 89	88.01

1.4 ISOCIANATOS

Son compuestos que se obtienen industrialmente a través de la fosgenación (reacción con grupo fosgeno: COCl₂) de aminas primarias ⁽³⁾.

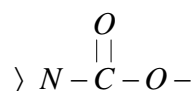


Su grupo funcional es: $-N=C=O$, de elevada reactividad dado el alto contenido de insaturaciones. Estos compuestos, que pueden poseer en su estructura uno o dos grupos funcionales, reaccionan con aminas, amidas y ácidos carboxílicos para formar úrea, y con ésteres, éteres y alcoholes para formar uretanos ⁽³⁾.

Los isocianatos más utilizados en la industria son los diisocianatos, de los cuales los más comunes son: TDI, MDI, HDI, NDI, IPDI. El Metilén Difenil Diisocianato (MDI), es un sólido blanco o ligeramente amarillento a temperatura ambiente y funde a temperaturas entre 40 - 45 °C ⁽¹⁰⁾.

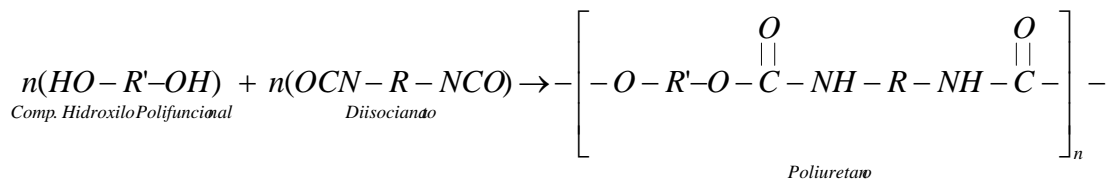
1.5 POLIURETANOS ^(3,11)

Los poliuretanos son polímeros formados por reacciones de poliadición por etapas de no condensación, entre poliisocianatos y compuestos polihidroxílicos tales como poliéteres, poliésteres, glicoles ó polioles. Su nombre proviene del grupo uretano, característico de los ésteres del ácido carbámico, cuya estructura es ⁽³⁾:



Los poliuretanos fueron descubiertos en 1937 por Bayer y colaboradores, a través de la polimerización por adición de diisocianatos con 1,4- butilenglicol.

A nivel comercial la producción de poliuretanos se basa en la reacción de componentes hidroxílicos polifuncionales (dentro de los cuales se encuentra el aceite de higuera) con diisocianatos. La reacción de formación de poliuretanos procede como sigue ⁽³⁾:



Esta reacción está influenciada por diferentes factores como la estructura y funcionalidad de sus componentes, ubicación de sustituyentes, tipo de solvente y catalizador, en caso de ser utilizado, presencia de impurezas y temperatura.

1.5.1 Relación propiedad-estructura en Poliuretanos

Debido a la variada funcionalidad y diversidad de grupos sustituyentes en los reactantes, se obtiene un amplio rango de estructuras en los poliuretanos que les imprimen ciertas propiedades distinguiéndolos unos de otros. Estas relaciones se resumen de la siguiente manera:

- *Peso molecular*: la mayoría de las propiedades de un polímero cambian cuando el peso molecular se incrementa, hasta un valor límite y luego permanecen relativamente constantes. Las propiedades que aumentan al incrementarse el peso molecular incluyen tenacidad, punto de fusión, elongación, elasticidad y temperatura de transición vítrea. La solubilidad generalmente decrece con el aumento del peso molecular.
- *Fuerzas intermoleculares*: éstas incluyen enlaces de hidrógeno, polarizabilidad, momentos dipolares y fuerzas de Van der Waals. Los enlaces formados por estas fuerzas son mucho más débiles que los enlaces químicos primarios y están afectados por la temperatura y las fuerzas de tensión. La efectividad de estas fuerzas disminuye por factores como repulsión de cargas, tamaño de las cadenas o grupos, geometría, entre otros.

- *Rigidez de la cadena:* las unidades de la cadena con limitada rotación tienden a formar cadenas de polímeros rígidas. Los polímeros rígidos tienen altos puntos de fusión, dureza y elasticidad reducida. El grupo éter es muy flexible, mientras que los anillos aromáticos tienden a producir polímeros rígidos.
- *Cristalización:* La cristalización de polímeros es efectuada por fuertes fuerzas intermoleculares, moléculas lineales y cadenas con rotación restringida. Un incremento en la cristalización, generalmente produce una reducción en la solubilidad, elasticidad, elongación, flexibilidad, tenacidad, punto de fusión y la dureza.
- *Entrecruzamiento:* El aumento del grado de entrecruzamiento aumenta la rigidez, punto de ablandamiento y módulo de polímeros amorfos, y reduce la elongación y el efecto de hinchazón por solventes.

Por las propiedades expuestas anteriormente, los poliuretanos pueden emplearse en un amplio espectro de aplicaciones entre las cuales se encuentran: espumas rígidas y flexibles, recubrimientos, pinturas y elastómeros.

1.5.2 Elastómeros de Poliuretano

Fueron desarrollados en Europa cerca del año 1940, a partir de poliésteres saturados, diisocianatos y agentes entrecruzantes usados en el curado (agua, aminas o glicoles).

Para su obtención, además de poliésteres se han usado poliéteres, glicoles y otros polioles de mayor peso molecular. Su proceso de elaboración es muy similar al de obtención de espumas, sin embargo su principal diferencia radica en el contenido de agua que deben tener las materias primas o que

debe agregarse, ya que la humedad reacciona con los grupos isocianatos, produciendo CO₂, el cual constituye el principal agente espumante, en la obtención de espumas de poliuretano.

En general, los elastómeros de poliuretano presentan una elevada resistencia a una amplia variedad de solventes, incluyendo gasolina, hidrocarburos alifáticos, y en menor grado, hidrocarburos aromáticos; además, tienen una alta resistencia a la abrasión y a la ruptura, razón por la cual son utilizados en la elaboración de neumáticos, bandas transportadoras, sellos de válvulas, defensas de autos, maquinaria agrícola, entre otras aplicaciones.

1.5.3 Investigaciones Recientes

Desde su descubrimiento en 1937, el mundo de los poliuretanos se ha visto involucrado en un proceso de cambio e innovación permanentes, con lo cual se ha buscado aumentar su campo de aplicación, reemplazar materias primas tradicionales por otras de origen vegetal que repercutan en procesos y productos económicamente viables y novedosos e introducirle propiedades de biodegradabilidad.

En las últimas tres décadas se han realizado estudios utilizando aceite de higuera como polioli para la elaboración de poliuretanos, bien sea en forma de espumas o como elastómeros. De igual manera, se ha experimentado con este aceite vegetal buscando aumentar su funcionalidad en grupos hidroxilo (-OH) mediante la adición de compuestos con alto contenido de este grupo funcional; inicialmente, se desarrollaron estudios con cetona-formaldehído como agente modificador para luego reaccionarlo con el producto de mezclas MDI - óxidos de alquilo, obteniéndose poliuretanos de mayor resistencia ambiental y vehicular usados en recubrimientos para concreto⁽²⁷⁾; Prashanta y colaboradores desarrollaron IPN's (Redes Interpenetradas de Polímeros)

de buenas propiedades, a partir de aceite de higuera modificado con glicerol, las cuales atribuyeron al entrecruzamiento de la red⁽¹⁷⁾; otros estudios han empleado hidróxido de trimetilamonio y alcohol trifluoro metilfenil metanólico⁽²⁴⁾, derivando en polioles de mayor funcionalidad y poliuretanos con características fisicoquímicas y mecánicas variadas que permiten su ubicación dentro de un amplio rango de posibles aplicaciones.

En el ámbito local, se destacan trabajos realizados por investigadores de esta universidad encaminados a la industrialización de la producción del aceite de higuera para su uso como materia prima en la síntesis de espumas flexibles y semirrígidas de poliuretano^(26,31), obtención de IPN's a través de poliestireno injertado de manera secuencial⁽³⁰⁾ y poliuretanos a partir de aceite de higuera modificado con glicerina y pentaeritrol⁽¹⁶⁾.

Por otra parte, si bien no habían sido realizados aún estudios con almidón como agente modificador del aceite de higuera, este carbohidrato se ha empleado como agente entrecruzante y material de relleno en diversos compuestos poliméricos entre los que se encuentran: poliestireno, acrilaminas y polímeros vinílicos^(9,28), plastificantes^(18,19,29), poliuretanos⁽²²⁾ e IPN's⁽²³⁾. En dichos estudios se observa una relación entre el tipo de cadena polimérica así como la cantidad de almidón presente en el material y las propiedades mecánicas del mismo.

1.5.4 Aplicaciones de los elastómeros de poliuretano.

Los elastómeros de poliuretano son materiales que debido a un sinnúmero de propiedades como elasticidad, elevada resistencia al impacto y a la tensión, dureza, relativamente baja densidad, resistencia a la abrasión y al ataque de una gran variedad de solventes, entre otras, son usados muy frecuentemente en aplicaciones de tipo industrial, entre las cuales tenemos:

empaquetaduras, juntas y recubrimiento de válvulas y tuberías, elaboración de cintas y correas transportadoras, llantas y neumáticos de vehículos transportadores, revestimiento de tanques, bombas, tolvas; cableado eléctrico, producción de mangueras, suelas de zapatos y accesorios automotrices.

- **Industria automotriz.** En la búsqueda de materiales que presenten alta resistencia a aceites y a la abrasión, así como flexibilidad, elasticidad y dureza, cada vez más se utilizan en este campo productos elastoméricos para la elaboración de defensas, guardabarros, tableros de mando, alfombras, y empaques asociados a la sección interna del motor. El rango de dureza de estas aplicaciones va desde 55 Shore A hasta 75 Shore D.

Figura 2. Aplicaciones de elastómeros de poliuretano en la industria automotriz.



- **Cableado eléctrico.** En la elaboración de recubrimientos de cables para circuitos eléctricos, dada la alta resistencia térmica que presentan los elastómeros de poliuretano, pueden utilizarse en aplicaciones donde se requiera elevada flexibilidad a diferentes temperaturas, al igual que una

gran resistencia a la abrasión, a la humedad y aceites. El rango de dureza para estas aplicaciones varía entre 70 Shore A y 75 Shore D.

Figura 3. Aplicaciones de elastómeros de poliuretano en cables y mangueras.



De igual forma, es posible su uso en la obtención de mangueras y cintas transportadoras.

- **Empaquetamiento.** Una de las mayores aplicaciones de los elastómeros de poliuretano es en la fabricación de sellantes, empaques y juntas de equipos, los cuales deben ofrecer una elevada resistencia a la abrasión, a la temperatura y a compuestos químicos, siendo muy importantes propiedades como dureza, resistencia al ataque de solventes y resistencia a la tensión, principalmente.

Figura 4. Aplicaciones de elastómeros de poliuretano en empaquetamientos



- **Industria del calzado.** A nivel de pequeña y mediana empresa esta es una de las aplicaciones más atractivas, debido a que esta industria ha sido la de mayor auge en esta región del país en los últimos tiempos. Las características de los elastómeros en este sector corresponden a rangos de dureza entre 55 Shore A y 75 Shore D.

Figura 5. Aplicaciones de elastómeros de poliuretano en la industria del calzado



1.6 ANÁLISIS Y ENSAYOS DE POLÍMEROS ^(12,13)

Para caracterizar los materiales poliméricos es necesario realizar pruebas que permitan determinar sus propiedades físicas y químicas. Las pruebas utilizadas para esta caracterización son:

- **Solubilidad y Ataque químico:** La disolución de un polímero es un proceso lento que acontece en dos fases. Primero, las moléculas de disolvente se difunden lentamente dentro del polímero produciendo un gel hinchado. Esto puede ser todo lo que ocurra si, por ejemplo, las fuerzas intermoleculares polímero-polímero son grandes debidas a enlaces reticulados, cristalinidad o enlaces fuertes de hidrógeno. Pero si estas fuerzas pueden superarse por la introducción de interacciones intensas

polímero-disolvente, puede tener lugar la segunda fase de la disolución. En ella el gel se desintegra gradualmente en una verdadera disolución. Solamente esta fase puede acelerarse intensamente por agitación. Incluso así el proceso de disolución puede ser bastante lento (días o semanas) para materiales de muy alto peso molecular.

Los polímeros reticulados, dentro de los cuales se encuentran los poliuretanos, no se disuelven, solamente se hinchan si es que llegan a interactuar con el disolvente.

- **Análisis termogravimétrico (TGA):** En el análisis termogravimétrico se utiliza una balanza sensible, que sigue el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura. Aplicaciones características incluyen la evaluación de la estabilidad térmica y temperatura de descomposición, extensión del curado en polímero de condensación, composición y alguna información sobre la distribución de secuencias en los copolímeros y composición de polímeros con relleno, así como muchas otras.
- **Ensayo de tensión:** Una de las experiencias mecánicas que suministran más información con cualquier tipo de material es la determinación de la curva tensión - deformación en tensión. Esta se realiza corrientemente por medida continuada de la fuerza que se desarrolla a medida que la muestra es alargada a velocidad constante de tensión.

La curva generalizada de tensión - deformación para plásticos se muestra en la figura 6 y sirve para definir algunas magnitudes útiles, tales como, módulo o rigidez (pendiente de la curva), tensión límite, resistencia y alargamiento en ruptura. En la figura 7 se muestran curvas típicas de tensión-deformación y de las propiedades de estos tipos de polímeros.

Figura 6. Curva generalizada de tensión deformación para plásticos.

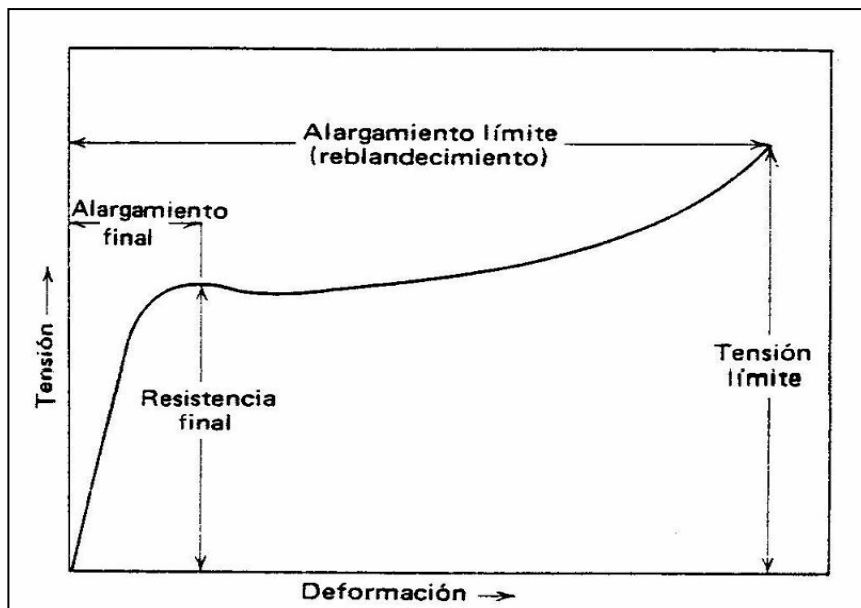
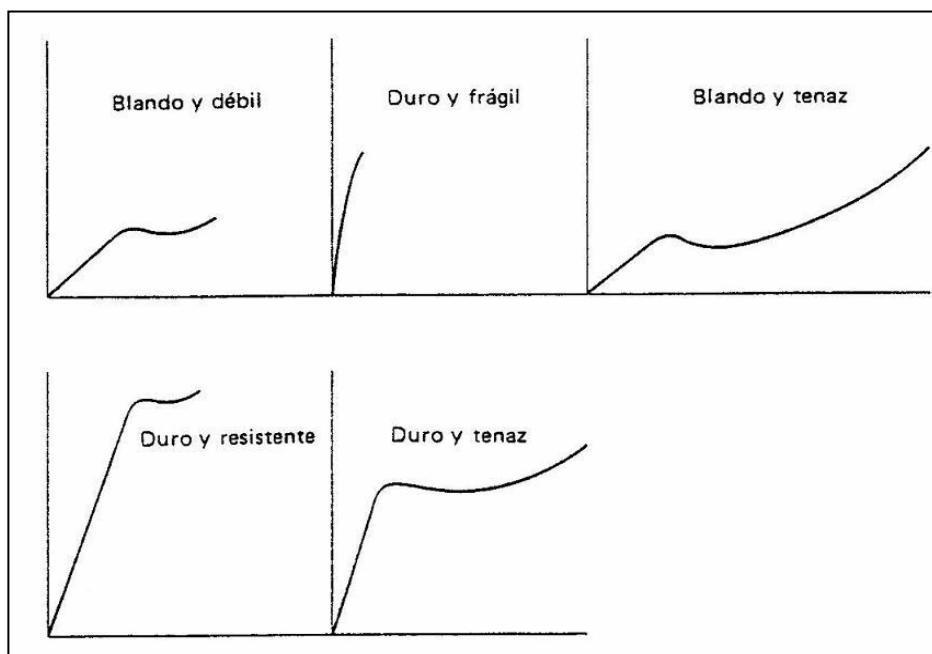


Figura 7. Curvas de tensión-deformación para varios tipos de materiales poliméricos.

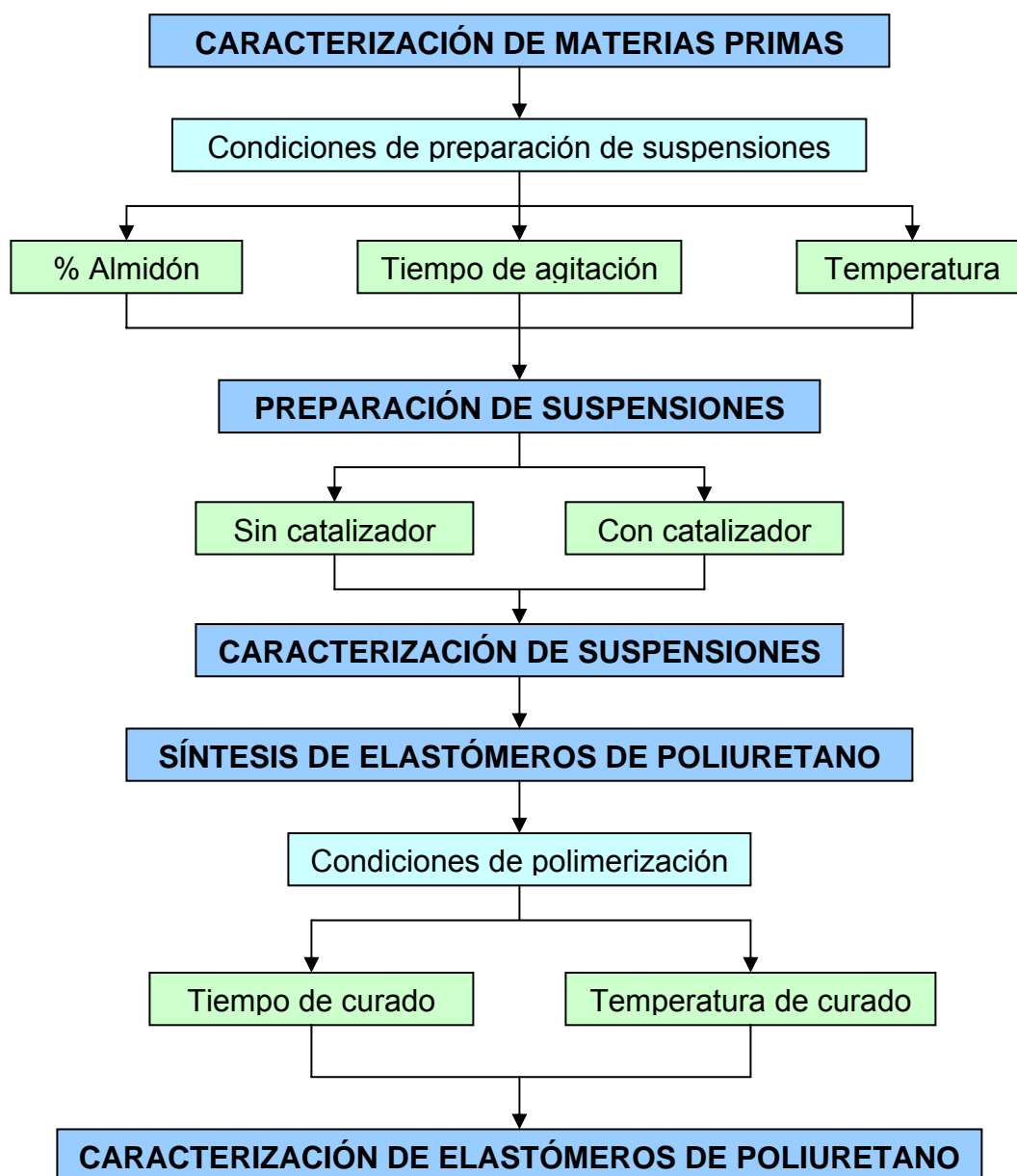


- **Dureza:** La dureza es una propiedad compuesta que combina los conceptos de resistencia a la penetración, rayado, daño superficial, etc. La mayoría de los ensayos de dureza para los plásticos se basan en la resistencia a la penetración por un punzón que hace presión sobre el plástico bajo una carga constante. La dureza puede variar en amplio rango desde una dureza Shore A de 10 hasta Shore D de 75. Sin embargo para muchas aplicaciones comerciales el intervalo de Shore A es de 60 a 100.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 METODOLOGÍA A DESARROLLAR

Figura 8. Diagrama de la metodología a desarrollar



Durante el proceso de síntesis de los elastómeros de poliuretano, se planificaron diversas etapas a seguir, conforme a los objetivos propuestos dentro de este trabajo, las cuales se plantean de la siguiente manera:

- Caracterización del aceite de higuera y del almidón de yuca.
- Preparación de suspensiones aceite de higuera - almidón de yuca con y sin la presencia de catalizador.
- Caracterización de las suspensiones obtenidas.
- Polimerización de las suspensiones.
- Caracterización de los elastómeros de poliuretano finales.

2.2 MATERIALES Y REACTIVOS

Los reactivos utilizados durante el proyecto fueron:

- Aceite de Higuera grado USP: Distribuido por laboratorios León, Bucaramanga.
- Almidón de Yuca comercial, Yucarina: Distribuido por DISA S.A., Cali.
- Oxido de plomo: Marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Metileno difenil diisocianato (MDI): Marca Aldrich. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE ACEITE DE HIGUERA Y ALMIDÓN DE YUCA

2.3.1 Aceite de Higuera

Se desarrollaron diversas pruebas preliminares para este compuesto, con el fin de determinar características importantes relacionadas con su estructura

que pudieran afectar las propiedades del material polimérico final. Dentro de las pruebas realizadas se encuentran: medición de gravedad específica, índice de hidroxilo y valor ácido, viscosidad y determinación de grupos funcionales mediante espectro infrarrojo. Los resultados de estas pruebas pueden observarse en el siguiente capítulo.

- Índice de Hidroxilo (IH): La muestra de aceite fue sometida a un tratamiento con calentamiento al baño maría junto con una mezcla de piridina - anhídrido acético, para una posterior titulación con una solución de KOH en etanol lo cual permite neutralizar los grupos ácidos desprendidos durante el proceso anterior, hecho que permite cuantificar los grupos hidroxilo (-OH) contenidos en la muestra original (ver figura 9).

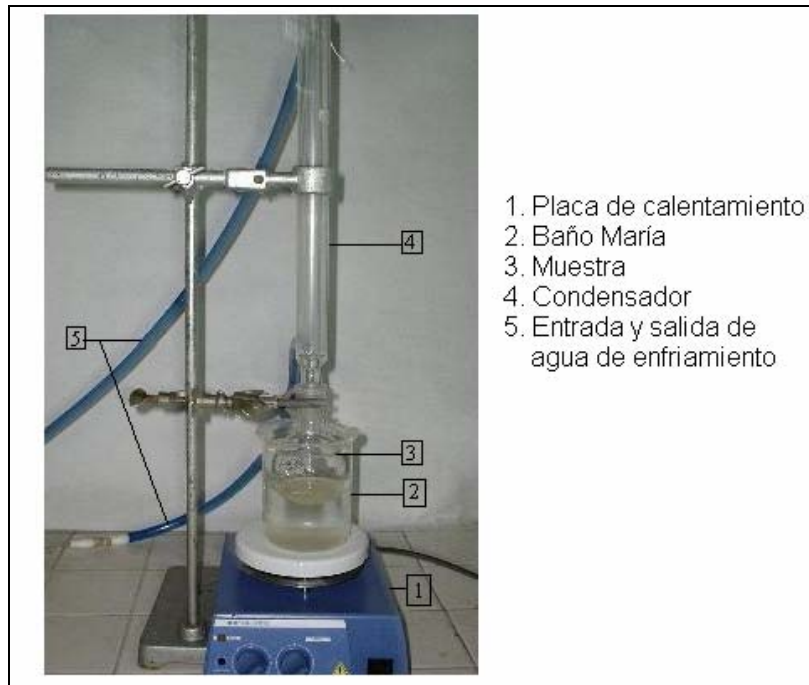
Para conocer más detalles de este procedimiento, remitirse a la norma ASTM D1957-86 que ofrece un método para determinar la funcionalidad en grupos hidroxilo (-OH) de aceites y ácidos grasos.

- Gravedad Específica: Esta propiedad fisicoquímica se determinó empleando un picnómetro de 2 ml, calculando la relación entre la masa contenida en este instrumento y su volumen correspondiente, y tomando como densidad de referencia la densidad del agua a las condiciones de trabajo (25 °C).
- Viscosidad: Se midió empleando un viscosímetro marca Brookfield con aguja tamaño 31, a una velocidad de 200 revoluciones por minuto (rpm).
- Cromatografía de gases: Con el objeto de comparar y confirmar la composición en ácidos grasos y ésteres de glicerol que constituyen el aceite de higuera de acuerdo a los reportes bibliográficos, se realizó un

análisis del aceite utilizado en el desarrollo de este proyecto, a través del método de cromatografía de gases de alta resolución con detector selectivo de masas. Dicho análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Cromatografía de la Universidad Industrial de Santander.

- **Análisis Infrarrojo:** Con el fin de detallar aún más la funcionalidad del aceite de higuera empleado, se realizó un análisis infrarrojo. Este análisis se realizó en el espectrofotómetro Bruker optik GMBH modelo Tensor 27 del laboratorio de análisis Instrumental de la UIS.

Figura 9. Montaje de procedimiento de medición de grupos hidroxilo



2.3.2 Almidón de Yuca

En el desarrollo del proyecto se empleó almidón refinado para la preparación de suspensiones con aceite de higuera. Este carbohidrato fue caracterizado a través de las siguientes pruebas:

- Índice de Hidroxilo: La funcionalidad en grupos hidroxilo (-OH) para el almidón se determinó a través de un proceso en el cual una muestra de este carbohidrato fue atacada con hidróxido de Sodio. Posteriormente el exceso de álcali que no fue neutralizado con los ácidos orgánicos formados durante el proceso, fue titulado con ácido sulfúrico ⁽¹⁴⁾.
- Gravedad Específica: La densidad se midió experimentalmente dividiendo el peso de una cantidad específica de almidón, en el volumen de agua desplazada por dicha masa; la gravedad específica se calculó con respecto a la densidad del agua a 25 °C.
- Análisis termogravimétrico (TGA): Se realizó en una balanza termogravimétrica TA 2050 a una velocidad de 10 °C/min y flujo de nitrógeno de 100 ml/min.

2.4 PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES ACEITE DE HIGUERILLA - ALMIDÓN DE YUCA

Se realizaron varias pruebas preliminares con el fin de determinar las mejores condiciones de incorporación del almidón de yuca en el aceite de higuera. Para tal efecto, se desarrollaron tres tipos de ensayos en atmósfera inerte de Nitrógeno, que contribuyeron a definir la mejor forma de preparación de las suspensiones.

2.4.1 Variación del porcentaje de almidón

Estos experimentos se llevaron a cabo con el propósito de definir la cantidad máxima de almidón que el aceite es capaz de suspender sin llegar a la precipitación inmediata. Para esto, se vertió una cantidad determinada de aceite de higuera en un vaso de precipitado, y manteniendo una

temperatura de 100° C y agitación constante con ayuda de un agitador mecánico, se adicionaron paulatinamente pequeñas cantidades de almidón, incrementando el porcentaje de este carbohidrato en la mezcla, por unidades, observando su comportamiento para establecer el punto límite de incorporación. De esta manera se estableció un porcentaje máximo en relación peso de almidón - volumen de suspensión preparada de 9% (P/V).

2.4.2 Variación de la temperatura de incorporación

La temperatura es una de las variables influyentes en el proceso de adición de almidón al aceite, dado que a más alta temperatura el aceite disminuye su viscosidad y tensión superficial, dándose una incorporación con mayor facilidad.

Para el desarrollo de esta prueba, se preparó suspensión al 5 % (P/V) de almidón a temperaturas de trabajo de 100° C, 115° C y 130° C. Este ensayo no se llevó por encima de los 130° C para evitar una posible descomposición del almidón de yuca.

2.4.3 Variación del tiempo de agitación

Con el fin de valorar la influencia del tiempo de agitación en las propiedades de las suspensiones, se preparó una suspensión intermedia del 5% (P/V) de almidón, a una temperatura de 130° C, variando los tiempos de agitación en 80, 160 y 240 minutos de mezclado con una velocidad de agitación de 220 rpm.

A las mezclas producto de cada uno de estos ensayos, variando temperatura y tiempo de agitación, se les midió el índice de hidroxilo para determinar su funcionalidad en estos grupos (-OH).

2.4.4 Preparación de suspensiones Aceite de higuerilla - Almidón de yuca, sin catalizador.

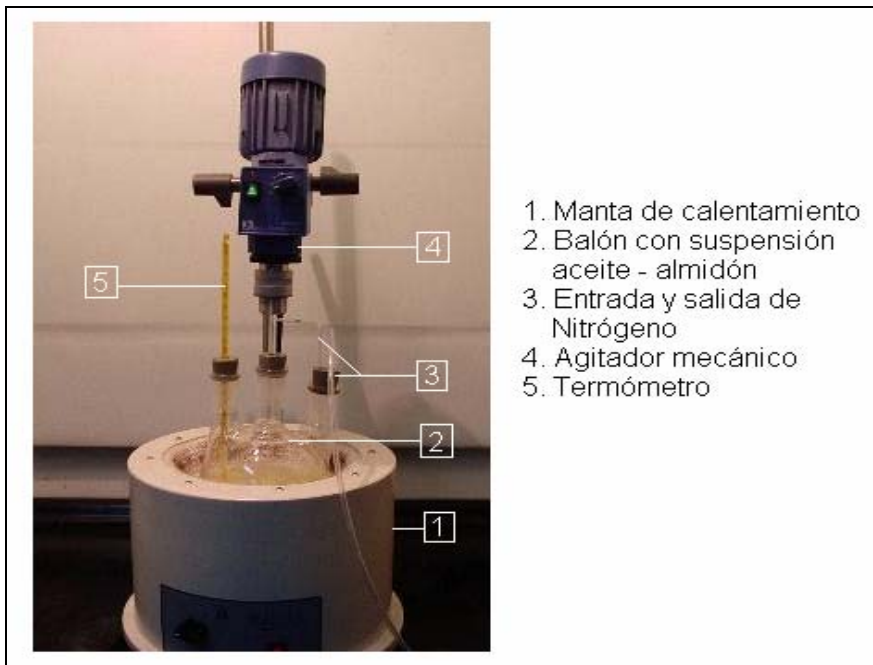
Se prepararon suspensiones en porcentaje P/V, desde el 1% hasta el 9%, bajo las siguientes condiciones de operación (ver figura 10):

Atmósfera inerte de Nitrógeno

Agitación mecánica de 200 rpm durante 150 minutos (2.5 horas)

Temperatura: 130 °C

Figura 10. Montaje preparación de suspensiones



Las cantidades de suspensiones preparadas y los pesos utilizados se registran en la tabla 5.

Tabla 5. Preparación suspensiones en % P/V sin catalizador

% P/V	Masa Almidón (g)	Masa Aceite (g)	Volumen (ml)
1	5	475	500
2	5.02	236.1	250
3	15	470	500
4	10	234	250
5	25	463	500
6	15.03	232.35	250
7	35.04	465	500
8	20.05	231.5	250
9	45	475.6	500

2.4.5 Preparación de suspensiones Aceite de higuera - Almidón de yuca, con catalizador ^(15,16)

De manera similar se procedió a la elaboración de las suspensiones con catalizador, agregando este último en un porcentaje correspondiente al 0.3% en peso de suspensión. El catalizador utilizado fue óxido de Plomo (PbO), normalmente usado en las reacciones de transesterificación, las cuales consisten en reacciones orgánicas donde un éster es transformado en otro a través del intercambio de grupos alcoxi. Se trabajó este catalizador teniendo en cuenta que los grupos funcionales presentes en las moléculas de los constituyentes del almidón y el aceite de higuera corresponden a los grupos reactivos necesarios para que se lleve a cabo una posible reacción de transesterificación. Además, sus características físicas: elevada densidad y coloración fuerte, facilita su identificación y remoción dentro de las suspensiones. Dado que las condiciones de activación de este catalizador son temperaturas y tiempos de reacción superiores a 120 °C y 90 minutos, respectivamente, se procedió a variar el tiempo de agitación de las suspensiones entre 80, 160, y 240 minutos, tal como se realizó con las suspensiones sin catalizador, con el fin de obtener las mejores condiciones de preparación y mayores valores en funcionalidad para estas suspensiones.

Se decidió mantener la temperatura en 130 °C para evitar cualquier alteración en la estructura de los constituyentes del almidón, siendo ésta válida dentro del proceso de activación del catalizador.

Posteriormente se procedió a la preparación de las suspensiones catalizadas bajo las siguientes condiciones de operación:

Atmósfera inerte de Nitrógeno

Agitación mecánica de 200 rpm durante 150 minutos (2.5 horas).

Temperatura: 130 °C

Las suspensiones preparadas fueron del 1, 3, 5, 7 y 9 % P/V. Las cantidades de suspensiones preparadas y los pesos utilizados se registran en la tabla 6.

Tabla 6. Preparación suspensiones en % P/V con catalizador

% P/V	Masa Almidón (g)	Masa Aceite (g)	Masa Catalizador (g)*	Volumen (ml)
1	3.07	285.95	0.89	300
3	9.04	283.15	0.89	300
4	8.01	186.6	0.58	200
5	15.10	280.90	0.89	300
7	21.05	278.20	0.89	300
9	27.02	274.54	0.90	300

* La cantidad de catalizador utilizada corresponde al 0.3 % en peso de suspensión

2.5 CARACTERIZACIÓN DE SUSPENSIONES

Las suspensiones preparadas con y sin la presencia de catalizador fueron caracterizadas en sus propiedades fisicoquímicas y de funcionalidad por medio de las siguientes pruebas:

- Gravedad Específica: Se midió la densidad con ayuda de un picnómetro y la gravedad específica se calculó con respecto a la densidad del agua a 25 °C.
- Viscosidad: Esta propiedad fue medida por medio de un viscosímetro Brookfield utilizando aguja tamaño 31, a una frecuencia de 200 rpm y una temperatura de 25.5 ± 0.5 °C.
- Índice de Hidroxilo: Se siguió el mismo procedimiento utilizado para medir grupos hidroxilos en el aceite puro.

La prueba se realizó para observar el aumento en grupos hidroxilo de la suspensión con respecto al valor que registra el aceite puro. La importancia de esta propiedad radica en que puede brindar un estimativo de los grupos hidroxilo de estas mezclas que se encuentran en capacidad de reaccionar.

- Análisis Infrarrojo: Los espectros infrarrojo fueron tomados a muestras del 4% P/V con y sin catalizador. Este análisis se realizó en el espectrofotómetro Bruker optik GMBH modelo Tensor 27 del laboratorio de análisis Instrumental de la UIS.

Los resultados de las pruebas anteriores se pueden observar en el siguiente capítulo.

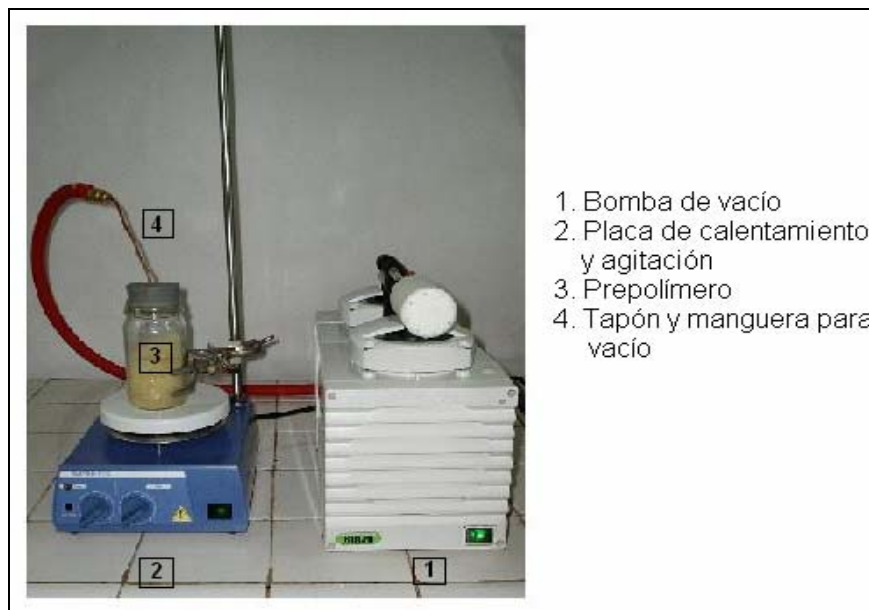
2.6 OBTENCIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO

El procedimiento consistía en determinar la masa de MDI y de suspensión requeridas para la elaboración de las láminas de poliuretano mediante el

cálculo de la relación NCO/OH (ver en el Anexo E el cálculo de esta relación), a partir de las moles de isocianatos contenidos en el MDI y de las moles de grupos hidroxilos presentes en las suspensiones; este último dato proveniente del índice hidroxilo medido a cada suspensión.

Ya determinada la relación NCO/OH y conocidas las masas a utilizar de los reactivos, se llevaron a cabo las reacciones de polimerización en frascos, donde se vertió la cantidad específica de suspensión a la cual se le aplicaba vacío para eliminar las burbujas que pudieran formarse bien sea por la presencia de humedad o de aire en las suspensiones. Posteriormente, se fundía el MDI y se agregaba a la suspensión, la cual se encontraba a la misma temperatura, aproximadamente 60 °C; seguidamente se iniciaba la agitación magnética e inmediatamente, se aplicaba vacío, hasta que la mezcla alcanzara cierta consistencia y viscosidad (formación del prepolímero, figura 11), luego de lo cual se suspendía el vacío y la agitación, y se vertía sobre moldes de 15 x 15 cm de largo y 3 mm de profundidad, dentro de los cuales se llevaba a cabo el curado.

Figura 11. Montaje usado para la polimerización



2.6.1 Condiciones de polimerización

Se analizaron dos factores principales: temperatura y tiempo de curado. Aunque la temperatura de reacción es una variable muy importante al momento de definir las características de los elastómeros a obtener, se decidió mantener en un valor constante dada la exotermicidad de la reacción y la complejidad de las condiciones bajo las cuales debía llevarse la reacción: agitación y bajas presiones.

Luego de la formación del prepolímero y su vertimiento en el molde, se sometió a curado a temperatura ambiente hasta su endurecimiento parcial, el cual ocurrió al cabo de dos horas. Posteriormente, se llevaba a un horno donde se sometió a curado a alta temperatura. Se ensayaron diversas condiciones de curado, variando la temperatura en 80, 100 y 120 °C y el tiempo de curado en 2, 4 y 6 horas. La propiedad tomada como parámetro de comparación fue la prueba de tensión mediante la curva de tensión - deformación de las láminas sintetizadas a partir de suspensión del 5% P/V sin catalizador.

Luego de establecidas las mejores condiciones de polimerización se procedió a elaborar láminas de elastómeros de poliuretano, manejando 4 relaciones NCO/OH= 1.0, 0.9, 0.8 y 0.7, para el caso de las suspensiones sin catalizador.

Dada la alta reactividad entre las suspensiones con catalizador y el MDI, solo pudieron hacerse elastómeros a partir de estas suspensiones, para relaciones NCO/OH = 0.8. Para relaciones mayores, la reacción avanzó de manera instantánea, que se favoreció aún más por la exotermicidad de la misma, sin dar tiempo a la formación de láminas adecuadas para su evaluación, mientras que para relaciones menores, las láminas obtenidas eran de consistencia blanda.

Además de buscar cierto grado de comparación entre los elastómeros provenientes de suspensiones con y sin catalizador, se trabajó solo hasta una relación NCO/OH = 1.0 debido a que relaciones mayores provocan reacciones muy rápidas que generan materiales de alta rigidez.

El listado de láminas obtenidas y la cantidad de reactivos utilizados se encuentran en las tablas 7 y 8.

2.6.2 Caracterización de Elastómeros

Dentro de las pruebas efectuadas para la caracterización de los elastómeros se tienen:

- Gravedad Específica: Se desarrolló según la norma ASTM D792 - 86, teniendo como referencia la densidad del agua a 25 °C (0.9969 g/ml).
- Solubilidad: Se efectuó de acuerdo a la norma ASTM D543 - 87. La prueba se realizó sumergiendo las muestras en cada solvente durante 20 minutos, observando los cambios que podían ocurrir en dichas muestras; los solventes utilizados fueron: Agua destilada, Acido clorhídrico (HCl) en solución al 10 % en peso, Hidróxido de sodio (NaOH) en solución al 10 % en peso, etanol analítico, acetona, tolueno, estireno, varsol y gasolina. Es importante recordar que los poliuretanos no solubilizan por la formación de redes y la fortaleza de los enlaces uretano ⁽¹²⁾. El área de cada muestra fue de 6.72 cm² (1.04 in²).

Tabla 7. Láminas sintetizadas a partir de suspensiones sin Catalizador

Nombre	% Almidón en la suspensión	Masa suspensión (g)	Masa MDI (g)	Relación NCO/OH
0PU1	0.0	56.01	20.02	1.0
0PU2		57.04	18.32	0.9
0PU3		59.0	16.92	0.8
1PU1	1.0	55.06	20.9	1.0
1PU2		56.02	19.14	0.9
1PU3		58.06	17.64	0.8
1PU4		59.04	15.71	0.7
2PU1	2.0	55.04	21.4	1.0
2PU3		58.03	17.74	0.8
3PU1	3.0	55.05	21.34	1.0
3PU2		56.03	19.54	0.9
3PU3		58.03	18.0	0.8
3PU4*		59.02	15.99	0.7
4PU1	4.0	55.02	22.72	1.0
4PU3		58.04	19.11	0.8
5PU1	5.0	54.05	22.37	1.0
5PU2		55.04	20.5	0.9
5PU3		57.04	18.88	0.8
5PU4*		58.53	16.98	0.7
6PU1	6.0	55.04	21.23	1.0
6PU3		58.02	17.92	0.8
7PU1	7.0	55.04	22.12	1.0
7PU2		56.03	20.25	0.9
7PU3		58.04	18.64	0.8
7PU4*		59.04	16.6	0.7
8PU1	8.0	55.02	21.85	1.0
8PU3		58.01	18.44	0.8
9PU1	9.0	55.03	21.61	1.0
9PU2		56.02	19.8	0.9
9PU3		58.03	18.23	0.8
9PU4*		59.04	16.23	0.7

* Estas láminas se expusieron posteriormente a tiempo adicional de curado a temperatura ambiente dada su textura pegajosa.

Tabla 8. Láminas sintetizadas a partir de suspensiones con Catalizador

Nombre	%Almidón en la suspensión	Masa suspensión (g)	Masa MDI (g)	NCO/OH
1PU3-1	1.0	57.01	18.71	0.8
3PU3-1	3.0	58.05	18.44	0.8
5PU3-1	5.0	56.03	18.51	0.8
7PU3-1	7.0	58.03	18.87	0.8
9PU3-1	9.0	57.05	18.91	0.8

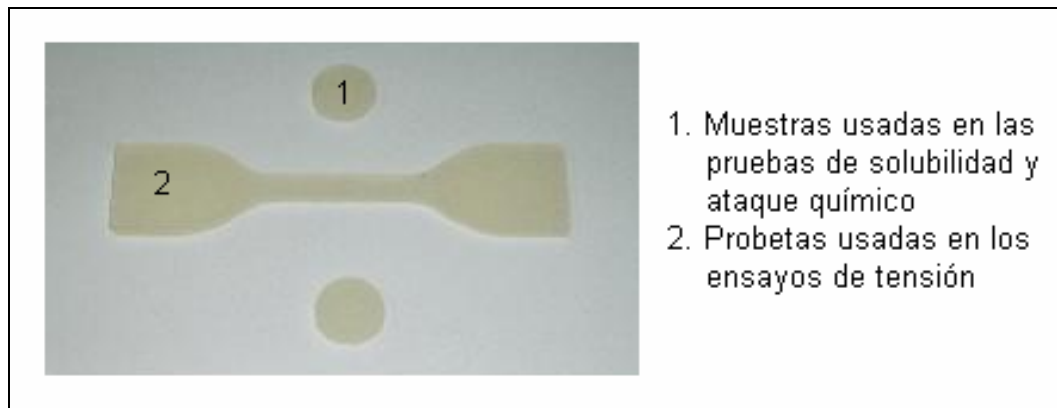
- **Ataque Químico:** Se efectuó de acuerdo a la norma ASTM D543-87. Tomando como referencia cinco de los solventes utilizados en las pruebas de solubilidad y tratando de cubrir una amplia gama de sustancias, se sometieron a ataque químico tres muestras de relación NCO/OH = 1.0 y 0.8, estas últimas, a partir de suspensiones con y sin catalizador. Los solventes escogidos fueron: Acido clorhídrico (HCl) en solución al 10 % en peso, Hidróxido de sodio (NaOH) en solución al 10 % en peso, etanol, varsol y estireno, este último teniendo en cuenta que uno de los posibles usos de estos poliuretanos va encaminado a la obtención de Redes Interpenetradas de Polímeros (IPN's) de forma secuencial, utilizando estireno para su posterior polimerización dentro de la matriz del poliuretano. El área de exposición a los reactivos fue de 6.72 cm² (1.04 in²).

En la figura 12 se observan las muestras circulares utilizadas en las pruebas de solubilidad y ataque químico.

- **Dureza:** Se llevó a cabo conforme a la norma ASTM D785. La dureza Shore A se midió utilizando un durómetro, el cual se colocó sobre 15 puntos diferentes de la lámina y se tomó el valor promedio.

- Prueba de Tensión: Se desarrolló según la norma ASTM D638. Los ensayos se realizaron en una máquina universal INSTROM, ubicada en el laboratorio de Resistencia de materiales de la escuela de Ingeniería Civil de la UIS. Las pruebas fueron realizadas a probetas como la mostrada en la figura 12, a 20 °C, a una velocidad de deformación de 2.5 cm/s.

Figura 12. Probetas empleadas para las pruebas de solubilidad, ataque químico y resistencia a la tensión.



- Análisis Termogravimétrico: Se realizó en una balanza termogravimétrica TA 2050 a una velocidad de 10 °C/min y flujo de nitrógeno de 100 ml/min, pasando muestras de elastómeros provenientes de aceite puro, así como de suspensiones con y sin catalizador.
- Flamabilidad: Se desarrolló siguiendo la norma ASTM D4804-88. Se observaron características tales como color de la llama, formación de hollín y capacidad de propagación de la llama.

Los resultados de estas pruebas se pueden encontrar en el próximo capítulo.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE REACTIVOS

Las características del aceite de higuera y del almidón de yuca usados para la elaboración de las suspensiones se resumen en la tabla 9.

Tabla 9. Propiedades fisicoquímicas del aceite de higuera y del almidón

Propiedades medidas para el aceite	
Gravedad específica *	0.9576
Viscosidad (cP) **	488.0
Índice Hidroxilo (mg KOH/g muestra)	160.0
Valor Ácido (mg KOH/g muestra)	2.329
Propiedades medidas para el almidón	
Gravedad específica *	2.02
Índice Hidroxilo (mg NaOH/g muestra)	1.96

* Gravedad específica respecto a la densidad del agua a 25 °C (0.9969 g/ml).

** Viscosidad medida a 26.6 ± 0.3 °C, a una frecuencia de 200 rpm, utilizando aguja tamaño 31, para viscosímetro marca Brookfield.

- Cromatografía de Gases: el análisis se realizó en un cromatógrafo de gases de alta resolución con detector selectivo de masas. Los metilesteres de ácidos grasos (FAME's) presentes en la muestra de aceite se identificaron con base en sus espectros. Los principales componentes encontrados así como sus cantidades relativas se observan a continuación:

Tabla 10. Composición del aceite de higuera

Componente	Porcentaje (%)
Ácido palmítico	0.77
Ácido linoléico	3.22
Ácido oleico	3.46
Ácido esteárico	0.95
Ácido 9,10,12 - trihidroxiocetadecanoico	0.37
Ácido ricinoléico	90.36

En el Anexo A se observa un informe preciso de este análisis entregado por el Laboratorio de Cromatografía de la UIS.

- **Análisis Infrarrojo:** En el Anexo B se muestra el espectro infrarrojo realizado al aceite de higuera, observándose, las bandas correspondientes al grupo OH, enlaces C-C, C=C, CH₂, CH₃ y CH.
- **Análisis termogravimétrico (TGA):** se realizó al almidón de yuca, observándose primero un descenso en el peso antes de los 100 °C por causa de la humedad presente en la muestra y luego, el proceso de descomposición que ocurre por encima de los 300 °C. La curva de este análisis se puede observar en el Anexo C.

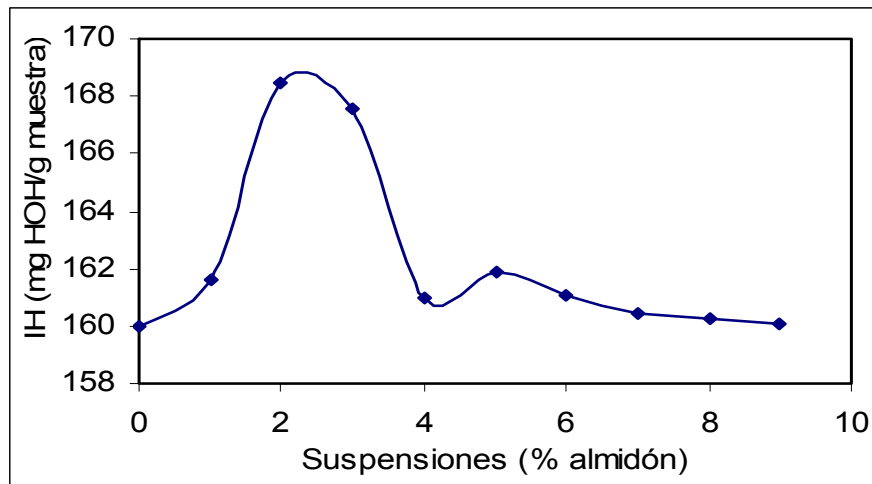
3.2 SELECCIÓN DE PARÁMETROS DE PREPARACIÓN DE SUSPENSIONES

3.2.1 Contenido de almidón

Inicialmente se trabajó a 100 °C con agitación mecánica, dado que a esta temperatura ya se ha presentado el rompimiento de los gránulos de almidón; los parámetros observados en primera instancia fueron la sedimentación del almidón y el índice de hidroxilo. Para suspensiones de contenido de almidón mayor al 7 % P/V, el almidón sedimentaba al momento de suspender la

agitación. Por otra parte, el índice de hidroxilo varió a lo largo de dicho intervalo, observándose los valores más altos para las suspensiones de concentración intermedia y un descenso en las suspensiones del 8 y 9 % P/V; por las razones anteriores se decidió trabajar solo hasta este porcentaje.

Figura 13. Índice de hidroxilo de suspensiones a 100 °C



La adición de almidón de yuca en el aceite de higuera tiene como principal objetivo el incremento en grupos hidroxilo de dicho aceite aprovechando la estructura y composición características de los constituyentes del almidón ricos en este grupo funcional, que proporcionen mayor cantidad de sitios reactivos en la síntesis de poliuretanos.

3.2.2 Condiciones de Preparación de suspensiones

En las figuras 14 y 15 se observa la tendencia del índice de hidroxilo de las suspensiones variando respectivamente temperatura y tiempo de agitación. A partir de estos comportamientos y tomando como parámetro de elección el índice de hidroxilo, se tomaron los valores de temperatura y tiempo de agitación para los cuales dicha propiedad fuese mayor.

Figura 14. Índices de Hidroxilo de Suspensión 5% P/V sin catalizador, a diferentes temperaturas de agitación.

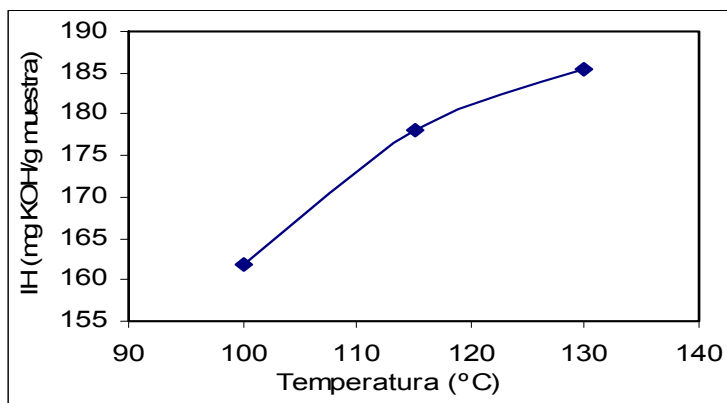
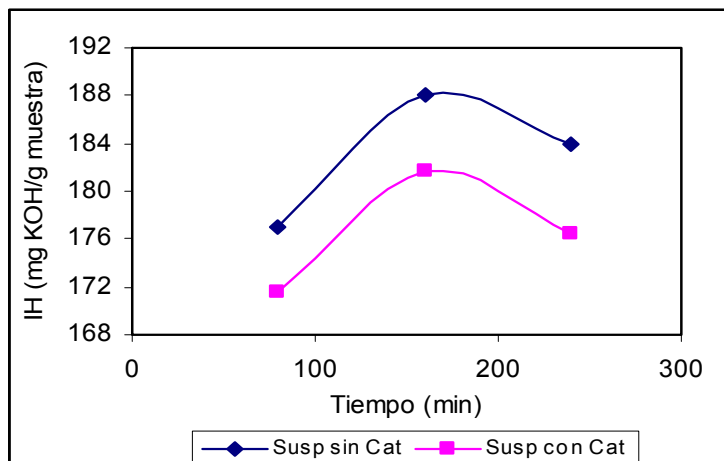


Figura 15. Índices de Hidroxilo de Suspensión 5% P/V con y sin catalizador, a diferentes tiempos de agitación.

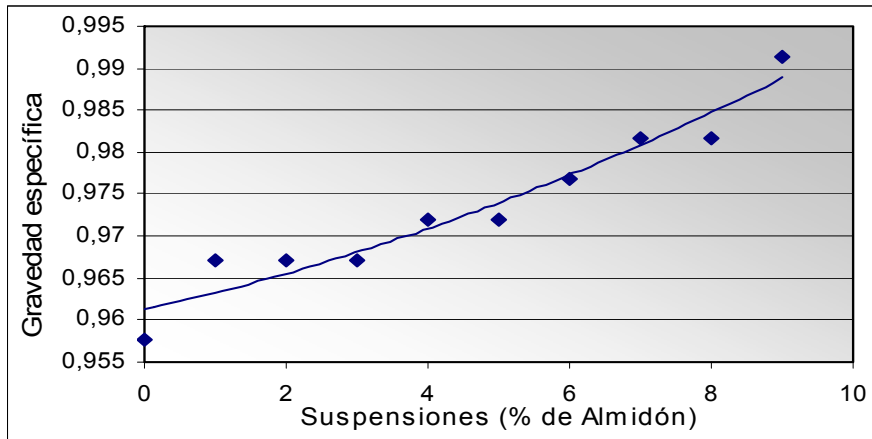


Con estos resultados, se procedió a trabajar a una temperatura de 130 °C y tiempo de agitación de 2.5 horas, en atmósfera inerte de Nitrógeno.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE SUSPENSIONES

3.3.1 Suspensiones Sin Catalizador

Figura 16. Gravedad Específica de las suspensiones sin catalizador *



* Respecto a la densidad del agua a 25 °C (0.9969 g/ml).

En las figuras 16 y 17 se observa el aumento en las gravedades específicas y viscosidades de las suspensiones. La figura 18 muestra el comportamiento del índice hidroxilo de las suspensiones al aumentar el contenido de almidón de las mismas; dicho comportamiento puede ser causado por el desorden en la orientación de los grupos hidroxilo, bien sea hacia fuera o adentro de las moléculas del almidón, lo cual, adicional al bajo índice hidroxilo del almidón, termina por aportar muy poco a la funcionalidad de la suspensión.

Figura 17. Viscosidades de suspensiones con y sin catalizador

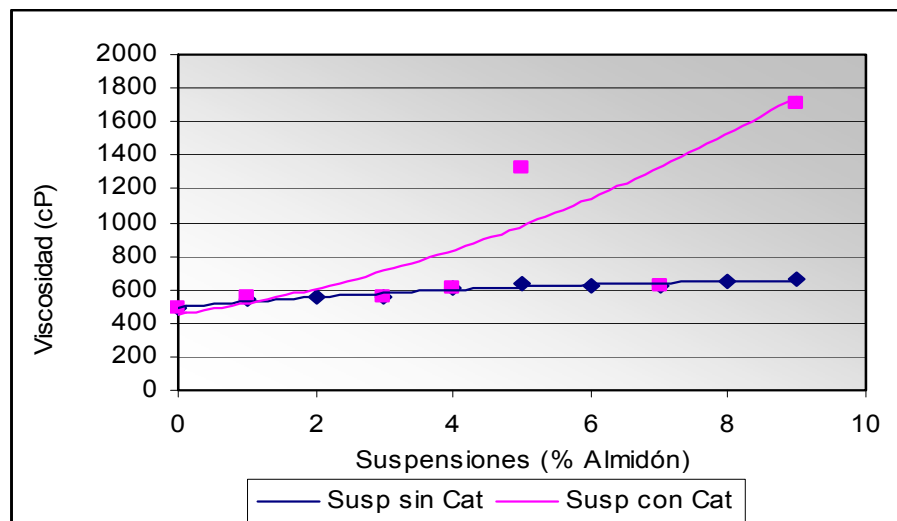
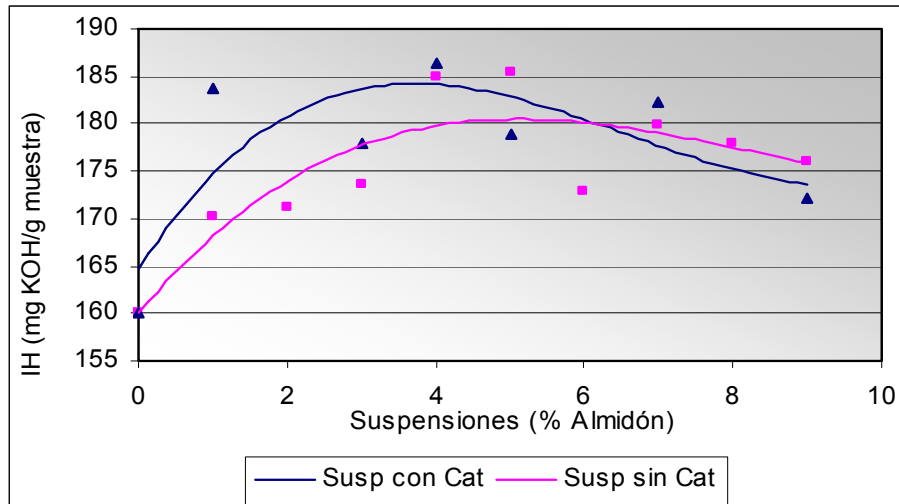


Figura 18. Índices hidroxilo de las suspensiones con y sin catalizador



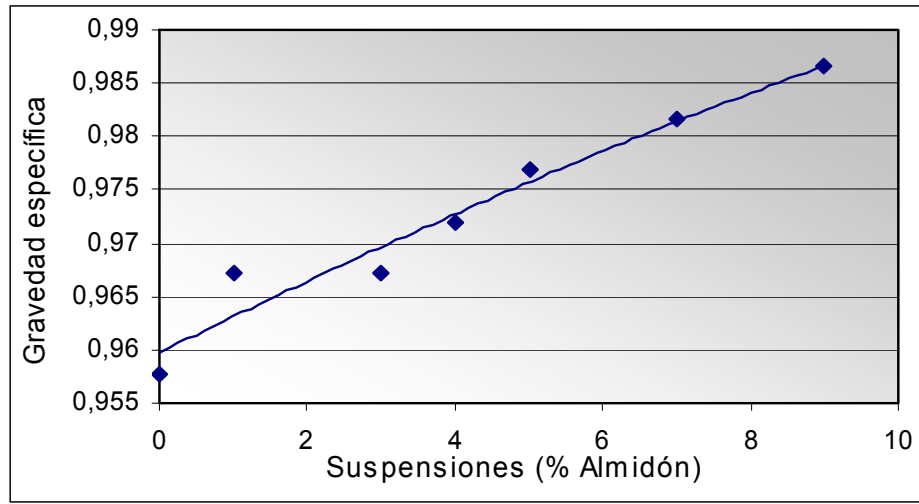
Los valores de las propiedades fisicoquímicas de las suspensiones con y sin catalizador se muestran en el Anexo D.

3.3.2 Suspensiones Con Catalizador

Al igual que en las suspensiones sin catalizador, en este caso también se observó un aumento en las gravedades específicas (figura 19) y viscosidades de las suspensiones con el aumento en la composición de almidón de las mismas, a la vez que se notó un comportamiento similar en el índice de hidroxilo con respecto al que presentaron las suspensiones sin catalizador, tal como se muestra en la figura 18.

Entre los dos tipos de suspensiones se alcanzan a apreciar algunas diferencias: las que contienen catalizador muestran una alta homogeneidad luego de transcurrido cierto tiempo, fenómeno que no se presenta en las suspensiones sin catalizador dado que sufren sedimentación del almidón; además, las viscosidades registran valores mayores para las suspensiones en las que se usó catalizador, advirtiendo una posible incorporación a nivel molecular entre el aceite y el almidón.

Figura 19. Gravedad Específica de las suspensiones con catalizador *



* Respecto a la densidad del agua a 25 °C (0.9969 g/ml).

En el Anexo B se presenta el espectro de Infrarrojo de las suspensiones del 4 % P/V, con catalizador y sin catalizador. Cabe resaltar la similitud en ambos espectros en los cuales se puede observar con claridad los picos correspondientes al grupo hidroxilo “OH” (3390 cm^{-1}), tensión de grupos carbonilo “C = O” (1740 cm^{-1}), flexión “C – CH₃” (1370 cm^{-1}), y tensión alcoxi “C – O” (1240 cm^{-1}), entre otros. Desafortunadamente no se pudo contar con técnicas más especializadas que permitieran la identificación de posibles nuevos componentes en estas suspensiones.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO

Los elastómeros sintetizados fueron obtenidos en forma de láminas de 15 x 15 cm de lado y 3.2 ± 0.4 mm de espesor.

El tiempo de reacción para los poliuretanos sintetizados a partir de suspensiones sin catalizador fue de aproximadamente 2.5 minutos, mientras

que para los elastómeros a partir de suspensiones con catalizador fue de 2 minutos.

Inicialmente se modificaron tiempo de curado y temperatura de curado, para escoger las mejores condiciones de polimerización, las cuales se pueden analizar en las figuras 20 y 21, escogiendo como parámetro de comparación y elección la resistencia a la tensión.

Se obtuvieron elastómeros de poliuretano utilizando suspensiones del 5% P/V con una relación NCO/OH = 0.8 (5PU3). Si bien los mejores resultados en cuanto a la resistencia a la tensión se observaron para una temperatura de 120 °C y un tiempo de curado de 6 horas, la diferencia con respecto a las condiciones de 100 °C y 4 horas de curado es muy pequeña, por lo que decidió tomarse estas dos últimas como condiciones de polimerización, además que esta reducción en tiempo y temperatura de curado conlleva a un ahorro energético significativo.

Figura 20. Pruebas de tensión a láminas con diferentes temperaturas de curado

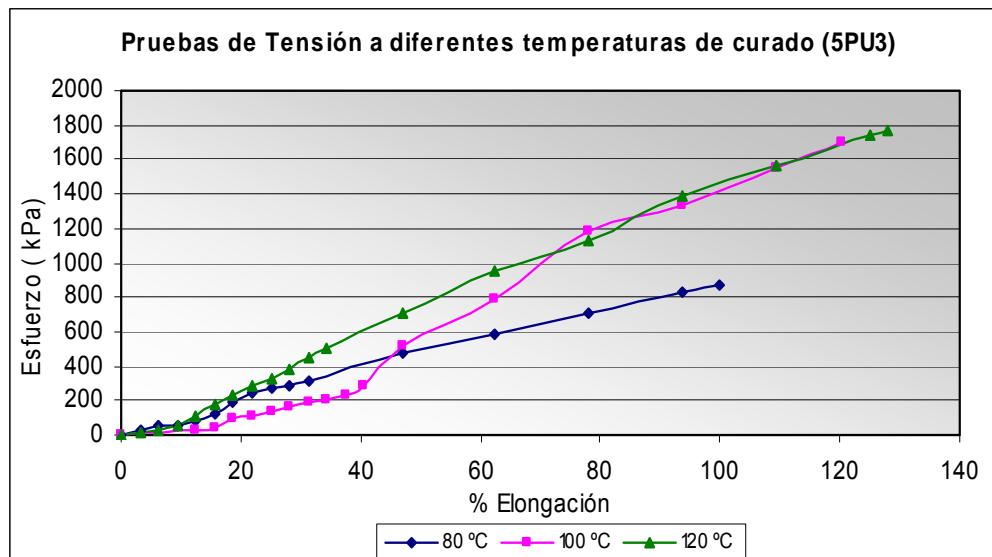
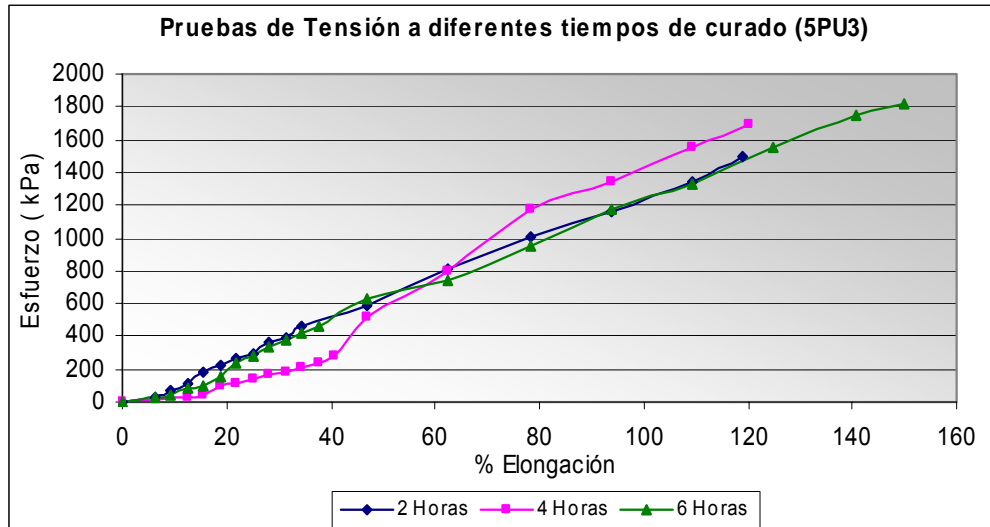
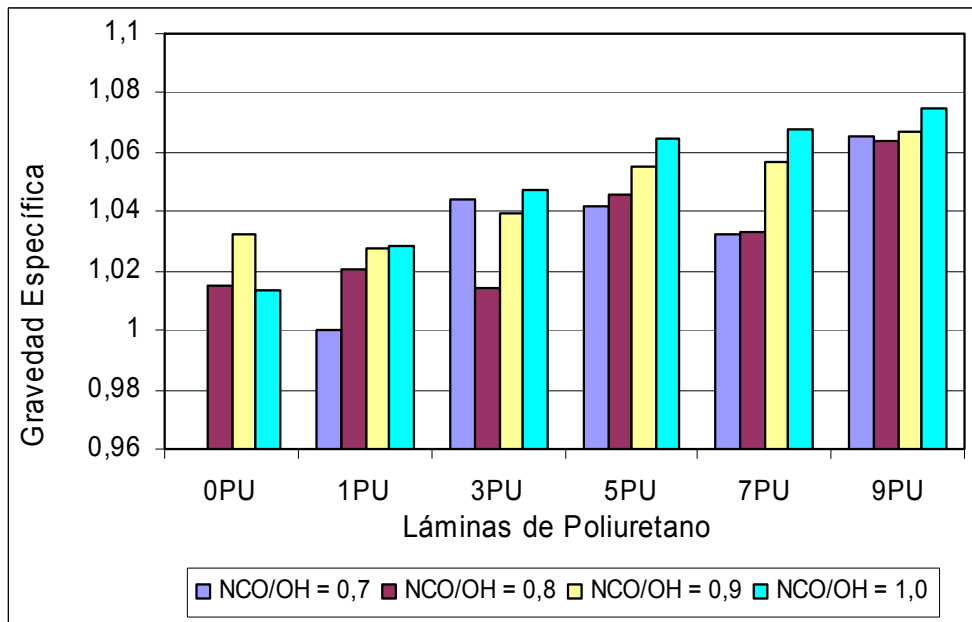


Figura 21. Pruebas de tensión a láminas con diferentes tiempos de curado



3.4.1 Gravedad específica

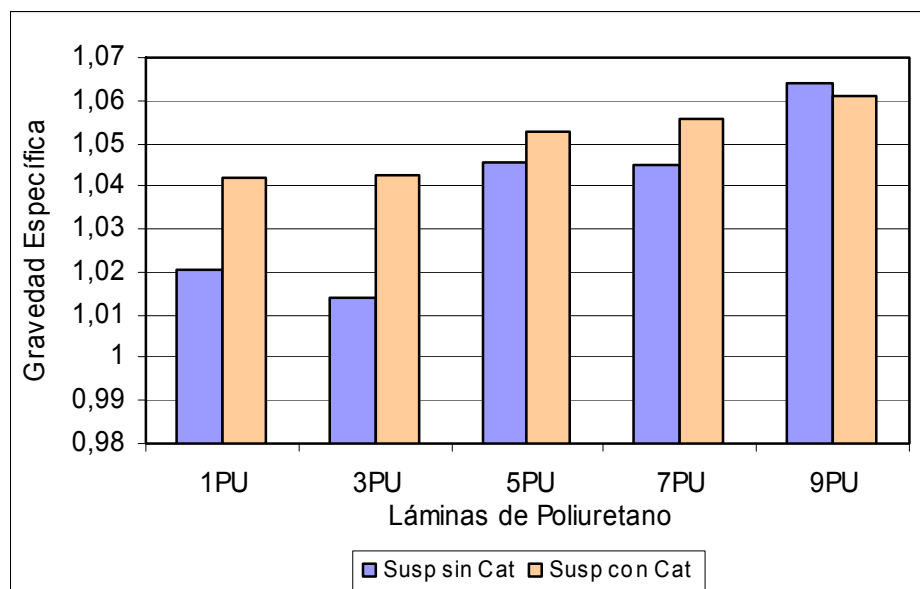
Figura 22. Gravedad específica de poliuretanos a partir de suspensiones sin catalizador *



Las figuras 22 y 23 muestran que la gravedad específica aumenta con el incremento de la relación NCO/OH y con el aumento en el contenido de

almidón de las suspensiones base. Ambas situaciones pueden explicarse en torno a la funcionalidad: para el primer caso, dada una mayor cantidad de grupos isocianato, se tiene también una mayor presencia de sitios reactivos que hacen posible un mejor entrecruzamiento en las redes; en el segundo caso, gracias al aumento en el contenido de almidón se cuenta con una cantidad superior de grupos hidroxilo, que tiende a incrementar el número de enlaces uretano del elastómero a la vez que actúa como agente de relleno entre los espacios libres de las redes.

Figura 23. Gravedad específica de poliuretanos a partir de suspensiones con y sin catalizador (Relación NCO/OH = 0.8) *



* Gravedad específica respecto a la densidad del agua a 25 °C (0.9969 g/ml).

En general, se presentaron valores de gravedad específica más altos para los elastómeros de suspensiones con catalizador que los de su serie homóloga de suspensiones sin catalizador (relación NCO/OH = 0.8), lo cual permite suponer una mejor disposición molecular para los primeros, que les permitiera aumentar la cantidad de enlaces posibles.

3.4.2 Solubilidad

Se observó mayor vulnerabilidad en las muestras de menor relación NCO/OH (0.8), los cuales mostraron comportamientos similares para las suspensiones hechas con y sin catalizador.

Ante el agua y los compuestos inorgánicos no se presentó solubilidad y las muestras permanecieron inalterables.

Las muestras sometidas a etanol, varsol y gasolina, registraron hinchamiento del material representado por un leve aumento en el peso, sin embargo no se presentó solubilidad de la lámina.

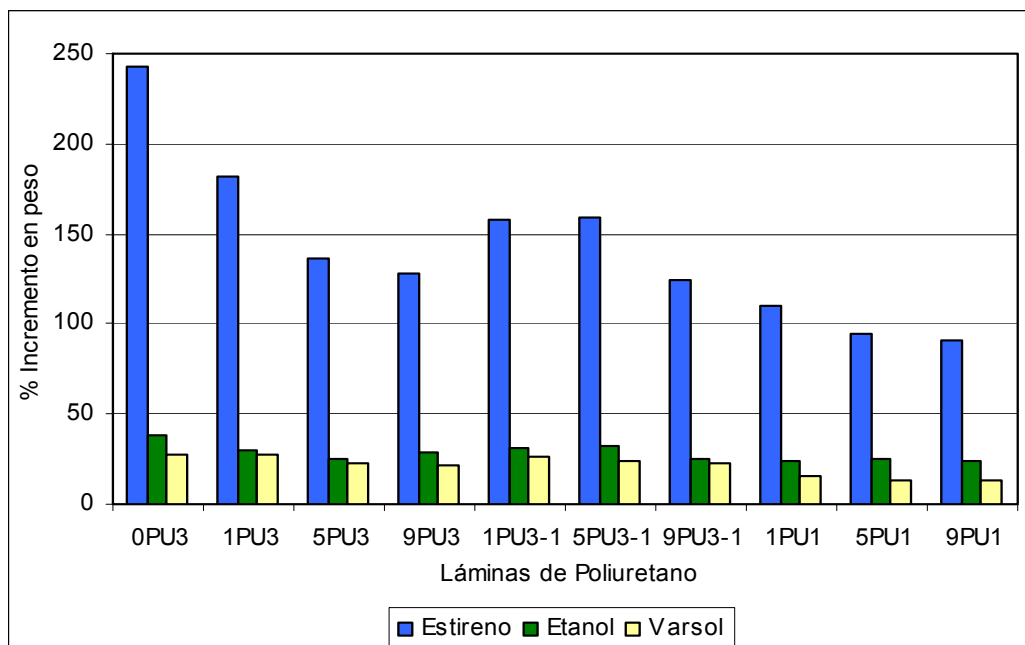
Con la acetona las muestras de relación $NCO/OH = 0.8$ a partir de suspensiones sin catalizador presentaron brillo e hinchamiento; además, el aumento en el peso es mayor cuando el contenido de almidón disminuye. Para las muestras a partir de suspensiones con catalizador también se tiene esta última tendencia.

Para el caso del tolueno y el estireno se observó un alto grado de hinchamiento, sin solubilidad; el hinchamiento disminuyó con el aumento en el contenido de almidón de las suspensiones base, posiblemente debido a la acción de relleno que ejerce este carbohidrato dentro de las redes de polímero.

3.4.3 Ataque Químico

Los resultados se muestran en la figura 24. Como era de esperarse, por lo antecedido en las pruebas de solubilidad, las muestras de poliuretano sometidas al ataque de Hidróxido de Sodio (NaOH) al 10% y del Ácido Clorhídrico (HCl) al 10 %, no registraron cambios en el peso de las muestras.

Figura 24. Ataque químico de solventes a poliuretanos



En el caso del varsol como solvente, se observó para todas las muestras un aumento en el peso final, reflejado en el hinchamiento presentada principalmente en los bordes, los cuales se tornaron traslúcidos. Con el aumento en el contenido de almidón el grado de hinchamiento disminuyó.

Para las muestras atacadas con etanol, se observó igualmente hinchamiento y decoloración en las láminas. Al igual que en el caso del varsol, el fenómeno disminuyó con el aumento en el contenido de almidón y de la relación NCO/OH. Es importante destacar que comparado con las muestras provenientes solo de aceite, la incorporación de almidón provoca un menor ataque por parte del etanol.

Por último, se realizó el ataque con estireno, compuesto aromático que como los de su familia, tiene la propiedad de atacar los poliuretanos mediante su difusión a través de las redes uretano ⁽¹⁷⁾. Los poliuretanos que resultaron más afectados al finalizar la prueba fueron los de aceite (0PU3), lo que indica

que el almidón le ha otorgado una mejor resistencia a los elastómeros ante este tipo de compuesto. Como en los dos solventes anteriores, el fenómeno de hinchamiento disminuyó al aumentar la relación NCO/OH y el contenido de almidón en las suspensiones originales.

3.4.4 Dureza

Los valores de dureza Shore A aumentaron para los poliuretanos con el incremento en el contenido de almidón así como en la relación NCO/OH desde 0.7 a 1.0, hecho que se justifica por el mayor grado de entrecruzamiento que se alcanza. Las estructuras del MDI y de las unidades constituyentes del almidón hacen que el nivel de reticulación de las redes de polímero sea elevado, repercutiendo en un elastómero más denso con menor movilidad intermolecular debido al mayor número de enlaces uretano, lo cual propicia un aumento en la dureza de estos materiales a medida que se hace mayor la concentración de estos reactivos en la lámina.

Figura 25. Dureza Shore A en elastómeros de poliuretano.

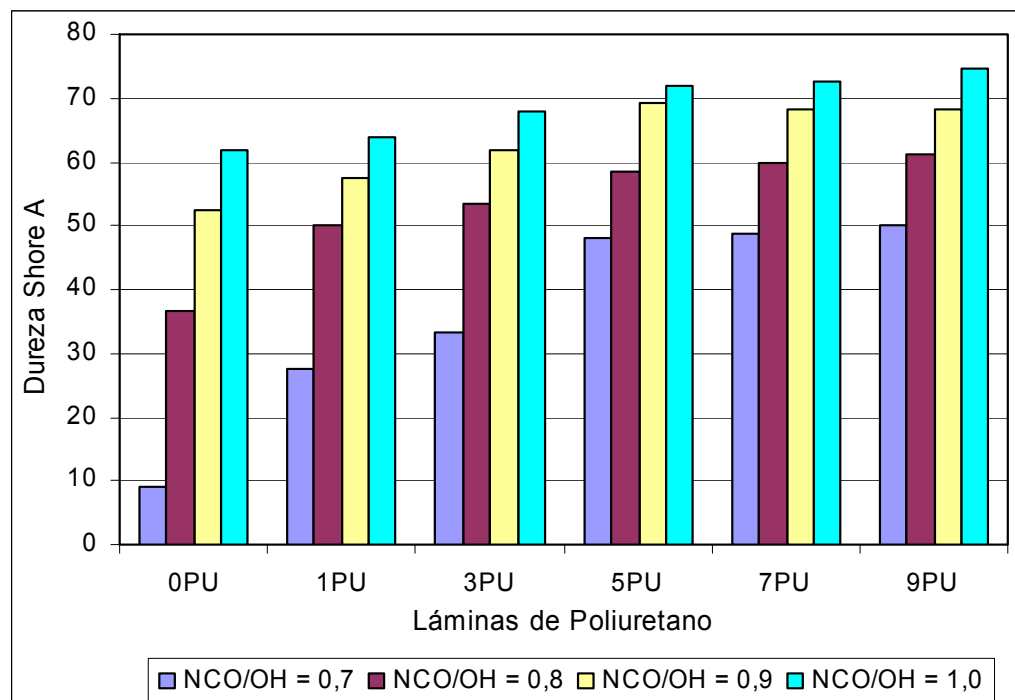
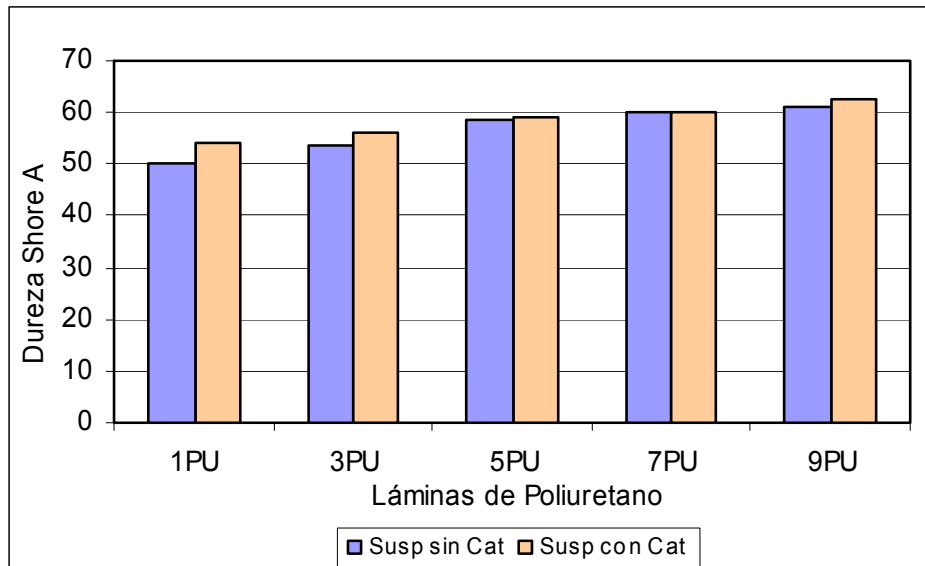


Figura 26. Dureza Shore A entre elastómeros de poliuretano a partir de suspensiones catalizadas y no catalizadas.



El comportamiento de la dureza en los elastómeros a partir de suspensiones sin catalizador puede observarse en la figura 25. En la figura 26 se puede apreciar como la dureza de los materiales poliméricos provenientes de suspensiones catalizadas reporta en general mayores valores que los mostrados por los resultantes de suspensiones sin catalizador.

3.4.5 Pruebas de Tensión

Las pruebas de tensión fueron realizadas a los elastómeros sintetizados. En el Anexo J se encuentran los valores correspondientes a estas pruebas.

En la gráfica 27 se puede observar el comportamiento que registraron las láminas al ser sometidas a esfuerzos variables, así como el porcentaje de elongación que tuvieron. Estas gráficas muestran el aumento en los valores de esfuerzo al aumentar el contenido de almidón, para las cuatro relaciones NCO/OH manejadas. En general se puede apreciar que los valores más altos de esfuerzo soportado se presentaron para los elastómeros de relación NCO/OH = 1.0, los cuales además, tienden a ser mayores con el incremento

en el contenido de almidón. De igual manera se observaron valores de elongación elevados, aunque menores que los provenientes de aceite solo, por lo que se puede afirmar que el almidón además de servir como agente entrecruzante que otorga rigidez y dureza a la cadena polimérica, proporciona una alta concentración de grupos hidroxilo, que junto con los grupo isocianato que ofrece el MDI, permite una elevada formación de enlaces uretano (favorecida además por la temperatura de curado), los cuales le otorgan una gran capacidad de deformación a los elastómeros, que tienden a la ruptura a altas elongaciones⁽²³⁾. Dicha capacidad de deformación también se ve favorecida por la presencia de cadenas largas en la molécula del aceite, que le brinda características de elasticidad al elastómero.

En la gráfica 28 se pueden comparar las curvas tensión deformación de los elastómeros procedentes de suspensiones sin catalizador, de relación NCO/OH = 0.8, con los elastómeros obtenidos a partir de suspensiones con catalizador. Se observa la superioridad en propiedades tensiles, tanto en carga máxima soportada como en porcentaje de elongación, para las láminas provenientes de suspensiones catalizadas, de bajo contenido de almidón. Como ha sido explicado anteriormente, para estas suspensiones se presentó una mejor distribución de almidón que favoreció la composición de la lámina al momento de su polimerización. Este hecho produjo, al parecer, compuestos con mejores propiedades que las mostradas por láminas provenientes de suspensiones sin catalizador, las cuales aunque tuvieron valores de elongación y esfuerzos satisfactorios, pudieron haber sufrido ruptura en sitios con mayor dominio de componentes amiláceos, dada su estructura cíclica que además puede proporcionar cierta rigidez. Estos sitios de ruptura en los materiales procedentes de suspensiones con catalizador, al estar mejor distribuidos provocan una mejor repartición del esfuerzo a través de los enlaces uretano, que además aumentan el grado de entrecruzamiento, resultando en una mejoría de estas propiedades.

Figura 27. Curvas esfuerzo - deformación para los elastómeros de poliuretano a diferentes relaciones NCO/OH

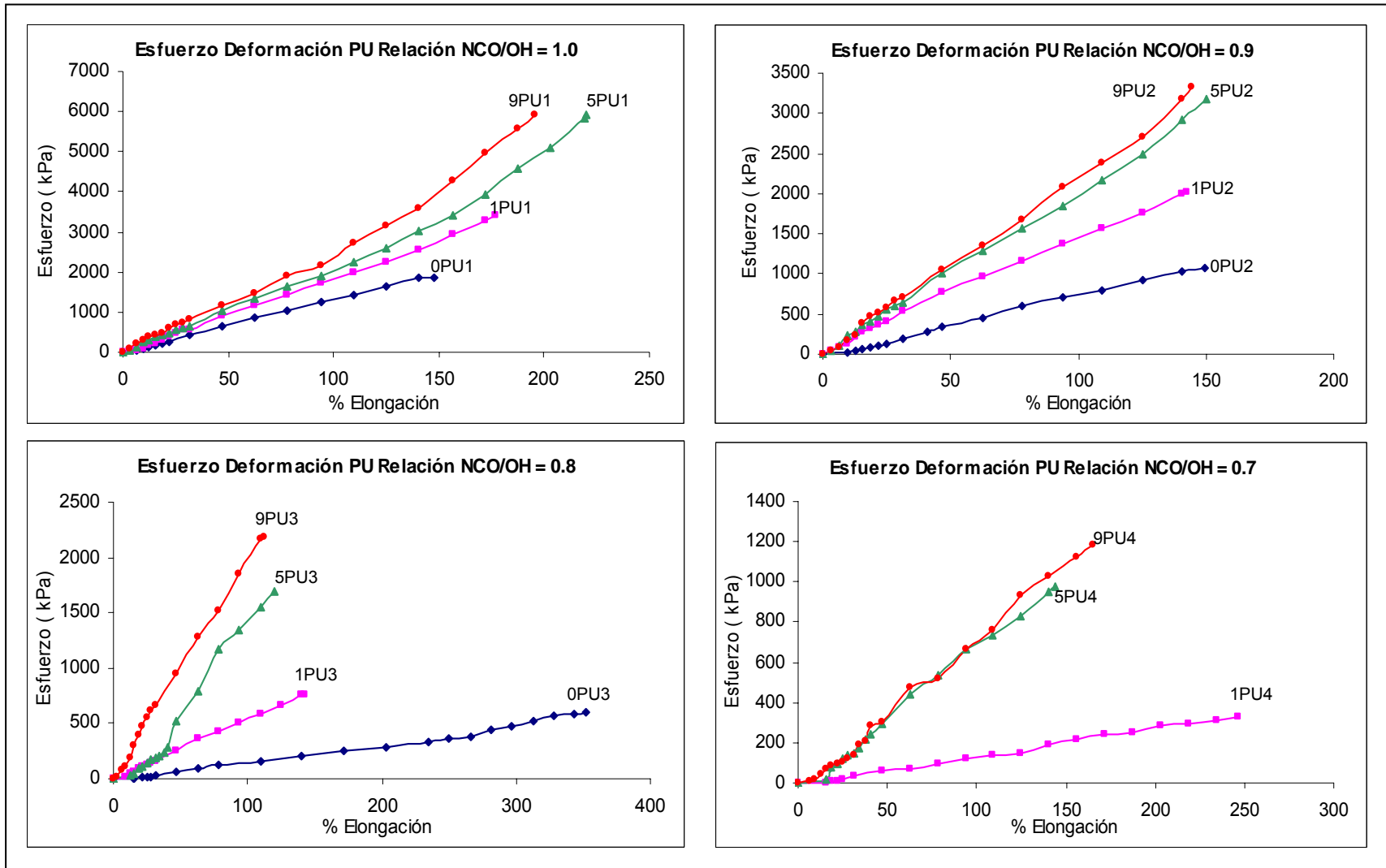
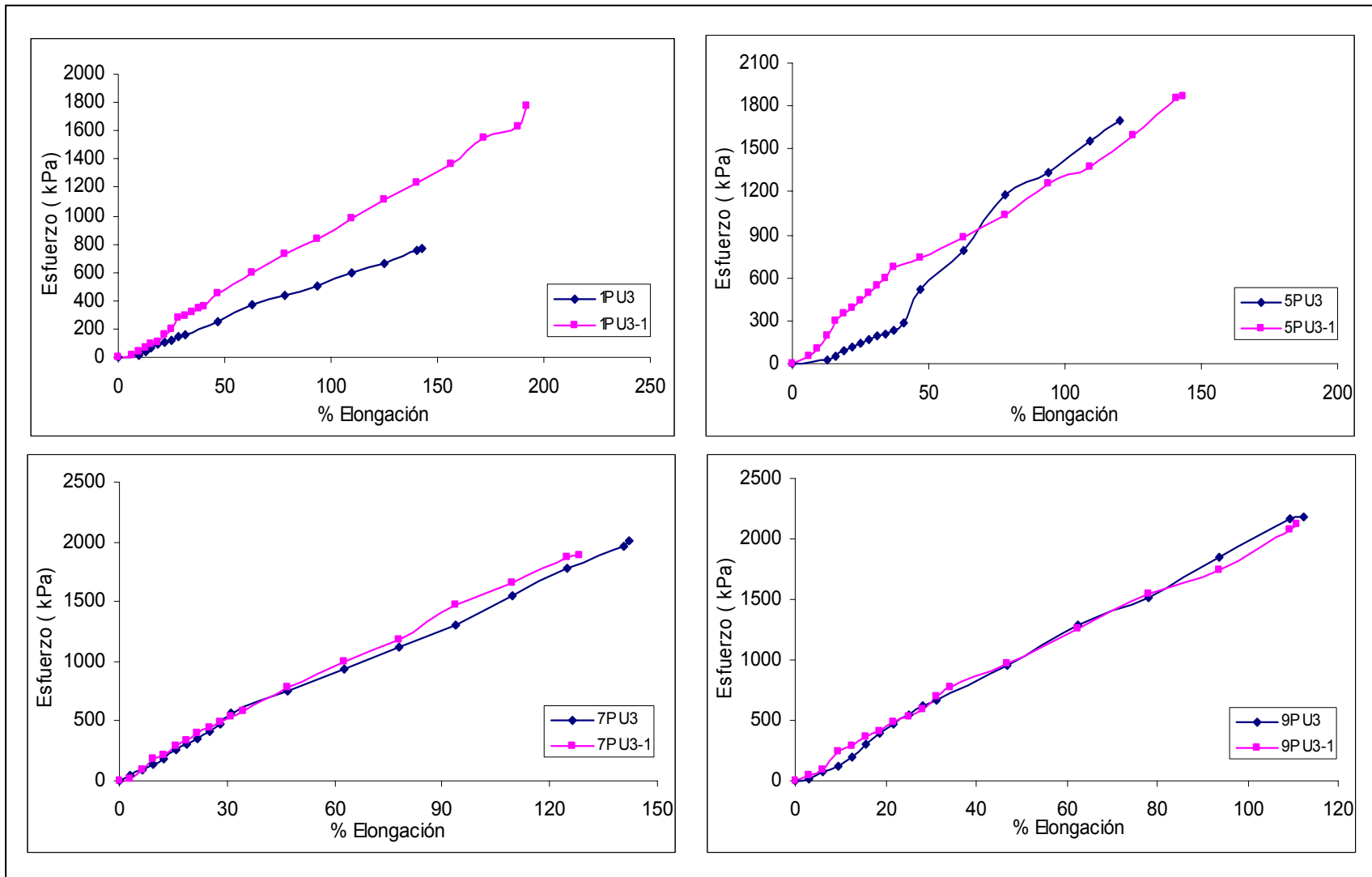


Figura 28. Curvas esfuerzo - deformación para elastómeros de relación NCO/OH = 0.8, con y sin catalizador



En general se observa como los valores de módulo de Young, así como los de energía para la ruptura de las probetas (calculada esta última como el área bajo la curva esfuerzo - deformación) durante las pruebas de tensión, aumentaron con el incremento en el contenido de almidón y en la relación NCO/OH (ver Anexo J).

3.4.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico permite analizar el proceso de degradación térmica de los elastómeros de poliuretano. Los resultados de este análisis se muestran en el Anexo C.

Se observó en todas las muestras una curva dominada por tres regiones: La primera, ubicada entre los 220 y 340 °C, que corresponde al comienzo de la degradación donde posiblemente volatilizan compuestos de cadena corta presentes en la muestra; recordemos que el aceite de higuera está formado en un 90% por ácido ricinoléico constituyendo las redes de poliuretano en el momento de la polimerización, mientras que el 10% restante puede estar formando compuestos de bajo peso molecular con el almidón o el MDI, o dispersos en la matriz polimérica (este descenso en el peso de la muestra puede ser causado por la separación de estos compuestos). La segunda región, comprendida entre 340 - 440 °C, puede ser por la volatilización de las ramificaciones presentes en las moléculas que se encuentran formando los enlaces uretano: secciones de ácidos, ésteres o isocianato que están unidos a la red principal, pero que no alcanzaron a reaccionar, así como compuestos de peso molecular promedio o almidón presente en los elastómeros, y comienza la descomposición de las redes uretano. La tercera región, que se encuentra entre los 440 y 540 °C representa el final del proceso, en el que por efecto de las elevadas temperaturas se presenta seguramente la ruptura de los enlaces uretano; la red empieza a descomponerse y a volatilizar sus componentes, quedando solo residuos carbonizados ⁽²⁵⁾.

Tabla 11. Valores representativos de análisis termogravimétrico (TGA)

Nombre	To	Tr ₁	%Per ₁	Tr ₂	%Per ₂	Tr ₃	%Per ₃	Residuo %
0PU1	270	310	7.5	380	42	465	83	0.05965
0PU3	270	320	11	385	47.5	458	88	0.2187
1PU3	280	325	14	388	49	458	90	0.0711
9PU3	270	325	18	386	53.5	462	89	2.16
1PU3-1	260	294	9.5	360	32	475	86.5	1.662
9PU3-1	260	295	9	368	46	475	85	0.2061
5PU1	260	321	17	388	51.5	465	88	1.799

To = Temperatura a la que empieza la degradación

Tr₁, Tr₂, Tr₃ = Temperaturas promedio para las regiones 1, 2 y 3 de la curva

%Per₁, %Per₂, %Per₃ = Porcentajes de pérdida de peso de la muestra a Tr₁, Tr₂ y Tr₃, respectivamente.

En la tabla 11, se registran los puntos representativos del análisis para las diferentes muestras. Aquí se puede ver que las temperaturas a las cuales comienza la descomposición son similares para todas las muestras, siendo un poco menor para los poliuretanos a partir de suspensiones catalizadas y los de relación NCO/OH = 1.0. En la primera región los valores de Tr y porcentaje de pérdida son menores para los poliuretanos de suspensiones con catalizador, lo que indica una menor presencia de compuestos de cadena corta.

En la segunda región para los poliuretanos a partir de suspensiones con catalizador se siguen observando valores menores en temperatura de descomposición, pero también en porcentaje de pérdida, lo cual puede ser producto de una mayor capacidad de entrecruzamiento o formación de redes uretano. Al igual que en la primera región se observa una pérdida de peso mayor con el contenido de almidón, debido a que a estas temperaturas se presenta la descomposición de este carbohidrato.

La última región también ofrece características favorables para las láminas a partir de suspensiones con catalizador: aumento en la temperatura promedio de degradación en dicha etapa, pero valores de porcentaje de pérdida de peso menores, lo que indica que adicional a una mayor presencia de entrecruzamiento y de redes uretano, estos últimos tienen una fuerza de enlace mayor.

Por todo lo anterior, los materiales provenientes de suspensiones catalizadas muestran una mejor formación de enlaces uretano y por ende, de entrecruzamiento, que se ve reflejado en la disminución en el peso de la muestra, aunque, tienden a degradarse a temperaturas un poco más bajas.

3.4.7 Pruebas de Flamabilidad

En general, la llama de los elastómeros resultó de coloración amarilla intensa, con base azulada. No presentaron dilatación y todas mostraron goteo al estar en contacto prolongado con la llama y formación de hollín.

Se pudo observar igualmente que los elastómeros provenientes de aceite puro expusieron poca formación de hollín y dificultad para el mantenimiento y propagación de la llama. Un efecto contrario a los anteriores fenómenos se visualizó con la incorporación del almidón en los elastómeros y con el aumento en la relación NCO/OH.

Por otra parte, los elastómeros provenientes de suspensiones con catalizador registraron características muy similares: formación de llama grande, desprendimiento de hollín y goteo, aunque la propagación de la llama fue lenta.

4 CONCLUSIONES

- La incorporación de almidón en el aceite provocó un aumento en propiedades como índice de hidroxilo y viscosidad, con respecto a las del aceite puro, al incrementar el contenido de dicho carbohidrato en las suspensiones.
- Los elastómeros de poliuretano provenientes de suspensiones con y sin catalizador presentaron una mejora en su resistencia frente al ataque por solventes químicos, así como un incremento en la dureza y en los valores de carga máxima durante las pruebas de resistencia a la tensión al aumentar la relación NCO/OH y el contenido de almidón.
- Los elastómeros de poliuretano provenientes de suspensiones con catalizador mostraron propiedades mecánicas superiores a los sintetizados a partir de suspensiones sin presencia de catalizador.
- La adición de almidón en el aceite generó suspensiones con propiedades específicas que le imprimieron a los elastómeros sintetizados a partir de ellas, características fisicoquímicas y mecánicas definidas que difieren de las propiedades observadas en materiales poliméricos provenientes de aceite de higuera sin modificar.

5 RECOMENDACIONES

- Estudiar el efecto del catalizador en las suspensiones así como la influencia de la cantidad de catalizador en las propiedades de las mismas, debido a que no fue posible desarrollar un mayor número de compuestos que permitieran un mejor análisis de sus características así como la influencia del componente catalítico en la elaboración de elastómeros, aún cuando se presentó un cambio en las propiedades de las suspensiones preparadas en presencia de dicha sustancia.
- Analizar el efecto de diversos tipos de almidón, que presenten diferencias en su composición, en la preparación de suspensiones y en la obtención de los elastómeros
- Evaluar el proceso de degradabilidad biológica de los materiales poliméricos a partir de las ventajas que puede brindar la presencia de almidón en las cadenas poliméricas.
- Sintetizar y caracterizar elastómeros de poliuretano a partir de reactivos de carácter comercial que permitan compararlos con los provenientes de reactivos analíticos para determinar su viabilidad y factibilidad ante una posible aplicación industrial o comercial.
- Estudiar la reacción de polimerización de suspensiones catalizadas con MDI con el fin de obtener las mejores condiciones de preparación de elastómeros con una alta relación NCO/OH.

BIBLIOGRAFÍA

1. WILEY, John. Encyclopedia of polymer science and technology. New York, Vol. 1, 1964. p.586-607.
2. MEJÍA, Sandra I., La Higuera (Ricinus communis), Universidad Nacional. Bogotá.
3. WILEY, Op. cit., Vol. 11, p. 506 – 563
4. AGRANOFF, J., Modern Plastics Encyclopedia. 10^a ed. New York: Mc Graw Hill, Vol. 52, 1976. p. 448.
5. BRANDRUP, J. and IMMERGUT, E. H., Polymer Handbook. New York: Wiley, Vol. 7, 1975.
6. NAUGHTON, F. C., Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley. Vol. 5, 1993. p. 301.
7. BRAUTLECHT, Charles. Starch, its Sources, Production and Uses. New York: Reinhold Publishing Corp., 1953.
8. MONTALDO, Alvaro. Cultivos de Raíces y Tubérculos Tropicales. Maracay: Instituto de Agronomía. 1971.
9. PALACIOS, Freddy, PINEDA, Mario. Aprovechamiento del Almidón de yuca para la Producción de Poliestireno Biodegradable. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. 1991.
10. MARTÍNEZ J. M., Riesgos por Exposición a Isocianatos. Publicación institucional Ibermutuamur. Septiembre 2001. p. 57-59.
11. URBANZKI, Jerzy. Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics. Sussex: Ellis Horwood, 1977. p. 48 - 55.

12. BILLMEYER, Fred. Ciencia de los Polímeros. Barcelona: Reverté, 1975. p. 129 - 136.
13. SAUNDERS J., FRISCH K. Polyurethanes, Chemistry and technology. Parte II, Vol. XVI, 1964. p. 300-306.
14. WHISTLER, Roy and PASCHALL, Eugene, Starch: Chemistry and Technology. New York: Academic Press, Vol. II, 1997.
15. ARRUBLA J. P., Transesterificación del aceite de palma y análisis de triglicéridos por cromatografía de gases capilar de alta temperatura. Trabajo de Maestría (Química), Universidad Industrial de Santander. 2002.
16. DUARTE, Diana y VALDIVIESO María, Obtención y Caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de Aceite de higuera modificado. Trabajo de Grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander. 2004.
17. PRASHANTA, K., VASANTH, K., SHERIGARA, B., PRASHANNAKUMAR, S., Interpenetrating Polymer Networks based on Polyol modified Castor Oil and Poly (2-hidroxyethyl methacrylate): Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. Bull. Master Sci., Vol. 24, No. 5, 2001. p. 535 - 538.
18. FRINGANT, C., DESBRIÈRES, J., RINAUDO, M., Physical properties of Acetylated Starch - based materials: relation with their molecular characteristics. Polymer, Vol. 37, No. 13, 1996. p. 2663 - 2673.
19. MATHEW, AJI and DUFRESNE, Alain, Plasticized waxy maize starch: Effect of Polyols and relative humidity on material properties. Biomacromolecules, 2002. p. 1101 - 1108.
20. STANCIU, Aurelian, AIRINEI, Anton and OPREA, Stefan, Poly (ester-siloxane) Urethane Network Structure from tensile properties. Polymer, Vol. 42, 2001. p. 6081 - 6087.
21. ATHAWALE, V., PILLAY, P. and KOLEKAR, S., Polyurethanes based on Hydrogenated Castor Oil. Universidad de Mumbai.

22. CAO, X., ZHANG, L., HUANG, J., YANG, G. and WANG, Y., Structure-properties Relationship of Starch/Waterborne Polyurethane composites. Wuhan University, 2003.
23. DESAI, Sonal, THAKORE, I., SARAWADE, B. and DEVI, S., Structure-property Relationship in Polyurethane Elastomers containing Starch as a Crosslinker. *Polymer Engineering and Science*, Vol. 40, No. 5, 2000. p. 1200 - 1210.
24. TRAN, Ngoc, VIALLE, Jean and PHAM, Quang, Castor oil based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil - nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. *Polymer*, Vol. 38, No. 10, 1997. p. 2467 - 2473.
25. BEGUM, M., SOMASHEKAR, R. and SOMASHEKAPARA, H., Structure-property Relationship of Castor Oil-based Polyurethane-polybutyl methacrylate Interpenetrating Polymer Networks. *Journal of elastomers and Plastics*, Vol. 36, 2004.
26. BOGRAM, Suetonio, Obtención y estudio de espumas flexibles y semirrígidas de Poliuretano a partir de Aceite de higuera. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. 1977.
27. Vu, Cung, Castor oil based polyurethanes for bridge deckings and related applications. United States Patents. 1989.
28. VAN EENAM, Donald, Styrene viscosity modifier of grafted starch polymer solutions. United States Patents. 1985.
29. KALBE, Mochen, MULLER, Hanns-Peter and KOCH, Rainhard, Polymer blends containing starch and polyurethane. United States Patents. 1999.
30. PULIDO FLÓREZ, Jorge, Fracture Behavior and Mechanical properties of urethane elastomers, Interpenetrating Polymer Networks and solution Type graft copolymers based on castor oil and Polystyrene. Trabajo de Maestría (Ingeniería Química). Universidad de Lehigh. 1976.
31. SALCEDO, Myriam, PRADILLA, Elvira, Estudio cinético de la reacción para la obtención de Poliuretanos a partir de aceite de higuera. Trabajo de grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. 1975.

ANEXOS

ANEXO A

ANÁLISIS DE CROMATOGRFÍA DE GASES REALIZADA AL

ACEITE DE HIGUERILLA

Bucaramanga, 22 de octubre de 2003

Profesor
JORGE ENRIQUE PULIDO
GRUPO DE INVESTIGACIONES EN POLÍMEROS
UIS/Presente

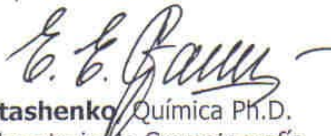
Estimado profesor Pulido:

Atentamente me permito enviarle el resultado del análisis de ácidos grasos por cromatografía de gases de alta resolución con detector selectivo de masas (HRGC/MSD), de la muestra identificada como: "Aceite de Higuierilla".

Los metilésteres de ácidos grasos, obtenidos del aceite de Higuierilla según la norma **ISO 5509** ("*Animal and Vegetable Fats and Oils – Preparation of Methyl Ester of Fatty Acids*"), inicialmente fueron analizados en un cromatógrafo de gases de alta resolución HP5890A con detector de ionización en llama (HRGC/FID), dotado de una columna de poli(etilenglicol), fase estacionaria de naturaleza muy polar (60 m x 0.25 mm x 0.25 µm). Con este equipo se lograron determinar los metilésteres de los ácidos grasos palmítico, linoleico, oleico y esteárico. Una vez conocida la naturaleza polar del ácido ricinoleico y su retención en la fase polar excesiva, se determinó cambiar de la columna equipo y del sistema de detección, para lograr su cuantificación. Para ello, se empleó un cromatógrafo de gases de alta resolución *Agilent Technologies* 6890 Plus con detector selectivo de masas Agilent 5273N dotado de una columna DB-1 (60 m x 0.30 mm x 0.30 µm) de naturaleza apolar. Con este equipo se determinó la presencia del metiléster del **ácido ricinoleico** y del **ácido 9,10,12-trihidroxiocetadecanoico** en cantidades relativas de 90.36 y 0.37%, respectivamente.

El costo del análisis es de **\$ 110.000.00 (ciento diez mil pesos m/cte)**. El pago debe hacerse a: Universidad Industrial de Santander, Fondo 7983, cuenta corriente de recaudo nacional # 184-16798-9 del Banco de Bogotá. **Favor enviar por fax (097-6358210) copia de la consignación.**

Muy cordialmente,



Elena E. Stashenko, Química Ph.D.
Directora Laboratorio de Cromatografía
Universidad Industrial de Santander

DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE ÁCIDOS GRASOS SEGÚN LA NORMA ISO 5508 EN MUESTRAS DE ACEITE VEGETAL Y GRASA VEGETAL

1. DATOS GENERALES

ENTIDAD SOLICITANTE: GRUPO DE INVESTIGACIONES EN POLÍMEROS

NOMBRE DE LA(S) MUESTRA(S): "Aceite de Higuera".

ANÁLISIS SOLICITADO(S): Perfil de ácidos grasos obtenido según la norma ISO 5508, por cromatografía de gases de alta resolución con detector selectivo de masas.

FECHA: Octubre 17/2003

No DE SERVICIO(S): 981055

2. DESCRIPCIÓN DEL ANÁLISIS

El análisis de ácidos grasos se llevó a cabo mediante la obtención y cuantificación de sus metilésteres por cromatografía de gases de alta resolución con detector selectivo de masas (HRGC/MSD), según las normas ISO 5509 ("*Animal and Vegetable Fats and Oils – Preparation of Methyl Ester of Fatty Acids*") y 5508 ("*Animal and Vegetable Fats and Oils - Analysis by Gas Chromatography of Methyl Ester of Fatty Acids*"), respectivamente.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de la muestra

3.1.1. Reactivos y materiales

Complejo de trifluoruro de boro en metanol al 12% (w/v), Aldrich Chemical Company, Inc. Milwaukee, WI, USA, Cat. N° 26,412-1.

3.1.2. Derivación y extracción

La muestra (ca. 60 mg) se colocó en un tubo de ensayo con tapa rosca (16 x 150 mm). Luego, se adicionó el complejo de trifluoruro de boro al 12% en metanol (5 mL). La mezcla, con agitación magnética, se sumergió en un baño de aceite a 85-90° C durante 1 hora, hasta observar la desaparición de la fase lipídica.

Posteriormente, la muestra fue retirada del baño de aceite y se dejó reposar por 5 minutos. Seguidamente, se realizó la extracción de los metilésteres de los ácidos grasos con n-heptano (1 mL x 3). Del extracto orgánico obtenido se tomaron 0,5 mL y se aforaron con n-heptano a 1 mL. Una alícuota (1 µL) de esta solución fue inyectada al cromatógrafo de gases de alta resolución con detector selectivo de masas (MSD), para su respectivo análisis.

3.2 Parámetros analíticos

CG-MSD Modelo: Agilent Technologies 6890 Plus (Palo Alto, California, USA)
acoplado a un detector selectivo de masas (5973N)

Horno Temperatura inicial: 100°C tiempo inicial: -----
a 2 °C/min hasta 140 °C durante 1 min
a 5 °C/min hasta 270 °C durante 15 min

Columna Longitud (m) 60 d.i (mm): 0.25
Fase: poli(dimetilsiloxano) Espesor(μm): 0.30
Velocidad del gas de arrastre: 1 mL/min (70 °C)
Presión de entrada de columna: 24.4 Psi

Inyector Manual: ----- Automático: HP-7683
Split: X *Splitless*: ----- Relación *split*: 30:1
Temperatura (° C): 250

Gases *Carrier*: Helio (99.995%)

Analizador Emisión (mA): 34.6 Ion Focus (V): 86.4
Repeller (V): 24.09 Ent. Lens (V): 18.5
Energía de e⁻ (eV): 69.9 Multiplicador (V): 1776
Vel. de barrido (scan/seg): 3.0 Filamento off (min): 6
Rango de masas (u.m.a.s): 40 – 400

Fuente de Iones Temperatura (° C): 250 Presión (torr): 3.2×10^{-5} (N₂)
Línea de transferencia (° C): 285

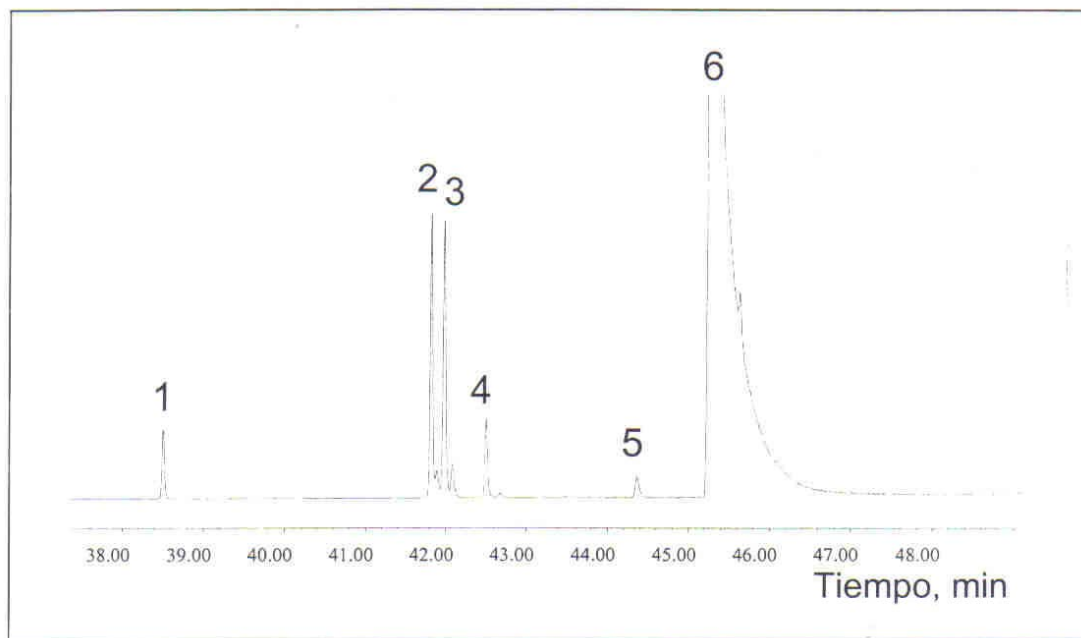
Modo Full scan: X SIM: -----

4. RESULTADOS

Los metilésteres de ácidos grasos (FAME's) presentes en la muestra de aceite de higuera se identificaron con base en sus espectros de masas. Los componentes mayoritarios y su cantidad relativa (%) fueron: ácido palmítico (0.77%), ácido linoleico (3.22%), ácido oleico (3.46%), ácido esteárico (0.95%), ácido 9,10,12-trihidroxióctadecanoico (0.37%) y **ácido ricinoleico** (90.36%).

En el **Anexo** se encuentran la corriente iónica reconstruida (cromatograma) obtenida por GC/MSD de la mezcla de los metilésteres de los ácidos grasos (FAME's) presentes en el aceite de higuera y de sus espectros de masas.

Aceite de higuera. Análisis de ácidos grasos por HRGC/MSD (EI, 70 eV)



Cantidad relativa (%) de ácidos grasos mayoritarios presentes en el aceite de higuera

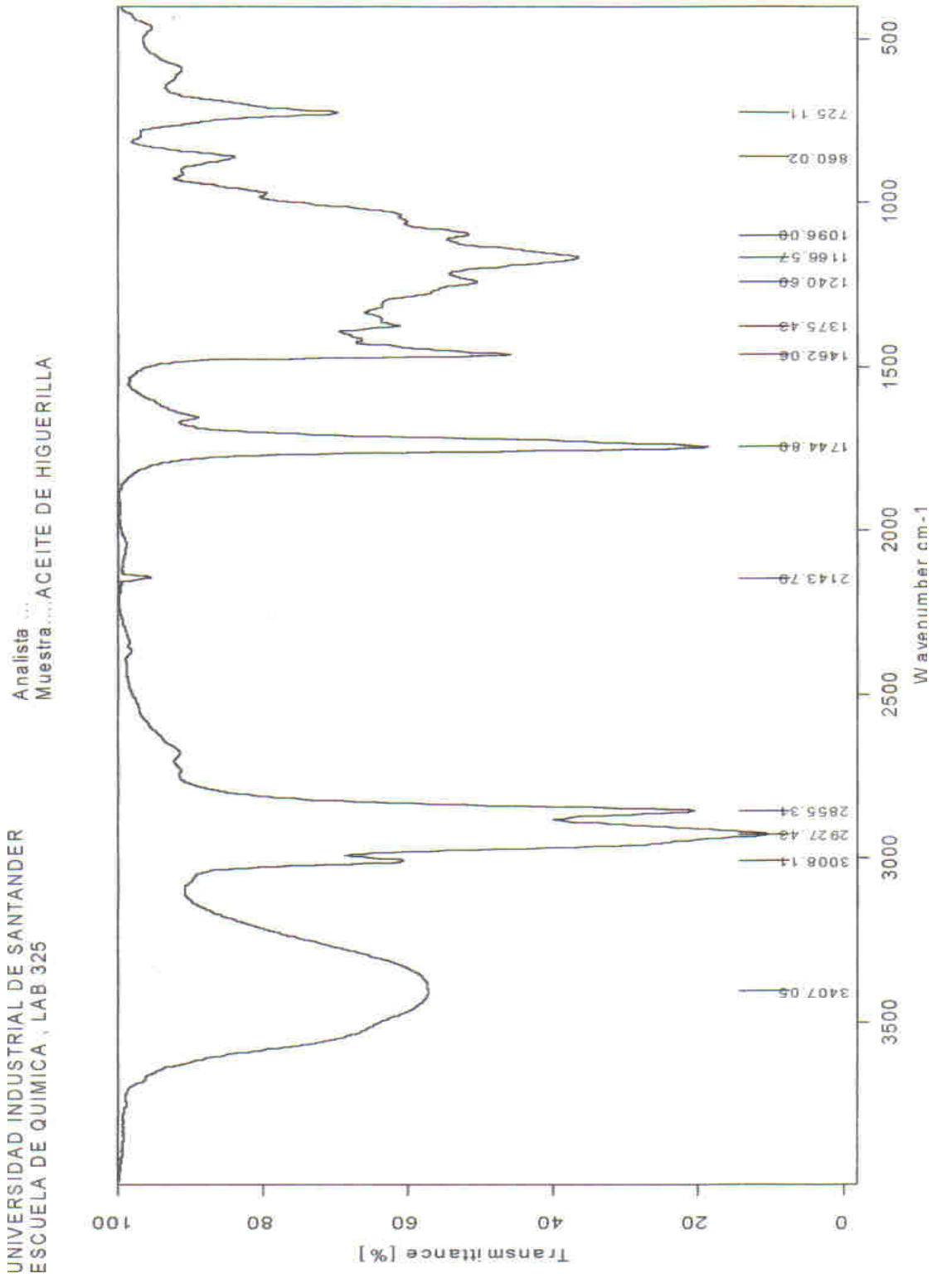
1- Ácido palmítico	0.77%
2- Ácido linoleico	3.22%
3- Ácido oleico	3.46%
4- Ácido esteárico	0.95%
5- Ácido 9,10,12 trihidroioctadecanoico	0.37%
6- Ácido ricinoleico	90.36%

Columna DB 1 (60 m). Inyección *split* (1:30, vol. 2 μ L). Programación del horno: 100°C @ 2°C/min 140°C (1 min) @ 5°C/min 270°C (15 min). Inyector: 250°C. MSD: 230°C.

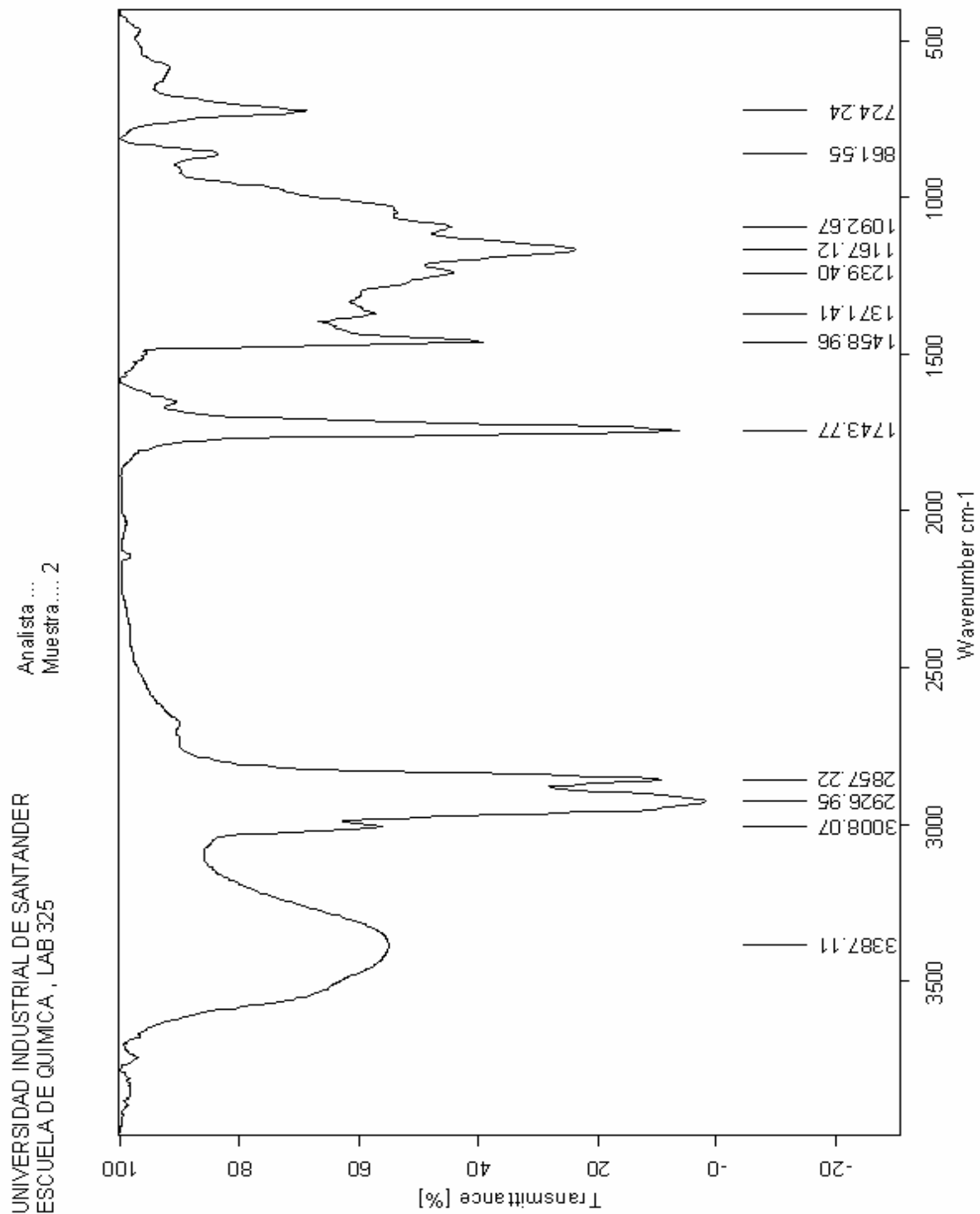
ANEXO B

**ESPECTROS INFRARROJO REALIZADOS AL ACEITE DE
HIGUERILLA Y A SUSPENSIONES ACEITE DE HIGUERILLA –
ALMIDÓN DE YUCA**

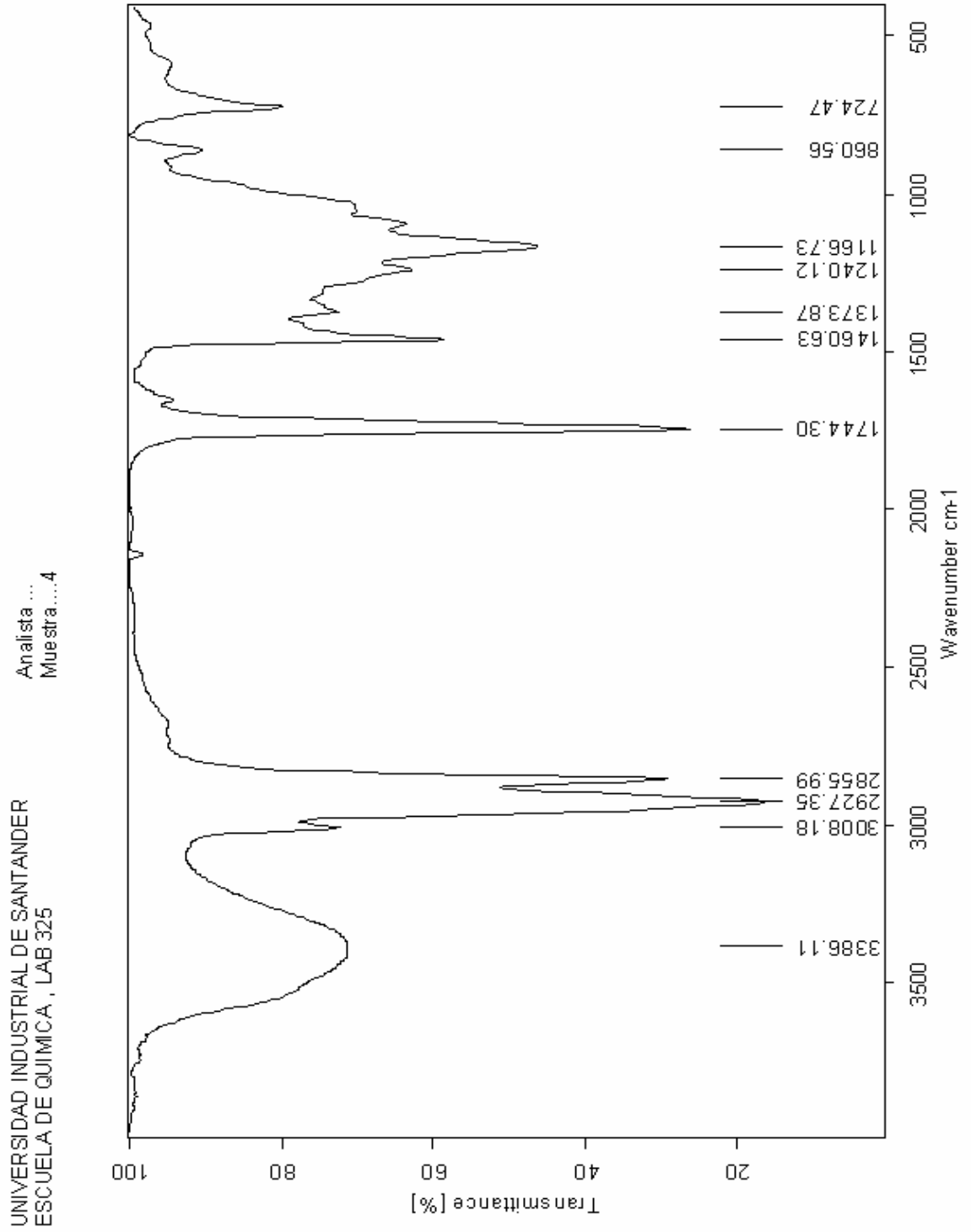
B1. ACEITE DE HIGUERILLA



B2. SUSPENSIÓN 4% P/V SIN CATALIZADOR



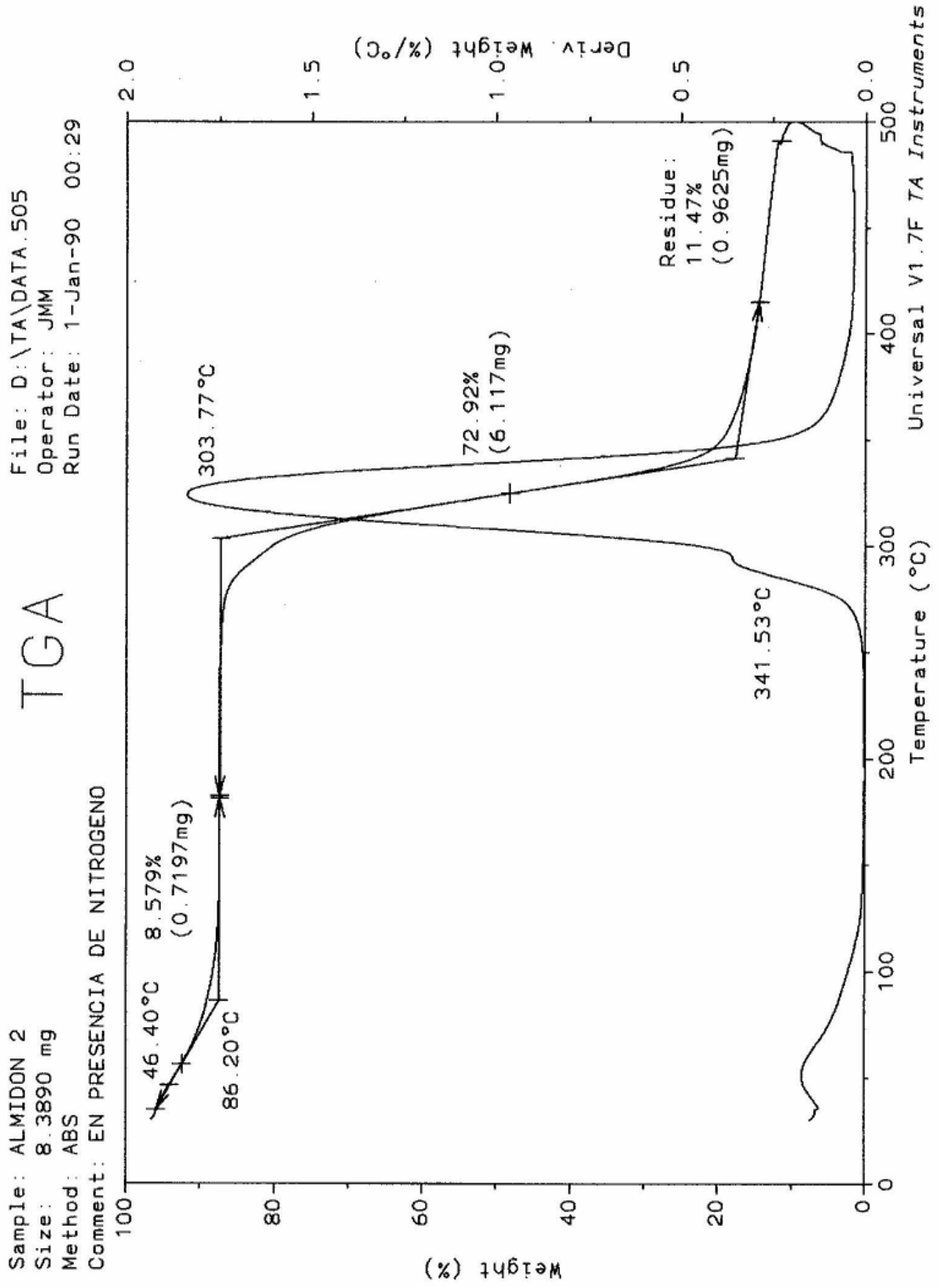
B3. SUSPENSIÓN 4% P/V CON CATALIZADOR



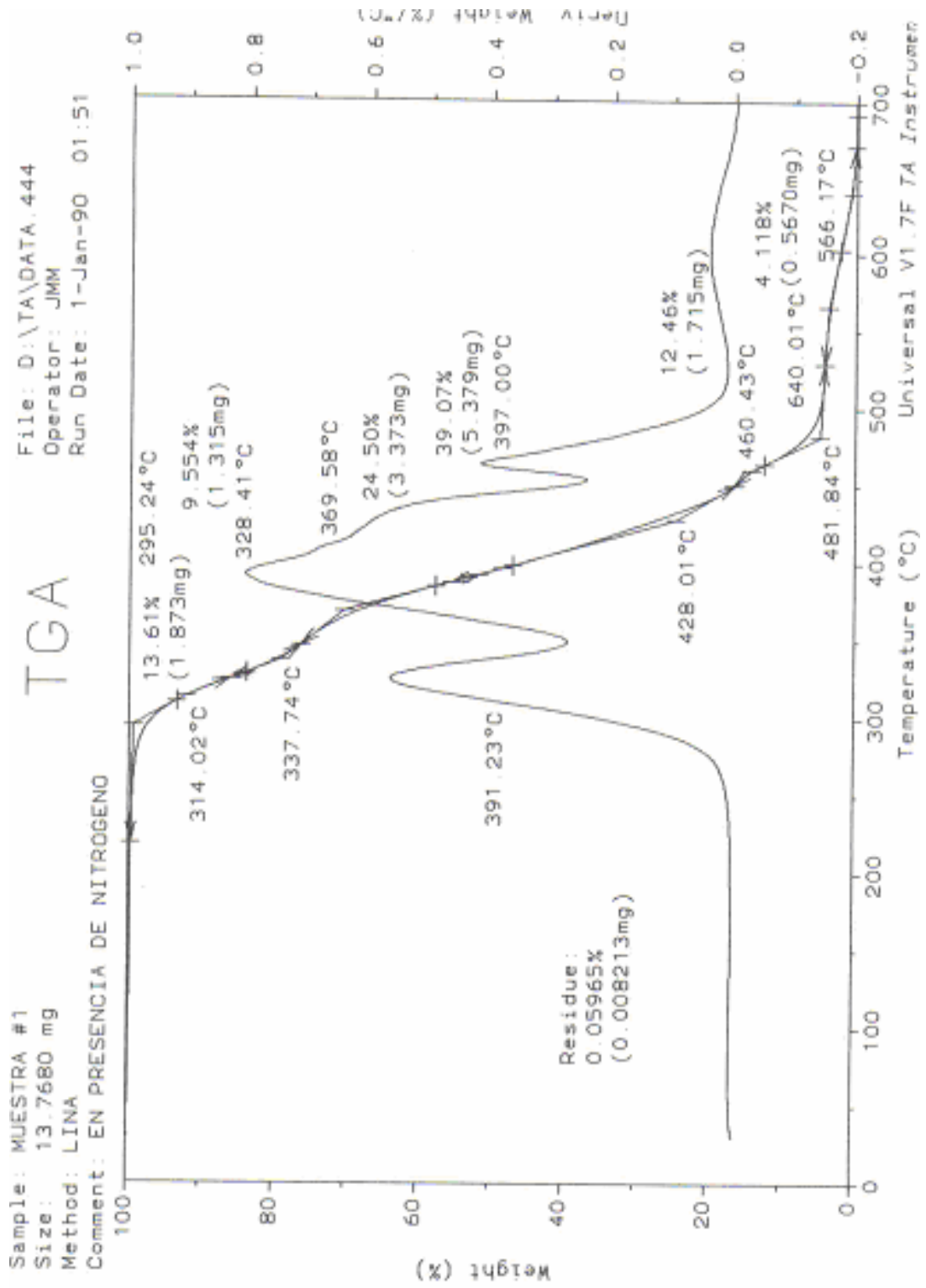
ANEXO C

**ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DEL ALMIDÓN DE YUCA Y
ELASTÓMEROS DE POLIURETANO**

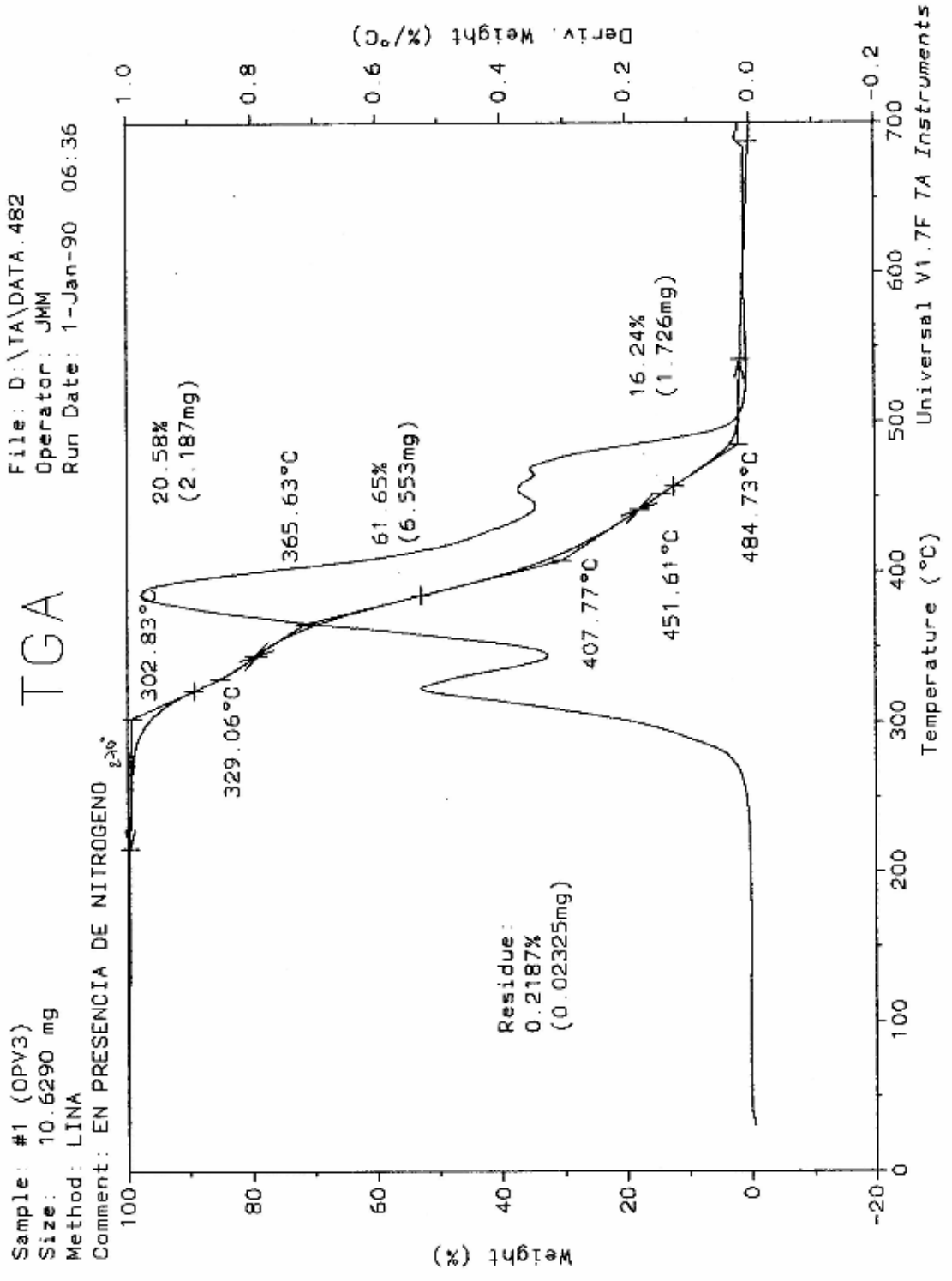
C1. TGA PARA EL ALMIDÓN



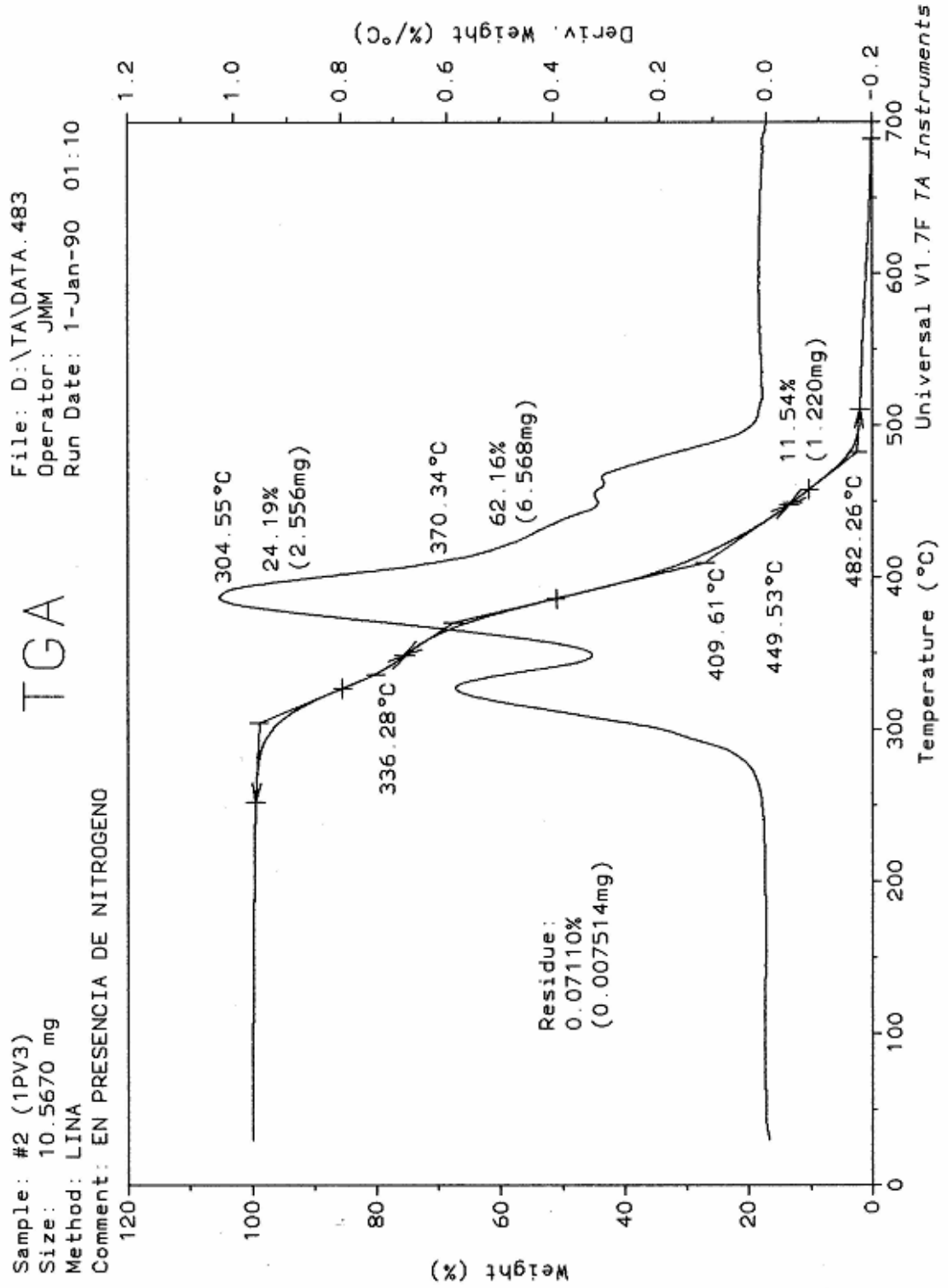
C2. TGA PARA ELASTÓMERO 0PU1



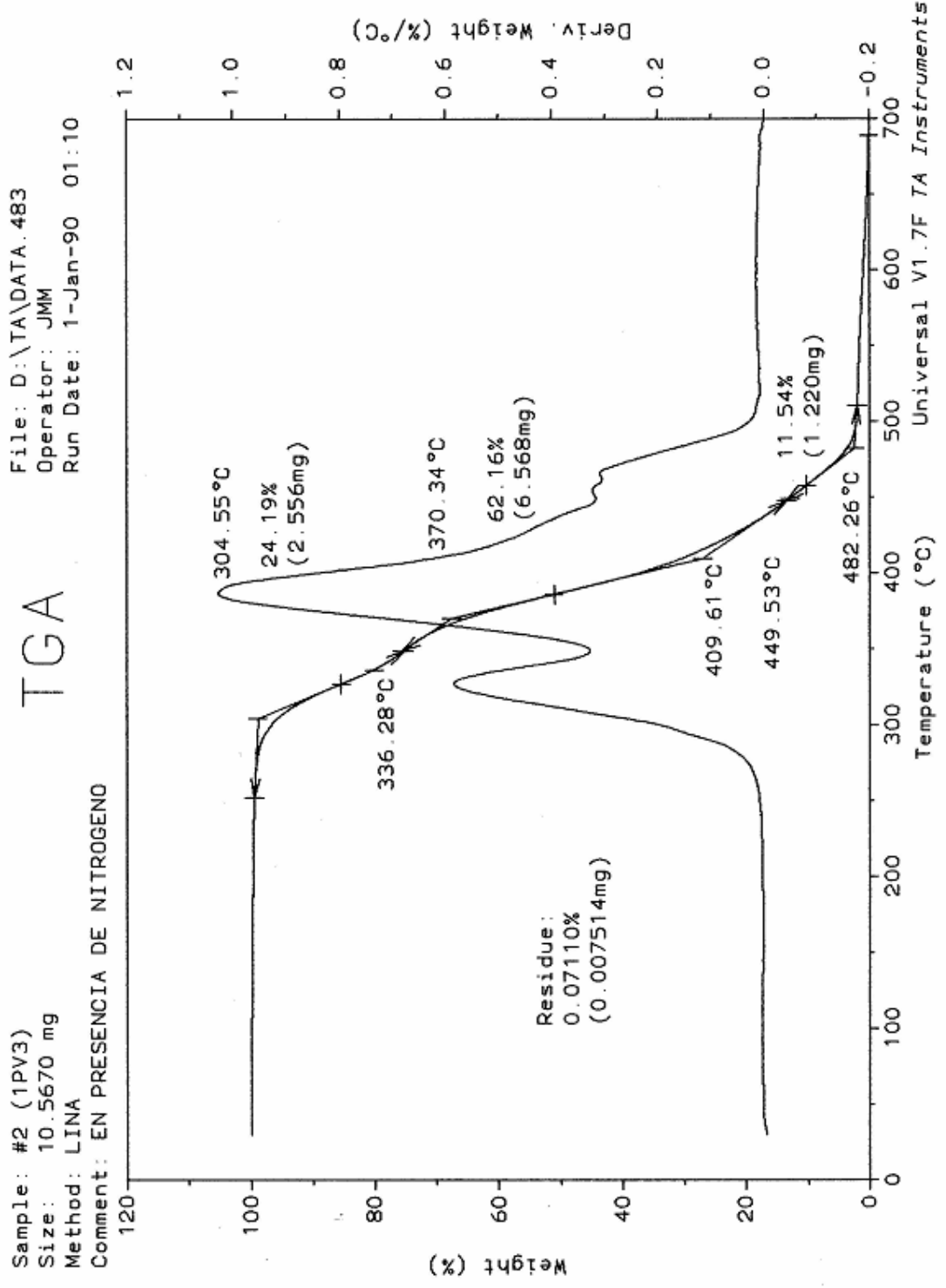
C3. TGA PARA ELASTÓMERO OPU3



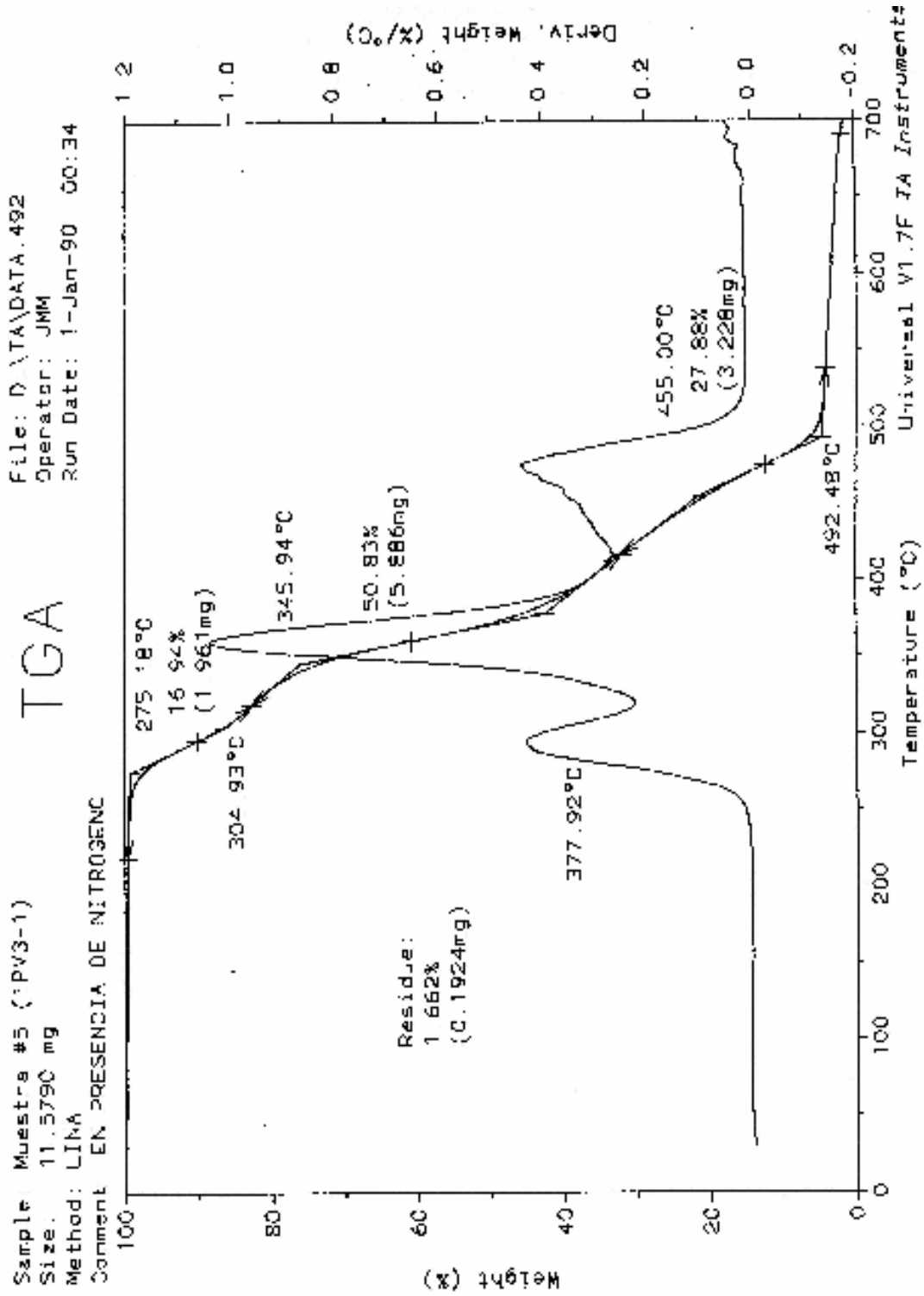
C4. TGA PARA ELASTÓMERO 1PU3



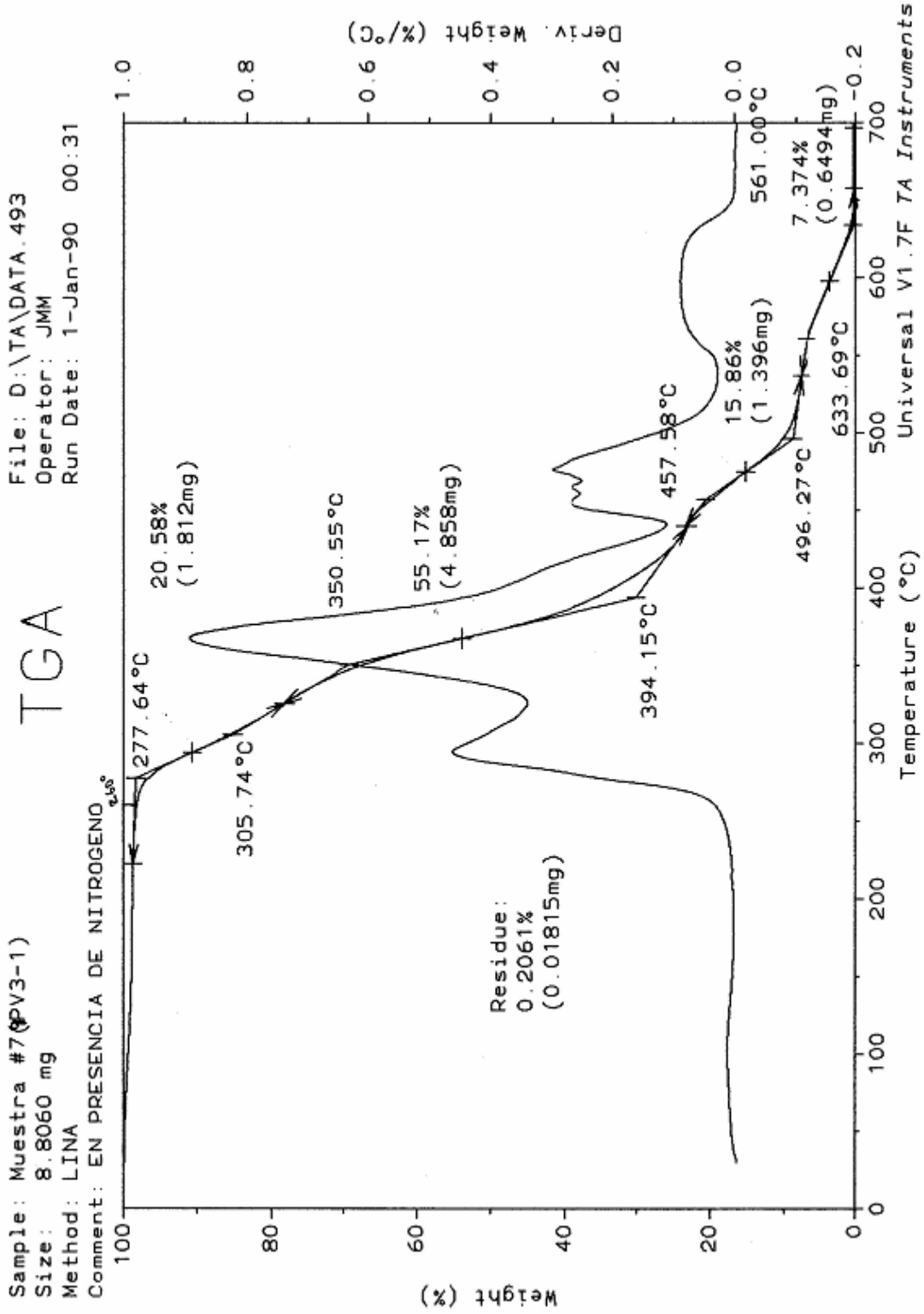
C5. TGA PARA ELASTÓMERO 9PU3



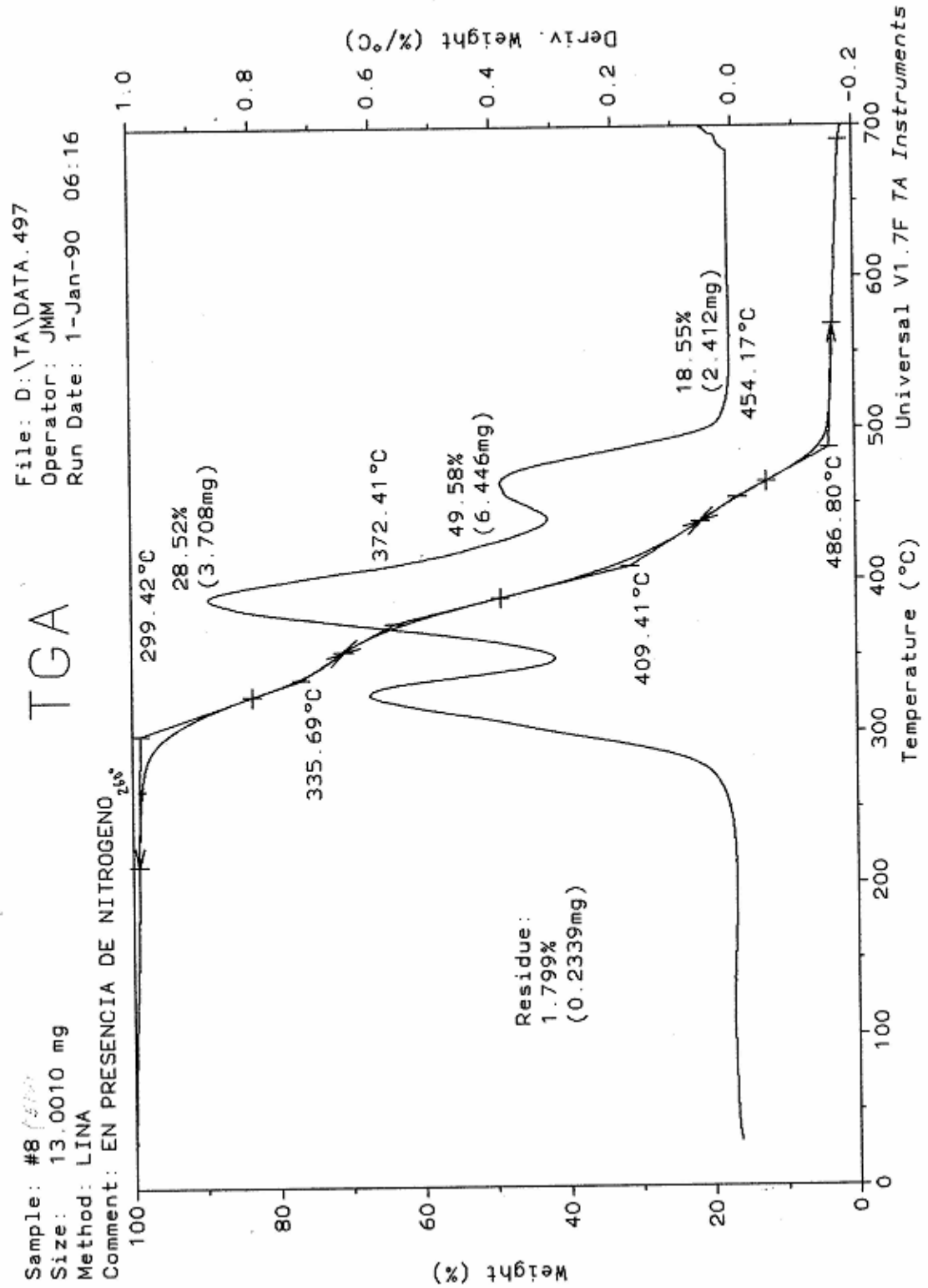
C6. TGA PARA ELASTÓMERO 1PU3-1



C7. TGA PARA ELASTÓMERO 9PU3-1



C8. TGA PARA ELASTÓMERO 5PU1



ANEXO D

**PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE SUSPENSIONES CON Y SIN
CATALIZADOR**

D1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE SUSPENSIONES EN % P/V SIN CATALIZADOR.

% P/V	IH	Valor Acido (mg/g)	GE	VISCOSIDAD (cP)*
0	160	0.7	0.9576	488
1	170.15	0.75	0.9672	544.0
2	171.23	0.7	0.9672	553.6
3	173.63	0.7	0.9672	552.6
4	185.05	0.7	0.972	611.2
5	185.53	0.75	0.972	633.6
6	172.97	0.8	0.9768	627.2
7	179.95	0.7	0.9817	628.8
8	178.00	0.85	0.9817	646.4
9	176.06	0.8	0.9913	656.0

IH = Índice de Hidroxilo medido como mg de KOH /g de muestra

GE = Gravedad específica respecto a la densidad del agua a 25 °C (0.9969 g/ml).

* Viscosidad medida a 25.5 ± 0.5 °C, a una frecuencia de 200 rpm, utilizando aguja tamaño 31, para viscosímetro marca Brookfield.

D2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS SUSPENSIONES CON CATALIZADOR

% P/V	IH	Valor Acido (ml/g)	GE	VISCOSIDAD (cP)*
0	160	0.7	0.9576	488
1	183.7	0.9	0.9672	561.6
3	178.01	1.2	0.9672	560.0
4	186.44	0.9	0.972	608.0
5	178.9	1.2	0.9768	1325.0**
7	182.23	0.9	0.9817	625.6
9	172.18	1.4	0.9865	1706.0**

IH = Índice de Hidroxilo medido como mg de KOH /g de muestra

GE = Gravedad específica respecto a la densidad del agua a 25 °C (0.9969 g/ml).

* Viscosidad medida a 26.6 ± 0.3 °C a una frecuencia de 200 rpm, utilizando aguja tamaño 31, para viscosímetro marca Brookfield.

** Viscosidad medida a 26.6 ± 0.3 °C a una frecuencia de 200 rpm, utilizando aguja tamaño 34, para viscosímetro marca Brookfield.

ANEXO E
CÁLCULO DE LA RELACIÓN NCO/OH

E1. CÁLCULO MOLES DE HIDROXILO

Para el cálculo del número de moles de hidroxilo se tiene

$$\# \text{ moles } OH = \frac{g \text{ suspensión} \times IH}{1000 \times 56.1 \text{ g/mol}}$$

Donde el IH representa el número de grupos hidroxilo calculado según la norma, que indica la cantidad de estos grupos presente en la suspensión.

E2. CÁLCULO MOLES DE ISOCIANATO

Para el cálculo del número de moles de isocianatos se tiene

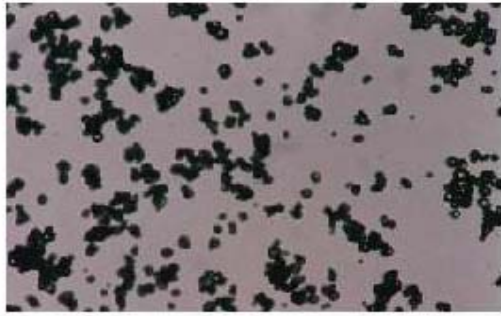
$$\# \text{ moles } NCO = \frac{g \text{ MDI} \times 2}{250 \text{ g/mol}}$$

Donde el 2 corresponde al número de grupos isocianato (NCO) presentes en el MDI

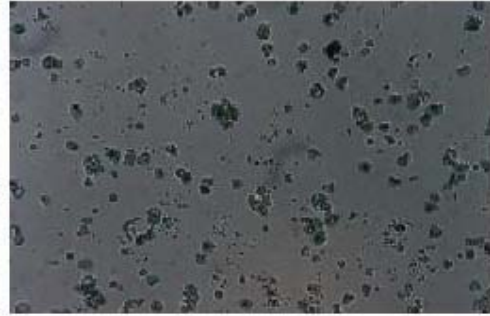
E3. CÁLCULO RELACIÓN NCO/OH

$$\text{Relación } NCO/OH = \frac{\# \text{ moles } NCO}{\# \text{ moles } OH}$$

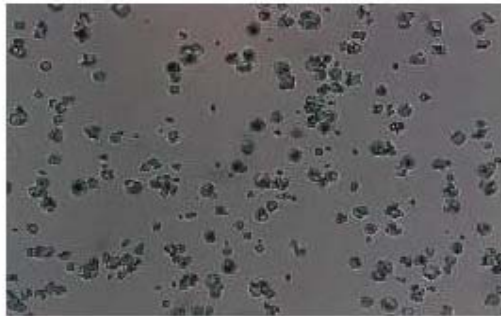
ANEXO F
FOTOS DE MICROSCOPIA ÓPTICA



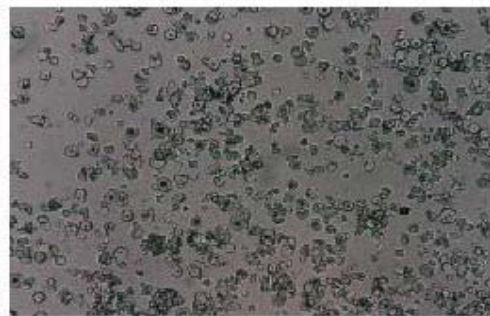
Almidón



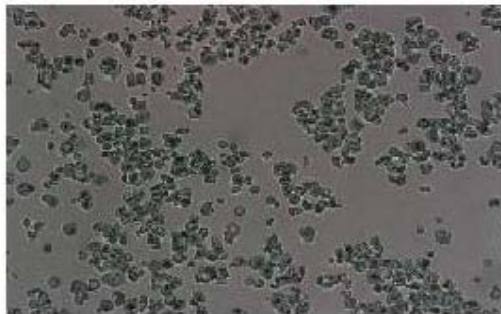
Suspensión 5% con Catalizador



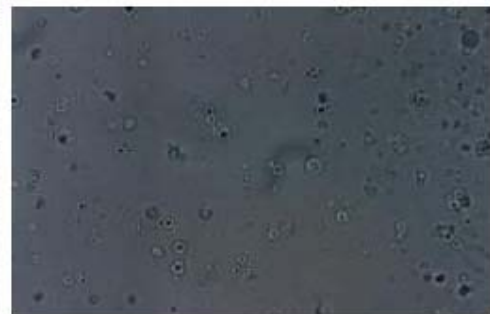
Suspensión 5% sin Catalizador



Suspensión 9% con Catalizador



Suspensión 9% sin Catalizador



Poliuretano 1% almidón
NCO/OH=1.0



Poliuretano 5% almidón
NCO/OH=1.0



Poliuretano 9% almidón
NCO/OH=1.0

Microscopía óptica tomada en un microscopio Nikon Labophot-2
(1 cm = 20 μ m).

ANEXO G
GRAVEDAD ESPECÍFICA DE LOS ELASTÓMEROS

GRAVEDAD ESPECÍFICA ELASTÓMEROS DE POLIURETANO					
Elastómeros a partir de suspensiones sin catalizador					
LAMINA	% Almidón	NCO/OH	Masa (g)	Volumen (cm³)	GE
0PU1	0	1	0,22	0,217	1,01
0PU2		0,9	0,193	0,187	1,03
0PU3		0,8	0,187	0,18	1,04
1PU1	1	1	0,215	0,209	1,03
1PU2		0,9	0,187	0,182	1,03
1PU3		0,8	0,197	0,193	1,02
1PU4		0,7	0,226	0,226	1,00
2PU1	2	1	0,194	0,186	1,04
2PU3		0,8	0,216	0,205	1,05
3PU1	3	1	0,2	0,191	1,05
3PU2		0,9	0,185	0,178	1,04
3PU3		0,8	0,219	0,216	1,01
3PU4		0,7	0,166	0,159	1,04
4PU1	4	1	0,218	0,214	1,02
4PU3		0,8	0,185	0,177	1,05
5PU1	5	1	0,213	0,2	1,07
5PU2		0,9	0,19	0,18	1,06
5PU3		0,8	0,206	0,197	1,05
5PU4		0,7	0,2	0,192	1,04
6PU1	6	1	0,2	0,187	1,07
6PU3		0,8	0,197	0,188	1,05
7PU1	7	1	0,19	0,178	1,07
7PU2		0,9	0,187	0,177	1,06
7PU3		0,8	0,217	0,21	1,03
7PU4		0,7	0,193	0,187	1,03
8PU1	8	1	0,181	0,167	1,08
8PU3		0,8	0,196	0,187	1,05
9PU1	9	1	0,186	0,173	1,08
9PU2		0,9	0,206	0,193	1,07
9PU3		0,8	0,199	0,187	1,06
9PU4		0,7	0,195	0,183	1,07
Elastómeros a partir de suspensiones con catalizador					
1PU3-1	1	0,8	0,199	0,191	1,04
3PU3-1	3	0,8	0,171	0,164	1,04
4PU3-1	4	0,8	0,209	0,198	1,06
5PU3-1	5	0,8	0,219	0,208	1,05
9PU3-1	9	0,8	0,208	0,196	1,06

ANEXO H

**SOLUBILIDAD Y RESISTENCIA AL ATAQUE QUÍMICO DE LOS
ELASTÓMEROS**

$W_{inicial}$ = Peso inicial de la muestra

W_{final} = Peso de la muestra al finalizar el ensayo

% Aumento = Porcentaje de aumento del peso de la muestra

H1. SOLUBILIDAD DE LÁMINAS EN AGUA

Muestra	Solvente		
	Agua		
	$W_{inicial}$ (g)	W_{final} (g)	% Aumento
5PU1	0,75	0,75	0
5PU3	0,75	0,75	0
5PU3-1	0,67	0,67	0

H2. SOLUBILIDAD DE LÁMINAS EN HCl AL 10% Y NaOH AL 10%

Muestra	Solvente					
	HCl (10%)			NaOH (10%)		
	$W_{inicial}$ (g)	W_{final} (g)	% Aumento	$W_{inicial}$ (g)	W_{final} (g)	% Aumento
5PU1	0,75	0,75	0	0,76	0,76	0
1PU3	0,77	0,77	0	0,75	0,75	0
5PU3	0,77	0,77	0	0,77	0,77	0
9PU3	0,74	0,74	0	0,74	0,74	0
5PU3-1	0,65	0,65	0	0,71	0,71	0
9PU3-1	0,75	0,75	0	0,73	0,73	0

H3. SOLUBILIDAD DE LÁMINAS EN ETANOL Y ACETONA

Muestra	Solvente					
	Etanol			Acetona		
	$W_{inicial}$ (g)	W_{final} (g)	% Aumento	$W_{inicial}$ (g)	W_{final} (g)	% Aumento
5PU1	0,8	0,8	0	0,74	0,83	0,09
1PU3	0,75	0,77	0,02	0,72	0,89	0,17
5PU3	0,75	0,77	0,02	0,76	0,89	0,13
9PU3	0,73	0,73	0	0,73	0,85	0,12
1PU3-1	0,75	0,77	0,02	0,73	0,9	0,17
5PU3-1	0,63	0,65	0,02	0,7	0,86	0,16
9PU3-1	0,72	0,74	0,02	0,7	0,84	0,14

H4. SOLUBILIDAD DE LÁMINAS EN TOLUENO Y ESTIRENO

Muestra	Solvente					
	Tolueno			Estireno		
	W _{inicial} (g)	W _{final} (g)	% Aumento	W _{inicial} (g)	W _{final} (g)	% Aumento
5PU1	0,74	0,84	0,1	0,78	0,87	0,09
1PU3	0,75	0,97	0,22	0,77	0,99	0,22
5PU3	0,75	0,94	0,19	0,77	0,93	0,16
9PU3	0,71	0,86	0,15	0,7	0,84	0,14
5PU3-1	0,63	0,83	0,2	0,67	0,86	0,19

H5. SOLUBILIDAD DE LÁMINAS EN VARSOL Y GASOLINA

Muestra	Solvente					
	Varsol			Gasolina		
	W _{inicial} (g)	W _{final} (g)	% Aumento	W _{inicial} (g)	W _{final} (g)	% Aumento
5PU1	0,78	0,79	0,01	0,68	0,7	0,02
5PU3	0,69	0,7	0,01	0,68	0,7	0,02
5PU3-1	0,75	0,76	0,01	0,76	0,78	0,02

H6. RESISTENCIA AL ATAQUE PARA HCl AL 10% Y NaOH AL 10%

Muestra	Solvente					
	HCl (10%)			NaOH (10%)		
	W _{inicial} (g)	W _{final} (g)	% Aumento	W _{inicial} (g)	W _{final} (g)	% Aumento
0PU3	0,74	0,75	1,35	0,74	0,76	2,70
1PU3	0,75	0,76	1,33	0,73	0,74	1,37
5PU3	0,74	0,75	1,35	0,76	0,77	1,32
9PU3	0,73	0,74	1,37	0,7	0,71	1,43
1PU3-1	0,66	0,67	1,52	0,66	0,66	0,00
5PU3-1	0,63	0,63	0,00	0,68	0,7	2,94
9PU3-1	0,75	0,76	1,33	0,75	0,76	1,33
1PU1	0,77	0,77	0,00	0,75	0,75	0,00
5PU1	0,74	0,74	0,00	0,72	0,72	0,00
9PU1	0,68	0,69	1,47	0,73	0,73	0,00

H7. RESISTENCIA AL ATAQUE PARA ETANOL Y ESTIRENO

Muestra	Solvente					
	Etanol			Estireno		
	W _{inicial} (g)	W _{final} (g)	% Aumento	W _{inicial} (g)	W _{final} (g)	% Aumento
0PU3	0,76	1,05	38,16	0,72	2,47	243,06
1PU3	0,7	0,91	30,00	0,71	2	181,69
5PU3	0,74	0,93	25,68	0,77	1,82	136,36
9PU3	0,7	0,9	28,57	0,75	1,71	128,00
1PU3-1	0,73	0,96	31,51	0,72	1,86	158,33
5PU3-1	0,71	0,94	32,39	0,68	1,76	158,82
9PU3-1	0,77	0,96	24,68	0,74	1,66	124,32
1PU1	0,76	0,94	23,68	0,77	1,62	110,39
5PU1	0,65	0,81	24,62	0,77	1,5	94,81
9PU1	0,72	0,89	23,61	0,77	1,47	90,91

H8. RESISTENCIA AL ATAQUE PARA VARSOL

Muestra	Solvente		
	Varsol		
	W _{inicial} (g)	W _{final} (g)	% Aumento
0PU3	0,72	0,92	27,78
1PU3	0,76	0,97	27,63
5PU3	0,71	0,87	22,54
9PU3	0,68	0,83	22,06
1PU3-1	0,64	0,81	26,56
5PU3-1	0,67	0,83	23,88
9PU3-1	0,71	0,87	22,54
1PU1	0,78	0,9	15,38
5PU1	0,76	0,86	13,16
9PU1	0,68	0,77	13,24

ANEXO I
DUREZA DE LOS ELASTÓMEROS

DUREZA SHORE A			
Elastómeros a partir de suspensiones sin catalizador			
Lámina	% Almidón	NCO/OH	Dureza Shore A
0PU1	0	1	61,7
0PU2		0,9	52,4
0PU3		0,8	36,7
1PU1	1	1	64
1PU2		0,9	57,6
1PU3		0,8	50,1
1PU4		0,7	27,4
2PU1	2	1	67,1
2PU3		0,8	50,7
3PU1	3	1	68
3PU2		0,9	61,8
3PU3		0,8	53,6
3PU4		0,7	33,2
4PU1	4	1	71
4PU3		0,8	59,4
5PU1	5	1	71,8
5PU2		0,9	69,4
5PU3		0,8	58,6
5PU4		0,7	48,1
6PU1	6	1	70,4
6PU3		0,8	56,6
7PU1	7	1	72,6
7PU2		0,9	68,1
7PU3		0,8	59,9
7PU4		0,7	48,9
8PU1	8	1	72,5
8PU3		0,8	62
9PU1	9	1	74,5
9PU2		0,9	68,3
9PU3		0,8	61,2
9PU4		0,7	50,1
Elastómeros a partir de suspensiones con catalizador			
1PU3-1	1	0,8	54
3PU3-1	3	0,8	55,9
5PU3-1	5	0,8	59
7PU3-1	7	0,8	60
9PU3-1	9	0,8	62,6

ANEXO J
RESULTADOS PRUEBAS DE TENSIÓN

LÁMINA	RESULTADOS PRUEBA DE TENSIÓN						
5PU3 80 °C - 4 h	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	121.2	266.8	475.3	582.0	824.5
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.61	3.06	2.0227*10 ⁻⁵	100	873.0	1164.0	48050.0
5PU3 100 °C - 4 h	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	47.1	141.4	518.3	791.6	1338.3
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.63	3.14	2.0818*10 ⁻⁵	120.3	1696.4	904.8	88865.0
5PU3 120 °C - 4 h	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	181,9	331,9	704,8	954,9	1386,9
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.7	3.22	2.1574*10 ⁻⁵	128.1	1773.0	1649.1	95027

LÁMINA	RESULTADOS PRUEBA DE TENSIÓN						
5PU3 100 °C - 2 h	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	175.2	299.6	5901.	806.7	1166.2
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.65	3.2	2.128*10 ⁻⁵	119	1498.2	1475.2	70120.0
5PU3 100 °C - 4 h	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	47.1	141.4	518.3	791.6	1338.3
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.63	3.14	2.0818*10 ⁻⁵	120.3	1696.4	904.8	88865.0
5PU3 100 °C - 6 h	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	103.0	281.0	632.2	739.9	1170.8
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.65	3.15	2.0948*10 ⁻⁵	150	1817.0	1373.7	98684.0

LÁMINA	RESULTADOS PRUEBA DE TENSIÓN						
0PU1	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	21.875	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	160.1	274.5	663.1	846.1	1244
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.6	3.25	2.145*10 ⁻⁵	150	1875.1	1254.4	143206.0
0PU2	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	68.6	137.2	343.0	457.3	708.9
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.65	3.2	2.128*10 ⁻⁵	150	1083.9	548.8	76508.0
0PU3	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	250
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	4.84	14.5	58.1	92.0	363.3
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.75	3.0	2.025*10 ⁻⁵	352	605.6	58.1	119070.0

LÁMINA	RESULTADOS PRUEBA DE TENSIÓN						
1PU1	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	214.0	475.5	903.4	1164.9	1711.7
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.55	3.15	2.063*10 ⁻⁵	176.6	3423.3	1901.8	287821.0
1PU2	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	277.4	416.1	762.8	970.8	1363.8
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.59	3.22	2.122*10 ⁻⁵	142.5	2011.0	1664.3	153013.0
1PU3	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	68.4	123.1	255.3	364.8	501.6.0
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.62	3.25	2.152*10 ⁻⁵	142.5	766.0	492.4	51450.0
1PU4	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	0.0	19.3	58.0	72.6	120.9
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.65	3.05	2.0283*10 ⁻⁵	246.9	328.9	77.4	37273.0

LÁMINA	RESULTADOS PRUEBA DE TENSIÓN						
3PU1	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	171.2	399.4	855.8	1065.0	1711.7
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.55	3.15	2.0633*10 ⁻⁵	173.75	3518.4	1597.6	283262.0
3PU3	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	18.2	163.7	300.1	454.8	745.8
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.72	3.21	2.1571*10 ⁻⁵	150	1182.4	654.9	87561.0
5PU1	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	381.6	572.4	1049.5	1335.7	1908.2
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.57	3.13	2.0564*10 ⁻⁵	220.3	5915.4	2289.8	544376.0
5PU2	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	368.1	552.2	1012.3	1288.4	1840.6
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.58	3.24	2.1319*10 ⁻⁵	150	3175.0	2208.7	223078.0

LÁMINA	RESULTADOS PRUEBA DE TENSIÓN						
5PU3	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	47.1	141.4	518.3	791.6	1338.3
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.63	3.14	2.0818*10 ⁻⁵	120.3	1696.4	904.8	88865.0
5PU4	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	19.5	116.8	292.1	438.2	662.1
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.65	3.03	2.015*10 ⁻⁵	143.75	973.7	467.4	61436.0
7PU1	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	441.5	637.7	1157.7	1461.6	2109.4
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.6	3.03	1.9998*10 ⁻⁵	185.9	5101.7	2550.9	413209.0
7PU3	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	262.3	421.5	749.3	936.6	1311.3
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.65	3.15	2.0948*10 ⁻⁵	142.2	2013.7	1685.9	150143.0

LÁMINA	RESULTADOS PRUEBA DE TENSIÓN						
9PU1	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	437.6	680.8	1167.0	1458.8	2139.6
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.55	3.08	2.0174*10 ⁻⁵	195.9	5932.5	2723.1	506213.0
9PU2	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	380.5	570.8	1046.5	1350.9	2093.0
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.61	3.12	2.0623*10 ⁻⁵	144.7	3329.7	2283.2	230066.0
9PU3	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	303.5	550.1	948.5	1280.5	1849.5
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.63	3.12	2.0686*10 ⁻⁵	112.5	2181.5	2200.5	125435.0
9PU4	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	66.4	104.4	306.3	474.4	664.2
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.67	3.10	2.0677*10 ⁻⁵	165	1186.1	417.5	92135.0

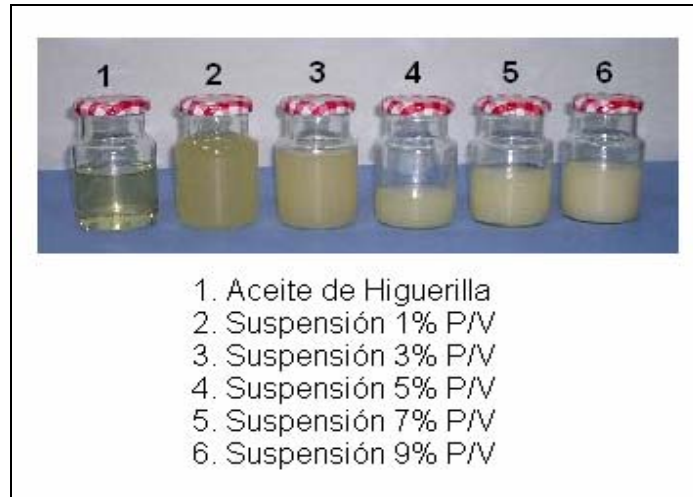
LÁMINA	RESULTADOS PRUEBA DE TENSIÓN						
1PU3-1	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	90.8	199.7	453.9	590.1	835.2
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.65	3.25	2.1613*10 ⁻⁵	192.2	1170.2	798.9	151730.0
3PU3-1	<i>Elongación (%)</i>	0.0	179.7	349.5	599.2	699.0	1048.6
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	179.7	349.5	599.2	699.0	1048.6
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.66	2.95	1.9647*10 ⁻⁵	125	1318.2	1398.1	88650.0
5PU3-1	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	295.0	442.6	737.6	885.1	1258.8
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.65	3.0	1.995*10 ⁻⁵	143.1	1868.6	1770.2	164762.0
7PU3-1	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	295.0	442.6	786.8	1003.1	1475.2
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.65	3.0	1.995*10 ⁻⁵	128.1	1888.2	1770.2	127484.0

LÁMINA	RESULTADOS PRUEBA DE TENSIÓN						
9PU3-1	<i>Elongación (%)</i>	0.0	15.625	25	46.9	62.5	93.75
	<i>Esfuerzo (kPa)</i>	0.0	366.5	530.4	964.4	1263.4	1736.0
	<i>Ancho (mm)</i>	<i>Espesor (mm)</i>	<i>Área lámina (m²)</i>	<i>Elongación max (%)</i>	<i>Esfuerzo último (kPa)</i>	<i>Módulo de Young (kPa)</i>	<i>Energía de ruptura (kJ/m²)</i>
	6.67	3.05	2.0344*10 ⁻⁵	111.0	2121.8	2121.8	123521.0

El Módulo de Young fue calculado para el 25 % de elongación de las probetas sometidas al ensayo

ANEXO K
FOTOS DE SUSPENSIONES Y LÁMINAS OBTENIDAS

ANEXO K1. SUSPENSIONES PREPARADAS SIN CATALIZADOR



ANEXO K2. SUSPENSIONES PREPARADAS CON CATALIZADOR



ANEXO K3. LÁMINAS DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO



ANEXO K4. PROBETAS PARA ENSAYO DE TENSIÓN

