

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITES DE POLIURETANO  
USANDO COMO POLIOL ACEITE DE HIGUERILLA Y GLICEROL, Y  
EVALUACIÓN DE SU USO COMO SELLO HIDRÁULICO.**

**BELKYS JOHANA POLO CAMBRONELL**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
GRUPO DE INVESTIGACIONES ES POLÍMEROS  
ESCUELA DE INGENEIRÍA QUÍMICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITES DE POLIURETANO  
USANDO COMO POLIOL ACEITE DE HIGUERILLA Y GLICEROL, Y  
EVALUACIÓN DE SU USO COMO SELLO HIDRÁULICO.**

**BELKYS JOHANA POLO CAMBRONELL**

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de  
Magíster en Ingeniería Química**

**Director**

**GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO**

**Doctor en Ciencia e Ingeniería de los Materiales**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
GRUPO DE INVESTIGACIONES ES POLÍMEROS  
ESCUELA DE INGENEIRÍA QUÍMICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

*Dedicatoria*

*A Dios todo.*

*A mis padres Milton y Kettys por siempre confiar en mí y apoyarme incondicionalmente.*

*A mis hermanas y sobrinos, su amor y ternura son mi fortaleza.*

## **Agradecimientos**

A la Universidad Industrial de Santander y a la escuela de Ingeniería Química por ofrecerme la oportunidad de una formación íntegra en el ámbito profesional y personal.

A la VIE de la Universidad Industrial de Santander por el financiamiento de los proyectos 1322, 1324 y 1326.

Al Profesor Gustavo Emilio Ramírez Caballero por su confianza e incondicional apoyo, por su colaboración y orientación durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

A todos los integrantes del Grupo de Investigación en Polímeros, a mis compañeros y amigos por su apoyo en cada momento. Con mucho cariño a Carolina Ardila, Iván Darío, Diana Rojas, Carlos Celis, Camille Urban y María Isabel, Por todo su apoyo en diferentes momentos.

Al personal de la Sede UIS - Guatiguará que me brindaron toda su colaboración. Paolita y Don Julian, gracias por su amabilidad y ayuda.

## CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>17</b>
<b>CAPITULO I</b> .....	<b>24</b>
<b>Influencia de la relación CO:GP sobre las propiedades térmicas, químicas, morfológicas y mecánicas de una serie de poliuretanos a partir de aceite de Higuera y Glicerol como polioles.</b> .....	<b>24</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>24</b>
<b>1.1.METODOLOGÍA</b> .....	<b>26</b>
1.1.1.Materiales.....	26
1.1.2.Síntesis de poliuretano PU.....	26
1.1.3.Caracterizaciones .....	27
1.1.3.1.Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier FTIR-ATR.....	27
1.1.3.2.Dureza Shore De Hinchamiento .....	27
1.1.3.3.Determinación del ángulo de contacto.....	27
1.1.3.4.Microscopía Electrónica de Barrido –SEM .....	27
1.1.3.5.Termogravimetría –TGA (estabilidad térmica).....	28
1.1.3.6.Calorimetría Diferencial de Barrido–DSC (Temperatura de Transición Vítrea $T_g$ y Capacidad calorífica $C_p$ ) .....	28
1.1.3.7.Análisis Dinámico Mecánico –DMA (propiedades viscoelásticas y mecánicas).....	28
1.2.Análisis y discusión de resultados.....	29
1.2.1.Evolución del curado de los PUs y obtención de las propiedades finales: .....	29
1.2.2.Análisis por Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier FTIR ATR.....	30
1.2.3.Morfología de los PUs a través de – SEM y absorción.....	32
1.2.4.Estabilidad térmica, Termogravimetría –DTG .....	35
1.2.6.Análisis de propiedades viscoelásticas y mecánicas de los PU –DMA.....	39
1.2.7.Propiedades mecánicas de los PUs – <i>Stress-strain</i> , DMA. ....	42
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>44</b>
<b>CAPITULO II</b> .....	<b>45</b>
<b>composites de poliuretano reforzados con tejidos de vidrio, yute y algodón: propiedades físicas y viscoelásticas</b> .....	<b>45</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>45</b>
<b>2.1.METODOLOGÍA</b> .....	<b>48</b>
2.1.1.Materiales.....	48
2.1.2.Tratamiento de los tejidos naturales.....	48
2.1.3.Síntesis de poliuretano PU.....	48
2.1.4.Síntesis de composites.....	49
2.1.5.Caracterizaciones .....	49

2.1.5.1.Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier FT IR-ATR.....	49
2.1.7.Estudio de la relación de refuerzo/matriz de los composites-DMA.....	50
2.1.7.1.Flexión, <i>single cantiliver</i> –DMA.....	50
2.1.7.2.Deformación y recuperación <i>Creep-Relaxation</i> –DMA.....	50
2.1.8.Estabilidad térmica, Termogravimetría –TGA.....	50
2.2.Análisis y discusión de resultados.....	51
2.2.1.Microscopia Electrónica de Barrido –SEM.....	52
2.2.2.Efecto de la relación refuerzo-matriz de los composites con tejidos de vidrio.....	54
2.2.3.Efecto de la temperatura sobre la Deformación-Recuperación ( <i>Creep-Relaxation</i> ) de los composites con tejido de vidrio como refuerzo -estudio de la viscoelasticidad.....	56
2.3.Composites con tejidos naturales de yute y algodón.....	59
2.3.1.FT-IR por transformada de Fourier de los tejidos de yute y algodón con tratamiento químico y sin tratamiento.....	59
2.3.2.Módulo de flexión de los composites con tejidos de yute y algodón como refuerzos –DMA.....	61
2.3.3.Efecto de la temperatura sobre la deformación-recuperación ( <i>Creep-Relaxation</i> ) de los tejidos a temperaturas de 30°C y 150°C.....	63
2.4.Estabilidad térmica de los composites, Termogravimetría (DTG).....	65
CONCLUSIONES.....	67
<b>CAPITULO III.....</b>	<b>68</b>
<b>Evaluación del composite CPU40-TV y la matriz polimérica PU-CO:GP(40:60) como sello hidráulico.....</b>	<b>68</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>68</b>
<b>3.1METODOLOGÍA.....</b>	<b>70</b>
3.1.1Materiales.....	70
3.1.2Ensayos de flexión 3-Point –DMA.....	70
3.1.3Tiempo de vida media –TGA.....	70
3.1.4Banco de prueba hidrostática.....	71
3.1.5Procedimiento para el montaje del sello.....	73
3.1.6Pruebas de torque.....	74
3.2Pruebas hidrostáticas.....	75
3.2.1Prueba hidrostática para la determinación de la presión máxima.....	75
3.2.2Prueba de goteo.....	75
3.2.3Procedimiento de la evaluación de los sellos.....	76
3.3Análisis de resultados.....	77
3.3.1Determinación de la temperatura máxima de operación de los composites para su uso como material rígido, <i>3-Point</i> –DMA.....	77
3.3.2Tiempo de vida media-TGA.....	79
3.3.3Prueba de torque.....	81
3.3.4Pruebas hidrostáticas.....	82
3.3.4.1Determinación de la presión máxima del sello PU–CO:GP (40:60).....	82
3.3.4.2Determinación de la presión máxima del sello CPU40-TV.....	83

3.3.4.3 Prueba para sello hidráulico PU-CO:GP (40:60) a 38°C, 12 h de prueba. ....	84
3.3.4.4 Prueba para sello hidráulico CPU40-TV a 38°C ± 3°C, 12 h de prueba. ....	85
3.3.4.5 Prueba sello hidráulico PU-CO:GP(40:60) 90°C ± 3°C, 12h de prueba. ....	86
3.3.4.6 Prueba sello hidráulico PU-CO:GP(70:30) 38°C ± 3°C, 12h de prueba. ....	87
CONCLUSIONES .....	90
REFERENCIAS.....	¡Error! Marcador no definido.
BIBLIOGRAFÍA .....	¡Error! Marcador no definido.
ANEXOS.....	103
GLOSARIO.....	115

## LISTA DE FIGURAS

figura 1. avance de proceso de poscurado de los PU sintetizados. a) tratamiento a temperatura ambiente (25°C) y b) tratamiento a 80°C. ....	29
<b>Figura 2a y b.</b> Espectros FTIR de los PUs obtenidos a partir de la variación de CO:GP. <b>2a)</b> modos vibracionales de las bandas representativas de los grupos NH. <b>2b)</b> modos vibracionales para los grupos C=O del uretano y urea. ....	30
figura 3. Micrografías SEM de a) PU-CO:GP(40:60)10µm b) PU-CO(100:0) 10µm c) PU-CO:GP(40:60) 1µm y d) PU-CO(100:0) 1µm.....	32
figura 4. a)Porcentaje de absorción de los PUs en tres solventes diferentes: gasolina, agua y ACPM y b) ángulo de contacto para las muestras de PUs estudiadas.....	34
figura 5a y 5b. Termogramas del análisis de estabilidad - DTGA de los PU. 3a) Derivadas DTGA generales de los PU y b)acercamiento a la primera fase de degradación de los PU. ....	36
figura 6. Segundo calentamiento DSC de los PUs con diferentes relaciones de polioles CO:GP y determinación de la Tg. ....	37
figura 7. Módulo de almacenamiento de los PUs obtenidas a partir de Análisis Dinámico Mecánico –DMA, Módulo de almacenamiento $E'$ en función de la temperatura. ....	39
figura 8 . Tan Delta $\delta$ en función de la temperatura de los PUs obtenidas a partir de Análisis Dinámico Mecánico –DMA,.....	40
<i>figura 9. Análisis del pico de <math>\alpha</math>-relajación de la curva Tan Delta <math>\delta</math> del –DMA. Incluye: altura del pico (a.u) y ancho de la altura media (°C) en función de la relación CO:GP de los polioles. ....</i>	41
<i>figura 10.Curvas Stress-Strain DMA de las propiedades mecánicas de los PUs.....</i>	42
<i>Figura 11 Micrografías SEM de los tejidos usados en el desarrollo de los composites de poliuretano como matriz, yute y algodón como refuerzos: a) tejido de vidrio en dos direcciones, b) tejido de yute sin tratamiento y c) tejido de yute con tratamiento químico.</i>	52
Figura 12 Micrografías SEM de los composites a) CPU de algodón b) CPU de vidrio y c) CPU de yute .....	52
figura 13. Módulo de almacenamiento de la relación esfuerzo:matriz de los composites con refuerzo de tejido de vidrio en función de la temperatura.....	54
figura 14. Módulo de pérdida de la relación esfuerzo/matriz polimérica de los composites con tejidos de vidrio en función de la temperatura.....	56

figura 15 Análisis CREEP (Deformación-Recuperación) de los composites de poliuretano y tejido de vidrio, efecto de la temperatura en la compresión de los materiales desarrollados.....	57
figura 16 a y b. FTIR de tejidos naturales a) tejido de yute sin tratamiento y después del tratamiento químico con NaOH al 10% p/p. b) tejido de algodón sin tratamiento y después del tratamiento químico con NaOH al 10% p/p.....	59
figura 17. Módulo de almacenamiento de los composites: CPU-YST) tejido de yute sin tratamiento, CPU-YCT) tejido de yute con tratamiento químico, CPU-ACT) tejido de algodón con tratamiento química y CPU-AST) tejido de algodón sin tratamiento y MPU) Matriz polimérica en función de la temperatura.....	61
figura 18. Creep-relaxation de los composites con refuerzos de tejidos naturales de yute y algodón, con tratamiento químico y sin tratamiento, a a) 30°C y b) 150°C.....	63
figura 19. Estabilidad térmica de los tejidos y los composites CPU-T Vidrio, CPU-T Yute y CPU-T Algodón.....	65
figura 20 Flexión bajo carga 3-point para determinar la temperatura de uso como material rígido comparado con el criterio de estabilidad térmica $T_{98\%}$ (línea roja) del composite de vidrio tabla7.....	78
figura 21 tiempo de vida media determinado a través de Termogravimetría –TGA, de las muestras de materiales PU-CO(100:0), PU-CO:GP(40:60) Y CPU40 –TV.....	79
figura 22. Prueba hidrostática para la determinación de la presión máxima sobre el sello PU-CO:GP(40:60) Tipo RF y en la brida RF clase 150. A 38°C.....	82
figura 23. Prueba hidrostática para la determinación de la presión máxima sobre el sello CPU40-TV Tipo RF y en la brida RF clase 150. A 38°C.....	83
figura 24. Prueba hidrostática a 12h de presurización del sistema sobre el sello PU-CO:GP(40:60) Tipo RF y en la brida RF clase 150. A 38°C.....	84
<i>figura 25. Prueba hidrostática a 12h de presurización del sistema sobre el sello CPU40-TV Tipo RF y en la brida RF clase 150. A 38°C.....</i>	<i>85</i>
figura 26. Prueba hidrostática a 12h de presurización del sistema sobre el sello PU-CO:GP(40:60) Tipo RF y en la brida RF clase 150. A 90°C.....	86
figura 27 Prueba hidrostática a 12h de presurización del sistema sobre el sello PU-CO:GP(70:30) Tipo RF y en la brida RF clase 150. A 90°C.....	87

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Radio molar en función de los OH disponibles.....	26
Tabla 2. Características de las temperaturas de degradación para los diferentes sistemas de PU a partir de aceite de higuera y glicerol como polioles. ....	35
Tabla 3. $T_g$ de los PUs a través de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido –DSC. La transición vítrea aumenta con el aumento del contenido de glicerol en el PU. ....	38
Tabla 4. Análisis del pico de $\alpha$ -relajación de la curva Tan Delta $\delta$ del –DMA. Incluye: posición, altura del pico (a.u) y ancho de la altura media( $^{\circ}$ C) como función de la relación CO:GO de los polioles .....	41
Tabla 5. Propiedades mecánicas de los PUs. ....	43
Tabla 6. Valores en porcentaje de Creep-Relaxation de los composites de tejido de vidrio y la matriz polimérica a $30^{\circ}$ C y $150^{\circ}$ C.....	58
Tabla 7. Estabilidad térmica de los composites de poliuretano con tejido de vidrio, tejido de algodón y tejido de yute .....	66
Tabla 9 tiempo de vida media determinado a través de Termogravimetría –TGA, de las muestras de materiales PU-CO(100:0), PU-CO:GP(40:60) Y CPU40 –TV, en días, meses y años.....	80
Tabla 10. Resultados de las características de las pruebas de torque para las pruebas hidrostáticas.. ....	81
Tabla 11 Presenta las dimensiones iniciales para los sellos evaluados en la prueba de torque para determinar la fuerza que debe ejercerse sobre los sellos para llevar a cabo las pruebas hidrostáticas.....	81
Tabla 12 Prueba de goteo realizada a los dos sellos hidráulico estudiados .....	89

## LISTA DE ILUSTRACIONES

<i>Ilustración 1 Esquema de polioles en la síntesis de poliuretano.....</i>	18
Ilustración 2. Descripción esquemática del enlace de hidrógeno monodentado y bidentado entre los grupos uretano y urea, respectivamente [70]. .....	31
Ilustración 3 Esquema de reacción de composites y condiciones de reacción. ....	49
Ilustración 4. Composite de poliuretano con refuerzo de tejido de vidrio, vista lateral. ....	51
Ilustración 5. Composites de poliuretano con tejido de yute como refuerzo a) composite con tejido de yute sin tratamiento y b) composite con tejido de yute con tratamiento químico.....	51
Ilustración 6. Composites de poliuretano con tejido de algodón como refuerzo a) tejido sin tratamiento y b) tejido con tratamiento químico. ....	52
Ilustración 7 sello hidráulico estático, plano (RF)      Tabla 8 Características de los elementos seleccionados para la prueba hidrostática                      70	
Ilustración 8. Rised Face RF (Cara levantada), Brida utilizada en las pruebas hidrostáticas .....	72
Ilustración 9. Esquema general del banco de prueba hidrostática .....	72
<i>Ilustración 10. Diseño del montaje del banco de pruebas hidrostáticas .....</i>	73
Ilustración 11. Sellos hidráulicos estáticos tipo RF a) a partir de PU-CO:GP(70:30) y b) a partir de PU-CO:GP(40:60).....	81
Ilustración 12 Sello hidráulico plano RF, material: PU-CO:GP(40:60) antes y después de la prueba hidrostática.....	84
Ilustración 13 Sello hidráulico plano RF, material: CPU40-TV antes y después de la prueba hidrostática. ....	85
Ilustración 14 Sello hidráulico plano RF, material: PU-CO:GP(40:60)) antes y después de la prueba hidrostática.....	86
Ilustración 15. Sello hidráulico plano RF, material: PU-CO:GP(70:30) antes y después de la prueba hidrostática) a 38°C ± 3°C, 12 h de prueba. ....	87
Ilustración 16. Esquema de Presión en función de la Temperatura de las pruebas hidrostáticas (púrpura), norma ASME B16.5 para la determinación de la presión en función de la temperatura según clase de sello (verde), presión de diseño (amarillo) y la presión de caracterización. ....	88

## RESUMEN

**TITULO: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITES DE POLIURETANO USANDO COMO POLIOL ACEITE DE HIGUERILLA Y GLICEROL, Y EVALUACIÓN DE SU USO COMO SELLO HIDRÁULICO.**

**Autor: Belkys Johana Polo Cambronell\*\***

**Palabras claves:** poliuretano, aceite de higuera, glicerol, composite

Se estudió el efecto de la relación aceite de higuera y glicerol CO:GP sobre las propiedades físicas, químicas, morfológicas, térmicas y mecánicas de los poliuretanos. Se encontró que el uso de glicerol como segundo poliol propicia un aumento en la densidad de entrecruzamiento, a través de FT-IR se pudo comprobar que el entrecruzamiento se ve favorecido por la asociación de puentes de hidrógeno, mediante micrografías SEM se pudo observar que, se presenta una inversión de fases en la superficie de los poliuretanos. En cuanto a la estabilidad térmica de los poliuretanos, presentan una tendencia a la disminución en la descomposición de los enlaces uretanos. Las propiedades mecánicas presentaron un incremento tendencial significativo a medida que aumentó la concentración de glicerol.

Como segunda etapa, se analizó la influencia del uso de tejidos de vidrio, yute y algodón como refuerzos en el desarrollo de composites, con el fin de mejorar las propiedades finales de los poliuretanos estudiados. Se analizó la adhesión de los composites a través de observaciones por SEM, la estabilidad térmica de los composites a través de DTG y las propiedades mecánicas mediante la técnica DMA. El análisis SEM de las muestras fracturadas sugiere la buena distribución de la fibra, la humectación y la interacción interfacial eficientes de la matriz con los tejidos estudiados. El análisis térmico DTG reveló que los refuerzos no influyen en el mecanismo de reacción de los poliuretanos, pero por otro lado mejora la estabilidad térmica de los composites. Finalmente, los materiales sintetizados se evaluaron como sellos hidráulicos en un banco de pruebas hidrostáticas. Se encontró que los composites evaluados como sellos hidráulicos, presentan las características de sellos estáticos RF para uso en bridas 150LB.

---

\*Trabajo de Investigación de Maestría en Ingeniería: Área Ingeniería Química

\*\*Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Química. Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Ph.D.

## ABSTRACT

**TITLE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE COMPOSITES USING AS POLYOL CASTOR OIL AND GLYCEROL, AND EVALUATION OF ITS USE AS A HYDRAULIC SEAL.**

**AUTHOR: Belkys Johana Polo Cambronell\*\***

**KEY WORDS:** polyurethane, castor oil, composite, glycerol.

In the present investigation, the effect of the relation of castor oil and glycerol CO: GP on the physical, chemical, morphological, thermal and mechanical properties of the polyurethanes was studied. It was found that the use of glycerol as a second polyol facilitates an increase in the cross-linking density, through FT-IR it was possible to verify that the cross-linking is favored by the association of hydrogen bridges, through SEM micrographs, there is an inversion of phases in the surface of the polyurethanes with the presence of glycerol. As for the thermal stability of the polyurethanes based on castor oil and glycerol, they have a tendency to decrease in the decomposition of the urethane bonds, which is affected due to the molecular weight and structure of the glycerol. The mechanical properties of the PUs showed a significant trend increase as the glycerol concentration in the polyol mixture increased.

As a second stage, the influence of the use of glass, jute and cotton fabrics as reinforcements in the development of composite materials was analyzed in order to improve the final properties of the studied polyurethanes. The adhesion of the composites was analyzed through SEM observations, the thermal stability of the composites through DTG and the mechanical properties of the materials through DMA. SEM analysis of fractured samples suggests good fiber distribution, wetting and interfacial interaction of fibers and polyurethane. Thermal analysis DTG revealed that the reinforcements do not influence the reaction mechanism of the polyurethanes. Mechanical properties showed was improved about 7 times by reinforcing 3 glass fabrics. Finally, the synthesized materials were evaluated as hydraulic seals, It was found that the composites evaluated present the characteristics of static RF seals for use in 150LB flanges.

---

\*Thesis to obtain the degree of Master in Engineering, Area: Chemical Engineering.

\*\*Faculty of Physical- chemical Engineering, Chemical Engineering School Advisor: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Ph.D.

## Nomenclatura y abreviaciones

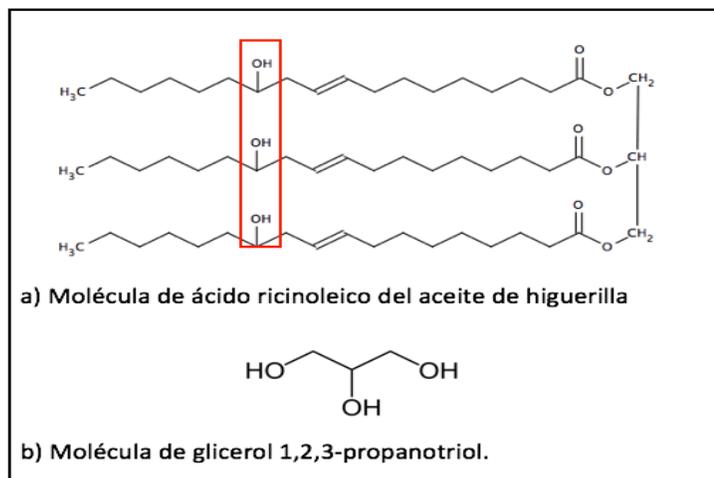
CO	Aceite de Higuera por el inglés ( <i>Castor Oil</i> )
CPU-YST	Composite de Poliuretano-yute sin tratamiento químico
CPU-YCT	Composite de Poliuretano-yute con tratamiento químico
CPU-AST	Composite de Poliuretano-Algodón sin tratamiento químico
CPU-ACT	Composite de Poliuretano-Algodón con tratamiento químico
CPU-1/16-3TV	composite de poliuretano-espesor de la matriz-número de tejidos de vidrio
GP	Glicerol
MDI	Metil Difenil Isocianato
MPU	Matriz polimérica
PU	Poliuretanos
TA	Tejido de algodón
TV	Tejido de vidrio
TY	Tejido de Yute

## INTRODUCCIÓN

Los polímeros son parte importante en la vida actual, en el 2014 la producción mundial de polímeros fue de 311 millones de toneladas, de donde el 7,5% de esta producción correspondió a los poliuretanos (PUs) [1-3], los cuales representan un segmento significativo gracias a la capacidad de adaptarse a necesidades técnicas específicas y su versatilidad para ser incorporados en diferentes materiales para aplicaciones como pinturas, revestimientos líquidos, elastómeros, aislantes, fibras elásticas, espumas, en construcción, transporte, empaques, textiles, electrónicos, calzado y muchas más [3–5]. Los poliuretanos, como la mayoría de los polímeros que hoy se producen, se obtienen a partir del procesamiento de materias primas derivadas del petróleo que representan aproximadamente el 7% del petróleo y el gas en todo el mundo [6]. Es probable que estos recursos se agoten en los próximos cien años y que el máximo de la producción mundial de petróleo estimado ocurrirá en las próximas décadas [7]. El desabastecimiento, los altos costos y los problemas medioambientales hacen parte de la urgente necesidad de crear nuevas rutas de síntesis de materiales poliméricos mediante recursos renovables.

Los aceites vegetales son una alternativa viable para la síntesis de PUs debido a su abundancia, relativo bajo costo y su disponibilidad en alta pureza [8]. En el desarrollo de poliuretano los aceites como la soja, la linaza y el ricino (higuerilla); son fuentes importantes para el desarrollo de poliuretanos [8–10]. Sin embargo, la estructura química única del aceite de higuerilla, la alta disponibilidad a este tipo de cultivos y que no es un aceite comestible, hace que sea el material de elección para el desarrollo de poliuretanos. El aceite de higuerilla sirve como un polioli natural para la obtención de poliuretano gracias a los grupos hidroxilos disponibles en la molécula de ácido ricinoleico. El contenido de ácido ricinoleico comprende el 90% del contenido del aceite de higuerilla proporcionando una funcionalidad química natural adicional para realizar modificaciones de entrecruzamiento o

polimerización (Pfister et al., 2011). Se encuentran reportes en la literatura sobre la modificación del aceite de higuera para obtener materiales con diferentes propiedades, por ejemplo, **Bhosale et al.** realizaron la modificación del aceite de higuera con silanos para diseñar y desarrollar PUs híbridos con propiedades de adhesión mejoradas para aplicaciones como recubrimientos (Bhosale, Shaik, & Mandal, 2015), **Park et al.**, estudiaron la polimerización catiónica y las propiedades fisicoquímicas del aceite de ricino epoxidado (ECO), iniciado por el hexafluoroantimonato de N-bencilpirazinio (BPH) y el hexafluoroantimonato de N-bencilquinoxalino (BQH) como catalizadores térmicamente latentes, encontraron que las propiedades mecánicas del sistema ECO/BQH fueron mayores que las del sistema ECO/BPH. Los autores atribuyeron esta diferencia a que la densidad de reticulación del sistema ECO/BPH es mayor que la del sistema ECO/BQH (Park, Jin, Lee, & Shin, 2005). También se encuentran reportes de la modificación de aceite de higuera con polioles a base de petróleo para el



desarrollo de espumas rígidas [13–17].

*Ilustración 1 Esquema de polioles en la síntesis de poliuretano*

En cuanto a la utilización directa del aceite de higuera en la síntesis de PUs, la cadena de largos ácidos grasos en el esqueleto del aceite de higuera lo convierten en monómeros interesantes debido a sus funcionalidades olefínicas,

que podrían dar directamente un polímero entrecruzado **ilustración 1**, sin embargo, existen desventajas debido a la baja reactividad de los grupos hidroxilo secundarios, un grupo funcional hidroxilo por cada ácido graso monoinsaturado de 18 carbonos. [9-10], en consecuencia, los PUs basados en aceite de higuera poseen bajas propiedades viscoelásticas, rigidez y resistencias para ciertas aplicaciones [20-21]. Mediante la modificación del índice de hidroxilo de los polioles a través de diferentes métodos como la transesterificación del aceite de higuera o modificación con pentaeritritol [20-21], se ha logrado mejorar las propiedades mecánicas y viscoelásticas de los poliuretanos para desarrollar redes interpenetradas a partir de PU modificado. Otra alternativa para mejorar las propiedades de los PUs a partir de aceite de higuera, es modificar el índice de hidroxilo mediante la adición de moléculas con mayor número de OH disponibles como el butanodiol y el glicerol. Estudios en la preparación de poliuretanos a partir de estas moléculas se han reportado, más específicamente en el área de las espumas rígidas y pocos reportes de poliuretanos elastoméricos se han encontrado [22-23]. En particular, la adición de una molécula pequeña con tres grupos funcionales hidroxilo como el glicerol en la síntesis de poliuretano **ilustración 1**, propicia un aumento en la densidad de entrecruzamiento de los dominios rígidos en el poliuretano final [25- 26]. Adicionalmente, la obtención de productos de alto valor agregado a partir del glicerol, contribuye a la sostenibilidad y mayor rentabilidad para la industria del biodiesel, así como un beneficio ambiental [27-28].

Otro aspecto de importancia en la síntesis de poliuretanos es el uso de diisocianatos, los cuales aportan los grupos -NCO que al reaccionar con grupos OH de los polioles forman los enlaces uretano característicos de los poliuretanos [33-34]. Los diisocianatos pueden ser alifáticos y aromáticos, siendo los diisocianatos aromáticos más reactivos que los alifáticos. Entre los diisocianatos aromáticos más importantes se encuentra el 4,4-difenilmetil diisocianato (MDI). Estudios como el de **Desai et al.**, muestran la importancia del diisocianato en la síntesis de PU,

en dicho estudio se varió el tipo de disocianato y la relación de NCO:OH (diisocianato:polioles) (Desai, Thakore, Sarawade, & Devi, 2000). En este estudio se sintetizaron poliuretanos a base de dos polioles PPG (polipropilenglicol) y HTPB (polibutadieno terminado en hidroxilo) y diisocianatos TDI (diisocianato de tolueno) y MDI (diisocianato de metileno difenilo) usando tres concentraciones diferentes del entrecruzante 1,1,1-trimetilolpropano (TMP) con NCO: OH equivalente a 1,2 y 1,3. Los estudios sobre propiedades mecánicas revelaron que el sistema basado en TDI tiene la mayor resistencia a la tracción y dureza, mientras que el sistema basado en MDI tiene la mayor elongación al romperse y la resistencia a la tracción aumenta con el aumento de la relación NCO: OH y disminución de la relación diol/triol, mientras que el alargamiento sigue la tendencia opuesta.

Otra forma de modificar las propiedades finales de los poliuretanos es la inserción de tejidos en la matriz polimérica para el desarrollo de composites. El término composites o materiales compuestos, se refiere a todos los materiales sólidos compuestos de más de un componente que están en fases separadas. Formados a partir de un aglutinante o matriz, como fase continua que rodea y sostiene el refuerzo, fase dispersa. El interés en los materiales compuestos usando fibras naturales y sintéticas ha aumentado significativamente en la última década, debido que esta modificación mejora las propiedades mecánicas [36-37]. Los composites más utilizados son aquellos hechos a partir de fibra de vidrio, como tejidos, telas no tejidas o hilos; en estructuras híbridas o con la inserción de otros tejidos [40-41], en combinación con matrices termoestables de poliésteres insaturados, éster vinílico o epoxi [42-43]. La matriz determina las propiedades funcionales del compuesto de fibra como la resistencia térmica, comportamiento de fatiga y, como consecuencia la reología (cinética de curado); también las condiciones de procesamiento, la matriz de poliuretano podría ser aplicada a composites con tejidos de vidrio, como lo reporta **Costa et al.** quienes desarrollaron un sistema de reparación para tuberías metálicas con daños de corrosión localizados, con la

utilización de composites de tejido de vidrio y matriz de poliuretano sintetizado a partir de poliésteres (Da Costa Mattos et al., 2014). A diferencia de los composites hechos con fibra de vidrio, cuando se utilizan fibras naturales como elementos de refuerzo en materiales compuestos poliméricos, se observa que las fibras naturales tienen una alta absorción de humedad y una pobre compatibilidad con las resinas [44-45]. Las fibras naturales se tratan a menudo mediante un tratamiento químico apropiado para modificar las propiedades superficiales de las fibras (Merlini, Soldi, & Barra, 2011). En otras palabras, pueden aplicarse tratamientos químicos que proporcionan características mejoradas de adhesión interfacial entre la fibra y la matriz de resina, dando como resultado una mojabilidad superficial mejorada de la fibra contra la matriz. El propósito principal de realizar un tratamiento químico es eliminar el revestimiento de OH de la fibra natural y aumentar la rugosidad de la superficie de la fibra [46-47]. Dado que la matriz polimérica que se usó en esta investigación presenta grupos OH de características similares a la de los tejidos utilizados, también se quiso estudiar las propiedades finales de los composites de tejidos naturales sin ningún tratamiento químico. En este caso, podría actuar en favor de mejorar la adhesión de la matriz en las fibras.

Como se mencionó anteriormente, los poliuretanos abarcan una amplia gama de sectores donde son utilizados debido a su desempeño. Un sector de la industria que podría explorarse la utilización del poliuretano y los composites a partir de aceite de hígado de pescado y glicerol, es el sector de los sellos hidráulicos. Los sellos hidráulicos de tipo estático y de tipo dinámico, se constituyen en un elemento fundamental aplicable a las uniones entre elementos metálicos y no-metálicos de sistemas de conducción, almacenamiento y proceso en todos los sectores del aparato productivo industrial, y para ello se utilizan diversos tipos de materiales poliméricos, compuestos no-metálicos, híbridos metal-polímeros y metales suaves, dentro de los cuales los poliuretanos podrían participar de manera importante en el cubrimiento de esta necesidad. Los sellos hidráulicos deben cumplir con

criterios de funcionamiento, con aplicabilidad enfocada a sistemas de baja exigencia mecánica, térmica y química. Los sellos hidráulicos, además, deben garantizar que un fluido no se fugue de una unión de elementos. Con la utilización de los materiales a base de poliuretano aquí desarrollados, podría ampliarse la utilización del poliuretano hacia más aplicaciones y condiciones de operación más exigentes. Cabe resaltar que, en la revisión bibliográfica realizada en el proceso de desarrollo de la investigación, no se encontraron reportes de este tipo de material para este tipo de aplicación industrial.

Para esta investigación se planteó como hipótesis que es posible ajustar las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de los materiales compuestos de poliuretano, variando la relación de aceite de higuera y glicerol y el material de refuerzo, con el fin de cumplir con requerimientos de aplicación de sellos hidráulicos. Trazando como objetivo general, desarrollar un material compuesto de poliuretano a través de la síntesis, caracterización y evaluación de aceite de higuera, glicerol, fibras naturales y fibras sintéticas, con propiedades fisicoquímicas y mecánicas que se ajusten a las especificaciones de aplicación como sello hidráulico. Los resultados permitieron corroborar la hipótesis y alcanzar el cumplimiento del objetivo general: en el capítulo 1, a través del estudio de la influencia de la variación de la relación aceite de higuera y glicerol CO:GP, sobre las propiedades físicas, químicas, morfológicas, térmicas, viscoelásticas y mecánicas de los poliuretanos. Se obtuvo una serie de materiales que van desde materiales flexibles hasta materiales más rígidos y más duros. Como segunda etapa del presente trabajo, en el capítulo 2, se analizó la influencia del uso de tejidos de vidrio, yute y algodón como refuerzos en el desarrollo de materiales compuestos (composites), donde efectivamente se mejoraron las propiedades finales de los poliuretanos estudiados. El módulo de almacenamiento de la matriz polimérica de poliuretano con aceite de higuera y glicerol como polioles se mejoró alrededor de 7 veces mediante refuerzo de 3 tejidos de vidrio. Finalmente, en el capítulo 3, los materiales sintetizados se evaluaron como sellos hidráulicos

en un banco de pruebas hidrostáticas. Se encontró que la matriz de poliuretano y el composite evaluado como sellos hidráulicos, presentan las características de sellos estáticos RF para uso en bridas RF150LB.

## CAPITULO I

# Influencia de la relación CO:GP sobre las propiedades térmicas, químicas, morfológicas y mecánicas de una serie de poliuretanos a partir de aceite de Higuierilla y Glicerol como polioles.

### INTRODUCCIÓN

Existe un constante interés en la investigación de biomateriales y en el desarrollo de una química sostenible. Los puntos de vista social, medioambiental y energético son las fuerzas motrices [50-51]. De las materias primas más abundantes para esta química sostenible se encuentran los aceites vegetales de oleaginosas (Meier, Metzger, & Schubert, 2007). Los aceites vegetales son materias primas de bajo costo y provienen de fuentes renovables. El aceite de higuierilla (CO) es un aceite versátil y no comestible obtenido de la semilla de *ricinus communis* que se explota para numerosas aplicaciones industriales como la elaboración de pinturas, revestimientos, tintas, lubricantes y una amplia variedad de otros productos [8, 47-48, 54-69]. El aceite de higuierilla es uno de los pocos aceites vegetales que contienen grupos hidroxilo; por lo tanto, se puede combinar con compuestos de disocianato resultando en resinas de poliuretano reticuladas [6,25, 55,70-73] y sus triglicéridos pueden funcionar como monómeros de interés para la síntesis de poliuretanos, ya que por sus funcionalidades podrían producir reticulaciones directamente. Sin embargo, la densidad de reticulación de la red de poliuretano obtenida a partir de aceite de higuierilla, es relativamente baja debido a la baja densidad y reactividad de los grupos hidroxilo ya que este presenta grupos hidroxilo secundarios unidos a cada cadena larga de ácido graso unido al glicérido. Esta estructura morfológica de baja reticulación, se manifiesta en la flexibilidad de la red y valores relativamente bajos de módulo elástico y

esfuerzos finales que afectan a las posibles aplicaciones industriales, como pueden ser los sellos hidráulicos [26,71].

El desafío del presente trabajo es producir una red de poliuretano basada en CO con mayores módulos de almacenamiento que se traduce en mayor rigidez. Han habido enfoques hacia el aumento del índice de hidroxilo para obtener un mayor grado de reticulación [52, 54]. Estos resultados se han obtenido aumentando el índice de hidroxilo de los polioles, mediante la modificación de la molécula de CO a través de la reacción de transesterificación con pentaeritritol [60-61] y otras moléculas que contienen grupos hidroxilo [18, 20, 69].

Una alternativa para aumentar el número de hidroxilos de poliol es usar un poliol poli-funcional adecuado como co-monómero. El glicerol (GP), un triol abundante y biodegradable, se ha utilizado como co-monómero de CO con cargas de hasta 80% p/p. Se ha informado de la síntesis de los elastómeros biodegradables con el aumento de la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad a medida que la relación CO:GP disminuye (Teramoto et al., 2010). A pesar de que se ha estudiado el efecto del glicerol sobre el efecto de las propiedades mecánicas de los PUs, aún no se tiene claro el efecto de la morfología sobre las propiedades mecánicas. Por esta razón, en el presente estudio se discute el efecto de la relación CO:GP en la síntesis de poliuretanos sobre su estructura topológica de red, morfología, comportamiento térmico, viscoelástico y mecánico.

## 1.1. METODOLOGÍA

### 1.1.1. Materiales

Aceite de higuera (CO), (Laboratorios León S.A), Glicerol 85% de pureza, marca MERCK. Los números de hidroxilo se determinaron por la norma ASTM D 4274. El índice de hidroxilo del aceite de higuera (CO) es 160 mg KOH/g, valor ácido 2,66 mg KOH/g, índice de hidroxilo del Glicerol (GP) es igual a 1815 mg KOH/g. Se usó MDI 4'4-metil difenil diisocianato, calidad comercial, marca HUNSTMAN CORPORATION con una funcionalidad de 2,7.

### 1.1.2. Síntesis de poliuretano PU

La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 250 ml. La reacción se realizó bajo condiciones presión de vacío de 23mBar, agitación magnética 700-800 RPM y la temperatura del sistema se mantuvo en 70°C ±3. Se mezclaron aceite de higuera y glicerol, con una relación fija de polioles, se agitaron y se mantuvieron durante 60 minutos, como pretratamiento para retirar la mayor cantidad de agua posible. Transcurridos estos 60 min se adicionó el MDI, se mantuvo una relación molar NCO/OH = 1. Después de 2 minutos de reacción, cuando aún el polímero fluye, la mezcla de reacción se desmonta y a continuación, se dispone para la formación del composite en moldes de silicona.

Tabla 1. Radio molar en función de los OH disponibles.

Muestras	Radio molar en función de los OH disponibles	
	NCO/OH	[OH of CO]: [OH of GP]
PU-CO (100:0)	[1/1]	[100:0]
PU-CO-GP (70:30)	[1/1]	[70:30]
PU-CO-GP (60:40)	[1/1]	[60:40]
PU-CO-GP (50:50)	[1/1]	[50:50]
PU-CO-GP (40:60)	[1/1]	[40:60]

### **1.1.3. Caracterizaciones**

#### **1.1.3.1. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier FTIR-ATR.**

Los grupos funcionales de los polímeros se identificaron usando un espectrómetro FTIR-ATR, Nicolet es 50, THERMO SCIENTIC, todos los espectros se escanearon 32 veces a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ , dentro del intervalo de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  y los datos fueron analizados utilizando el software OMNIC™.

#### **1.1.3.2. Dureza Shore De Hinchamiento**

La dureza Shore D de los PUs se llevó a cabo por medio del uso del durómetro SHORE D X.F serie, a  $80^{\circ}\text{C}$  hasta la estabilización de la dureza para seguir la evolución del curado de los PUs. La formación de la red de PU se analizó mediante ensayos de absorción siguiendo las normas ASTM 570-98 y 543-95 por el Método de ensayo estándar para absorción de agua en plásticos y evaluando la resistencia de plásticos a reactivos químicos, respectivamente. Los absorbatos utilizados fueron: gasolina, ACPM y agua.

#### **1.1.3.3. Determinación del ángulo de contacto**

Se determinó el de ángulo de contacto de los PUs utilizando el equipo OCA 15 EC, serie O48EO212F9F1, el tratamiento de las imágenes se realizó a través del software SCA 20, con método tangente. Y como solvente se usó agua.

#### **1.1.3.4. Microscopía Electrónica de Barrido –SEM**

Las micrografías fueron tomadas utilizando el equipo (*FEI QUANTA FEG 650*) y las imágenes fueron obtenidas por electrones secundarios a  $5\text{ kV}$ , con una resolución de  $1\text{ }\mu\text{m}$  y  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Se tomaron muestras de los poliuretanos PU-CO:GP(100:0) y PU-CO:GP(40:60) sin contenido de glicerol y el máximo contenido de glicerol, respectivamente, para observar la morfología superficial de los poliuretanos. Para la toma de las micrografías se realizó el recubrimiento de las muestras por pulverización catódica de una capa de oro-paladio en el equipo QUORUM Q150R, *Rotary Pumped Coating System*.

#### **1.1.3.5. Termogravimetría –TGA (estabilidad térmica)**

El análisis termogravimétrico (TGA) de los diferentes PU se llevó a cabo utilizando un Discovery (TA Instruments, USA). Las muestras se calentaron desde 30°C hasta 500°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C / min en atmósfera de nitrógeno y con un flujo de purga de 50ml/min. Las temperaturas de degradación características son: el máximo de la curva de la derivada de la temperatura del termograma (DTG) ( $T_{dmáx}$ ) y como criterio de estabilidad se establece la temperatura  $T_{98\%}$ .

#### **1.1.3.6. Calorimetría Diferencial de Barrido–DSC (Temperatura de Transición Vítreas $T_g$ y Capacidad calorífica $C_p$ )**

La  $T_g$  y el  $C_p$  se midieron por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) usando un Discovery (TA Instruments, USA). Todas las muestras se calentaron bajo atmósfera de nitrógeno, con un flujo de Nitrógeno de 50mL/min, el proceso se realizó en dos etapas. La primera etapa se llevó a cabo en el rango de temperatura de -50-250°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y una segunda etapa -50-400°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La lectura de la  $T_g$  y  $C_p$  expresadas se tomó en el segundo calentamiento para evitar o minimizar los picos debidos a la relajación estructural propia de los polímeros amorfos.

#### **1.1.3.7. Análisis Dinámico Mecánico –DMA (propiedades viscoelásticas y mecánicas)**

Las propiedades viscoelásticas, almacenamiento ( $E'$ ) y Tan Delta ( $\delta$ ) se determinaron por Análisis Dinámico Mecánico utilizando un instrumento DMA TA Q800 (TA Instruments, USA). A través del modo de tensión a una frecuencia de 1Hz con una velocidad de calentamiento de 5°C/min y un rango de temperatura (-50-150) °C. Las propiedades mecánicas de los PU se determinaron en un modo de tensión estático. Se recolectaron las curvas características *Stress-Strain* a 50°C usando una velocidad de deformación de 5%/min.

## 1.2. Análisis y discusión de resultados.

### 1.2.1. Evolución del curado de los PUs y obtención de las propiedades finales:

Los polímeros termoestables generalmente requieren de un proceso de poscurado después de su obtención, debido a que las resinas poliméricas tienen diferentes etapas en su proceso de polimerización, el primero o tiempo de inducción, asociado al inicio del curado; el segundo o tiempo de gelificación, asociado a un estadio de la reacción, a partir del cual el material deja de ser manipulable; y tiempo de curado, asociado a la finalización del proceso reactivo y, por tanto, el tiempo necesario para que el material adquiera las propiedades físicas y químicas finales.

Los resultados de la evolución del poscurado de la reacción de los poliuretanos sintetizados y la dureza Shore D se presentan en la **Figura 1a y 1b**, mediciones realizadas a 25°C y 80°C, respectivamente.

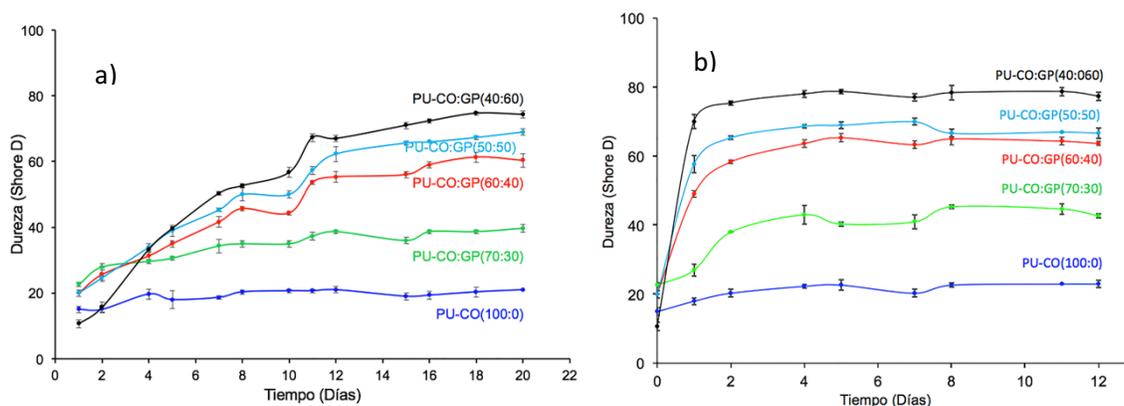
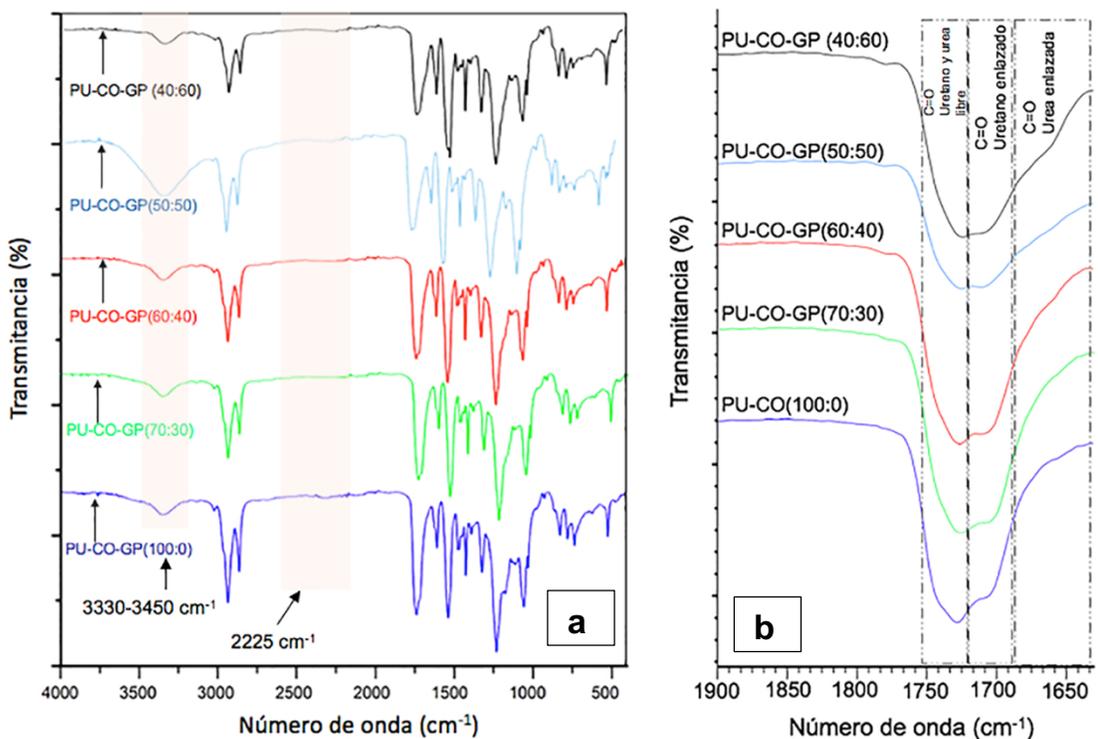


figura 1. avance de proceso de poscurado de los PU sintetizados. a) tratamiento a temperatura ambiente (25°C) y b) tratamiento a 80°C.

En la **Figura 1a** se puede observar que, el tratamiento a 25°C alcanza valores estables de dureza Shore D a los 18 días, mientras que el proceso inducido por temperatura a 80°C, alcanza la estabilización de la dureza a los 2 días, Figura 1b. Cabe resaltar que, independiente de la temperatura de curado, los PUs alcanzan valores similares de dureza finales de los PUs. Por esta razón la temperatura de poscurado seleccionada para posteriores síntesis de los PUs es a 80°C por 2 días.

## 1.2.2. Análisis por Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier FTIR ATR.

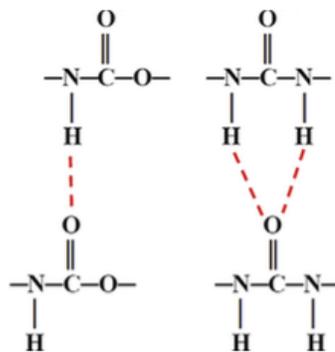
Los espectros de FTIR tomados a los poliuretanos obtenidos al variar la relación CO:GP se presentan en la Figura 2a (espectro general de todas las muestras 4000-5000  $\text{cm}^{-1}$ ) y 2b (región estiramiento del carbonilo C=O 1900-1600 $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 2a y b.** Espectros FTIR de los PUs obtenidos a partir de la variación de CO:GP. **2a)** modos vibracionales de las bandas representativas de los grupos NH. **2b)** modos vibracionales para los grupos C=O del uretano y urea.

En la **Figura 2a**, se pueden observar las bandas de estiramiento de los grupos NH 3330-3450 $\text{cm}^{-1}$ , característicos de los enlaces uretano y urea, la ausencia de un pico a 2225 $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento de N=C a partir de MDI, indica que el MDI se consumió en su totalidad durante la reacción y la banda característica de C=O en el rango de 1650-1740 $\text{cm}^{-1}$ . En la **Figura 2b** se hace un acercamiento a la banda de estiramiento del carbonilo C=O en el rango de 1650-1740 $\text{cm}^{-1}$  de los enlaces uretano y urea. Las bandas centradas en 1720-1740  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la región de estiramiento de C=O, lo cual representa la interacción

de los enlaces uretano y urea libres. Las bandas centradas entre  $1670\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$  se asocian a la interacción de los enlaces uretanos unidos por puentes de hidrógeno y las bandas comprendidas entre  $1650\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$  indican la interacción de los enlaces de urea unidos por puente de hidrógeno, en la ilustración 2 se pueden observar los posibles puentes de hidrógenos presentes en la reacción según lo reportado por **Yilgör et al.** (Yilgör, Yilgör, & Wilkes, 2015).



*Ilustración 2. Descripción esquemática del enlace de hidrógeno monodentado y bidentado entre los grupos uretano y urea, respectivamente (Yilgör et al., 2015).*

En la **Figura 2b** se puede observar un aumento en la intensidad de la banda  $\text{C}=\text{O}$  unida por puentes de hidrógeno en  $1670\text{-}1720\text{cm}^{-1}$  y una disminución en la intensidad de la banda de  $\text{C}=\text{O}$  uretano y urea libres en  $1720\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica que a medida que aumenta la concentración de glicerol en la mezcla de polioles de los PUs, aumenta la formación de enlaces por puentes de hidrógenos entre los segmentos rígidos del PU [78–81]. Las interacciones de los enlaces por puentes de hidrógeno entre los segmentos rígidos de los PUs modifican la intensidad del enlace carbonilo y conduce a un cambio de su frecuencia de vibración de estiramiento [75–78]. Como resultado, a medida que aumenta la concentración de glicerol en la mezcla de polioles de los PUs, la intensidad de la banda  $\text{C}=\text{O}$  unida por puentes de hidrógeno en  $1670\text{-}1720\text{cm}^{-1}$  aumenta y la intensidad de la banda de  $\text{C}=\text{O}$  uretano y urea libres en  $1720\text{-}1740\text{cm}^{-1}$  disminuye (Yilgor et al., 2006). Dado que la longitud de cadena de los ácidos grasos unidos al glicérido del ácido ricinoleico es mucho mayor que la longitud de cadena de GP, se esperaría que a medida que aumenta la cantidad de GP en la mezcla de

polioles, las redes formadas tendrán, no sólo una mayor densidad de reticulación, sino también un retículo medio de menor tamaño que puede inducir más enlaces de hidrógeno entre los segmentos formados a partir del glicerol, lo que propiciaría la formación de más segmentos duros. El aumento de los enlaces por puentes de hidrógeno entre segmentos duros, representa un aumento de entrecruzamientos físicos que podrían reflejarse en las propiedades mecánicas del PU [82-83].

### 1.2.3. Morfología de los PUs a través de – SEM y absorción.

En las **Figura (3a y 3b)** y **Figura (3c y 3d)** se presentan las micrografías SEM de la superficie de los PU-CO(100:0) y PU-CO:GP(40:60) , respectivamente.

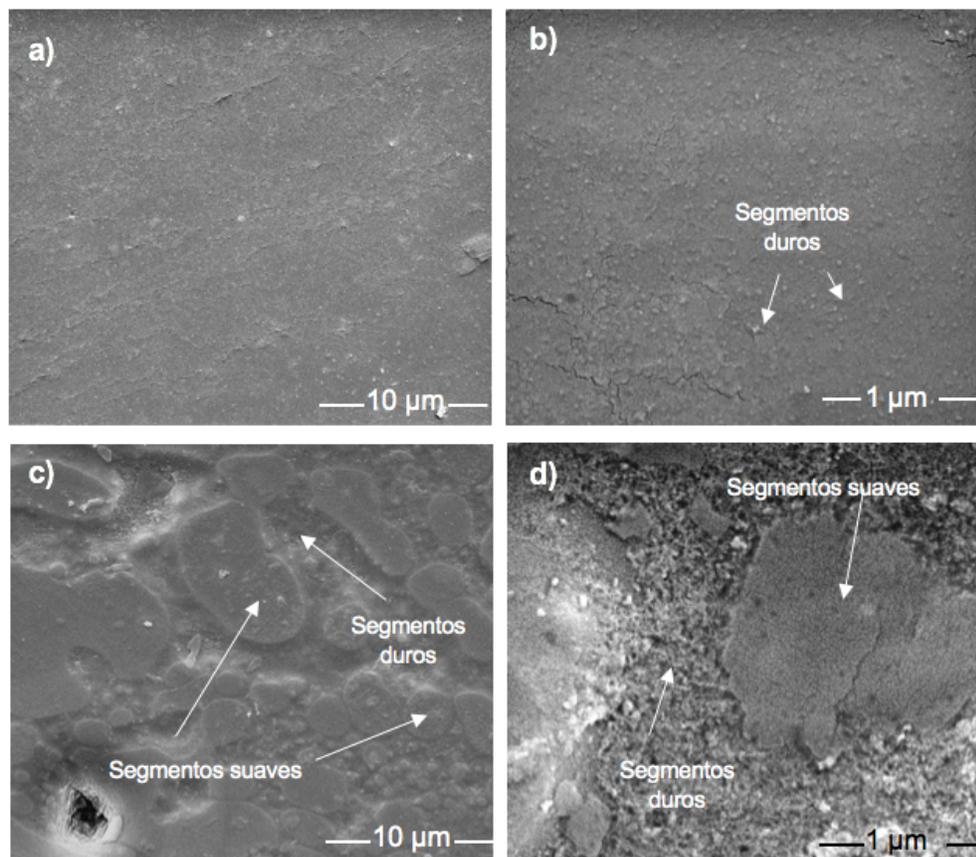


figura 3. Micrografías SEM de a) PU-CO:GP(40:60)10 $\mu$ m b) PU-CO(100:0) 10 $\mu$ m c) PU-CO:GP(40:60) 1 $\mu$ m y d) PU-CO(100:0) 1 $\mu$ m.

En la **Figura 3a** se puede observar en el PU-CO:GP(100:0) una superficie homogénea, esta morfología puede indicar una distribución más uniforme de los

dominios suaves y una mayor miscibilidad de las fases entre los dominios duros y los suaves, en la **Figura 3b** se puede ver la formación de un tipo de estructura morfológica mar-isla, que se caracteriza por tener partículas esféricas de segmentos duros dispersos en una fase continua rica en segmentos suaves. Esto es debido al bajo entrecruzamiento, lo que podría aumentar la compatibilidad entre los segmentos duros del MDI y los segmentos blandos del ácido ricinoleico. En la **Figura 3c y 3d** se observa el PU-CO:GP(40:60) presenta una superficie más rugosa, menos homogénea y con irregularidades en comparación con PU-CO:GP(100:0). Se puede ver un aumento en la separación de las fases entre los segmentos duros del glicerol y los segmentos suaves del ácido ricinoleico [93-94]. En la morfología de los PU-CO:GP(40:60) se evidencia que existe una inversión de fases, cuando la concentración de glicerol en la mezcla de polioles de los PUs es mayor, los segmentos suaves del polímero predominan en la superficie y los segmentos duros se encuentran en la parte menos superficial, entonces el PU pasa de tener una morfología mar-isla, a una estructura nodular o de fase inversa, consiste en abundantes segmentos blandos del ácido ricinoleico superficiales dispersos en una matriz continua con mayor abundancia de segmentos duros del glicerol [86-90]. Uno de los factores más importantes que conducen al desarrollo de la morfología de fases separadas y las propiedades mecánicas interesantes de los PUs segmentados es la formación de una red asociada mediante puentes de hidrógeno entre los segmentos duros del uretano y urea, así lo reportó **Yilgör et al.**, ilustración 2 (Yilgör et al., 2015).

Los resultados de absorción y ángulo de contacto de los PUs sintetizados se encuentran reportados en la **Figura 4a y 4b**, respectivamente.

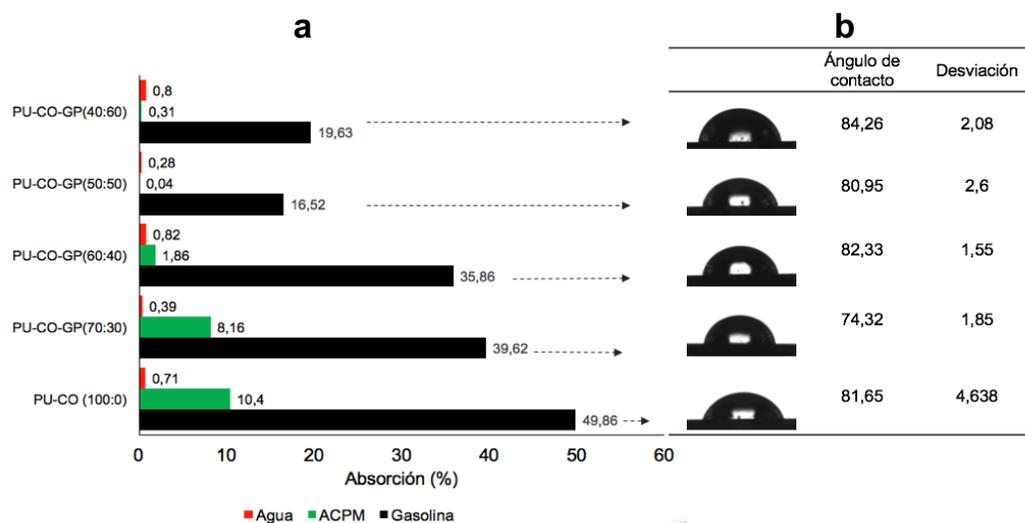


figura 4. a) Porcentaje de absorción de los PUs en tres solventes diferentes: gasolina, agua y ACPM y b) ángulo de contacto para las muestras de PUs estudiadas.

En la **Figura 4a** se puede observar que la absorción en gasolina es mayor que en agua y ACPM, ya que existe afinidad por las cadenas carbonadas del polímero y puesto que las moléculas de gasolina tienen un tamaño más pequeño que las moléculas de ACPM tal que, alcanzan a penetrar a través del volumen libre de la red polimérica formada, propiciando una mayor absorción. Adicionalmente, se observa una tendencia, a medida que aumenta la cantidad de glicerol en la mezcla de polioles de los PUs disminuye la absorción de la gasolina y del ACPM. Esto es indicador de la alta densidad de entrecruzamiento y bajo grado de volumen libre generado por las cortas cadenas del glicerol en la red que impiden el acceso de las moléculas (Ding, Aklonis, & Salovey, 1991). Así, la densidad de entrecruzamiento aumenta como se discutió en los resultados de FT-IR de la sección 1.2.2, lo que también explica el incremento de la dureza SHORE D de los PUs.

En la **Figura 4b**, del ángulo de contacto en el rango de 74-84°, se puede observar que todos los materiales tienen un carácter hidrofóbico, lo que puede explicar porque los valores de absorción en agua de los PUs son del 1% aproximadamente, que se pueden tomar como no significativos.

#### 1.2.4. Estabilidad térmica, Termogravimetría –DTG

Las curvas dinámicas DTG realizadas en ambiente de nitrógeno y las temperaturas de degradación con el criterio de estabilidad térmica en  $T_{98\%}$  de los PUs se presentan en la **Tabla 2** y **Figura 5**, respectivamente.

Tabla 2. Características de las temperaturas de degradación para los diferentes sistemas de PU a partir de aceite de higuera y glicerol como poliols.

Muestra	$T_{dmax}$ [°C]				
	$T_{98\%}$ [°C]	1 <sup>st</sup> etapa	2 <sup>nd</sup> etapa	3 <sup>rd</sup> etapa	4 <sup>th</sup> etapa
PU-CO (100:0)	296,09	NA	325,39	386,40	472,10
PU-CO:GP (70:30)	272,61	304,72	317,88	370,66	472,19
PU-CO:GP (60:40)	190,42	297,99	318,73	375,68	473,20
PU-CO:GP (50:50)	232,21	295,23	317,87	378,89	475,58
PU-CO:GP (40:60)	184,18	297,31	317,87	380,46	476,53

En la **Tabla 2** se puede observar que el PU-CO:GP(40:60) presenta una estabilidad menor a la de los otros PUs ya que pierde el 2% de peso (criterio de estabilidad térmica) a 184°C aproximadamente, en la **Tabla 2** también se observa que PU-CO:GP(100:0) es el más estable térmicamente de todos los PUs y tiene su primera degradación en 325°C aproximadamente.

Los resultados DTG presentados en la **Figura 5a** muestran que todos los poliuretanos, a excepción del sistema PU-CO:GP(100:0), presentan cuatro etapas de degradación. En la primera y segunda etapa de degradación de los termogramas 300-320°C ocurre la degradación de los enlaces uretanos y ureas, como lo reporta **Hablott et al.** (Hablott et al., 2008). En la **Figura 5b** se puede observar que, para los sistemas de PUs con contenido de glicerol, presentan una primera degradación rápida a temperaturas más bajas y luego una degradación más lenta, sugiriendo un mecanismo de degradación en dos etapas. Lo cual indica que el poliuretano basado en las largas cadenas del ácido ricinoleico del aceite de higuera PU-CO:GP(100:0), tiene una mayor estabilidad térmica que los poliuretanos basados en segmentos cortos de las cadenas del glicerol. Esta rápida degradación puede ser atribuida a la estructura y al peso molecular del glicerol y

ácido ricinoleico, 92g/mol y 298g/mol, respectivamente. Moléculas con estructuras y pesos moleculares más pequeños serán más fáciles de degradarse que moléculas más grandes. En consecuencia, la descomposición inicial de los poliuretanos se produce en los segmentos duros de uretanos y ureas enlazados a través del glicerol y, como se observó en SEM, PU-CO:GP(40:60) tiene una mayor separación de fases, de esta forma se puede afirmar que el grado de separación juega un papel importante en la descomposición térmica de los copolímeros de poliuretano como se observa en la **Figura 5b**. Lo cual está de acuerdo con lo reportado por **Wang et al**, en su estudio del efecto de la estructura del polioli y el peso molecular sobre la estabilidad térmica de poli(uretaneas) (T.-L. Wang & Hsieh, 1997).

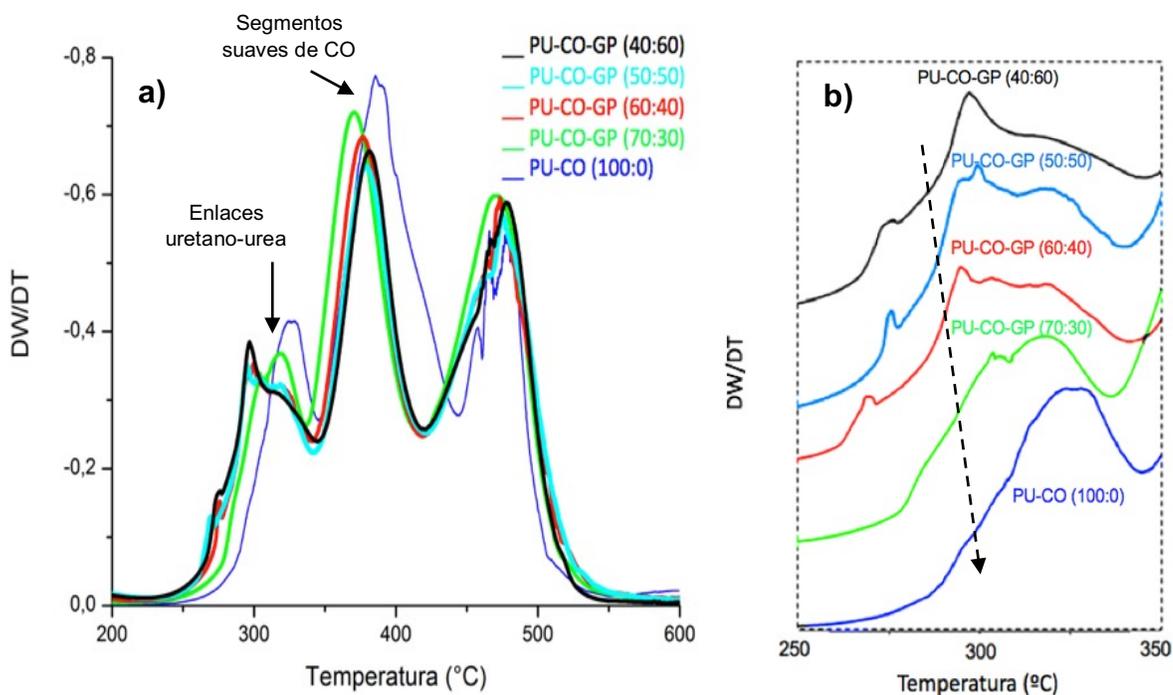


figura 5a y 5b. Termogramas del análisis de estabilidad - DTGA de los PU. 3a) Derivadas DTGA generales de los PU y b) acercamiento a la primera fase de degradación de los PU.

En la **Figura 5a** se observa la tercera etapa de degradación alrededor de 380-390°C, está representa la  $T_{dm\acute{a}x}$  de los materiales, se observa que PU-CO:GP(100:0) tiene una temperatura más alta que los demás PUs, debido a que esta etapa corresponde a la degradación de las largas cadenas largas del ácido

ricinoleico del aceite de higuera, que son los segmentos suaves de los PUs [18,86]. Se puede inferir que, la abundancia de segmentos suaves en los PUs, propician una mayor estabilidad térmica. Finalmente, la cuarta etapa de degradación ocurre en el mismo rango de temperatura en todos los PU, con una  $T_{dm\acute{a}x}$  comprendida entre 472°C y 475 °C, Esta etapa corresponde a la degradación de fragmentos avanzados de polímero producidos después de la tercera etapa de degradación.

Los resultados descritos anteriormente sobre la estabilidad térmica de los PUs permiten concluir que, los poliuretanos basados en segmentos suaves son más estables debido a la estructura y peso molecular de los polioles y que la degradación térmica se inicia en los segmentos duros de poliuretanos formados por el glicerol.

### 1.2.5 Temperatura de Transición Vítrea $T_g$ y $C_p$ -DSC.

Los resultados de la temperatura de  $T_g$  y el  $C_p$  se presentan en la **Figura 6** y la **Tabla 3**.

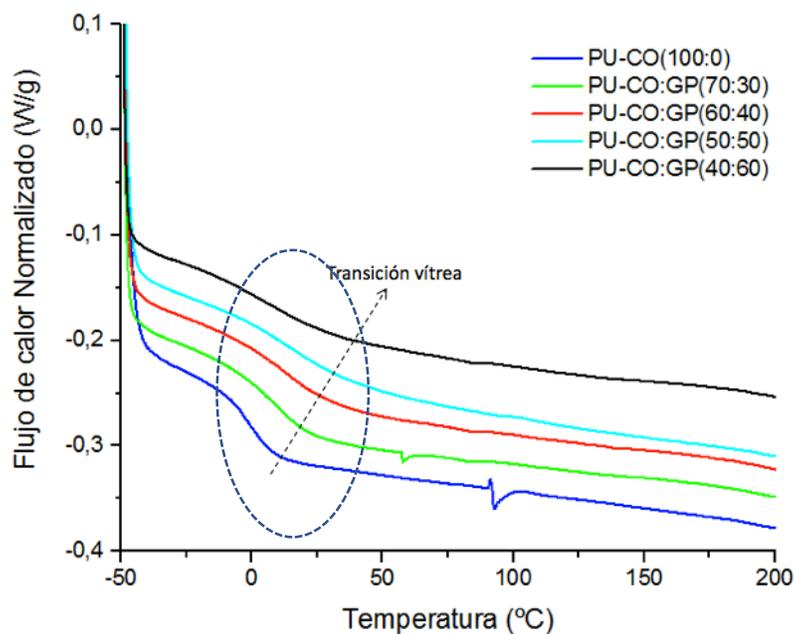


figura 6. Segundo calentamiento DSC de los PUs con diferentes relaciones de polioles CO:GP y determinación de la  $T_g$ .

En la **Figura 6** se observa que a medida que aumenta la concentración de glicerol en la mezcla de polioles de los PUs, el cambio en la pendiente es menos pronunciado en la zona de transición de  $-20 - 20$  °C, aproximadamente. El cambio de la pendiente se puede atribuir a que, a medida que aumenta la concentración de glicerol en los PUs, aumenta la densidad de entrecruzamiento y genera una restricción en el movimiento de las cadenas principales de los polímeros que producen que el cambio en la capacidad calorífica sea pequeño y ocurra en un amplio intervalo de temperaturas, como se reporta en la **Tabla 3** (Varela, 2009). Adicionalmente, el cambio en la pendiente también es un indicio de mayor separación de las fases de los PUs, debido a que se podría presentar más de una transición vítrea, una por cada fase separada. pero debido a la cercanía entre estas temperaturas no se registran dos señales típicas de las  $T_g$  sino, una señal amplia (Varela, 2009).

En la **Tabla 3** se puede observar que a medida que aumenta la concentración de glicerol en los PUs, aumenta el valor de la transición vítrea, lo que indica un incremento en el entrecruzamiento de las cadenas de los polímeros (Hatakeyama, 1994). Este resultado está de acuerdo con el hecho de que la distancia entre los grupos hidroxilo del ácido ricinoleico del aceite de higuera es mayor que la distancia entre los grupos OH en la cadena de glicerol, lo que puede explicar la restricción de los movimientos de los segmentos de las cadenas de glicerol reafirmando el aumento en la densidad de entrecruzamiento del polímero.

*Tabla 3.  $T_g$  de los PUs a través de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido –DSC. La transición vítrea aumenta con el aumento del contenido de glicerol en el PU.*

Muestras	PU- CO:GP(100:0)	PU- CO:GP(70:30)	PU- CO:GP(60:40)	PU- CO:GP(50:50)	PU- CO:GP(40:60)
$T_g$ (°C)	0,604	7,00	13,090	21,035	24,691
$\Delta C_p$ (J/g°C)	0,548	0,507	0,386	0,376	0,281

### 1.2.6 Análisis de propiedades viscoelásticas y mecánicas de los PU –DMA.

Los resultados del módulo de almacenamiento  $E'$  y Tan Delta  $\delta$ , en función de la temperatura se presentan en las **Figuras 7 y Figura 8**, respectivamente.

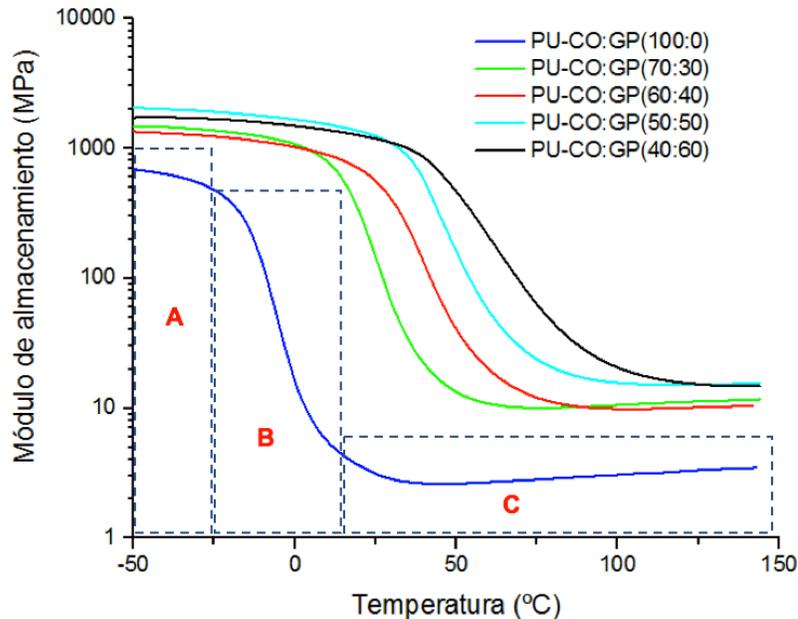


figura 7. Módulo de almacenamiento de los PUs obtenidas a partir de Análisis Dinámico Mecánico –DMA, Módulo de almacenamiento  $E'$  en función de la temperatura.

En la **Figura 7** se puede ver cómo cambia el módulo de almacenamiento a medida que aumenta la temperatura para todos los PUs, desde la zona **A**, zona de transición donde los materiales tienen un comportamiento vítreo, la zona **B**, donde los PUs tienen un comportamiento viscoelástico y la zona **C** donde los materiales tienen un comportamiento elastomérico. Se observa que a medida que la concentración de glicerol en la mezcla de polioles de los PUs aumenta, se presenta un aumento en el módulo de almacenamiento reflejado por los materiales. Lo cual indica que el material se vuelve más rígido. una respuesta mecánica que se puede explicar en términos de una mayor densidad de entrecruzamiento, como se describió en la discusión de los resultados DSC. En general, polímeros con alta densidad de entrecruzamiento reflejarán alta rigidez, mientras que polímeros con bajo grado de reticulación serán materiales más flexibles (Ehrenstein, Gottfried W.; Theriault, 2001). Los entrecruzamientos pueden

ser de naturaleza química o física, de esta manera, los PUs obtenidos pueden presentar tres tipos de entrecruzamiento. El primero de estos es debido al enlace de MDI con ácido ricinoleico; el segundo, MDI con glicerol (enlaces químicos) y el tercero debido a los puentes de hidrógeno (físicos); que promueven la formación de segmentos rígidos (Delebecq et al., 2013).

La **Figura 8** presenta las curvas del Tan Delta  $\delta$  de todos los PUs estudiados. En esta se puede ver que a medida que aumenta el contenido de glicerol en la mezcla de polioles de los PUs disminuye la altura del pico, se presenta un corrimiento del pico hacia la derecha y un ensanchamiento de la altura media de las curvas, en la **Figura 9** se puede observar estas tendencias [89-90].

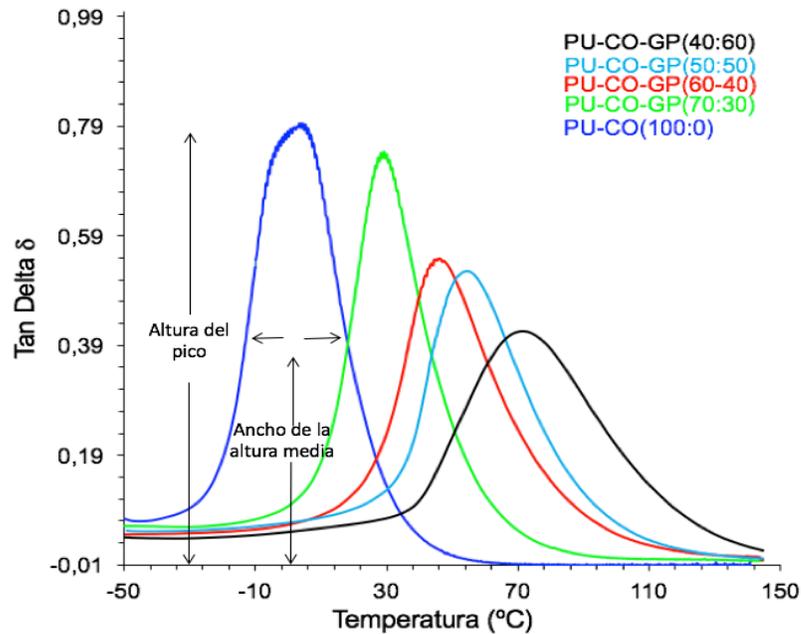


figura 8 . Tan Delta  $\delta$  en función de la temperatura de los PUs obtenidas a partir de Análisis Dinámico Mecánico –DMA,

Dado que el pico de Tan Delta es la relación de componentes viscosas y componentes elásticas ( $E''/E'$ ), (módulo de pérdida/módulo de almacenamiento), una mayor altura del pico significa una mayor capacidad de disipación de energía, al aumentar el contenido de glicerol en la mezcla de los polioles de los PUs, su

capacidad de disipación de energía disminuye, lo cual se ve reflejado en la disminución del pico Tan Delta.

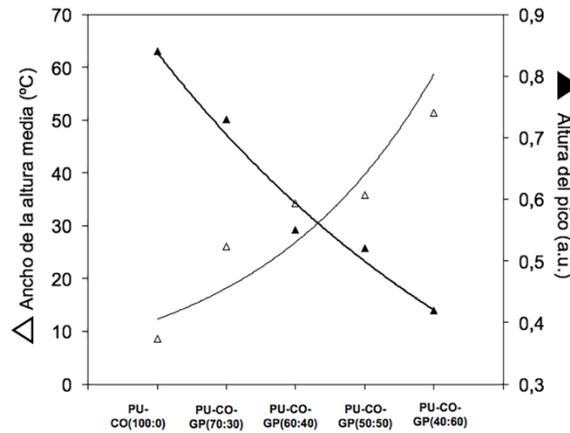


figura 9. Análisis del pico de  $\alpha$ -relajación de la curva Tan Delta  $\delta$  del -DMA. Incluye: ▲ altura del pico (a.u) y Δ ancho de la altura media (°C) en función de la relación CO:GP de los polioles.

En la **Tabla 4** se presentan los valores de la temperatura de transición vítrea, la cual es el punto más alto del pico, en esta se puede ver que el aumento en la concentración del glicerol, aumenta la  $T_g$ , tendencia que concuerda con la reportada en DSC, lo que indica un aumento en la rigidez (Menard, 2008).

En la **Figura 8** se puede observar el ancho de la altura media del pico del Tan Delta, a medida que aumenta la concentración de glicerol en la mezcla de polioles, aumenta el ancho de la altura media de los PUs; este está asociado con la homogeneidad de los segmentos de las cadenas y el ambiente del material (Ishida & Allen, 1996). Lo que indica que a medida que aumenta la concentración de glicerol en la mezcla de polioles de los PUs disminuye la homogeneidad de los poliuretanos [90, 92].

Tabla 4. Análisis del pico de  $\alpha$ -relajación de la curva Tan Delta  $\delta$  del -DMA. Incluye: posición, altura del pico (a.u) y ancho de la altura media(°C) como función de la relación CO:GO de los polioles

TAN DELTA			
Muestra	Posición (°C)	Altura (Unidades Arbitrarias)	Ancho (media altura) (°C)
PU-CO-GP-(100:0)	4,89	0,84	8,54
PU-CO-GP(70:30)	29,38	0,73	26,08
PU-CO-GP(60:40)	45,66	0,55	34,28
PU-CO-GP(50:50)	54,85	0,52	35,77
PU-CO-GP(40:60)	71,56	0,42	51,45

Estas condiciones pueden explicarse por una mayor rigidez de los PUs como consecuencia del aumento en la densidad de entrecruzamiento dada por la estructura molecular de los polioles y la asociación de segmentos rígidos por puentes de hidrógeno, que modifican el ambiente del polímero y propician un aumento de la separación de fases en los PUs [90,73,79].

### 1.2.7 Propiedades mecánicas de los PUs –*Stress-strain, DMA.*

En la **Figura 10** y la **Tabla 5**, se presenta la curva de esfuerzo en función de la deformación (*Stress-Strain*) y las propiedades mecánicas de los PUs, respectivamente.

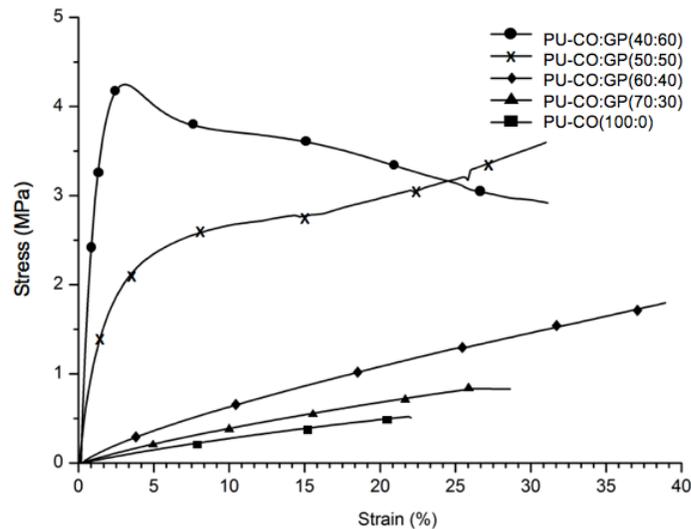


figura 10. Curvas Stress-Strain DMA de las propiedades mecánicas de los PUs.

En la **Figura 10** se puede observar un cambio brusco en la tendencia de la sección lineal de PU-CO:GP(40:60) y PU-CO:GP(50:50) respecto a los demás PUs. Así, para PUs con concentraciones de glicerol mayores a 50% aumenta significativamente el módulo de Young lo que significa un aumento en la rigidez de los materiales, tal como se reportó en el módulo de almacenamiento Figura 8, que es debido al aumento del entrecruzamiento de los PUs con el aumento en la concentración del glicerol en los polioles. En la **Tabla 5**, se puede observar que el módulo de Young de PU-CO:GP(40:60) aumenta tres órdenes de magnitud respecto a PU-CO:GP(100:0), varía de 3,16 MPa a 571MPa, respectivamente. Y el

esfuerzo máximo del PU-CO:GP(40:60) aumenta un orden de magnitud respecto al PU-CO(100:0). Los poliuretanos PU-CO:GP(40:60) y PU-CO:GP(50:50) presentaron un valor del límite elástico mayor que los demás PUs, lo que sugiere la existencia de una mayor fase dura que los otros poliuretanos estudiados (Xie et al., 2016). Como se observó en las micrografías de SEM, en el PU-CO:GP(40:60) ocurre una inversión de las fases, esta mayor concentración de nódulos formados o fases blandas, aportan a la deformación plástica del material y los segmentos rígidos aportan a la mayor rigidez obtenida. Se debe tener en cuenta que a medida que

Tabla 5. Propiedades mecánicas de los PUs.

Muestra	PU-CO(100:0)		PU-CO-GP(70:30)		PU-CO-GP(60:40)		PU-CO-GP(50:50)		PU-CO-GP(40:60)	
Temperatura (°C)	50									
Módulo de Young (MPa)	3,16	±0,4	8,79	±0,19	23,14	±6,88	85,56	±14,44	571,75	±0,45
Esfuerzo Máximo (MPa)	0,53	±0,47	1,54	±0,13	2,054	±0,37	6	±1,71	4,64	±0,07
Deformación Máxima (%)	30,635	±0,8	29,13	±1,86	38,045	±12,88	31,83	±8,51	38,68	±8,36
Dureza (Shore D)	22	±0,57	44	±0,57	63	±1,73	67	±1,15	79	±2,08
Límite Elástico (MPa)	0,12	± 0,01	0,12	±0,05	0,15	±0,02	1,07	±0,18	2,99	±0,34

aumenta la cantidad de glicerol en la mezcla de polioles del poliuretano, el material adquiere mayor rigidez y ductilidad. En la **Tabla 5**, el aumento a la resistencia a la tracción y el alargamiento en la rotura mostrada en la prueba de tracción indica que la formación de estructuras poliméricas a partir de los dominios duros del glicerol, por el impedimento en la movilidad aportan a las propiedades finales de los poliuretanos de forma más significativa que las cadenas largas flexibles del ácido ricinoleico (Xu et al., 2008).

## CONCLUSIONES

Se obtuvo una serie de PUs con diferentes contenidos de glicerol como segundo polirol. La influencia en la variación de la relación de polioles CO:GP en la propiedades químicas, térmicas, mecánicas y la superficie de la morfología de los poliuretanos a partir de aceite de higuera y glicerol como polioles fue investigada a través de DSC, TGA, DMA, prueba de absorción y SEM. Los resultados prueban que la adición de glicerol en la mezcla de polioles disminuye la estabilidad térmica de los enlaces uretanos debido al peso molecular y estructura del glicerol, promueve un aumento en la densidad de entrecruzamiento que, a su vez promueve un aumento en la separación de fases y la formación de estructuras nodulares de segmentos suaves y segmentos rígidos asociados por reacción química y vía puentes de hidrógeno, que mejoran las propiedades viscoelásticas y mecánicas de los poliuretanos reflejado en un mayor módulo de almacenamiento y módulo de Young.

En adición, al aumento de la rigidez y la ductilidad mostrada en la prueba de tensión, se puede decir que el aumento de la rigidez proviene de los segmentos rígidos. Debido a la introducción de mayor rigidez, los resultados de este estudio ampliarán las áreas de aplicación de PUs basadas en aceite de higuera y glicerol.

## CAPITULO II

### composites de poliuretano reforzados con tejidos de vidrio, yute y algodón: propiedades físicas y viscoelásticas.

#### INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos o composites son materiales desarrollados a finales del siglo XX con el objetivo de cubrir necesidades de alto desempeño principalmente en los sectores marítimo, automotriz y de aviación [98-99]. El uso de composites ha aumentado con el tiempo y se ha extendido a otros sectores como el deportivo, el de estructuras espaciales y de la construcción gracias a su baja densidad y su resistencia mecánica [4,40,95]. Propiedades que hacen destacar a los composites y son obtenidas principalmente mediante refuerzos, en donde el tipo y dimensión, así como el rendimiento de la resina polimérica juega un papel importante [96-97]. Las resinas poliméricas termoestables no son utilizadas tradicionalmente en el desarrollo de composites, no obstante, están siendo examinadas como posibles matrices de materiales compuestos, debido a que las propiedades finales de las resinas pueden ser ajustadas para gran variedad de aplicaciones de acuerdo a su formulación química (Ionescu, 2008). El uso de poliuretano como matriz polimérica en la síntesis de composites, ha demostrado efectos positivos sobre propiedades como el aumento de la ductilidad, resistencia térmica, aislamiento eléctrico, alta propagación de los esfuerzos, entre otras. Los poliuretanos reforzados con vidrio han sido estudiados y continúan siendo de particular interés [102-103]. **Costa et al.**, reporta que la resistencia final del compuesto con fibra de vidrio y poliuretano depende significativamente de la temperatura de prueba en el rango 30-90°C, mientras que las propiedades elásticas no son afectadas (Da Costa Mattos et al., 2014). **Latere et al.**, en su estudio de composites de poliuretano a partir de aceite de soya con tejidos de

vidrio reportó que el módulo de almacenamiento del poliuretano virgen se mejora alrededor de 14 veces mediante refuerzo con 50% en peso de fibras de vidrio. Además, se observó una reducción en la fragilidad de los compuestos a través de ensayos de impacto.

En este capítulo se estudió el desarrollo de composites a partir de los poliuretanos estudiados previamente, para mejorar las propiedades finales de estos y aprovechar el uso del poliuretano sintetizado a partir de aceite de higuera y glicerol como polioles, como matriz polimérica para la síntesis de composites, utilizando como refuerzo telas de fibra de vidrio y fibras naturales (algodón y yute). Los tejidos bidireccionales, a diferencia de las fibras unidireccionales o en forma de partículas cortas, aumentan la resistencia a la propagación de los defectos. Además de esto, la utilización de textiles tiene una ventaja en la reducción significativa de la anisotropía, que es la distribución no uniforme de los esfuerzos de acuerdo a la dirección en la cual es analizado el material (Nirmal et al., 2015).

Las fibras naturales se consideran como reemplazo potencial de las fibras artificiales en los materiales compuestos. Aunque las fibras naturales tienen ventajas de ser de bajo costo y baja densidad, no son totalmente libres de problemas. Una desventaja de las fibras naturales es su fuerte carácter polar que crea la incompatibilidad con la mayoría de las matrices poliméricas. **Xue et al.**, reportó en su estudio acerca de tratamientos químicos de fibras naturales para uso en compuestos reforzados que los tratamientos químicos pueden aumentar la adherencia de la interfase entre la fibra y la matriz, y disminuir la absorción de agua de las fibras (X. Li et al., 2007). Las fibras naturales se tratan químicamente para eliminar la lignina, pectina, sustancias cerosas y aceites naturales que cubren la superficie externa de la pared celular. El tratamiento revela las fibrillas, y da una topografía superficial más rugosa a la fibra. El hidróxido de sodio (NaOH) es el químico más comúnmente utilizado para limpiar la superficie de las fibras vegetales, mediante un proceso conocido como alcalinización se modifica parte de la estructura de la celulosa en la superficie del tejido [100-101].

Para estudiar el efecto que pueden tener las características y la procedencia de los tejidos sobre el poliuretano, en esta investigación se desarrollaron tres composites distintos mediante el uso de fibras de tejido de vidrio, algodón y yute (Valença, Griza, de Oliveira, Sussuchi, & de Cunha, 2015). A través del método impregnación *hand lay up* se generaron estructuras laminadas. Primero, se realizaron arreglos en el número de las capas de tejido de vidrio, para determinar la influencia de la relación matriz:refuerzos en las propiedades mecánicas y viscoelásticas de los composites. A través de micrografías SEM se pudo observar la humectabilidad y los defectos interfaciales de la matriz de PU y los tejidos, también se realizó el estudio de las propiedades viscoelásticas de los composites con tejidos naturales de yute y algodón, con y sin tratamiento químico con NaOH. A través del FT-IR se pudo comprobar los cambios en la banda de OH  $3600-3000\text{cm}^{-1}$  y C=O  $1736-1740\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la celulosa y las hemicelulosas de los tejidos naturales y su influencia en el módulo de almacenamiento de los composites. Se observó la interacción en la interfase matriz:refuerzos, los materiales sintetizados con estos refuerzos se caracterizaron con ensayos de flexión y compresión para determinar sus propiedades físicas y mecánicas, encontrándose que los refuerzos mejoran la estabilidad térmica de los composite

## **2.1. METODOLOGÍA**

### **2.1.1. Materiales**

Aceite de higuera (CO), (Laboratorios León S.A), Glicerol 85% de pureza, marca MERCK. Los números de hidroxilo se determinaron por la norma ASTM D 4274. El índice de hidroxilo para el Aceite de higuera (CO) es 160 mg KOH/g, valor ácido 2,66 mg KOH/g, índice de hidroxilo para el Glicerol (GP) igual a 1815 mg KOH/g. Se usó MDI 4'4-metil difenil diisocianato, calidad comercial, marca HUNSTMAN CORPORATION con una funcionalidad de 2,7. NaOH 98% de pureza marca MERCK, tejido de vidrio (TV) tipo E (*E-glass*: vidrio de aluminio-borosilicato con menos de 1% peso de óxidos alcalinos, principalmente usada para Plástico reforzado con vidrio), tejido de yute (TY) y tejido de algodón (TA), de tipo *Twill* o sarga, todos de referencias comerciales.

### **2.1.2. Tratamiento de los tejidos naturales**

Se realizó la inmersión de los tejidos de yute y de algodón en una solución acuosa de NaOH al 10% p/p a 70°C durante 24 h, posteriormente las muestras se lavaron con abundante agua y se secaron a 60°C durante 4 h. Los tejidos no tratados con NaOH fueron solo lavados con agua para retirar pegamentos y plastificantes comerciales, luego de ser lavados se secaron a 60°C durante 4h (Mwaikambo & Ansell, 2002).

### **2.1.3. Síntesis de poliuretano PU**

La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 250 ml. La reacción se llevó a cabo bajo condiciones presión de vacío de 23mBar, agitación magnética 700-800 RPM y la temperatura del sistema se mantuvo en 70°C  $\pm$ 3. Se mezclaron aceite de higuera y glicerol, con una relación fija de polioles, se

agitaron y se mantuvieron durante 60 minutos, como pretratamiento para retirar la mayor cantidad de agua posible. Transcurridos estos 60 min se adicionó el MDI, se mantuvo una relación molar NCO/OH = 1. Después de 2 minutos de reacción, cuando aún el polímero fluye, la mezcla de reacción se desmonta y a continuación, se dispone para la formación del composite en moldes de silicona.

#### 2.1.4. Síntesis de composites

A partir de la reacción anterior, se depositó una primera capa de PU iniciado (líquido viscoso), y se sobreponen las capas de tejido embebido en la matriz de polímero, finalmente se dejó curar a las condiciones establecidas en el capítulo 1.

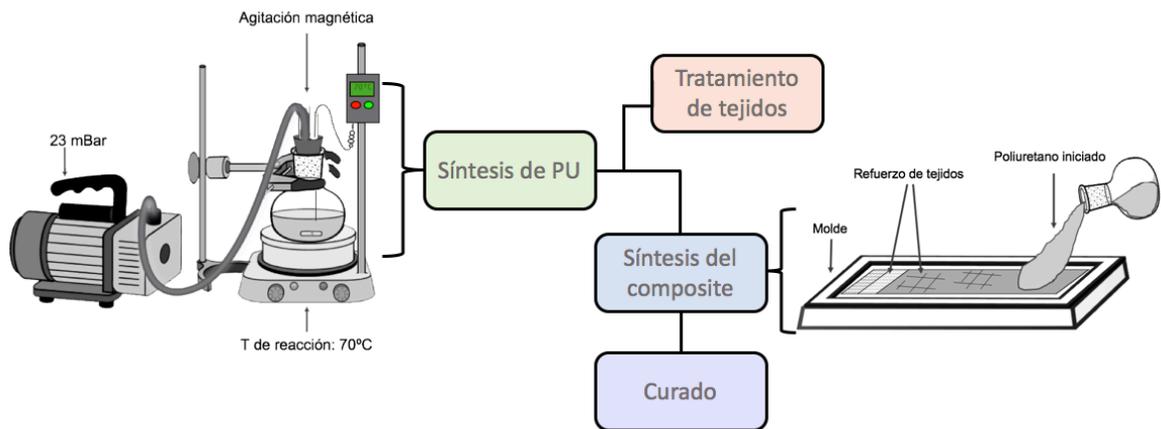


Ilustración 3 Esquema de reacción de composites y condiciones de reacción.

#### 2.1.5. Caracterizaciones

##### 2.1.5.1. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier FT IR-ATR.

Los grupos funcionales característicos de los tejidos Yute y Algodón, sin tratamiento y luego del tratamiento alcalino, se identificaron usando un espectrómetro FT IR-ATR, Nicolet 50, THERMO SCIENTIC, todos los espectros se escanearon 32 veces a una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Todos los espectros se escanearon dentro del intervalo de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  y Los datos se analizaron con el software OMNIC™.

##### 2.1.6. Microscopia Electrónica de Barrido –SEM

Con el fin de detectar cuál de los siguientes mecanismos era predominante en la fractura de los composites se realizó la toma de las micrografías SEM fractura tipo adhesivo (interfase fibra / matriz) y los cohesivos (en la matriz o en la fibra) ver GLOSARIO. Se tomaron micrografías de las regiones fracturadas de las muestras mediante corte de disco abrasivo, posteriormente, se realizó el recubrimiento de la superficie de fractura por pulverización catódica de una capa de oro-paladio en el equipo QUORUM Q150R, *Rotary Pumped Coating System* Las imágenes fueron obtenidas por electrones secundarios a 5 kV, con el objetivo de identificar los micromecanismos de fractura de los compuestos utilizando el equipo (*FEI QUANTA FEG 650*).

### **2.1.7. Estudio de la relación de refuerzo/matriz de los composites-DMA.**

#### **2.1.7.1. Flexión, *single cantiliver* –DMA.**

Las pruebas de flexión se realizaron en DMA Q800 (TA Instruments, USA), para analizar el efecto de la relación Refuerzo/matriz a través del módulo de almacenamiento. Se usó el modo de flexión en viga empotrada en un rango de temperatura entre 35- 150 °C con una velocidad de calentamiento de 3°C/min y a una frecuencia de 1Hz.

#### **2.1.7.2. Deformación y recuperación *Creep-Relaxation* –DMA.**

Esta prueba reporta información de la deformación y recuperación de los materiales por medio del esfuerzo a compresión por platos paralelos. Las pruebas se realizaron en DMA Q800 (TA Instruments, USA). Se llevaron a cabo bajo una carga constante de 0,005 Mpa Durante 20 min, al instante de retirar la carga se establece un tiempo de recuperación de 20 min, los ensayos se realizaron a 30°C y 150°C, según posibles condiciones de operación.

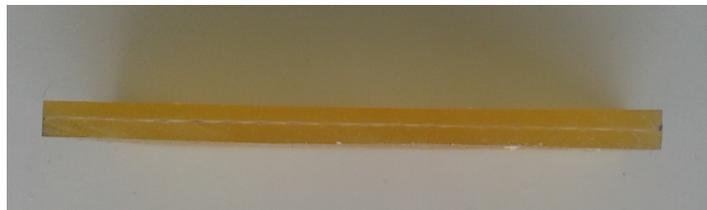
### **2.1.8. Estabilidad térmica, Termogravimetría –TGA**

El análisis termogravimétrico (TGA) de los diferentes PU se llevó a cabo utilizando el equipo Discovery (TA Instruments, USA). Las muestras se calentaron desde 30°C hasta 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de

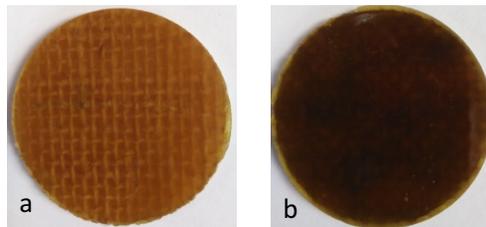
Nitrógeno y con un flujo de purga de Nitrógeno a 50ml/min. Las temperaturas de degradación características son: el máximo de la derivada de la temperatura del termograma (DTG) ( $T_{dm\acute{a}x}$ ).

## 2.2. Análisis y discusión de resultados

Se sintetizaron composites de poliuretano a partir de tejidos de vidrio, yute (sin tratamiento y con tratamiento químico) y algodón (sin tratamiento y con tratamiento químico), ilustraciones 4, 5 y 6. Los composites desarrollados presenta homogeneidad y estabilidad dimensional.



*Ilustración 4. Composite de poliuretano con refuerzo de tejido de vidrio, vista lateral.*



*Ilustración 5. Composites de poliuretano con tejido de yute como refuerzo a) composite con tejido de yute sin tratamiento y b) composite con tejido de yute con tratamiento químico.*

En la ilustración 5b, se observa un cambio en el color del composite, esto es consecuencia del tratamiento químico que cambia la superficie de los tejidos.

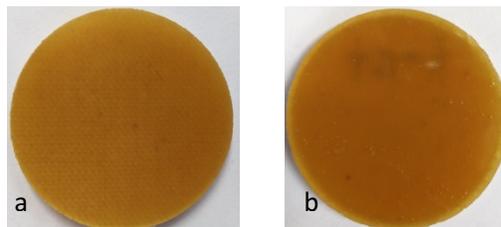
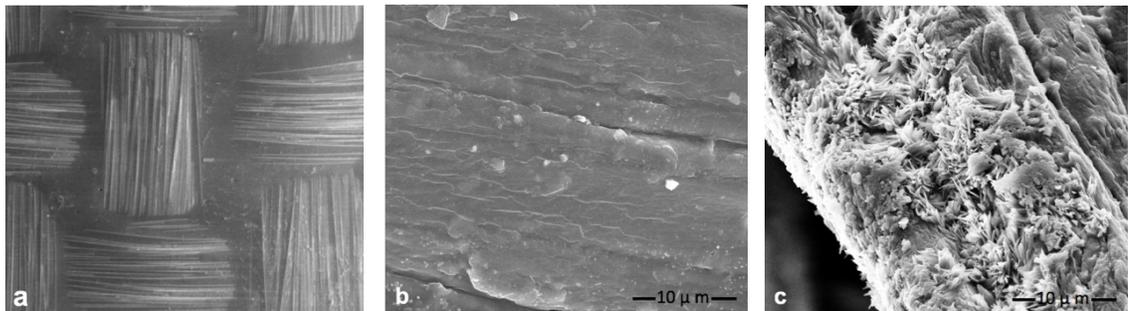


Ilustración 6. Composites de poliuretano con tejido de algodón como refuerzo a) tejido sin tratamiento y b) tejido con tratamiento químico.

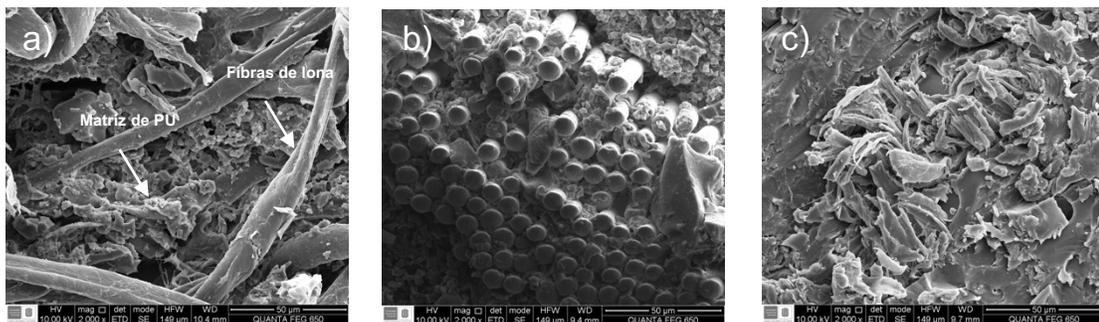
### 2.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido –SEM

La **Figura 11** presenta las micrografías SEM de los tejidos de vidrio con estructura sarga o Twill, yute sin tratamiento y yute después del tratamiento químico.



*Figura 11* Micrografías SEM de los tejidos usados en el desarrollo de los composites de poliuretano como matriz, yute y algodón como refuerzos: a) tejido de vidrio en dos direcciones, b) tejido de yute sin tratamiento y c) tejido de yute con tratamiento químico.

En la **Figura 11a** se observa que el tejido tiene una superficie lisa y organizada en dos direcciones. En la **Figura 11b** se observa que la superficie del tejido es lisa y tiene presente una capa con apariencia cerosa y la **Figura 11c** se observa una superficie con fibrillas más expuestas que aumentan la rugosidad del tejido, esto es gracias al tratamiento con NaOH.



*Figura 12* Micrografías SEM de los composites a) CPU de algodón b) CPU de vidrio y c) CPU de yute

En la **Figura 12 a, b y c**, se puede observar que los diferentes tejidos (algodón, vidrio y yute) se encuentran cubiertos por la matriz de poliuretano y las fibras de

estos están bien dispersas en la matriz y presentan buena mojabilidad (Valencia, Griza, De Oliveira, Sussuchi, & De Cunha, 2015). También se puede observar que los materiales no presentan falla adhesiva, que es la falla por separación de la matriz del sustrato. Esta buena adhesión puede deberse a la afinidad de la naturaleza química de la matriz polimérica y los tejidos. En el caso del tejido de vidrio, **Figura 11b**, la naturaleza exacta de la adhesión entre la fibra de vidrio y la matriz de poliuretano no está determinada. Sin embargo, según un estudio realizado por **Szycher et al.**, sobre la naturaleza de las interacciones interfaciales entre el poliuretano y la interfase de vidrio mostró que en poliuretanos reforzados con vidrio es probable que ocurra la formación de una región interfacial donde intervienen enlaces de hidrógeno (Szycher, n.d.). Adicional a esto, la matriz polimérica no presenta falla cohesiva en ninguno de los tres casos **Figura 12 a, b y c**. Esto indica que las propiedades de los composites son homogéneas, de ahí que se cumple los requisitos para obtener un composite con propiedades mecánicas mejoradas. Estos requisitos son: buena dispersión de las fibras en la matriz, humedecimiento de las fibras por matriz y una buena adhesión en la interfase fibra-matriz (Latere Dwan'isa et al., 2004).

## 2.2.2. Efecto de la relación refuerzo-matriz de los composites con tejidos de vidrio.

En la **Figura 13** se presenta el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) en función de la temperatura de los composites de tejido de vidrio. Para este análisis se evaluaron 5 composites modificando las variables: espesor del composite (1/16" y 1/8") y número de tejidos como refuerzo (1 y 3) TV. Se usó como muestra de control la matriz polimérica PU-CO:GP (70:30).

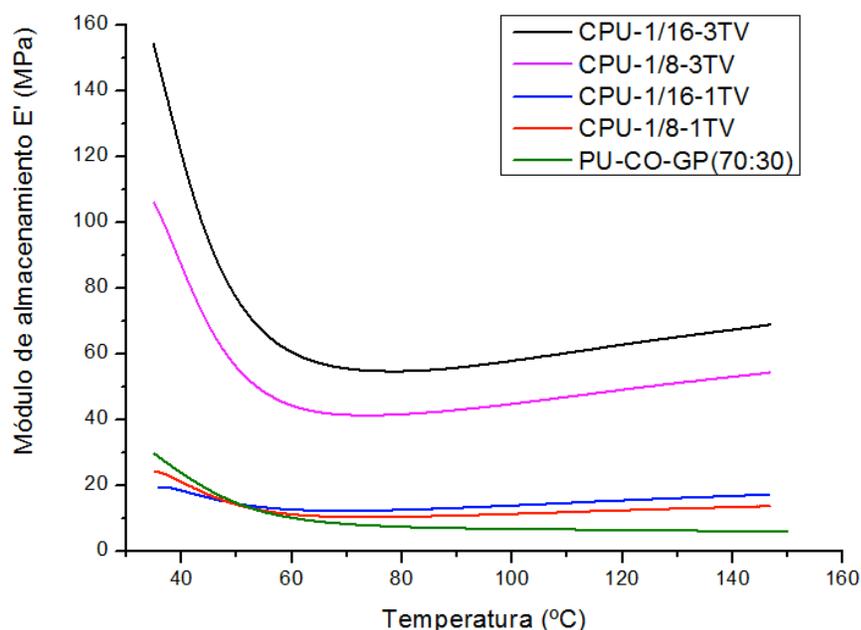


figura 13. Módulo de almacenamiento de la relación esfuerzo:matriz de los composites con refuerzo de tejido de vidrio en función de la temperatura.

En la **Figura 13** se puede observar que para todos los composites el  $E'$  disminuye al aumentar la temperatura en la zona viscoelástica 20-60°C. Para CPU-1/16-3TV y CPU-1/8-3TV esta disminución del  $E'$  es más abrupta. También se observa que después de los 80°C el  $E'$  no disminuye y presenta un ligero aumento. Esta disminución del  $E'$  en función de la temperatura es gracias a que los materiales pasan de ser rígidos/vidriosos a ser de comportamiento elastomérico, donde se presenta un aumento en la movilidad molecular de las cadenas poliméricas por

encima de  $T_g$  (Tajvidi, 2005). Mientras que el aumento del  $E'$  después de los  $80^\circ\text{C}$  se debe a la estructura entrecruzada de la matriz polimérica, a las altas temperaturas de degradación de los polímeros termoestables y a que los materiales obedecen a la teoría clásica de la elasticidad del caucho, que evidencia la dependencia del módulo de almacenamiento de la temperatura y la densidad de los materiales [65,106].

Como se puede observar en la **Figura 13**, la matriz polimérica PU-CO:GP(70:30) presenta los valores  $E'$  más bajos después de los  $50^\circ\text{C}$ , al introducir TV aumenta el  $E'$  de todos los composite y los composites con 3TV exhiben mayor  $E'$  respecto a los que contienen 1TV. Esto es debido a que existe un mayor grado de transferencia de los esfuerzos en la interfaz del material debido a que  $E'$  es directamente proporcional a la interfase matriz:refuerzo y que, los refuerzos dominan las propiedades del composite. En consecuencia, los resultados muestran que los composites con 3 TV tienen una mejor relación en la interfase y una mejor distribución de los esfuerzos [113 -114].

Finalmente se puede observar en la **Figura 13** que los composites de  $1/16''$  con 1TV y 3TV presentan mayor  $E'$  que los composites de  $1/8''$  de espesor con 1TV y 3TV, respectivamente. Esto es debido a que en la formación de los materiales compuestos cada fase aporta sus propiedades individuales para generar las propiedades finales de los composites, si bien la matriz polimérica permite la distribución uniforme de los esfuerzos, en este caso, aumentar el espesor de la matriz polimérica ocasiona una disminución del  $E'$  debido a que la matriz tiende a dominar las propiedades del composite final, y es así como los composites con espesor  $1/8''$  reflejan propiedades más similares a la matriz polimérica sin refuerzo (Strong, 2008).

En la **Figura 14** se presenta el módulo de pérdida de la relación refuerzo:matriz de los compuestos con uso de tejido de vidrio. Se puede observar que conservan la misma tendencia del módulo de almacenamiento.

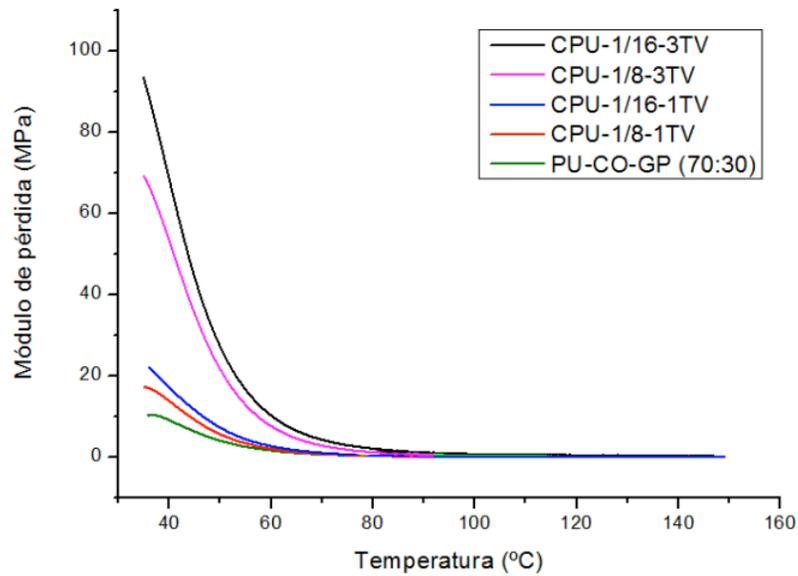
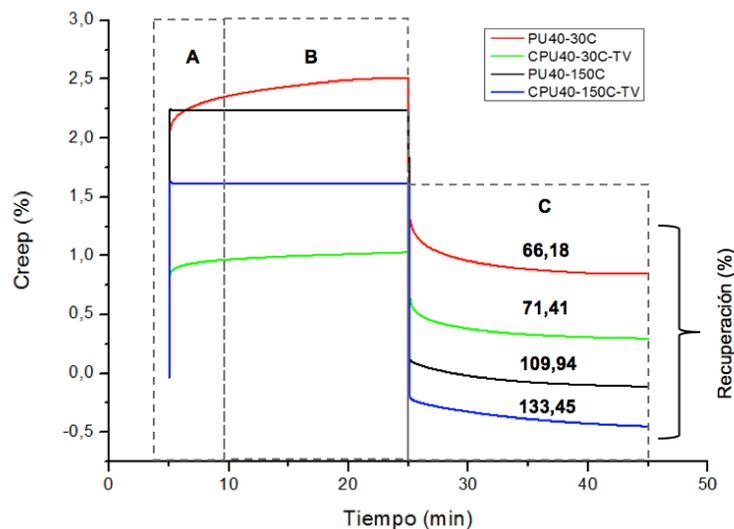


figura 14. Módulo de pérdida de la relación esfuerzo/matriz polimérica de los composites con tejidos de vidrio en función de la temperatura.

### 2.2.3. Efecto de la temperatura sobre la Deformación-Recuperación (*Creep-Relaxation*) de los composites con tejido de vidrio como refuerzo - estudio de la viscoelasticidad.

En la **Figura 15** y la **Tabla 6** se presentan los resultados de los ensayos de compresión y recuperación (*Creep-Recovery*) de los composites CPU40-3TV, CPU70-3TV Y las matrices polimérica PU-CO:GP(40:60) y PU-CO:GP(70:30), a dos temperaturas diferentes 30 °C y 150 °C



*figura 15 Análisis CREEP (Deformación-Recuperación) de los composites de poliuretano y tejido de vidrio, efecto de la temperatura en la compresión de los materiales desarrollados.*

En la **Figuras 15** se presentan las tres zonas fundamentales en el análisis *Creep-Recovery* del comportamiento de los materiales: **A)** zona instantánea o la respuesta del material al esfuerzo aplicado, **B)** la zona de equilibrio del material mientras permanece sometido al esfuerzo inicial por un determinado tiempo y **C)** la zona de recuperación de los materiales después de ser liberados del esfuerzo aplicado. Se puede observar que, en la zona **A** los materiales tratados a 30°C presentan un comportamiento viscoelástico, se caracteriza por presentar una pequeña pendiente y, los materiales sometidos a 150°C presentan una respuesta elástica, se caracteriza porque el inicio de la curva es totalmente paralelo al eje de las abscisas. Estos resultados corroboran los resultados obtenidos en el ensayo de flexión, donde los módulos de almacenamiento alrededor de los 30°C eran más elevados y los materiales se encontraban en la zona de viscoelasticidad, así que los materiales fluirán mucho más en función del tiempo. Mientras que los materiales alrededor de los 150°C se encuentran en la zona de elasticidad (Material, 1992).

En la zona **B**, se observa que los materiales caracterizados a 150°C presentan una zona de equilibrio plana característica de los polímeros entrecruzados, debido a que los polímeros entrecruzados están más restringidos a fluir, como se mencionó en el capítulo 1, en el análisis de las propiedades viscoelásticas de los PUs, alrededor de los 150°C los materiales se encuentran en la zona de elasticidad, donde el movimiento depende del entrecruzamiento de las cadenas poliméricas. PU-CO:GP(70:30) y CPU70-3TV tienen la misma matriz polimérica, por lo tanto, el mismo entrecruzamiento, pero el refuerzo impide alcanzar una mayor deformación por compresión del material compuesto. Por otra parte, los materiales caracterizados a 30°C presentan una mayor fluidez debida a que a 30°C los materiales presentan deformaciones viscoelásticas e irreversibles instantáneas (Material, 1992).

En la zona **C**, de recuperación (*Recovery*) de los polímeros se observa que los materiales caracterizados a 30°C tienen porcentajes de recuperación más bajos que los caracterizados a 150°C, debido a las propiedades viscoelásticas irreversibles de los materiales.

*Tabla 6. Valores en porcentaje de Creep-Relaxation de los composites de tejido de vidrio y la matriz polimérica a 30°C y 150°C.*

Temperatura (°C)	PU-CO:GP(70:30)	PU-CO:GP(40:60)	CPU70-TV	CPU40-TV
<b>CREEP (%)</b>				
30	3,2	2,3	2,3	1,0
150	3,0	2,5	1,0	2,1
<b>Recuperación (%)</b>				
30	92,18	66,18	98	71,41
150	92	109,94	100,2	133,45

En la **Tabla 6** se presentan los valores de deformación y recuperación para las dos matrices poliméricas PU-CO:GP(70:30) y PU-CO:GP(40:60) y para sus respectivos composites con tres tejidos de vidrio cada uno. Se observan las mismas tendencias con mayor deformación en PU-CO:GP(70:30) y CPU70-TV respecto a la **Figura 15** del PU-CO:GP(40:60) y CPU40-TV. Como era de esperarse, una matriz de polímero más flexible permitirá valores de deformación por compresión más elevados. Cabe resaltar que, las deformaciones permanentes de PU-CO:GP(40:60) y CPU40-TV, son mayores. Este resultado está asociado a la plasticidad de los materiales con mayor concentración de glicerol como segundo polioli.

## 2.3. Composites con tejidos naturales de yute y algodón

### 2.3.1. FT-IR por transformada de Fourier de los tejidos de yute y algodón con tratamiento químico y sin tratamiento.

En la **Figura 16 a y b** se muestra los espectros FT-IR de los tejidos de yute y algodón antes y después del tratamiento químico, respectivamente.

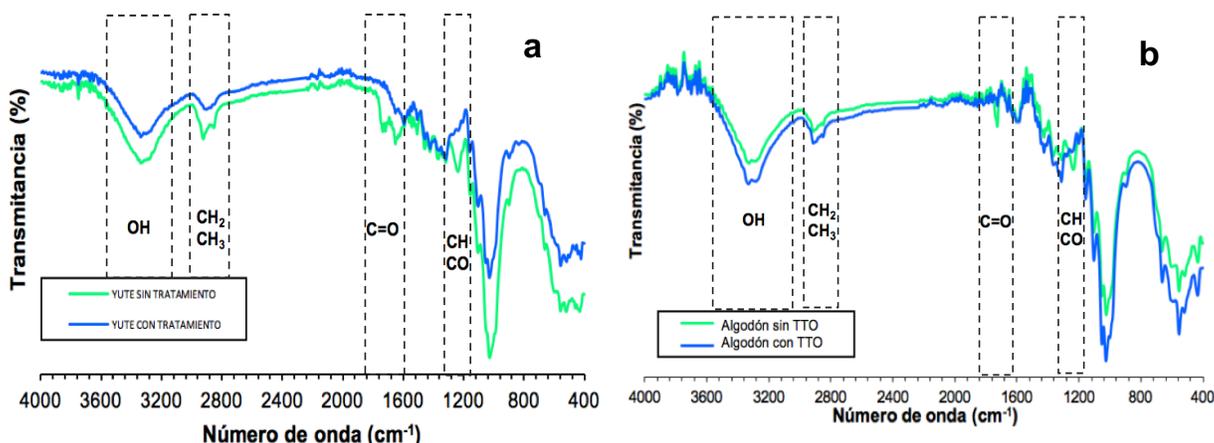


figura 16 a y b. FTIR de tejidos naturales a) tejido de yute sin tratamiento y después del tratamiento químico con NaOH al 10% p/p. b) tejido de algodón sin tratamiento y después del tratamiento químico con NaOH al 10% p/p.

En la **Figura 16 a y b** se presentan las bandas características identificadas de los espectros de las fibras de yute y algodón, se observa una banda ancha en la región entre  $3600-3000\text{cm}^{-1}$  asociada a la vibración de estiramiento del grupo funcional OH, el pico en  $2914\text{cm}^{-1}$  asignado a la vibración de estiramiento simétrica y antisimétrica de  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  (Lim & Huang, 2007), la señal en  $1740\text{cm}^{-1}$  es debido a  $\text{C}=\text{O}$  asignado a los grupos carboxílicos y ésteres de la lignina (Matuana, Balatinecz, Sodhi, & Park, 2001) y las bandas alrededor de  $1373\text{cm}^{-1}$  y  $1245\text{cm}^{-1}$  están dentro del rango de vibración de flexión CH y CO, respectivamente (Rodríguez-Cruz, Andrades, Parada, & Sánchez-Martín, 2008).

En la **Figura 16a** se puede observar que los tratamientos con NaOH en las fibras

de yute reducen los enlaces de hidrógeno y remueve los grupos hidroxilos por la reacción con el NaOH. Esto resulta en el aumento de la concentración de OOH, evidente a partir del aumento en la intensidad de la banda entre  $1200\text{ cm}^{-1}$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  en comparación con la fibra no tratada. Estos valores de transmitancia indican la función de las hemicelulosas. Los grupos hidroxilo también pertenecen al enlace de hidrógeno con los grupos carboxilo, probablemente de los ácidos grasos disponibles en la superficie de las fibras naturales. Esto se indica mediante la reducción de los picos entre  $3200\text{ cm}^{-1}$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$ .

En la **Figura 16a** el pico entre  $1736\text{ cm}^{-1}$  y  $1740\text{ cm}^{-1}$  en la fibra de yute sin tratamiento disminuye significativamente después del tratamiento químico. Esto es porque se remueven los grupos carboxilos a través del proceso llamado de esterificación (Sun, Fang, Mott, & Bolton, 1999). Los grupos carboxilos también pueden estar presentes debido a trazas de ácidos grasos de aceites en las fibras de yute (Mwaikambo & Ansell, 2002). En la **Figura 16b**, de las fibras de algodón sin tratamiento y con tratamiento se observa un aumento en la absorción de la región entre  $3600\text{ cm}^{-1}$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  que se asocia al grupo funcional OH. Esto puede ser debido a la remoción de ceras vegetales de la superficie de la fibra y el incremento de los grupos hidroxilo de la celulosa en las paredes de las fibras debido a la rotura del enlace de hidrógeno. Una marcada reducción en la intensidad del pico en  $1740\text{ cm}^{-1}$  ocurre después del tratamiento con NaOH, sugiriendo la desesterificación de las fibras de algodón y todos los ésteres ligados con el anillo aromático de lignina se eliminan casi por completo [114,43].

### 2.3.2. Módulo de flexión de los composites con tejidos de yute y algodón como refuerzos –DMA.

En la **Figura 17** se presenta módulo de almacenamiento ( $E'$ ) en función de la temperatura de la prueba de flexión dinámica de los composites de tejidos naturales. Para este análisis se evaluaron 5 materiales: la matriz polimérica, el composite con yute y el composite con algodón (con y sin tratamiento químico).

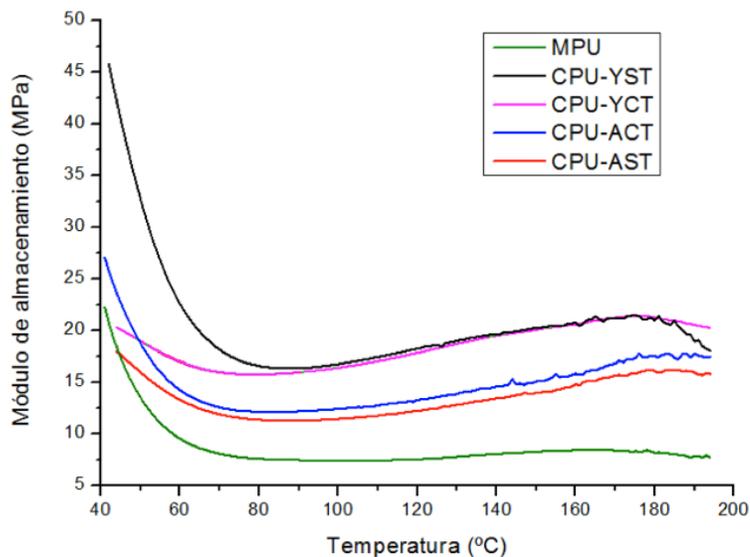


figura 17. Módulo de almacenamiento de los composites: CPU-YST) tejido de yute sin tratamiento, CPU-YCT) tejido de yute con tratamiento químico, CPU-ACT) tejido de algodón con tratamiento química y CPU-AST) tejido de algodón sin tratamiento y MPU) Matriz polimérica en función de la temperatura.

En la **Figura 17** se puede observar el análisis de los composites que se realizó desde la zona de viscoelasticidad 40-80°C hasta la zona de elasticidad 80-200°C. Mostrando que todos los composites y la matriz polimérica presentan mayores  $E'$  en la zona de viscoelasticidad y que, a medida que aumenta la temperatura disminuye el  $E'$  de cada uno de los composites hasta los 80°C, a temperaturas superiores se incrementa ligeramente. Por otra parte, se puede observar que todos los composites tienen mayor módulo de almacenamiento que la matriz polimérica MPU y que los composites reforzados con yute presentan valores de  $E'$  mayores a los que muestran los composites con algodón. Los resultados descritos sobre el módulo de almacenamiento indican que el tejido de yute proporciona

mayor rigidez al composite, lo cual ve reflejado en un mayor grado de transferencia de los esfuerzos en la interfaz del material (Mohanty, Verma, & Nayak, 2006). En referencia al composite de algodón, existe una mayor movilidad molecular de las cadenas poliméricas después de las zona de viscoelasticidad (Hameed et al., 2007).

Adicionalmente, el módulo de almacenamiento del composite de yute sin tratamiento exhibe los módulos de almacenamiento más altos por debajo de los 80°C, lo cual puede atribuirse a la pérdida de lignina, celulosa y otros complementos que se denominan cementos durante el tratamiento químico (Nirmal et al., 2015), lo que ocasiona un ablandamiento de los tejidos. Podría decirse que: a pesar de que el tratamiento químico mejora la adhesión de los tejidos a la matriz polimérica gracias al aumento de los grupos OH disponibles en la superficie, como lo mostró el FTIR; tienen un mayor efecto sobre el E' de los composites la presencia de los cementos, que hacen parte de la estructura de que brinda soporte a los tejidos (X. Li et al., 2007). Sin embargo, por encima de los 80°C, los composites de yute con tratamiento y sin tratamiento, presentan el mismo valor de E'. Lo que indica que por encima de 80°C la presencia de los cementos de los tejidos de yute no influyen en el módulo de almacenamiento.

### 2.3.3. Efecto de la temperatura sobre la deformación-recuperación (*Creep-Relaxation*) de los tejidos a temperaturas de 30°C y 150°C.

En la **Figura 18 a y b**, se presentan los resultados de los ensayos de compresión y recuperación (*Creep-Recovery*) de los composites con tejidos de algodón y yute como refuerzo, respectivamente, 30°C y 150°C; también se presentan los resultados de la matriz polimérica en ambas figuras.

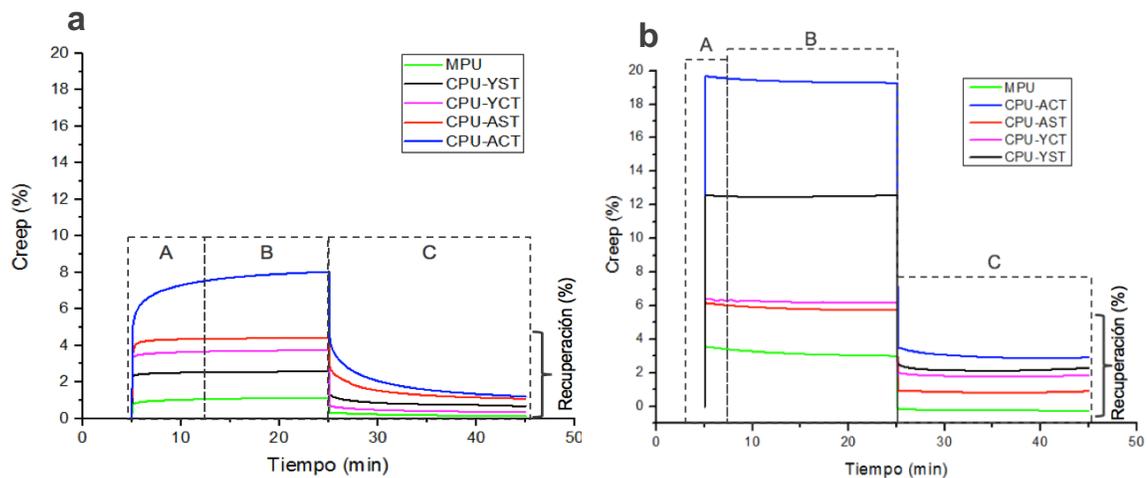


figura 18. Creep-relaxation de los composites con refuerzos de tejidos naturales de yute y algodón, con tratamiento químico y sin tratamiento, a a) 30°C y b) 150°C.

En la **Figura 18 a** se puede observar que al inicio de la gráfica en la zona **A**, la deformación transitoria se presenta como una curva creciente hasta un valor casi constante indicando un comportamiento viscoelástico de los materiales, se observa que los composites de algodón y yute con tratamiento, presentan mayor deformación que los composites sin tratamiento, también se puede observar que la deformación de los composites con tejido de algodón es mayor a la presentada por los composites con tejidos de yute. Es importante señalar que, todos los composites presentan porcentajes de deformación superiores a la matriz de poliuretano. En el instante que es retirada la carga zona **C**, los composites experimentan una recuperación parcial de su deformación inicial, las mayores recuperaciones pertenecen a los composites de yute (con y sin tratamiento). Esta recuperación es debida a la estructura del tejido de yute propicia un mayor

módulo de elasticidad al material, como se discutió en las pruebas de flexión dinámicas de la **Figura 17**.

La **Figura 18b** representa las curvas de deformación y recuperación de todos los materiales a la temperatura de 150°C. Se observa que las deformaciones aumentan de forma significativa para todos los materiales de estudio comparados con los materiales a 30°C, en el mismo periodo de tiempo. En la zona **A** se observa que la deformación transitoria se presenta como una deformación acelerada que se estabiliza de forma instantanea, esto indica un comportamiento elástico de los materiales. En la zona **B** se observa cómo los composites de yute y algodón previamente tratados muestran mayor porcentaje de deformación en comparación a los tejidos sin tratamiento. En contraste, la matriz de poliuretano presenta el porcentaje de deformación más bajo comparado con los composites. Sin embargo, los composites presentan menor porcentaje de recuperación elástica y por ende mayor deformación plástica. Los composites de algodón presentan mayor deformación plástica en comparación con los composites de yute, esto es gracias al contenido de celulosa presente en los tejidos, ya que los módulos de almacenamiento y la deformación están fuertemente ligados al contenido celulósico de los tejidos utilizados [122-123].

#### 2.4. Estabilidad térmica de los composites, Termogravimetría (DTG).

En la **Figura 19** y la **Tabla 7** se presentan los termogramas de la estabilidad térmica DTG realizados en ambiente de inerte de Nitrógeno de los tejidos, los composites y la matriz polimérica estudiados en este capítulo, así como las temperaturas correspondientes al criterio de estabilidad térmica establecido en el 2% de pérdida de peso ( $T_{98\%}$ ).

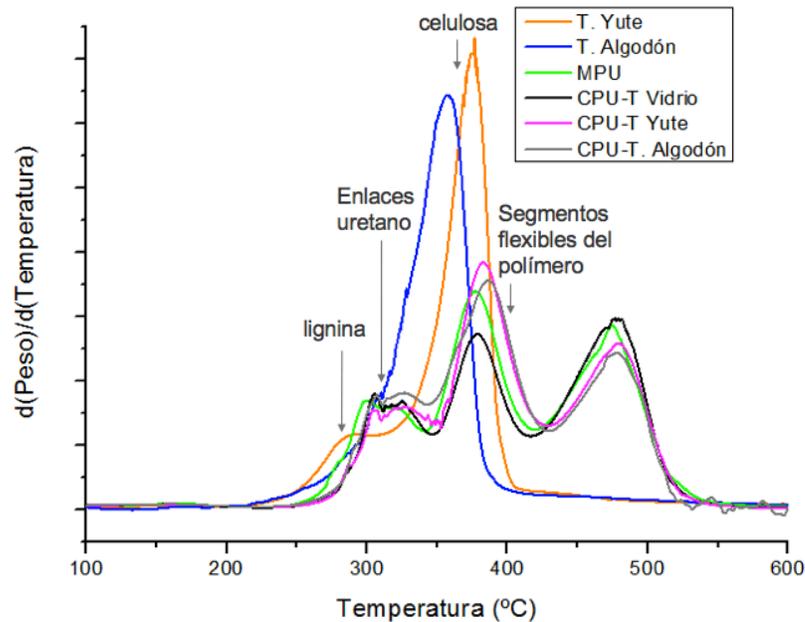


figura 19. Estabilidad térmica de los tejidos y los composites CPU-T Vidrio, CPU-T Yute y CPU-T Algodón.

En la **Figura 19** se puede observar que el tejido de yute (T. Yute) presenta dos etapas de degradación, una etapa inicial centrada en 284°C y una segunda etapa centrada en 380°C donde se presenta el máximo de la degradación. La primera etapa corresponde a la deshidratación y degradación de lignina y la segunda etapa de degradación corresponde a la descomposición de la celulosa. Respecto al DTG del tejido de algodón (T. Algodón), este presenta una sola etapa de degradación que comienza a partir de 280°C y tiene su máximo de la pérdida de peso en 360°C, esta pérdida corresponde a la descomposición de la celulosa [118-119]. Y finalmente, en la degradación de los composites se puede observar que la estabilidad térmica de los composites es dominada por la matriz de poliuretano

donde el poliuretano protege los tejidos de los efectos de la temperatura (Strong, 2008). Sin embargo, en la zona de degradación de los enlaces uretanos se puede observar que la matriz polimérica inicia su degradación a una temperatura más baja (270°C) que los composites (285°C).

*Tabla 7. Estabilidad térmica de los composites de poliuretano con tejido de vidrio, tejido de algodón y tejido de yute*

<b>Estabilidad térmica de los composites evaluada en T<sub>98%</sub> de pérdida de peso</b>	
MPU	181,64 °C
CPU-T Algodón	190,018 °C
CPU-T Yute	193,486 °C
CPU-T Vidrio	203,365 °C

En la **Tabla 7** se observa que la matriz polimérica presenta un T<sub>98%</sub> por debajo de la temperatura de los demás materiales. Puede decirse que, los refuerzos no influyen en el mecanismo de reacción de los materiales, pero si mejoran la estabilidad térmica de los composites (Gower, Wang, & Lyman, 1994).

## CONCLUSIONES

Se desarrollaron con éxito composites a partir de poliuretano con aceite de higuera y glicerol como polioles; reforzados con tejido de vidrio, tejido de yute y tejido de algodón (con y sin tratamiento químico). Los refuerzos propiciaron un cambio significativo en las propiedades viscoelásticas de los composites, el módulo de almacenamiento de la matriz polimérica de poliuretano con aceite de higuera y glicerol como polioles se mejora alrededor de 7 veces mediante refuerzo de 3 tejidos de vidrio.

Se concluye que los composites con tejidos de yute sin tratamiento químico presentan mayor módulo de almacenamiento en la zona de viscoelasticidad como consecuencia de los complementos estructurales naturales denominados cementos comprendidos por lignina, celulosa que se pierden durante el tratamiento químico.

El análisis SEM de las muestras fracturadas sugiere la buena distribución de la fibra, la humectación y la interacción interfacial eficientes de la matriz de fibra de vidrio, tejido de algodón y tejido de yute y el poliuretano con aceite de higuera y glicerol como polioles.

El análisis térmico DTG revela que los refuerzos no influyen en el mecanismo de reacción de los poliuretanos, pero si mejoró la estabilidad térmica de los composites.

## CAPITULO III

### Evaluación del composite CPU40-TV y la matriz polimérica PU-CO:GP(40:60) como sello hidráulico.

#### INTRODUCCIÓN

Los sellos hidráulicos o juntas hidráulicas permiten la unión hermética entre las dos superficies de una brida que generalmente se encuentran en operación, a través de cuyo interior pasa un fluido. Para lograr este cierre, el sello debe poseer la capacidad de deformarse y de esta manera rellenar cualquier irregularidad de las superficies de acoplamiento de las caras de las bridas, al mismo tiempo debe ser lo suficientemente rígido para resistir la extrusión y la fluencia en condiciones de servicio, del fundamento armónico de dichas variables depende el buen funcionamiento del sistema hermético de sellado. Una de las variables de mayor relevancia para un buen funcionamiento de los sellos hidráulicos es el tipo de material del cual está hecho, la escogencia del material de síntesis de los sellos debe ser basado en los diferentes ambientes y condiciones de servicio presión del sistema, temperatura, medio, bridas, tornillos y control.

Para la medición del desempeño de los sellos hidráulicos, se encuentran establecidos diferentes tipos de pruebas, entre las cuales se destaca la prueba hidrostática, que consiste en evaluar la capacidad de mantener confinado un fluido a una presión determinada. Esta prueba está basada en los estándares de recipientes a presión ASME B16.5, cuyos rangos de presión dependiendo de la temperatura de trabajo y la clase de brida, se encuentran reportados en el **ANEXO J**.

Entre los materiales más comunes para las aplicaciones como sellos hidráulicos se encuentra el caucho y sus derivados, estireno butadieno (SBR), etileno Propileno (EPDM), fluoroelastómero, neopreno (cloropreno, CR), nitrilo (NBR),

poliuretano, entre otros. Sin embargo, el gran número de aplicaciones cada vez más exigentes ha promovido el desarrollo de materiales con buena resistencia química, térmica y mecánica, siendo los materiales compuestos (composites) los que reciben gran acogida para suplir estas necesidades, ver **ANEXO C**.

En el presente trabajo se realizaron la prueba de flexión bajo carga en tres puntos *-3-point-* permitió determinar la temperatura máxima de los materiales para ser usados como materiales rígidos. Cabe resaltar que un sello hidráulico debe tener una combinación adecuada de rigidez y flexibilidad para mantener estable la presión de servicio y para generar confinamiento del fluido de servicio sin ser extruído, respectivamente. Por estas razones se escogieron los materiales matriz polimérica PU-CO:GP(40:60), PU-CO:GP(70:30) y el composite CPU40-TV para realizar la evaluación como sello hidráulico.

También se realizaron pruebas de tiempo de vida media para determinar la vida útil de los materiales en el tiempo, con una estabilidad del 5%.

Dada la importancia de la prueba hidrostática para la evaluación del desempeño de un sello hidráulico, como se mencionó anteriormente, en este capítulo se analizan las pruebas hidrostáticas para determinar la máxima presión que soporta el sello en un sistema bridado clase 150. Se realizó la prueba hidrostática para verificar el comportamiento del sello en el tiempo.

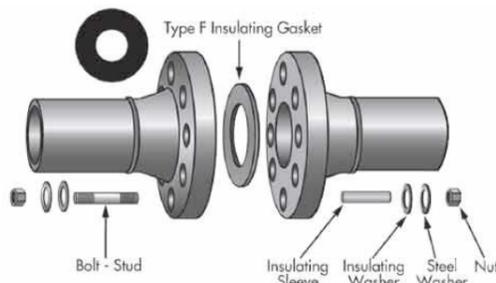
### 3.1 METODOLOGÍA

#### 3.1.1 Materiales

Se realizó la evaluación de los materiales matriz polimérica **PU-CO:GP (40:60)** y composite **CPU40-TV**, composite de tejido de vidrio, obtenidos a partir de láminas de composites de 2mm de espesor (espesor comercial), fueron cortados según el sello plano RF, correspondiente a la brida RF, las dimensiones de los sellos se establecieron según el tipo y clase de brida seleccionada, ver **ANEXO C**. Se utilizó como fluido de prueba aceite lubricante hidráulico S68 (Terpel) con una densidad de  $8.72 \times 10^{-4}$  [gr/mL].

Ilustración 7 sello hidráulico estático, plano (RF) seleccionados para la prueba hidrostática

Tabla 8 Características de los elementos



<b>BRIDA</b>	ANSI B16.5 RF 1" C1500
<b>MATERIALES</b>	PU-CO:GP (40:60) CPU40-TV
<b>TIPO DE SELLO</b>	RF

Fuente: Petunia International

#### 3.1.2 Ensayos de flexión 3-Point –DMA.

La temperatura de flexión bajo carga (HDT), la cual es la temperatura máxima a la cual el polímero puede ser usado como material rígido, se realizó en un DMA Q800 (Universal, USA), en modo de flexión bajo carga (3 point), utilizando una probeta rectangular en un ensayo de tensión en tres puntos con una carga en el centro, con una velocidad de calentamiento igual a 2°C/min.

#### 3.1.3 Tiempo de vida media –TGA.

La medición del tiempo de vida media de la matriz polimérica se realizó a través

de la técnica de TGA, aplicando el método descrito en las normas ASTM E1641 y ASTM E1877. Este método de ensayo describe la determinación de los parámetros cinéticos, la energía de activación de Arrhenius y el factor preexponencial, basándose en la suposición de que la descomposición obedece a la cinética de primer orden utilizando el método isoconversional Ozawa / Flynn / Wall. La temperatura tomada como criterio de estabilidad para este ensayo es al 5% de pérdida de peso de las muestras. Para el cálculo de la energía de activación se realizaron tres ensayos a diferentes rampas de calentamiento para cada muestra 1, 5 y 10 °C/min.

#### 3.1.4 Banco de prueba hidrostática

- Para la elevación de la presión del sistema se utilizó una bomba de presión manual con capacidad de presión máxima 5000PSI con Válvula de despresurización integrada.
- Para sensor la temperatura del sistema y mantener las condiciones estables se utilizaron 2 termocuplas y controladores de temperatura.
- Como fluido de trabajo se usó aceite hidráulico ISO 68, TERPEL, densidad  $8.72 \times 10^{-4}$  [Kg/cm<sup>3</sup>], en un sistema tipo *LOOP* con circulación de fluido.
- Se utilizó la brida RF (*Rised Face*) con un Diámetro nominal (NPS) de ¼” **Ilustración 8**, este tipo de brida se seleccionó debido al amplio uso en aplicaciones industriales gracias a su versatilidad y compatibilidad con los sellos hidráulicos; su construcción robusta, que impide la rotación de la brida bajo carga; en el **ANEXO D** se encuentran las bridas disponibles en el mercado. La clase de la brida se seleccionó de acuerdo a la norma ASME B16.5 para la selección de las bridas según la presión de trabajo, **ver ANEXO J**



Ilustración 8. Rised Face RF (Cara levantada), Brida utilizada en las pruebas hidrostáticas

Fuente: *Pipe Fitting*.

- La recolección de la información y control: transductor de presión, que convierte la presión de un fluido en una señal eléctrica análoga, que es leída por un sistema de conversión análogo digital. Transmisor de presión Wika A10, presión absoluta máxima: 14.500 Psi (1000 Bar) señal de salida: 4-20 mA, tolerancia  $\pm 2\%$ , temperatura de trabajo:  $-10 - 90$  °C y conexión roscada 1/4 NPT.

La ilustración 9 muestra esquemáticamente el sistema de pruebas hidrostáticas que representa el concepto general, separándolo en dos grupos: principales y secundarios:

- Sistema de potencia
  - Sistema de pruebas
  - Instrumentación y control
- } Indispensables
- Facilidades adicionales
  - Acople
- } Secundarios

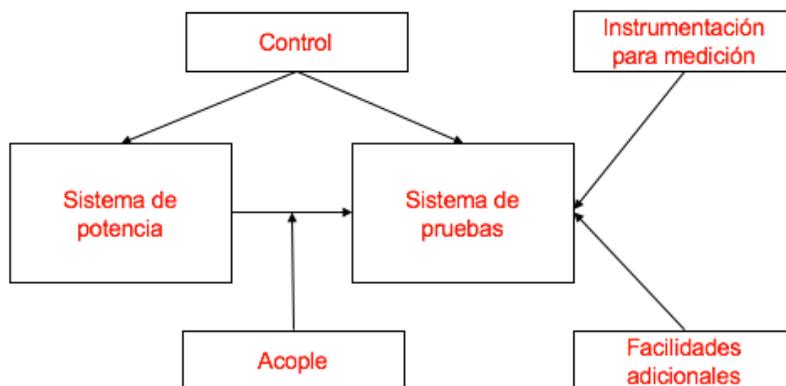


Ilustración 9. Esquema general del banco de prueba hidrostática

A partir del diseño anterior para el desarrollo de las pruebas hidrostáticas, se deben tener en cuenta que el cierre ofrezca un buen comportamiento durante un plazo de tiempo razonable.

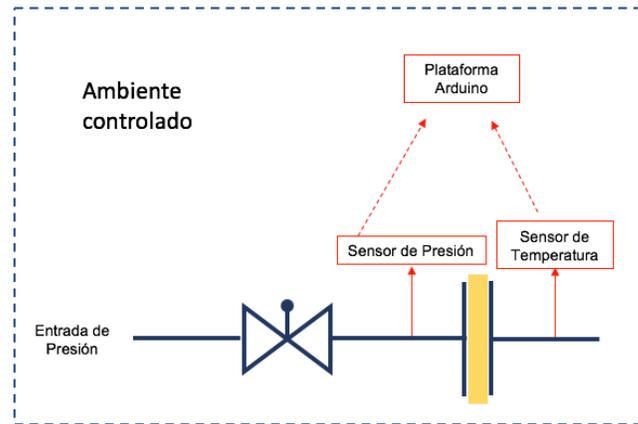


Ilustración 10. Diseño del montaje del banco de pruebas hidrostáticas

### 3.1.5 Procedimiento para el montaje del sello

Antes de comenzar a realizar cualquier tipo de prueba, se debió realizar el montaje del sello sobre la brida. Para ello fue necesario tomar en cuenta las recomendaciones generales de fabricantes de sellos hidráulicos y referenciar los protocolos de la norma ASME PCC1:

- Limpiar las superficies de las caras de las bridas que entrarán en contacto con el sello, eliminando cualquier rastro de suciedad, partículas sólidas o líquidas.
- Realizar el paso anterior con el sello.
- Ubicar el sello sobre las estrías de las bridas. Asegurarse que las dimensiones del sello sean las adecuadas para el tipo y clase de brida utilizada.
- Ubicar la otra brida sobre el sello. Procurar que el sello se encuentra concéntrico respecto a la brida.
- Limpiar los pernos, y retirar cualquier tipo de material particulado de los filetes del mismo. Un perno que presente signos de corrosión, preferiblemente deberá ser reemplazado. Los pernos pueden ser lubricados

con grafito.

- Ubicar los pernos en sus posiciones e ir apretando las tuercas a mano, a ambos lados de las bridas, hasta que comiencen a ajustar levemente sobre el sello las caras de las bridas, en la medida de lo posible manteniendo una simetría en el eje vertical del perno.
- Realizar el ajuste con el patrón de cruz registrado en la norma ASME PCC1. Ver ANEXO E. Si en este punto el sello no está centrado, o presenta inconvenientes a la vista, es posible desmontar y comenzar nuevamente.
- Una vez consultado y/o calculado el torque final de apriete, tener en cuenta que este se aplica por etapas y con el patrón de cruz, nunca en un solo paso.
- Ajustar todos los pernos hasta el 30% el torque final respetando el patrón en cruz.
- Procurar no ajustar más de media vuelta en un solo perno. Si el perno gira más de media vuelta y no ha alcanzado el valor del paso, continuar con el siguiente, y repetir el proceso si es necesario
- Repetir los pasos anteriores ajustando los pernos hasta el 60% del torque final respetando el patrón de cruz.
- Ajustar los pernos hasta el 100% del torque final respetando el patrón de cruz.
- Confirmar y ajustar los pernos al 100% del valor del torque final, esta vez en sentido circular
- Esperar al menos 4 horas y repetir el paso anterior ajustando los pernos en un patrón circular.

### **3.1.6 Pruebas de torque**

Basadas en la norma ASME BPVC S VIII, se realizaron los cálculos teóricos del torque requerido como se describe en el ANEXO F. Estas pruebas se realizaron con el fin de determinar la mínima fuerza se debe hacer para “aplastar” la unión hecha y debe comprobarse que los pernos tienen la resistencia suficiente para

soportar la fuerza de compresión en las bridas y de tensión en los pernos, respectivamente. Los pernos y tuercas recomendados para el tipo de bridas trabajados son los que obedecen a las normas ASME A193 y A194 respectivamente: pernos grado B7 y tuercas grado 2H. Ver ANEXO E. Para realizar el apriete de los pernos se sigue un patrón de cruz, ver ANEXO E.

## **3.2 Pruebas hidrostáticas**

Las pruebas hidrostáticas fueron realizadas basadas en las recomendaciones de la norma ASME Boiler&Pressure Vessel Code 2010 *Section VIII Rules for Construction of Pressure Vessels Division I*. A través de esta prueba se puede implementar el procedimiento de caracterización de los sellos con un nuevo modelo de sello hidráulico, ya sea con un nuevo material o una nueva configuración.

### **3.2.1 Prueba hidrostática para la determinación de la presión máxima.**

El procedimiento descrito a continuación hace referencia a un montaje de una sola brida RF 1/4" C150. La prueba se estabilizó a una temperatura de 37°C ( $\pm 3^\circ\text{C}$ ).

1. El banco de prueba se presurizó el sistema el 50% de la presión esperada según la tabla 9, aplicando el 1,5 a la presión de trabajo. La presión subió cada 35 minutos aproximadamente.
2. Se registraron los resultados de la prueba en el formato correspondiente en el ANEXO H y I.
3. La presión se sube cada 10% de la presión inicial de la prueba.

### **3.2.2 Prueba de goteo**

El procedimiento permite determinar a qué presión de trabajo el sella presenta fugas de fluido, causado por su poca capacidad de deformarse y rellenar las imperfecciones sobre las caras de las bridas.

1. El procedimiento se realizó a una temperatura de  $26^\circ\text{C} \pm 3$ .
2. Se registraron las dimensiones del sello.
3. Se ubicó un recipiente de medición de volumen vacío y limpio, en la parte

- inferior de la unión brida-sello-brida para la recolección del fluido fugado.
4. Se aplicó la presión de trabajo del sello y se cerró la válvula de entrada de presión.
  5. Transcurridos 30 minutos de la prueba se realizó una inspección visual, y así cada 30 minutos durante 2 horas.
  6. Se desmontó el sello. Y se registró la presión antes de despresurizar.
  7. Se limpió y secó el sello.
  8. Se registraron las dimensiones del sello luego de la prueba. Para el cálculo del volumen de fluido fugado se usó la ecuación 1.

$$L_{rate} = \frac{V_1}{t} + \frac{m_f - m_i}{\rho_{fluido} * t} \quad L_{rate} \rightarrow \text{Flujo de goteo en el sello} \left[ \frac{mL}{s} \right]$$

$V_1 \rightarrow$  Volumen recuperado de fluido en el recipiente por el goteo [mL]

$m_f, m_i \rightarrow$  Masa final y masa inicial del sello [g]

$\rho_{fluido} \rightarrow$  Densidad del fluido de prueba  $\left[ \frac{g}{mL} \right]$

$t \rightarrow$  Tiempo de desarrollo de la prueba [s]

*Ecuación 1. Determinación del volumen de fluido fugado durante la prueba de goteo*

### 3.2.3 Procedimiento de la evaluación de los sellos

La evaluación de los sellos se realizó siguiendo los pasos que se mencionan a continuación:

1. Se define la presión de trabajo del sello a evaluar. Ver ANEXO J
2. Se conecta el sistema de adquisición de datos e iniciarlo.
3. Se presuriza el sistema hasta una presión de al menos 1,3 veces la presión de trabajo. Se recomienda entre 1,4 y 1,5.
4. Se cierra la válvula de entrada de presión.
5. Se despresuriza la bomba después de al menos 30 minutos.
  - La duración de la prueba es de 12 horas.
  - La prueba debe ser interrumpida en caso de que se detecten fugas o falla del sello.
  - Si la presión del sistema desciende por debajo del 70% de la presión de

prueba, se puede dar por descartada la prueba.

- Una vez cumplidas las 12 horas, se despresuriza el sistema por medio de la válvula de entrada de presión.
- Se Realiza una inspección visual del exterior del sello y retirarlo de las bridas, preferiblemente, con las bridas en posición horizontal
- Revisar el sello en busca de fallas y/o roturas notables a la vista.

### **3.3 Análisis de resultados**

La selección del material para la evaluación de sello hidráulico PU-CO:GP(40:60) y CPU-40TV, matriz polimérica y composite de tejido de vidrio, respectivamente, se hizo debido a que fueron los materiales que presentaron mejores propiedades mecánicas (alta rigidez) en el estudio de las matrices poliméricas del capítulo 1 y los composites de tejido de vidrio del capítulo 2. También se realizó una prueba al material de matriz polimérica PU-CO:GP(70:30) debido a su buena flexibilidad, requisito con el que deben contar los materiales para uso como sello hidráulico.

#### **3.3.1 Determinación de la temperatura máxima de operación de los composites para su uso como material rígido, 3-Point –DMA.**

La **Figura 26** se presenta el valor de la deformación de flexión bajo carga en tres puntos (*3-point*) en función de la temperatura de los materiales usados como sellos hidráulicos PU-CO:GP(40:60), CPU40-TV y CPU70-TV.

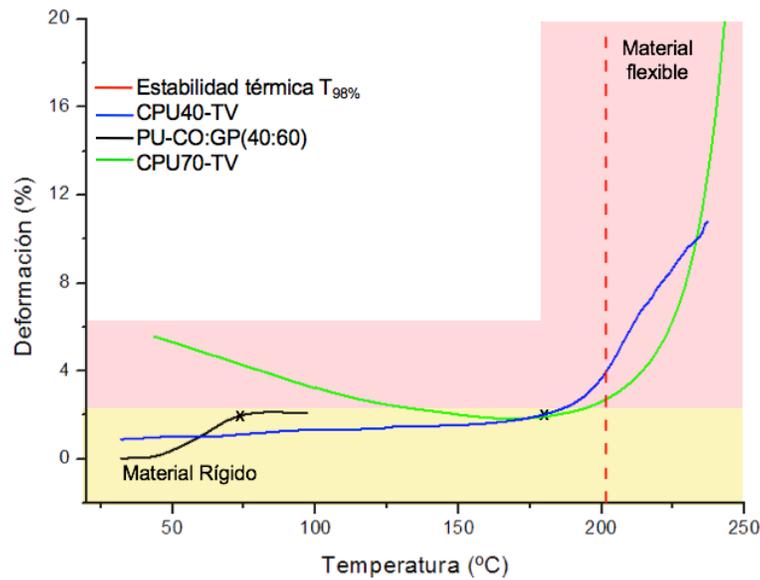


figura 20 Flexión bajo carga 3-point para determinar la temperatura de uso como material rígido comparado con el criterio de estabilidad térmica  $T_{98\%}$  (línea roja) del composite de vidrio tabla7.

En la **Figura 26** se puede observar que la matriz polimérica PU-CO:GP(40:60) alcanza el 2% de deformación a 89°C e inmediatamente la muestra se fractura. La matriz polimérica PU-CO:GP(70:30) no se presenta en la gráfica debido a que presentó falla a las condiciones establecidas sin permitir la recopilación de los datos. En cuanto a los composites, se puede ver que CPU70-TV comienza la prueba con valores de deformación superiores al 2% y, a medida que aumenta la temperatura el valor de la deformación disminuye paulatinamente hasta 180°C, donde alcanza el 2% y se vuelve a incrementar hasta llegar a 20% de deformación bajo carga. Finalmente, el composite CPU40-TV, presenta una deformación de 2% a los 180°C, esta es la temperatura hasta la cual el material puede ser usado como material rígido. Después de esta temperatura el composite alcanzó una deformación del 10% a los 250°C aproximadamente. Se observa el valor de la estabilidad térmica de los composites 203°C, determinada en el capítulo 2 a través de TGA, todos los materiales están por debajo de esta temperatura.

Como se estudió en el capítulo anterior, el resultado de las propiedades de los composites es una combinación de las propiedades independientes de cada material que lo compone. La superior flexibilidad de CPU70-TV respecto a CPU40-

TV se debe a la matriz polimérica PU-CO:GP(70:30), que posee una mayor flexibilidad que la matriz PU-CO:GP(40:60).

La prueba de flexión bajo carga en tres puntos *-3-point-* permitió determinar la temperatura máxima de los materiales para ser usados como materiales rígidos. Cabe resaltar que un sello hidráulico debe tener una combinación adecuada de rigidez y flexibilidad para mantener estable la presión de servicio y para generar confinamiento del fluido de servicio sin ser extruído, respectivamente. Se seleccionaron 4 materiales debido a que resultados de las pruebas mecánicas de estos materiales presentaron valores de alta rigidez y alta flexibilidad de PU-CO:GP(70:30) y PU-CO:GP(40:60), respectivamente.

### 3.3.2 Tiempo de vida media-TGA

La Figura 21 y la Tabla 9 se presentan los resultados del análisis de tiempo de vida media de los materiales PU-CO:GP(100:0), PU-CO:GP(40:60) Y CPU40 –TV.

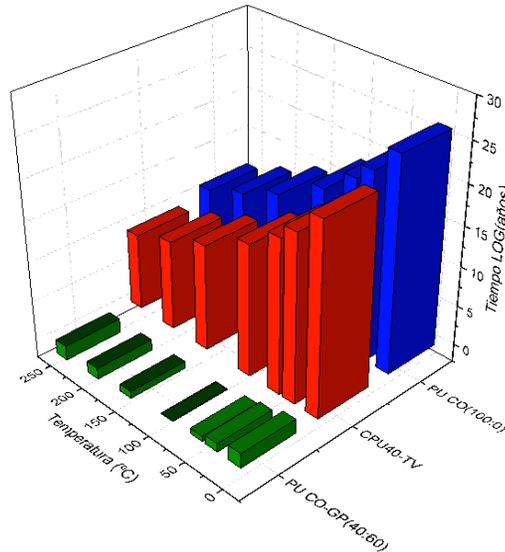


figura 21 tiempo de vida media determinado a través de Termogravimetría –TGA, de las muestras de materiales PU-CO(100:0), PU-CO:GP(40:60) Y CPU40 –TV.

En la **Figura 21** se puede observar que la estabilidad térmica de los poliuretanos disminuye en el siguiente orden: PU-CO:GP(100:0) > CPU40–TV > PU-CO:GP(40:60). Además, la vida útil prevista basada en la degradación térmica, se puede calcular a diferentes temperaturas.

En la **Tabla 9** se puede observar que los materiales de poliuretano se pueden utilizar a temperatura ambiente durante milenios sin fallo a través del cálculo de la vida útil. La figura 21 también muestra que aquellos polímeros que se sintetizaron con glicerol presentan una estabilidad térmica menor a la del polímero base a partir de aceite de higuera PU-CO:GP(100:0), este comportamiento puede ser atribuido a una mayor concentración de grupos uretano en la estructura de los polímeros con glicerol como se evidenció en los resultados DTG del capítulo I, resultados similares fueron reportados por **Chang et al.** [121], debe hacerse énfasis en que estos cálculos predicen la vida útil esperada del poliuretano basándose únicamente en la degradación térmica, otros factores, como la hidrólisis, la exposición a los rayos ultravioleta, la concentración de ozono y si el elastómero se utiliza en aplicaciones dinámicas o estáticas, también pueden afectar la vida útil del poliuretano.

*Tabla 9 tiempo de vida media determinado a través de Termogravimetría –TGA, de las muestras de materiales PU-CO(100:0), PU-CO:GP(40:60) Y CPU40 –TV, en días, meses y años.*

Temperatura (°C)	PU-CO:GP(100:0)			PU-CO:GP(40:60)			CPU40-TV		
	días	meses	años	días	meses	años	días	meses	años
0	$7,96 \cdot 10^{28}$	$2,65 \cdot 10^{27}$	$2,18 \cdot 10^{26}$	22384,07	746,13	61,33	$1,15 \cdot 10^{26}$	$3,85 \cdot 10^{24}$	$3,16 \cdot 10^{23}$
30	$5,24 \cdot 10^{25}$	$1,75 \cdot 10^{24}$	$1,44 \cdot 10^{23}$	4040,30	134,67	11,07	$1,46 \cdot 10^{23}$	$4,86 \cdot 10^{21}$	$3,99 \cdot 10^{20}$
50	$8,47 \cdot 10^{23}$	$2,82 \cdot 10^{22}$	$2,32 \cdot 10^{21}$	1539,83	51,32	4,22	$3,39 \cdot 10^{21}$	$1,13 \cdot 10^{20}$	$9,29 \cdot 10^{18}$
90	$8,65 \cdot 10^{20}$	$2,89 \cdot 10^{19}$	$2,37 \cdot 10^{18}$	307,68	10,25	0,84	$6,39 \cdot 10^{18}$	$2,13 \cdot 10^{17}$	$1,75 \cdot 10^{16}$
150	$3,26 \cdot 10^{17}$	$1,09 \cdot 10^{16}$	$8,94 \cdot 10^{14}$	48,65	1,62	0,13	$4,85 \cdot 10^{15}$	$1,62 \cdot 10^{14}$	$1,33 \cdot 10^{13}$
200	$2,11 \cdot 10^{15}$	$7,05 \cdot 10^{13}$	$5,79 \cdot 10^{12}$	14,95	0,49	0,04	$4,91 \cdot 10^{13}$	$1,64 \cdot 10^{12}$	$1,34 \cdot 10^{11}$
250	$3,59 \cdot 10^{13}$	$1,19 \cdot 10^{12}$	$9,85 \cdot 10^8$	5,76	0,19	0,01	$1,19 \cdot 10^{12}$	$3,99 \cdot 10^8$	$3,28 \cdot 10^7$

### 3.3.3 Prueba de torque

La **tabla 10** presenta los resultados de torque máximo, fuerza equivalente, esfuerzo aplicado y esfuerzo equivalente; necesarios para llevar a cabo las pruebas hidrostáticas de los sellos seleccionados.

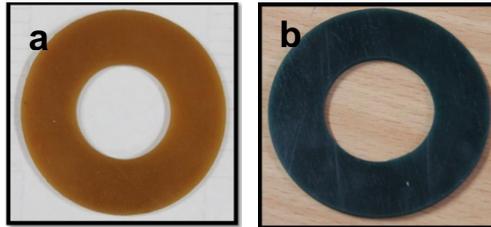


Ilustración 11. Sellos hidráulicos estáticos tipo RF a) a partir de PU-CO:GP(70:30) y b) a partir de PU-CO:GP(40:60).

Tabla 10. Resultados de las características de las pruebas de torque para las pruebas hidrostáticas..

Resultados de la prueba	PU-CO:GP (40:60)	GPU-TV (40:60)
Torque máximo (Lb/ft)	190	250
Fuerza Equivalente (Lb)	14926	19641
Esfuerzo aplicado (PSI)	8439	10937
Aislamiento entre bridas	si	si

A partir del resultado de la prueba de torque presentados en la **tabla 12**, se establece el torque necesario para realizar las pruebas hidrostáticas, el torque aplicado a todas las pruebas fue de 90 Lb/ft, la inspección visual de los sellos luego de la prueba de torque indicó que esto presentaron una adecuada deformación y adaptación a las caras de la brida.

### Dimensiones de los sellos.

Tabla 11 Presenta las dimensiones iniciales para los sellos evaluados en la prueba de torque para determinar la fuerza que debe ejercerse sobre los sellos para llevar a cabo las pruebas hidrostáticas.

	PU-CO-CG (70:30) Dimensiones iniciales				prom	PU-CO-CG (70:30) Dimensiones finales			prom
D <sub>in</sub> (mm)	33,82	33,51	33,42		33,58	33,65	33,30	33,60	33,52
D <sub>ext</sub> (mm)	73,09	73,12	72,89		73,03	73,05	73,30	73,05	73,13
Espesor (mm)	2,00	2,32	1,90		2,07	1,75	2,20	2,20	2,05

PU-CO:GP (40:60) Dimensiones iniciales				prom	PU-CO:GP (40:60) Dimensiones finales			prom
D <sub>in</sub> (mm)	33,27	33,15	33,33	33,25	31,85	31,46	31,84	31,72
D <sub>ext</sub> (mm)	67,15	67,10	67,12	67,12	68,58	68,63	68,85	68,69
Espesor (mm)	2,02	2,52	2,15	2,23	1,73	1,78	1,76	1,76
CPU40-TV Dimensiones iniciales				prom	CPU40-TV Dimensiones finales			prom
D <sub>in</sub> (mm)	33,52	33,48	33,50	33,5	32,83	32,79	32,81	32,81
D <sub>ext</sub> (mm)	70,01	70	70,03	70,01	71,35	71,41	72,02	71,59
Espesor (mm)	2,00	1,96	2,31	2,09	1,84	1,88	1,89	1,87

### 3.3.4 Pruebas hidrostáticas

#### 3.3.4.1 Determinación de la presión máxima del sello PU-CO:GP (40:60).

La figura 20 presenta los resultados de la prueba hidrostática para determinar la presión máxima que soporta el sello PU-CO:GP (40:60) a  $38^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  tipo RF.

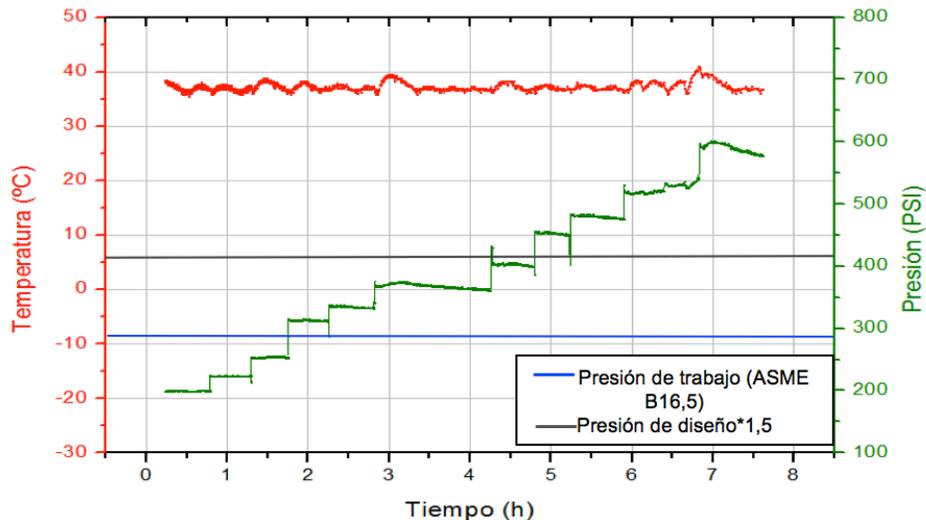


figura 22. Prueba hidrostática para la determinación de la presión máxima sobre el sello PU-CO:GP(40:60) Tipo RF y en la brida RF clase 150. A  $38^{\circ}\text{C}$ .

En la **Figura 20** se puede observar que, para el sello PU-CO:GP(40:60) RF, la presión máxima alcanzada fue de 600 Psi, a una temperatura de  $38^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . La prueba muestra que el sello, superó en un 40% la presión de diseño 427 Psi (presión de trabajo ASME B16,5 \* 1,5), lo que significa un amplio rango de presión

para la aplicación como sello hidráulico, además, el sello podría ser aplicado a condiciones de operación más exigentes y utilizando bridas más robustas.

### 3.3.4.2 Determinación de la presión máxima del sello CPU40-TV

La figura 21 presenta los resultados de la prueba hidrostática para determinar la presión máxima que soporta el sello CPU40-TV a  $38^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  tipo RF.

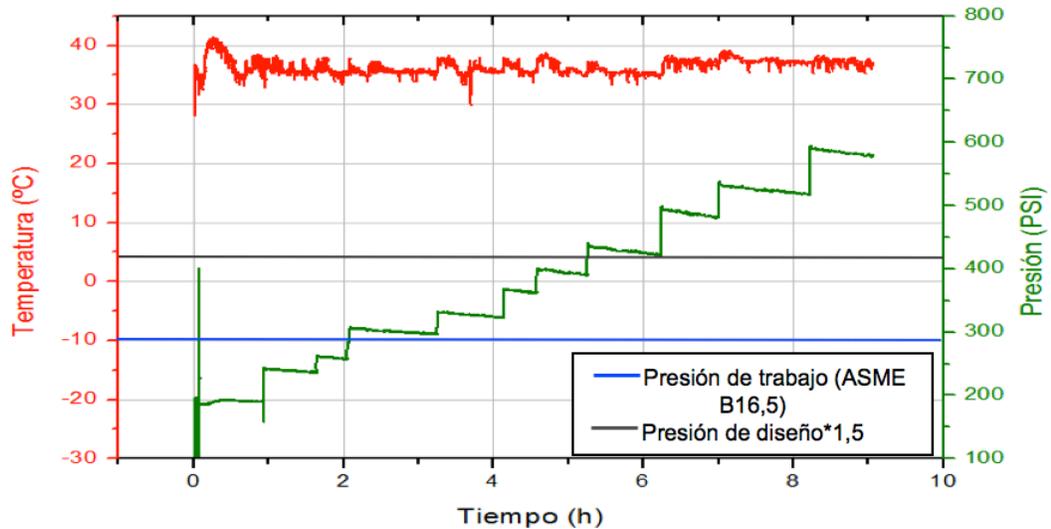


figura 23. Prueba hidrostática para la determinación de la presión máxima sobre el sello CPU40-TV Tipo RF y en la brida RF clase 150. A  $38^{\circ}\text{C}$ .

En la **Figura 21** se puede observar que, para el sello CPU40-TV RF, la presión máxima alcanzada en la prueba fue de 597 Psi, a una temperatura de  $38^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ . La prueba muestra que el sello superó la presión de diseño, 427Psi (presión de trabajo \*1,5) en un 40% aproximadamente, lo que le brinda al sello un mayor rango de seguridad, lo que significa un amplio rango de presión para la aplicación como sello hidráulico, además, el sello podría ser aplicado a condiciones de operación más exigentes y utilizando bridas más robustas.

### 3.3.4.3 Prueba para sello hidráulico PU-CO:GP (40:60) a 38°C, 12 h de prueba.

La **Figura 22** presenta los resultados de la prueba hidrostática para el sello PU-CO:GP (40:60) a 38°C ± 3°C, 12 h de prueba.



Ilustración 12 Sello hidráulico plano RF, material: PU-CO:GP(40:60) antes y después de la prueba hidrostática.

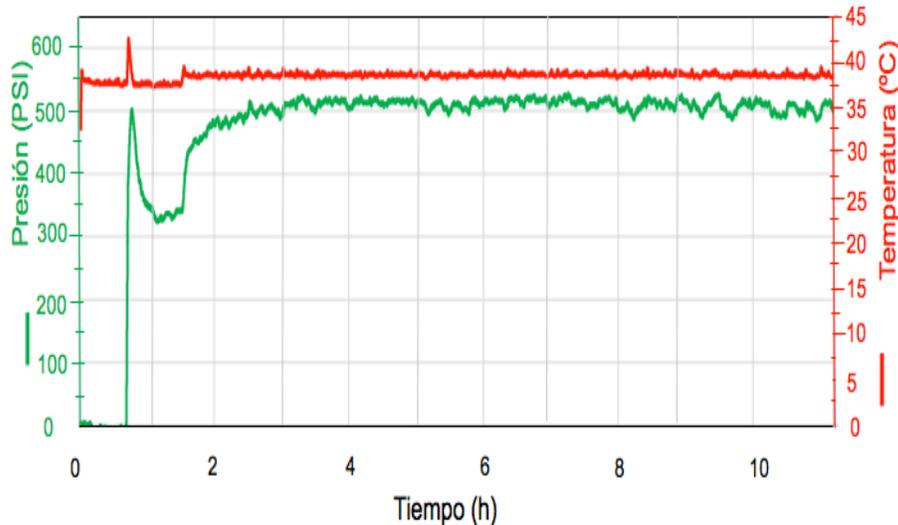


figura 24. Prueba hidrostática a 12h de presurización del sistema sobre el sello PU-CO:GP(40:60) Tipo RF y en la brida RF clase 150. A 38°C.

La **Figura 22** muestra que prueba el sello PU-CO-PG (40:60), tipo RF, con una duración 12 horas, para el tipo de brida RF clase 150, a una temperatura de 38°C ± 3°C, permaneció estable, no se presentó despresurización del sistema, la presión mínima reportada en el rango estable fue de 489 Psi y la presión máxima de 513 Psi. Se puede decir que el sello clasifica con buen desempeño para ser utilizado como sello plano RF para una brida clase 150. Según los parametros establecidos de las prueba , sección 3.2.3.

### 3.3.4.4 Prueba para sello hidráulico CPU40-TV a $38^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ , 12 h de prueba.

La **Figura 23** presentan los resultados de la prueba hidrostática para el sello CPU40-TV a  $38^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ , 12 h de prueba.

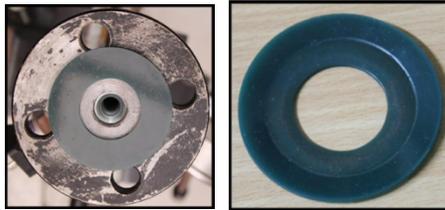


Ilustración 13 Sello hidráulico plano RF, material: CPU40-TV antes y después de la prueba hidrostática.

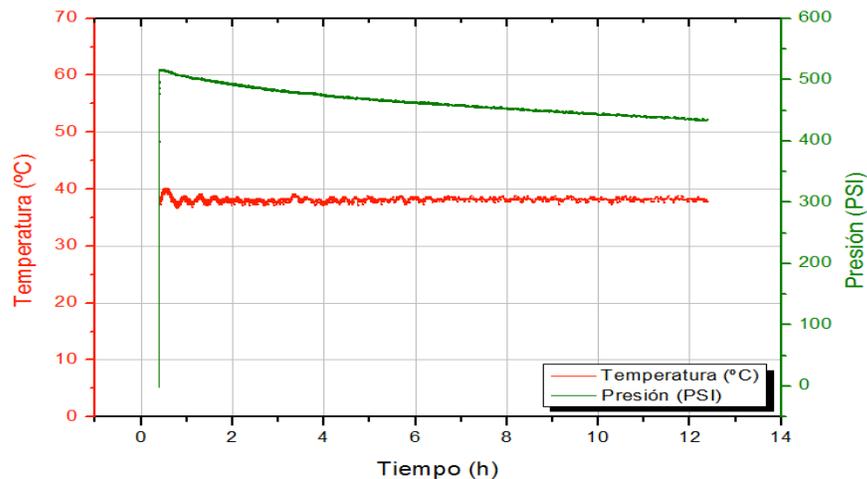


figura 25. Prueba hidrostática a 12h de presurización del sistema sobre el sello CPU40-TV Tipo RF y en la brida RF clase 150. A  $38^{\circ}\text{C}$ .

En la **Figura 23** se puede observar que la presión máxima reportada es 516 Psi y la presión mínima reportada 421 Psi. Lo que indica que la presión final cae un 18,4% de la presión inicial. La norma ASME Boiler&Pressure Vessel Code 2010 *Section VIII Rules for Construction of Pressure Vessels Division I* indica que si la presión del sistema desciende por debajo del 70% de la presión de prueba, la prueba se descarta. Sin embargo, el sello cumple con el 81,6% del valor inicial de la presión. Es por esta razón que el sello cumple con las condiciones de presión para ser usado como sello RF clase 150 bajo las condiciones de prueba hidrostática establecidas.

### 3.3.4.5 Prueba sello hidráulico PU-CO:GP(40:60) 90°C ± 3°C, 12h de prueba

La Figura 24 presenta los resultados de la prueba hidrostática para el sello PU-CO:GP (40:60) a 38°C ± 3°C, 12 h de prueba.



Ilustración 14 Sello hidráulico plano RF, material: PU-CO:GP(40:60)) antes y después de la prueba hidrostática

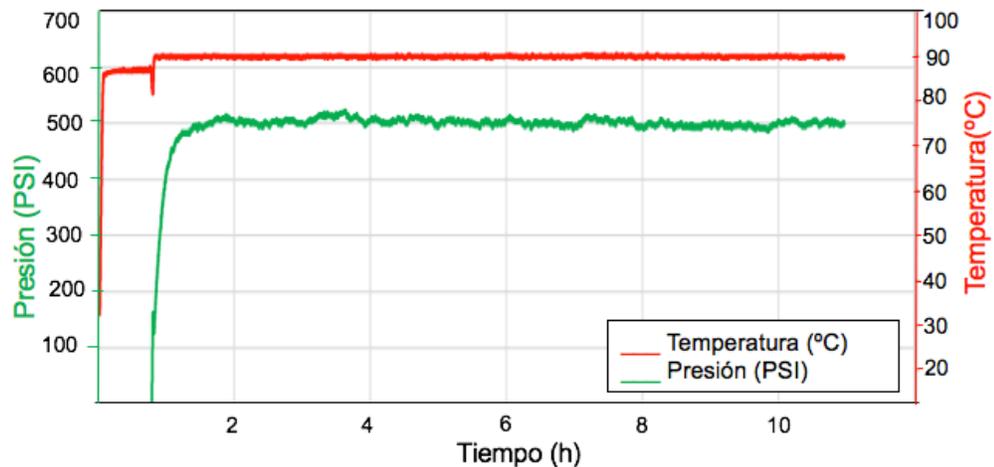


figura 26. Prueba hidrostática a 12h de presurización del sistema sobre el sello PU-CO:GP(40:60) Tipo RF y en la brida RF clase 150. A 90°C

En la Figura 24 se observa que la presión de prueba permanece constante se puede decir que el sello clasifica con buen desempeño para ser utilizado como sello plano RF para una brida clase 150LB. S a 90°C. En la ilustración 14 se observa que el sello se fracturó, lo que quiere decir que el esfuerzo aplicado para generar el aplastamiento fue suficiente para fracturar el sello. Sin embargo, el área efectiva del sello, donde se generan las estrias de las bridas, se encuentra intacta y esto no afectó su función como sello hidráulico. Este resultado está acorde con la prueba de flexión bajo carga 3 point, donde la matriz polimérica alcanza la deformación máxima a la cual el material puede ser usado como material rígido a 100°C y se fractura.

### 3.3.4.6 Prueba sello hidráulico PU-CO:GP(70:30) 38°C ± 3°C, 12h de prueba.

a Figura 25 presenta los resultados de la prueba hidrostática para el sello PU-CO:GP(40:60) a 38°C ± 3°C, 12 h de prueba.



Ilustración 15. Sello hidráulico plano RF, material: PU-CO:GP(70:30) antes y después de la prueba hidrostática) a 38°C ± 3°C, 12 h de prueba.

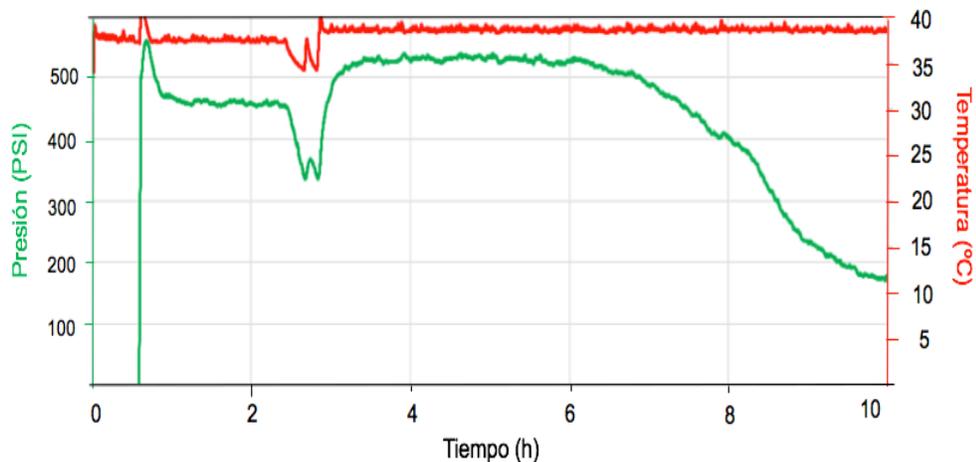
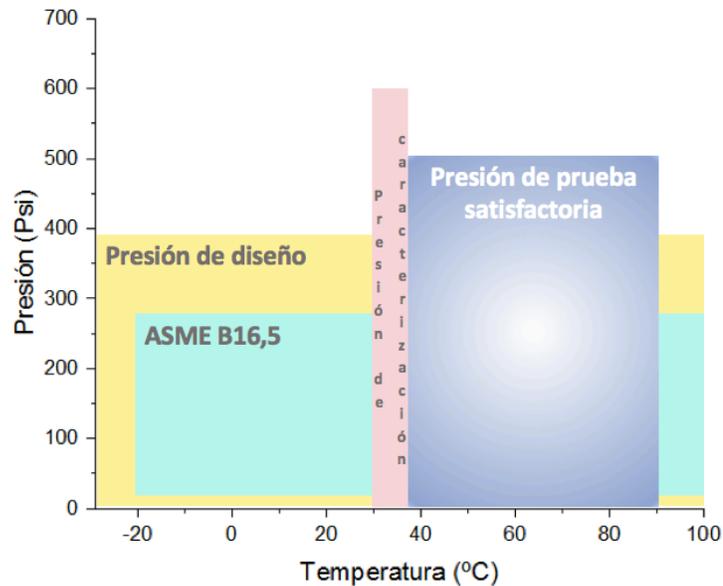


figura 27 Prueba hidrostática a 12h de presurización del sistema sobre el sello PU-CO:GP(70:30) Tipo RF y en la brida RF clase 150. A 90°C.

En la **Figura 25** y la **Ilustración 15** se puede observar que después de las 6 horas de prueba la presión del sistema cae a rangos inadmisibles 350- 180 Psi para la aplicación de sellado, también se puede observar en la Figura 25 que la superficie del sello se ve afectada por efecto de la compresión de la brida, no se formaron las estrías características de la brida y en su lugar, el material fue extruido presentando deformaciones inesperadas, ilustración 9. Este comportamiento puede ser atribuido a que el material PU-CO:GP(70:30), a pesar de cumplir con el una alta deformación para acoplarse a las irregularidades de las caras de las

bridas, no posee la rigidez suficiente para soportar los esfuerzos que se generan en el sistema con el fin mantener la presión estable, por lo tanto, se puede decir que el sello PU-CO:GP(70:30) no es apto para desempeñarse como sello hidráulico en bridas ANSI B16.5 C150LB a una temperatura de 38°C.

La **ilustración 16** presenta el resumen esquemático de las pruebas hidrostáticas realizadas a los sellos CPU40-TV y PU-CO:GP(40:60) comparado con la norma ASME B16.5, la presión de diseño, equivalente al 1,5 de la presión de trabajo, y la presión de caracterización.



*Ilustración 16. Esquema de Presión en función de la Temperatura de las pruebas hidrostáticas (púrpura), norma ASME B16.5 para la determinación de la presión en función de la temperatura según clase de sello (verde), presión de diseño (amarillo) y la presión de caracterización.*

Se puede observar que la presión de caracterización de los sellos supera la presión de la norma ASME B16.5 y la presión de diseño. Los sellos presentaron un comportamiento satisfactorio a la presión de prueba seleccionada 500Psi y en el tiempo de prueba establecido. Los sellos pueden ser usados en condiciones de temperaturas en el rango 30-90°C a 500 Psi.

### 3.3.5 Prueba de goteo

En la Tabla 11 se presentan las características de los sellos hidráulicos evaluados en la prueba hidráulica de goteo.

Tabla 12 Prueba de goteo realizada a los dos sellos hidráulico estudiados

Característica	PU-CO:GP(40:60)	CPU-40TV
diámetro <sub>ext</sub>	67,2[mm]	70 [mm]
diámetro <sub>int</sub>	33,2 [mm]	33,5 [mm]
Espesor	2 [mm]	2 [mm]
Peso inicial	6,5 [g]	8,5 [g]
Fluido	Aceite lubricante hidráulico	Aceite lubricante hidráulico
	S68 (Terpel)	S68 (Terpel)
Densidad del fluido	0,89 [Kg/m <sup>3</sup> ]	0,89 [Kg/m <sup>3</sup> ]
Peso final	6,8 [g]	9,44 [g]
Flujo de goteo en el sello [mm <sup>3</sup> /h]	1,68 x10 <sup>-4</sup> [m <sup>3</sup> /h]	5,3x10 <sup>-4</sup> [m <sup>3</sup> /h]

La inspección visual mostró que no se presentó goteo después de las dos horas de prueba y tampoco se presentaron cambios considerables en la presión del sistema, a pesar de esto, en la **Tabla 11** se evidenció un aumento de 0,3 [g] y 0,94 [g] en la masa del sello **PU-CO:GP(40:60)** y **CPU-40TV**, respectivamente. Los resultados permiten obtener registros de la cantidad de fluido contenida en los intersticios del sello, que, a pesar de que no se evidencia goteo a los alrededores del sello, este comienza a filtrar parte del fluido de prueba hasta llenar las cavidades internas del sello, lo cual, con el tiempo podría originar goteos y filtraciones al exterior del fluido de prueba. Estas cualidades permiten definir en qué aplicaciones no son útiles un determinado tipo de sellos, ya sea por normatividad ambiental o por parámetros de fuga.

## CONCLUSIONES

Se llevó a cabo satisfactoriamente la evaluación como sello hidráulico estático RF para una brida clase 150LB de los tres materiales seleccionados.

A través de la prueba de flexión bajo carga *-3-point-* y las pruebas hidrostáticas, se comprobó que la matriz polimérica PU-CO:GP(40:60) y el composite CPU40-TV cumplen con las características de la relación rigidez-flexibilidad suficiente para soportar los esfuerzos de compresión generados en el sistema bridado RF clases 150 y generar estanqueidad.

se concluye que, al aumentar la relación CO:GP existe un aumento en la rigidez necesaria para soportar los esfuerzos generados en las bridas y por eso los sellos PU-CO:GP(40:60) y CPU40-TV mostraron un mayor desempeño en mantener la presión durante 12h y la estanqueidad.

Los materiales de poliuretano se pueden utilizar a temperatura ambiente durante milenios sin fallo a través del cálculo de la vida útil. Este fenómeno se puede explicar debido a que los polímeros que se sintetizaron con glicerol presentan una estabilidad térmica menor a la del polímero base a partir de aceite de higuera PU-CO:GP(100:0), este comportamiento puede ser atribuido a una mayor concentración de grupos uretano en la estructura de los polímeros con glicerol.

## **RECOMENDACIONES**

Para futuras investigaciones y la continuidad de este trabajo se recomienda la ejecución de pruebas hidrostáticas para los composites con yute y tejidos de algodón en un rango de temperaturas más amplio.

Realizar pruebas hidrostáticas al composite de CPU70-TV, para comprobar si la rigidez que le proporciona el refuerzo al composite es suficiente para soportar los esfuerzos de compresión generados en las bridas RF clases 150LB.

Se recomienda la evaluación de los sellos PU-CO:GP(40:60) y CPU40-TV en bridas más robustas, por ejemplo: clase 300, 400, 600, 900, 1500 y 2500.

## BIBLIOGRAFÍA

- AKINDOYO, John. O., Beg, M. D. H., Ghazali, S., Islam, M. R., Jeyaratnam, N., & Yuvaraj, A. R. (2016). Polyurethane types, synthesis and applications – a review. *RSC Adv.*, 6(115), 114453–114482. <https://doi.org/10.1039/C6RA14525F>
- ALWASEEM, Hanan., Donahue, C. J., & Marincean, S. (2014). Catalytic transfer hydrogenation of castor oil. *Journal of Chemical Education*, 91(4), 575–578. <https://doi.org/10.1021/ed300476u>
- ARDILA-SUÁREZ, CAROLINA., Rojas-Avellaneda, D., & Ramirez-Caballero, G. E. (2015). Effect of Temperature and Catalyst Concentration on Polyglycerol during Synthesis. *International Journal of Polymer Science*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/910249>
- AYDIN, Ahmet. Alper., Okutan, H., Guo, C., Zhou, L., Lv, J., Kuranska, M., ... Yu, X. (2013). Preparation and characterization of rigid polyurethane-polyglycerol nanocomposite foams. *Polymers and Polymer Composites*, 35(1), 1726–1733. <https://doi.org/10.1002/pc>
- AYOUB, Muhammad., & Abdullah, A. Z. (2012). Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 2671–2686. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.054>
- BABU, K. F., Senthilkumar, R., Noel, M., & Kulandainathan, M. A. (2009). Polypyrrole microstructure deposited by chemical and electrochemical methods on cotton fabrics. *Synthetic Metals*, 159(13), 1353–1358. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.03.005>
- BAYAN, R., & Karak, N. (2017). Renewable resource modified polyol derived aliphatic hyperbranched polyurethane as a biodegradable and UV-resistant smart material. *Polymer International*. <https://doi.org/10.1002/pi.5323>
- BHOSALE, Nikita., Shaik, A., & Mandal, S. K. (2015). Synthesis and characterization of castor oil based hybrid polymers and their polyurethane–urea/silica coatings. *RSC Adv.*, 5(125), 103625–103635. <https://doi.org/10.1039/C5RA20356B>
- BISANDA, E. T. N. (2000). Effect of alkali treatment on the adhesion characteristics of sisal fibres. *Applied Composite Materials*, 7(5–6), 331–339. <https://doi.org/10.1023/A:1026586023129>
- BLEDZKI A.K et.al. (1999). Composites reinforced with cellulose\_Bledzki\_1999.pdf, 24, 221–274.
- BOGDANOVICH, Alexander E. Sierakowski, R. L. (1999). Composite materials and structures: Science, technology and applications - A compendium of books,

review papers, and other sources of information. *Applied Mechanics Review*, 52(12), 351–365.

BOYE, J., Martinez, J. J., Lacabanne, C., Perret, P., Chabert, B., & Gerard, J. F. (1992). High temperature retardation mode in epoxy-aromatic amine networks. *Polymer*, 33(2), 323–327. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90989-A](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90989-A)

BRANCATELLI, G., Colleoni, C., Massafra, M. R., & Rosace, G. (2011). Effect of hybrid phosphorus-doped silica thin films produced by sol-gel method on the thermal behavior of cotton fabrics. *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 483–490. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.013>

BUENO-FERRER, C., Hablot, E., Garrigós, C., Bocchini, S., Averous, L., & Jiménez, A. (2012). Relationship between morphology, properties and degradation parameters of novative biobased thermoplastic polyurethanes obtained from dimer fatty acids, 97, 1964–1969. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.002>

CARRIÑO, C. S., Fraga, T., & Pasa, V. M. D. (2016). Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols. *European Polymer Journal*, 85, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.012>

CHUN, B. C., Chong, M. H., & Chung, Y. C. (2007). Effect of glycerol cross-linking and hard segment content on the shape memory property of polyurethane block copolymer. *Journal of Materials Science*, 42(16), 6524–6531. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1568-z>

CONCEIÇÃO, M. M., Candeia, R. A., Silva, F. C., Bezerra, A. F., Fernandes, V. J., & Souza, A. G. (2007). Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(5), 964–975. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.10.001>

DA COSTA MATTOS, H. S., Reis, J. M. L., Paim, L. M., Da Silva, M. L., Amorim, F. C., & Perrut, V. a. (2014). Analysis of a glass fibre reinforced polyurethane composite repair system for corroded pipelines at elevated temperatures. *Composite Structures*, 114(1), 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.04.015>

DE, B., GUPTA, K., Mandal, M., & Karak, N. (2014). Biodegradable hyperbranched epoxy from castor oil-based hyperbranched polyester polyol. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(3), 445–453. <https://doi.org/10.1021/sc400358b>

DELEBECQ, E., Pascault, J., Boutevin, B., & Ganachaud, F. (2013). On the Versatility of Urethane / Urea Bonds : Reversibility , Blocked. *Chem. Rev*, 113, 80–118. <https://doi.org/10.1021/cr300195n>

DESAI, S., Thakore, I. M., Sarawade, B. D., & Devi, S. (2000). Effect of polyols and diisocyanates on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethanes. *European Polymer Journal*, 36(4), 711–725.

[https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00114-7](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00114-7)

DING, Z. Y., Aklonis, J. J., & Salovey, R. (1991). Model filled polymers. VI. Determination of the crosslink density of polymeric beads by swelling. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 29(8), 1035–1038. <https://doi.org/10.1002/polb.1991.090290815>

DOMINGUEZAND, R. J. G., & Rice, D. M. (n.d.). High Strength Continuous Glass Strand-Polyurethane Composites by the Reaction Injection Molding Process, 185–189.

E, S. F., SHI, L., GUO, Z. G., & Liu, W. M. (2015). The recent progress of tribological biomaterials. *Biosurface and Biotribology*, 1(2), 81–97. <https://doi.org/10.1016/j.bsbt.2015.06.002>

EHRENSTEIN, GOTTFRIED W.; Theriault, R. P. (2001). *Polymeric materials: structure, properties, applications*.

ENGELS, H. W., Pirkl, H. G., Albers, R., Albach, R. W., Krause, J., Hoffmann, A., ... Dormish, J. (2013). Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. *Angewandte Chemie - International Edition*, 52(36), 9422–9441. <https://doi.org/10.1002/anie.201302766>

FUENTES, L. E., Pérez, S., Martínez, S. I., & García, Á. R. (2011). Redes poliméricas interpenetradas de poliuretano a partir de aceite de ricino modificado y poliestireno : miscibilidad y propiedades mecánicas en función de la composición Interpenetrating polymer networks from modified castor oil – based polyurethane and , 24(2), 45–50.

GANETRI, I., Tighzert, L., Dony, P., & Challioui, A. (2013). New composites based on castor oil with isophorone diisocyanate polyurethanes and cellulose fibers. *Journal of Materials and Environmental Science*, 4(4), 571–582.

GEETHANJALI, G., Padmaja, K. V., & Prasad, R. B. N. (2016). Synthesis, Characterization, and Evaluation of Castor Oil-Based Acylated Derivatives as Potential Lubricant Base Stocks. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55(34), 9109–9117. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01550>

GELLERT, E. P., & Turley, D. M. (1999). Seawater immersion ageing of glass-fibre reinforced polymer laminates for marine applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30(11), 1259–1265. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00037-8)

GHARIBI, R., Yousefi, M., & Yeganeh, H. (2013). Synthesis, characterization and assessment of poly(urethane-co-pyrrole)s derived from castor oil as anticorrosion coatings for stainless steel. *Progress in Organic Coatings*, 76(10), 1454–1464. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.05.035>

GOWER, L. a, Wang, T. L., & Lyman, D. J. (1994). Morphology of block

copolyurethanes: V. The effect of -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- vs -CH<sub>2</sub>- spacers between aromatic rings. *Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition*, 6(8), 761–773. <https://doi.org/10.1163/156856295X00148>

GU, Y., JÉRÔME, F., Capello, C., Fisher, U., Kungerbühler, K., Li, C.-J., ... Wei, B. (2010). Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry. *Green Chemistry*, 12(7), 1127. <https://doi.org/10.1039/c001628d>

GUO, C., Zhou, L., Lv, J., Gao, Z., Peng, J., Zhong, T., ... Oprea, S. (2013). Biocompatible elastomer of waterborne polyurethane based on castor oil and polyethylene glycol with cellulose nanocrystals. *Journal of Materials Science*, 87(3), 8016–8030. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1501-5>

HABLOT, E., Zheng, D., Bouquey, M., & Avérous, L. (2008). Polyurethanes based on castor oil: Kinetics, chemical, mechanical and thermal properties. *Macromolecular Materials and Engineering*. <https://doi.org/10.1002/mame.200800185>

HAMEED, N., Sreekumar, P. A., Francis, B., Yang, W., & Thomas, S. (2007). Morphology, dynamic mechanical and thermal studies on poly(styrene-co-acrylonitrile) modified epoxy resin/glass fibre composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(12), 2422–2432. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.08.009>

HAPPEY, F. (1979). HAPPEY, Frank. *Applied Fibre Science*, (Academic Press).

HATAKEYAMA, T. . Q. F. X. en. (1994). *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*; (John Wiley & Sons: Chichester, Ed.). England.

HEJNA, A., Kirpluks, M., Kosmela, P., Cabulis, U., Haponiuk, J., & Piszczyk, ??ukasz. (2017). The influence of crude glycerol and castor oil-based polyol on the structure and performance of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. *Industrial Crops and Products*, 95, 113–125. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.10.023>

HUANG, J., Jiang, P., Wen, Y., Deng, J., & He, J. (2016). Soy-castor oil based polyurethanes with octaphenylsilsesquioxanetraol double-decker silsesquioxane in the main chains. *RSC Adv.*, 6(73), 69521–69529. <https://doi.org/10.1039/C6RA12790H>

IONESCU, M. (2008). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane*. <https://doi.org/10.1002/pi.2159>

ISHIDA, H., & Allen, D. J. (1996). Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy. *Polymer*, 37(20), 4487–4495. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00303-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00303-5)

JACOB, M., Varughese, K. T., & Thomas, S. (2005). Water sorption studies of hybrid biofiber-reinforced natural rubber biocomposites. *Biomacromolecules*, 6(6), 2969–2979. <https://doi.org/10.1021/bm050278p>

JAWAID, M., Abdul Khalil, H. P. S., Hassan, A., Dungani, R., & Hadiyane, A. (2013). Effect of jute fibre loading on tensile and dynamic mechanical properties of oil palm epoxy composites. *Composites Part B: Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.068>

JIA, P., Hu, L., Feng, G., Bo, C., Zhou, J., Zhang, M., & Zhou, Y. (2017). Design and synthesis of a castor oil based plasticizer containing THEIC and diethyl phosphate groups for the preparation of flame-retardant PVC materials. *RSC Adv.*, 7(2), 897–903. <https://doi.org/10.1039/C6RA25014A>

JIA, P., Zhang, M., Hu, L., Feng, G., Bo, C., & Zhou, Y. (2015). Synthesis and Application of Environmental Castor Oil Based Polyol Ester Plasticizers for Poly(vinyl chloride). *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 3(9), 2187–2193. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00449>

JOHANSSON, K., & Johansson, M. (2007). The effect of fatty acid methyl esters on the curing performance and final properties of thermally cured solvent-borne coil coatings. *Progress in Organic Coatings*, 59(2), 146–151. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.02.004>

KEUSCH, S., & Haessler, R. (1999). Influence of surface treatment of glass fibres on the dynamic mechanical properties of epoxy resin composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 30(8), 997–1002. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00007-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00007-X)

LATERE DWAN'ISA, J. P., Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L. T., & Kazemizadeh, M. (2004). Biobased polyurethane and its composite with glass fiber. *Journal of Materials Science*, 39(6), 2081–2087. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000017770.55430.fb>

LI, C., LUO, X., Li, T., Tong, X., & Li, Y. (2014). Polyurethane foams based on crude glycerol-derived biopolyols: One-pot preparation of biopolyols with branched fatty acid ester chains and its effects on foam formation and properties. *Polymer (United Kingdom)*, 55(25), 6529–6538. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.10.043>

LI, Q. F., FENG, Y. L., Wang, J. W., Yin, N., Zhao, Y. H., Kang, M. Q., & Wang, X. W. (2016). Preparation and properties of rigid polyurethane foam based on modified castor oil, 8011(January). <https://doi.org/10.1080/14658011.2015.1112538>

LI, X., TABIL, L. G., & Panigrahi, S. (2007). Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(1), 25–33. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3>

LI, Y. Y., LUO, X., & Hu, S. (2015). *Bio-based Polyols and Polyurethanes. Bio-based Polyols and Polyurethanes*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-21539-6>

LIM, T. T., & HUANG, X. (2007). Evaluation of hydrophobicity/oleophilicity of kapok

and its performance in oily water filtration: Comparison of raw and solvent-treated fibers. *Industrial Crops and Products*, 26(2), 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.02.007>

LLIGADAS, G., RONDA, J. C., Gali??, M., & C??diz, V. (2010). Plant oils as platform chemicals for polyurethane synthesis: Current state-of-the-art. *Biomacromolecules*, 11(11), 2825–2835. <https://doi.org/10.1021/bm100839x>

MANSOURPOOR, M. (2012). Optimization of Biodiesel Production from Sunflower Oil Using Response Surface Methodology. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 3(5), 3–7. <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000141>

MATERIAL, R. P. (1992). Creep Characterization of a Fiber Reinforced Plastic Material, 11(October), 1187–1194.

MATTIA, J., & PAINTER, P. (2007). A comparison of hydrogen bonding and order in a polyurethane and poly(urethane-urea) and their blends with poly(ethylene glycol). *Macromolecules*, 40(5), 1546–1554. <https://doi.org/10.1021/ma0626362>

MATUANA, L. M., Balatinecz, J. J., Sodhi, R. N. S., & Park, C. B. (2001). Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FTIR spectroscopy. *Wood Science and Technology*, 35(3), 191–201. <https://doi.org/10.1007/s002260100097>

MEIER, M. a R., Metzger, J. O., & Schubert, U. S. (2007). Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chemical Society Reviews*, 36, 1788–1802. <https://doi.org/10.1039/b703294c>

MEKEWI, M. A., Ramadan, A. M., EIDarse, F. M., Abdel Rehim, M. H., Mosa, N. A., & Ibrahim, M. A. (2016). Preparation and characterization of polyurethane plasticizer for flexible packaging applications: Natural oils affirmed access. *Egyptian Journal of Petroleum*. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.002>

MENARD, K. P. (2008). DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS A Practical In t r o d u c t i o n DYNAMIC MECHANICAL A Practical In t r o d u c t i o n E d i t i o n.

MERLINI, C., Soldi, V., & Barra, G. M. O. (2011). Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. *Polymer Testing*, 30(8), 833–840. <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2011.08.008>

MISHRA, S., Gupta, M., Jain, A., & Verma, K. K. (2006a). FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings. *International Journal of Environment and Pollution*, 27(1–3), 231–246. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.11.007>

MISHRA, S., Gupta, M., Jain, A., & Verma, K. K. (2006b). Knotted in-tube and mini-column solid phase extraction of polycyclic aromatic compounds and nitroaromatics from aqueous samples for their determination by gas chromatography-mass spectrometry. *International Journal of Environment and*

*Pollution*, 27(1–3), 231–246. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.11.007>

MOHANTY, S., Verma, S. K., & Nayak, S. K. (2006). Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites. *Composites Science and Technology*, 66(3–4), 538–547. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.06.014>

MOURITZ, A. P., Gellert, E., Burchill, P., & Challis, K. (2001). Review of advanced composite structures for naval ships and submarines. *Composite Structures*, 53(1), 21–24. [https://doi.org/10.1016/S0263-8223\(00\)00175-6](https://doi.org/10.1016/S0263-8223(00)00175-6)

MURUGAN, R., Ramesh, R., & Padmanabhan, K. (2014). Investigation on static and dynamic mechanical properties of epoxy based woven fabric glass/carbon hybrid composite laminates. *Procedia Engineering*, 97, 459–468. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.270>

MUTLU, H., & Meier, M. A. R. (2010). Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(1), 10–30. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900138>

MWAIKAMBO, L. Y., & Ansell, M. P. (2002). Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(12), 2222–2234. <https://doi.org/10.1002/app.10460>

NAIK, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., & Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2), 578–597. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>

NEVELL, T.P.; Zeronian, S. H. (1985). *Cellulose chemistry and its applications*. United Kingdom.

NIRMAL, U., Hashim, J., & Megat Ahmad, M. M. H. (2015). A review on tribological performance of natural fibre polymeric composites. *Tribology International*, 83, 77–104. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.11.003>

OGUNNIYI, D. S. (2006). Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology*, 97(9), 1086–1091. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.028>

OKADA, M. (2002). Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 27(1), 87–133. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00039-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00039-9)

OMRANI, E., Menezes, P. L., & Rohatgi, P. K. (2016). State of the art on tribological behavior of polymer matrix composites reinforced with natural fibers in the green materials world. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 19(2), 717–736. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2015.10.007>

OPREA, S. (2009). Synthesis and Properties of Polyurethane Elastomers with Castor Oil as Crosslinker. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87(3), 313–320. <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1501-5>

- OPREA, S. (2012). Synthesis and characterization of linear and crosslinked poly(urethane urea) elastomers with triazine moieties in the main chain. *Polymer Bulletin*, 68(5), 1271–1285. <https://doi.org/10.1007/s00289-011-0603-z>
- PAN, X., & Webster, D. C. (2012). New biobased high functionality polyols and their use in polyurethane coatings. *ChemSusChem*, 5(2), 419–429. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100415>
- PARK, S. J., Jin, F. L., Lee, J. R., & Shin, J. S. (2005). Cationic polymerization and physicochemical properties of a biobased epoxy resin initiated by thermally latent catalysts. *European Polymer Journal*, 41(2), 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.09.011>
- PETROVIC, Z. S., Ilavsky, M., Dusek, K., & Vidakovc, M. (n.d.). The Effect of Crosslinking on Properties of Polyurethane Elastomers.
- PFISTER, D. P., Xia, Y., & Larock, R. C. (2011). Recent advances in vegetable oil-based polyurethanes. *ChemSusChem*, 4(6), 703–717. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000378>
- PLASTICS EUROPE. (2015). Plastics - the facts 2015. *Plastics 2015*, 1–30. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.015>
- PRISACARIU, C. (2011). *Structural studies on polyurethane elastomers. Polyurethane Elastomers From Morphology to Mechanical Aspects*. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0514-6>
- RAFIEE, Z., & Keshavarz, V. (2015). Progress in Organic Coatings Synthesis and characterization of polyurethane / microcrystalline cellulose bionanocomposites. *Progress in Organic Coatings*, 86, 190–193. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.013>
- RAGAUSKAS, A. J., Williams, C. K., Davison, B. H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C. A., ... Tschaplinski, T. (2006). The path forward for biofuels and biomaterials. *Science (New York, N.Y.)*, 311(5760), 484–9. <https://doi.org/10.1126/science.1114736>
- RAMESH, M., Palanikumar, K., & Reddy, K. H. (2013). Mechanical property evaluation of sisal-jute-glass fiber reinforced polyester composites. *Composites Part B: Engineering*, 48, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.12.004>
- RODRÍGUEZ-CRUZ, M. S., Andrades, M. S., Parada, A. M., & Sánchez-Martín, M. J. (2008). Effect of different wood pretreatments on the sorption-desorption of linuron and metalaxyl by woods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(16), 7339–7346. <https://doi.org/10.1021/jf800980w>
- SABOYA, R. M. A., Cecilia, J. A., Garc??a-Sancho, C., Sales, A. V., de Luna, F. M. T., Rodr??guez-Castell??n, E., & Cavalcante, C. L. (2017). Assessment of commercial resins in the biolubricants production from free fatty acids of castor oil.

*Catalysis Today*, 279, 274–285. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.020>

SCHROEDER, W. F., Auad, M. L., Barcia Vico, M. A., Borrajo, J., & Aranguren, M. I. (2005). Thermodynamic, morphological, mechanical and fracture properties of poly(methyl methacrylate)(PMMA) modified divinylester(DVE)/styrene(St) thermosets. *Polymer*, 46(7), 2306–2319. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.01.019>

SILVA, B. B. R., Santana, R. M. C., & Forte, M. M. C. (2010). A solventless castor oil-based PU adhesive for wood and foam substrates. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30(7), 559–565. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.07.001>

SOMANI, K. P., Kansara, S. S., Patel, N. K., & Rakshit, A. K. (2003). Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 23(4), 269–275. [https://doi.org/10.1016/S0143-7496\(03\)00044-7](https://doi.org/10.1016/S0143-7496(03)00044-7)

STRONG, B. (2008). *Fundamentals of Composites Manufacturing, Materials, Methods, and Applications*. Michigan.

SUN, R., FANG, J. M., Mott, L., & Bolton, J. (1999). Extraction and Characterization of Hemicelluloses and Cellulose from Oil Palm Trunk and Empty Fruit Bunch Fibres. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 19(1–2), 167–185. <https://doi.org/10.1080/02773819909349606>

SZYCHER, M. (n.d.). *Basic concepts in polyurethane chemistry and technology Szycher's handbook of polyurethanes*.

TAJVIDI, M. (2005). Static and dynamic mechanical properties of a kenaf fiber-wood flour/polypropylene hybrid composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(2), 665–672. <https://doi.org/10.1002/app.22093>

TEO, L., Chen, C., & Kuo, J. (1997). Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study on Effects of Temperature on Hydrogen Bonding in Amine-Containing Polyurethanes and Poly ( urethane - urea ) s, 9297(96), 1793–1799.

TERAMOTO, N., Saitoh, Y., Takahashi, A., & Shibata, M. (2010). Biodegradable polyurethane elastomers prepared from isocyanate-terminated poly(Ethylene Adipate), castor oil, and glycerol. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.30019>

The Compelling Facts About Plastics 2009: An Analysis of European Plastics Production, Demand and Recovery for 2008,. (2009). *PlasticsEurope*.

TREVINO, A. S., & Trumbo, D. L. (2002). Acetoacetylated castor oil in coatings applications. *Progress in Organic Coatings*, 44(1), 49–54. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00223-5](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00223-5)

VALENCIA, S. L., Griza, S., De Oliveira, V. G., Sussuchi, E. M., & De Cunha, F. G.

- C. (2015). Evaluation of the mechanical behavior of epoxy composite reinforced with Kevlar plain fabric and glass/Kevlar hybrid fabric. *Composites Part B: Engineering*, 70, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.09.040>
- VALENÇA, S. L., Griza, S., de Oliveira, V. G., Sussuchi, E. M., & de Cunha, F. G. C. (2015). Evaluation of the mechanical behavior of epoxy composite reinforced with Kevlar plain fabric and glass/Kevlar hybrid fabric. *Composites Part B: Engineering*, 70, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.09.040>
- VALERO, M. F., Pulido, J. E., Investigación, G. De, Química, E. D. I., & A, U. I. D. S. A. (2008). Artículo, 31(8), 2076–2082.
- VALERO, M. F., Pulido, J. E., Ramírez, A., & Cheng, Z. (2008). Estudio de las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y morfología de poliuretanos a partir de aceite de hiquerilla modificacado por transesterificación. *Revista Iberoamericana de Polimero*, 9(2), 102–118.
- VARELA, M. R. (2009). Estudio de la influencia de un modificador termoplástico polidisperso sobre una matriz epoxi-amina. morfología, curado y separación de fases.
- WANG, H. J., Rong, M. Z., Zhang, M. Q., Hu, J., Chen, H. W., & Czigány, T. (2008). Biodegradable foam plastics based on castor oil. *Biomacromolecules*, 9(2), 615–623. <https://doi.org/10.1021/bm7009152>
- WANG, J., Zheng, Y., & Wang, A. (2012). Effect of kapok fiber treated with various solvents on oil absorbency. *Industrial Crops and Products*, 40(1), 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.03.002>
- WANG, T.-L., & Hsieh, T.-H. (1997). Effect of polyol structure and molecular weight on the thermal stability of segmented poly(urethaneureas). *Polymer Degradation and Stability*, 55(1), 95–102. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00130-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00130-9)
- WEISZ, P. B. (2004). Basic choices and constraints on long-term energy supplies. *Physics Today*, 47–52.
- Witten, E., & Schuster, A. (2010). *Composites market report: market developments, challenges, and chances*.
- XIE, A., zhang, M., & inoue, S. ichi. (2016). Influence of ??-cyclodextrin on morphologies and chemical, thermal, and mechanical properties of non-chain extended polyurethane elastomers. *Journal of Polymer Research*, 23(8), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s10965-016-1046-x>
- XU, Y., Petrovic, Z., Das, S., & Wilkes, G. L. (2008). Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments. *Polymer*, 49(19), 4248–4258. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.07.027>
- YILGOR, I., Yilgor, E., Guler, I. G., Ward, T. C., & Wilkes, G. L. (2006). FTIR

investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes. *Polymer*, 47(11), 4105–4114. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.02.027>

YILGÖR, I., Yilgör, E., & Wilkes, G. L. (2015). Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review. *Polymer*, 58, A1–A36. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.12.014>

ZHANG, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D., & Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology*, 90(3), 229–240. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00150-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00150-0)

ZHOU, Y., Huang, Y., Fang, Y., & Tan, T. (2016). Selective conversion of castor oil derived ricinoleic acid methyl ester into jet fuel. *Green Chem.* <https://doi.org/10.1039/C6GC00942E>

ZHU, J., Imam, A., Crane, R., Lozano, K., Khabashesku, V. N., & Barrera, E. V. (2007). Processing a glass fiber reinforced vinyl ester composite with nanotube enhancement of interlaminar shear strength. *Composites Science and Technology*, 67(7–8), 1509–1517. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.07.018>

ZLATANIC, A., Lava, C., Zhang, W., & Petrović, Z. S. (2004). Effect of Structure on Properties of Polyols and Polyurethanes Based on Different Vegetable Oils. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 42, 809–819. <https://doi.org/10.1002/polb.10737>

ZULETA, E. C., Rios, L. A., & Benjumea, P. N. (2012). Oxidative stability and cold flow behavior of palm, sacha-inchi, jatropha and castor oil biodiesel blends. *Fuel Processing Technology*, 102, 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.018>

# ANEXOS

## ANEXO A

### Fichas técnicas de sellos hidráulicos

Description	Maximum Service Temperature <sup>1,2</sup>		Uses <sup>3</sup>
	Water & Sewer °F	Air <sup>4</sup> °F	
<b>SBR</b> (Styrene Butadiene)	150	125	<b>Common:</b> Drinking Water, Sea Water, Sanitary Sewage, Reclaimed Water, Raw Water, Storm Water
<b>Nitrile (NBR)</b> (Acrylonitrile Butadiene)	150	125	<b>Common:</b> Hydrocarbons, Fats, Oils, Greases, Chemicals, Oils & Fluids, Refined Petroleum <b>Other Acceptable Services:</b> Drinking Water, Sanitary Sewage, Reclaimed Water, Raw Water, Storm Water
<b>Neoprene®</b> (Polychloroprene)	200	150	<b>Common:</b> Greasy Waste. <b>Other Acceptable Services:</b> Sea Water, Sanitary Sewage, Reclaimed Water, Raw Water, Storm Water
<b>EPDM</b> (Ethylene Propylene Diene Monomer)	212	150	<b>Common:</b> Alcohols, Dilute Acids, Dilute Alkalis, Ketones (MEK, Acetone), Vegetable Oil. <b>Other Acceptable Services:</b> Drinking Water, Sea Water, Sanitary Sewage, Reclaimed Water, Raw Water, Storm Water

### Ficha técnica US Pipe

<b>MEDIA</b>	
> Water	
> Aliphatic hydrocarbons	
> Oils	
> Gasoline	
<b>SPECIFICATIONS:</b>	
Min. Temperature:	-100 (°F)
Max. Temperature:	700 (°F)
Continuous Max:	400 (°F)
Max Pressure:	1000 (PSI)
Maximum P x T 1/16:	350,000 (°F x PSIG)
Maximum P x T 1/8:	250,000 (°F x PSIG)

Fuente: EnPro Industries Inc

## ANEXO B

Material del sello elastomérico comercial	Propiedades
Caucho Butilo (IIR, también conocido como isobutileno, isopreno)	Elastómero que ofrece buena resistencia a la penetración de gas y ozono. Adecuado para ácidos suaves, álcalis y ésteres, sin embargo, es poco resistente a los aceites y combustibles.
Caucho natural (NR)	Excelente por sus propiedades de recuperación. Buena resistencia a la mayoría de las sales inorgánicas, ácidos suaves y álcalis. No recomendado para aceites y disolventes, o donde la exposición al ozono, al oxígeno o a la luz solar sea notable.
Estireno butadieno (SBR)	Caucho sintético adecuado para usar con ácidos orgánicos débiles y productos químicos moderados. No es apropiado para ácidos fuertes, la mayoría de los hidrocarburos y el ozono.
Etileno propileno (EPDM)	Elastómero que ofrece buena resistencia al ozono, al vapor, a los ácidos fuertes y a los álcalis, pero no resulta apropiado para disolventes e hidrocarburos aromáticos.
Fluoroelastómero	Un hidrocarburo fluorado que ofrece una excelente resistencia a los ácidos, hidrocarburos alifáticos, aceites y gran cantidad de aplicaciones corrosivas. No es apropiado para aminas, ésteres, acetonas o vapor.
Neopreno (cloropreno, CR)	Excelente resistencia a los aceites, al ozono y a la intemperie. Apropiado para ácidos moderados, álcalis, soluciones salinas, petróleo, disolventes, aceites y combustibles. No se recomienda para ácidos o hidrocarburos fuertes.
Nitrilo (NBR)	Caucho sintético que ofrece mejor resistencia química y capacidad de temperatura que el neopreno. Buena resistencia a los hidrocarburos y los aceites. No recomendado para hidrocarburos clorinados, ésteres, acetonas y agentes fuertemente oxidantes.
Polietileno clorosulfurado	Un elastómero con resistencia química excelente frente a ácidos y álcalis. Buena resistencia a los aceites. Extraordinarias propiedades de resistencia al fuego.
Silicona	Excelentes propiedades de temperatura, no se afecta por el ozono ni la luz del sol. No es apropiada para muchos hidrocarburos y para el vapor.

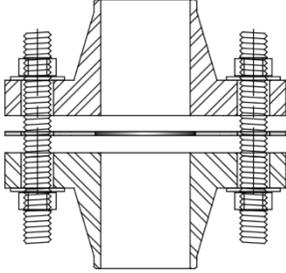
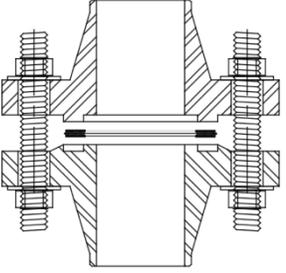
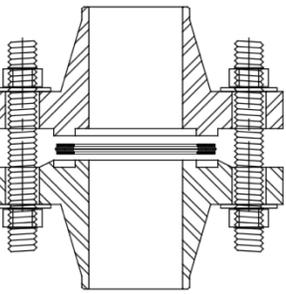
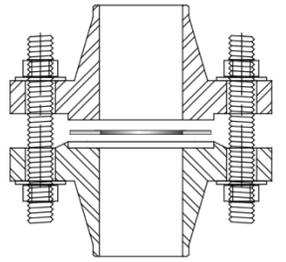
## ANEXO C

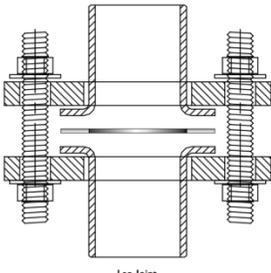
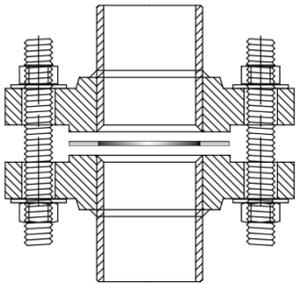
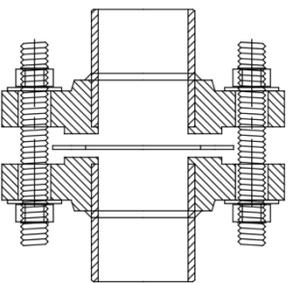
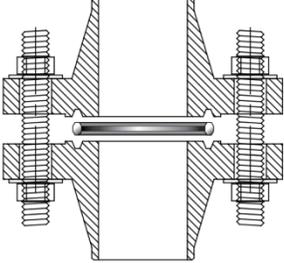
### Dimensiones brida tipo RF – ASME B16.5

NPS	DIÁMETRO INTERNO	DIÁMETRO EXTERNO	ÁREA EFECTIVA DEL SELLO	TORQUE RECOMENDADO	NÚMERO DE PERNOS	COMPRESIÓN DE CADA PERNO	PRESIÓN EN EL SELLO DEBIDO AL TORQUE
[IN]	[in]	[in]	[in <sup>2</sup> ]	[Lbf-ft]		[Lb]	[Psi]
1/2	0.84	1.38	0.94	21	4	2 646	11 241.21
3/4	1.06	1.69	1.36	38	4	3 863	11 356.64
1	1.31	2.00	1.79	50	4	5 075	11 317.50
1 1/4	1.66	2.50	2.74	77	4	7 727	11 261.09
1 1/2	1.91	2.88	3.65	113	4	10 260	11 246.81
2	2.38	3.62	5.84	81	8	8 181	11 200.40
2 1/2	2.88	4.12	6.82	106	8	9 581	11 243.17
3	3.50	5.00	10.01	150	8	13 590	10 856.99
3 1/2	4.00	5.50	11.19	150	8	13 590	9 714.15
4	4.50	6.19	14.19	150	8	13 590	7 662.23
5	5.56	7.31	17.69	150	8	13 590	6 146.15
6	6.62	8.50	22.33	150	12	13 590	7 304.68
8	8.62	10.62	30.22	240	12	18 855	7 486.57
10	10.75	12.75	36.91	368	16	24 795	10 747.23
12	12.75	15.00	49.04	533	16	32 760	10 688.79
14	14.00	16.25	53.46	489	20	30 074	11 251.68
16	16.00	18.50	67.74	684	20	38 126	11 256.52
18	18.00	21.00	91.89	750	24	41 805	10 918.52
20	20.00	23.00	101.32	750	24	41 805	9 902.84
24	24.00	27.25	130.82	1 164	24	64 881	11 903.21

## ANEXO D

### Tipos de bridas disponibles en el mercado

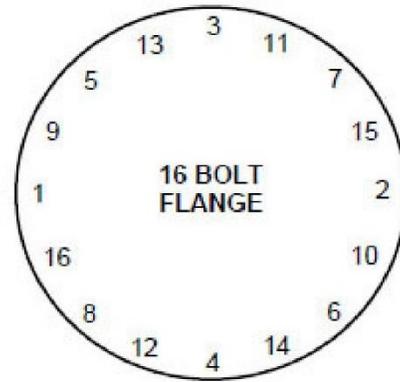
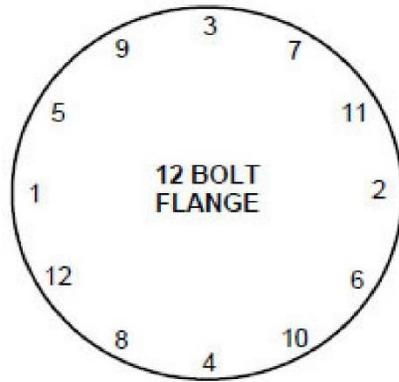
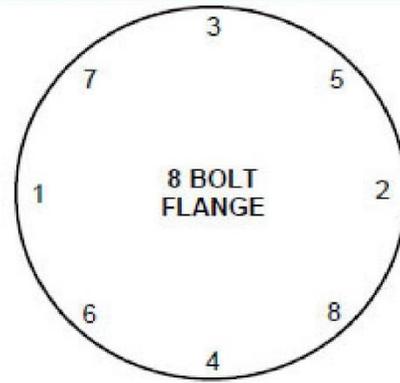
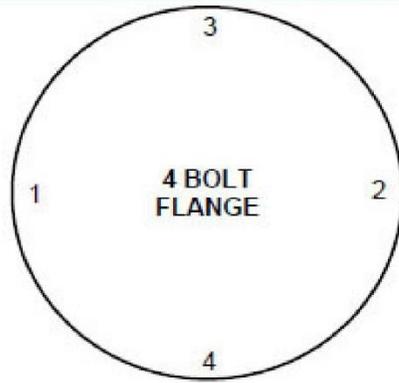
Tipo de brida	Imagen	
Flat Face (FF)		<p>Las superficies de contacto de ambas bridas son planas en toda la cara, tanto dentro como fuera de los pernos. Las juntas a instalar en este tipo de bridas no confinadas requieren un tope mecánico para controlar la compresión, como es el caso de las juntas espirometálicas, que deberían estar diseñadas para esta consideración.</p>
Rised Face (RF)		<p>Las bridas raised face son las más utilizadas en las aplicaciones industriales debido a su versatilidad y compatibilidad con las juntas; su construcción robusta, que impide la rotación de la brida bajo carga; y el diseño unificado.</p>
Tongue and Groove		<p>Cuando se aplican juntas a este tipo de brida es necesario tener en cuenta las características de compresibilidad del diseño confinado, para asegurar que las superficies de las bridas no chocan y prevenir el exceso de compresión de la junta. El ancho de la ranura es típicamente no mayor que 1.5 mm (1/16") sobre la anchura del "tongue" para controlar la compresión y la relajación que se dan a causa de la migración de la junta. Las dimensiones generales de la junta se adaptarán a las dimensiones del "tongue".</p>
Machihembradas		<p>Se han de considerar las características de compresibilidad al utilizar juntas en este tipo de brida, para asegurar que las superficies de la brida no chocan y evitar la sobre compresión en la junta.</p>

<p>Lap Joint</p>	 <p style="text-align: center;">Lap-joint</p>	<p>Estos tipos de brida son muy similares, en cuanto a que están típicamente asociados a aplicaciones no críticas y a sistemas que requieren desmontajes frecuentes para su inspección. La brida slip-on es más grande que el diámetro externo del tubo correspondiente. El tubo se desliza en la brida antes de la soldadura, tanto dentro como fuera, para evitar fugas. La brida lap-joint tiene un radio de curva en el paso y la cara para dar cabida a un "lap joint stub end".</p>
<p>Slip-On</p>		
<p>Socket Weld</p>		<p>Este tipo de brida es similar a la slip-on, excepto que tiene un orificio y un taladro de contador. El paso es ligeramente mayor que el diámetro exterior del tubo correspondiente, permitiendo que el tubo se inserte perfectamente. Consta de una restricción en la parte inferior del paso, que actúa como un apoyo para que el tubo descansa, y tiene el mismo diámetro interior que la tubería correspondiente. El flujo no está restringido en cualquiera de sus sentidos.</p>
<p>RTJ</p>		<p>Se utilizan frecuentemente en aplicaciones de alta presión. Las juntas utilizadas pueden ser de tipo anillo octogonal u oval y deben ser más blandas que el material de la brida. La junta está confinada y el acabado superficial es crítico para conseguir la estanqueidad "metal-metal".</p>

## ANEXO E

### Patrón de cruz para el apriete de los pernos

#### PATRÓN EN CRUZ PARA APRIETE DE PERNOS



## ANEXO F

### Cálculos para las pruebas de torque

**Mínima fuerza de compresión en la junta** Se debe determinar la mínima fuerza que se debe hacer para “aplastar” la unión hecha. Existe un mínimo valor que se debe aplicar a la unión (sin presión de operación) para asegurar que el sello haga su función y llene todas las imperfecciones de las caras de las bridas, garantizando así un buen sello. Al aplicar presión al sistema, esta presión tratará de empujar el sello radialmente, y de separar las bridas de unión, por lo cual la fuerza ejercida por el apriete de los pernos, ya no es la misa, puesto que se resta la fuerza ejercida por la presión del fluido interno; esto genera otro valor mínimo que asegure que, con la presión de operación, el sello siga comprimido por las bridas de unión. Adicionalmente, es necesario comprobar el valor mínimo de apriete supere el esfuerzo permisible del sello. Por lo tanto, deben compararse:

Fuerza mínima de la unión sin presión interna      Fuerza mínima de la unión con presión interna      Fuerza máxima por la resistencia del material del sello

$$N = \frac{de - di}{2} \quad N \rightarrow \text{Ancho radial del área de contacto [in]}$$

*de* → Diámetro exterior de contacto del sello [in]

*di* → Diámetro interior de contacto del sello [in]

$$b_0 = \frac{N}{2} \quad b_0 \rightarrow \text{Ancho básico de aplastamiento [in]}$$

$$b = b_0 \quad \text{sí } b_0 \leq 0.25 \quad b \rightarrow \text{ancho efectivo del sello [in]}$$

$$b = 0.5 * \sqrt{b_0} \quad \text{sí } b_0 > 0.25$$

$$G = de - 2 * b$$

*G* → Diámetro de los puntos de aplicación de las fuerzas de reacción [in]

$$W_{\min \text{ sin presión}} = \pi * b * G * y \quad W_{\min \text{ sin presión}} \rightarrow \text{Fuerza mínima sin presión [lb]}$$

$$W_{\min \text{ con presión}} = \frac{\pi * G^2 * P}{4} + 2 * b * \pi * G * m * P$$

$$W_{\min \text{ con presión}} \rightarrow \text{Fuerza mínima con presión [lb]}$$

$y \rightarrow$  Presión mínima de aplastamiento [Psi]      Ver anexo H

$m \rightarrow$  Factor de junta      Ver anexo H

$P \rightarrow$  Presión de trabajo [Psi]

La fuerza necesaria para mantener el sello, por tanto, será la mayor entre la Fuerza mínima con presión y la Fuerza mínima sin presión.

Posteriormente, es necesario confirmar que esta fuerza pueda ser soportada por el material del sello a utilizar. Con ayuda de la siguiente formula:

$$W_{\max \text{ material}} = S_y * \frac{\pi * (de^2 - di^2)}{4}$$

$W_{\max \text{ material}} \rightarrow$  Fuerza máxima por la resistencia del material del sello [Lb]

$S_y \rightarrow$  Esfuerzo o presión máxima del material del sello [Psi]

Si el valor de la fuerza máxima admitida por la resistencia del material del sello, es menor que la fuerza necesaria para mantener el sello, el sello no es útil bajo las condiciones planteadas. Por tanto, se debe plantear una presión de trabajo menor o aumentar el área efectiva del sello.

**Torque de apriete en los pernos** Los pernos y tuercas recomendados para el tipo de bridas trabajados son los que obedecen a las normas ASME A193 y A194 respectivamente. Utilizando en este caso y por recomendación de fabricantes de bridas y sellos en general pernos grado B7 y tuercas grado 2H. Ver anexo B

Al igual que en la sección 6.1.1, debe comprobarse que los pernos tienen la resistencia suficiente para soportar la fuerza de compresión en las bridas y de tensión en los pernos. Teniendo en cuenta la recomendación de la norma ASME

PCC-1 capítulo 12, se debe considerar un esfuerzo mínimo (Prestress) en los pernos grado B7, que puede ser de 50.000 Psi.

$$W_{\max \text{ perno}} = A_{\text{perno}} * S_{y \text{ perno}} * \# \text{ pernos}$$

$W_{\max \text{ perno}}$  → Tensión máxima del perno [ lb ]  $A_{\text{perno}}$  → Área del perno hasta la raíz de la rosca [ $\text{in}^2$ ]  $S_{y \text{ perno}}$  → Esfuerzo máximo del perno [Psi] # pernos → Numero de pernos en la brida calculada

Ver anexo C Ver anexo I

Si fue posible determinar una fuerza mínima necesaria para comprimir el sello hidráulico en la sección 6.1.1, esta debe compararse con la fuerza máxima permisible por los pernos. Si esta primera, excede el valor permisible por los pernos, se debe considerar la posibilidad de cambiar los pernos por un grado con mayor resistencia a la tensión, o un área más grande, si es posible.

Como siguiente análisis, se comprueba si la fuerza mínima necesaria en el sello es suficiente para lograr la condición de precarga de los pernos.

$$W_{\text{prestress pernos}} = A_{\text{perno}} * 50.000 \text{ [Psi]} * \# \text{pernos}$$

$W_{\text{prestress pernos}}$  → Fuerza para precargar los pernos [Lb]

Posteriormente, se compara la fuerza necesaria para precargar los pernos con la fuerza mínima para comprimir el sello. Si esta última es mayor que la fuerza de precarga, esta es la fuerza que se usa para determinar el torque de apriete. En caso contrario, la fuerza utilizada para determinar el torque de apriete es la fuerza de precarga de los pernos, siempre y cuando esta no sobrepase la fuerza máxima de compresión del material del sello.

Una vez hechas las comparaciones entre los valores de fuerza obtenidos, se define el valor real de la fuerza a aplicar para comprimir el sello hidráulico. Con este valor, se procede a determinar el torque en cada perno.

$$T_{\text{perno}} = \frac{k * F_{\text{compresión}} * d_{\text{perno}}}{\# \text{ pernos} * 12} \quad T_{\text{perno}} \rightarrow \text{Torque total en cada perno [Lb - ft]}$$

$k \rightarrow$  Factor de fricción Ver anexo J  $d_{perno} \rightarrow$  Diámetro nominal del perno [in]  
 Ver anexo I

## ANEXO G

**RECOMMENDED TORQUE PER BOLT**  
(ft-lbs.)

The following table is for Standard Raised Face Flanges ANSI B16.5  
with ASTM A193 B7 bolts and A194 2H nuts

**Material: Compressed Sheet and PTFE Gaskets**

Flange Size	Class 150		Class 300		Class 400		Class 600	
	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
1/2	9	28	12	28	13	28	18	28
3/4	13	40	21	51	24	51	32	50
1	17	53	28	67	33	67	42	67
1 1/4	26	60	43	102	50	102	64	102
1 1/2	35	60	64	151	74	151	95	151
2	69	120	46	108	53	108	68	108
2 1/2	81	120	60	141	70	141	88	141
3	119	120	88	200	102	200	130	200
3 1/2	66	120	99	200	132	267	167	267
4	84	120	125	200	167	320	212	320
5	117	200	156	200	208	320	308	490
6	148	200	131	200	175	320	259	413
8	200	200	205	320	276	490	385	614
10	188	320	219	490	277	562	389	621
12	250	320	319	710	407	824	413	659
14	317	490	287	652	364	719	493	786
16	301	490	401	912	505	997	604	964
18	448	710	439	1000	556	1127	942	1503
20	395	710	484	1000	593	1201	866	1381
24	563	1000	662	1552	1018	2064	1482	2365

Above values are valid only if the following conditions are met:  
 Flanges according to ASME B16.5 norm  
**New bolts**, material ASTM A193-B7, **lubricated** with molybden based grease Gasket dimensions according to ASME B16.21  
 Torque has to be applied in steps according to PCC1 procedure, **never in one single step.**

**ASME PCC1-PROCEDURE**  
**Installation.** Tighten the bolts by hand. Bigger bolts may require the use of a torque wrench, in this case tighten to 20% of target torque. Make sure that the flanges are aligned and parallel measuring in four point, angle distance 90°.

**Step 1.** tighten each bolt to 30% of target torque using cross pattern. Make sure that flanges remain parallel after each tightening.  
**Step 2.** tighten each bolt to 60% of target torque using cross pattern.  
**Step 3.** tighten each bolt to 100% of target torque using cross pattern.  
**Step 4.** continue tightening to 100% of target torque using rotational pattern until no movement.  
**Step 5.** wait 4 hours and repeat step 4 before putting the line into operation.

Torque máximo: Valor de falla por esfuerzo de compresión del material del empaque. Torque Recomendado = 0.75 Valor de Torque Máximo.

**Torque recomendado garlock compressed sheet and gylon**

## ANEXO H

### Prueba hidrostática para determinación de la presión máxima

PRUEBA HIDROSTÁTICA PARA DETERMINAR LA PRESIÓN MÁXIMA					
Fecha:		Hora Inicio:			
BRIDA					
Tipo:		Class:		NPS:	
SELLO					
Material:		Referencia:			
TORQUE					
Max [Lb-Ft]:		Min [Lb-Ft]:		Aplicado [Lb-Ft]:	
Etapas					
30%		60%		100%	
PRUEBA					
Presion Esperada [psi]:					
	Hora	Presion [psi]		Presion Final	
Inicio		50 % Presión Esperada			
+ 30 min		60 % Presión Esperada			
+ 30 min		70 % Presión Esperada			
+ 30 min		80 % Presión Esperada			
+ 30 min		90 % Presión Esperada			
+ 30 min		100 % Presión Esperada			

## ANEXO I

### Prueba hidrostática

PRUEBA HIDROSTÁTICA					
Fecha:		Hora Inicio:			
BRIDA					
Tipo:		Class:		NPS:	
SELLO					
Material:		Referencia:			
TORQUE					
Max [Lb-Ft]:		Min [Lb-Ft]:		Aplicado [Lb-Ft]:	
Etapas					
30%		60%		100%	
PRUEBA					
Presion Trabajo [psi]			Presion Prueba [psi]		
			<i>[1,4 * Presion trabajo]</i>		
Tiempo prueba [h]					
FINAL DE LA PRUEBA					
Fecha:		Hora Final:			
Presion Maxima [psi]			Presion Minima [psi]		
Temperatura Maxima [°C]			Temperatura Minima [°C]		

ANEXO J

PIPE FLANGES AND FLANGED FITTINGS

ASME B16.5-1

**TABLES 2  
PRESSURE-TEMPERATURE RATINGS FOR  
GROUPS 1.1 THROUGH 3.16 MATERIALS**

**TABLE 2-1.1 RATINGS FOR GROUP 1.1 MATERIALS**

Nominal Designation	Forgings	Castings	Plates
C-Si	A 105 (1)	A 216 Gr. WCB (1)	A 515 Gr. 70 (1)
C-Mn-Si	A 350 Gr. LF2 (1)		A 516 Gr. 70 (1)(2) A 537 Cl. 1 (3)

**NOTES:**

- (1) Upon prolonged exposure to temperatures above 800°F, the carbide phase of steel may be converted to graphite. Permissible, but not recommended for prolonged use above 800°F.
- (2) Not to be used over 850°F.
- (3) Not to be used over 700°F.

**WORKING PRESSURES BY CLASSES, psig**

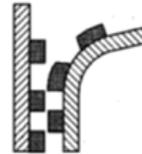
Class Temp., °F	150	300	400	600	900	1500	2500
-20 to 100	285	740	990	1480	2220	3705	6170
200	260	675	900	1350	2025	3375	5625
300	230	655	875	1315	1970	3280	5470
400	200	635	845	1270	1900	3170	5280
500	170	600	800	1200	1795	2995	4990
600	140	550	730	1095	1640	2735	4560
650	125	535	715	1075	1610	2685	4475
700	110	535	710	1065	1600	2665	4440
750	95	505	670	1010	1510	2520	4200
800	80	410	550	825	1235	2060	3430
850	65	270	355	535	805	1340	2230
900	50	170	230	345	515	860	1430
950	35	105	140	205	310	515	860
1000	20	50	70	105	155	260	430

## GLOSARIO

**Fractura adhesiva:** La fractura de la unión adhesiva se ha producido en la zona de adhesión entre el adhesivo y el sustrato, en dicha fractura el adhesivo se encuentra totalmente o parcialmente separado de la superficie del sustrato.



**Fractura adhesiva  
1 sustrato**



**Fractura adhesiva 2  
sustratos**

**Fractura cohesiva:** La fractura de la unión adhesiva se ha producido en el propio material adhesivo, se pueden observar restos de adhesivos en ambas superficies del sustrato.



**Fractura cohesiva**

**Fractura mixta:** La combinación de los 3 tipos de fracturas principales producen los siguientes tipos de fracturas:

- ▶ Fractura mixta – La fractura de la unión es tanto adhesiva como cohesiva.
- ▶ Fractura límite – En este tipo de fractura se observa una fina capa de adhesivo sobre un sustrato.



**Fractura límite**



**Fractura mixta**

**Módulo de almacenamiento o elasticidad de los materiales:** Capacidad de los materiales poliméricos de almacenar energía sin causar deformaciones permanentes a largo plazo.

**Módulo de pérdida o viscosidad:** Está asociado a la energía disipada del material y las deformaciones permanente causadas en el material.

**Tan Delta:** Es el cociente de las relaciones viscosas por las Elásticas.