

**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE REDES INTERPENETRADAS DE
POLIMERO SIMULTÁNEAMENTE FORMADAS (SIN) A PARTIR DE ACEITE DE
HIGUERILLA MODIFICADO Y ESTIRENO**

MARÍA ANGÉLICA MARTÍNEZ MENDOZA

HELENA PATRICIA RAMÍREZ LANCHEROS

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

2005

**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE REDES INTERPENETRADAS DE
POLIMERO SIMULTÁNEAMENTE FORMADAS (SIN) A PARTIR DE ACEITE DE
HIGUERILLA MODIFICADO Y ESTIRENO**

**MARÍA ANGÉLICA MARTÍNEZ MENDOZA
HELENA PATRICIA RAMÍREZ LANCHEROS**

Trabajo presentado como requisito para
optar al título de Ingeniero Químico

Director

ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA

Ingeniero Químico PhD

Codirector

JORGE ENRIQUE PULIDO

Ingeniero Químico M.Sc.

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

2005

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Obtener y caracterizar IPN's (redes interpenetradas de polímeros) tipo SIN a partir de aceite de higuera modifico con pentaeritritol, y almidón de yuca, y estireno, siguiendo el método de formación simultánea, caracterizándolos en sus propiedades químicas, térmicas y mecánicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obtener redes poliméricas simultáneamente formadas (SIN) a partir de los polioles obtenidos mediante la reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol, y las suspensiones aceite-almidón de yuca, y estireno.
2. Relacionar la estructura y composición de los SIN, sintetizados a partir de estireno y aceite de higuera modificado y sin modificar, con sus propiedades físico-químicas y físico-mecánicas.

CONTENIDO

		Pág.
	INTRODUCCIÓN	1
1	MARCO TEÓRICO	3
1.1	ACEITE DE HIGUERILLA	3
1.1.1	Composición y propiedades	3
1.1.2	Usos	5
1.2	REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	5
1.2.1	Aspectos generales	5
1.2.2	Transesterificación de aceites vegetales	6
1.3	POLIURETANOS	8
1.4	POLIESTIRENO	9
1.5	REDES INTERPENETRADAS DE POLÍMERO (IPN'S)	10
1.5.1	Generalidades	10
1.5.2	Historia de los IPN's	11
1.5.3	Caracterización de IPN's según su método de preparación	12
1.5.4	Aplicaciones de los IPN's y los SIN's	13
1.6	ANÁLISIS Y ENSAYOS DE POLÍMEROS	15
1.7	ANTECEDENTES	18
1.7.1	Síntesis de elastómeros y redes interpenetradas de polímero a partir de aceite de higuera	18
1.7.2	Uso del almidón en la síntesis de elastómeros de poliuretano	20
2	DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	21

2.1	REACTIVOS Y EQUIPOS	21
2.1.1	Reactivos	21
2.1.2	Equipos	22
2.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
2.3	DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	24
2.3.1	Pruebas preliminares para la obtención de los SIN a partir del aceite de higuera sin modificar y estireno	24
2.3.2	Síntesis de los SIN a partir de aceite de higuera sin modificar y estireno	25
2.3.2.1	Lavado del estireno para remover el inhibidor	25
2.3.2.2	Obtención de los SIN	25
2.3.3	Modificación del aceite de higuera con pentaeritritol y almidón de yuca	27
2.3.4	Medición de propiedades fisicoquímicas de los polioles y suspensiones	31
2.3.5	Obtención de SIN a partir de estireno y aceite de higuera modificado con pentaeritritol	30
2.3.6	Obtención de SIN a partir de estireno y aceite modificado con almidón de yuca	32
2.3.7	Medición de las propiedades físico-químicas, mecánicas y térmicas de los SIN	34
3	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	36
3.1	RESULTADOS DE LAS PRUEBAS PRELIMINARES PARA LA OBTENCIÓN DE LOS SIN	36
3.1.1	Influencia del catalizador	36
3.1.2	Tiempo y temperatura de curado	36

3.1.3	Relación NCO/OH	36
3.1.4	Intervalo de composiciones	37
3.1.5	Resumen de las pruebas preliminares	37
3.2	RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE LOS SIN A PARTIR DEL ACEITE DE HIGUERILLA SIN MODIFICAR Y ESTIRENO	38
3.2.1	Resultados gravedad específica y dureza	38
3.2.2	Resultados de las pruebas de tensión	40
3.3	RESULTADOS DE LA MODIFICACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA CON PÉNTAERITRITOL Y ALMIDÓN DE YUCA	41
3.3.1	Caracterización de los polioles y suspensiones	42
3.3.1.1	Análisis de Cromatografía	42
3.3.1.2	Análisis de infrarrojo	42
3.3.1.3	Gravedad específica	43
3.3.1.4	Viscosidad	43
3.3.1.5	Índice de hidróxilo	43
3.4	RESULTADOS DE LA SÍNTESIS DE SIN A PARTIR DE ACEITE MODIFICADO Y ESTIRENO	44
3.4.1	Resultados pruebas de caracterización	45
3.4.1.1	Solubilidad y resistencia al ataque químico	45
3.4.1.2	Dureza Shore A	47
3.4.1.3	Gravedad específica	48
3.4.1.4	Resultados pruebas de resistencia a la tensión	50

3.4.1.4.1	Resultados SIN a partir de aceite modificado con pentaeritritol	50
3.4.1.4.2	Resultados SIN a partir de aceite modificado con almidón de yuca	52
3.4.1.5	Extracción SOXHLET con tolueno	54
3.4.1.6	Análisis termogravimétrico	55
3.4.1.7	Característica de flamabilidad	56
3.4.1.8	Microscopía óptica	57
3.4.1.9	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	60
	CONCLUSIONES	62
	RECOMENDACIONES	63
	BIBLIOGRAFÍA	64
	ANEXOS	68

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición de ácidos grasos del aceite de higuera	4
Tabla 2. Aplicaciones comerciales de materiales tipo IPN's	14
Tabla 3. Nomenclatura de acuerdo a las relaciones PU/PS y NCO/OH	26
Tabla 4. Cantidad de reactivos para la obtención de los SIN a partir de aceite sin modificar y estireno	27
Tabla 5. Cantidad de reactivos y condiciones para la preparación de los polioles	28
Tabla 6. Cantidad de reactivos y condiciones para la preparación de las suspensiones	29
Tabla 7. Cantidad de reactivos para la obtención del SIN a partir del poliol P0 y estireno	31
Tabla 8. Cantidad de reactivos para la obtención del SIN a partir del poliol P1 y estireno	31
Tabla 9. Cantidad de reactivos para la obtención del SIN a partir del poliol P2 y estireno	32
Tabla 10. Cantidad de reactivos para la obtención del SIN a partir de la suspensión S1 y estireno	33
Tabla 11. Cantidad de reactivos para la obtención del SIN a partir de la suspensión S5 y estireno	33
Tabla 12. Cantidad de reactivos para la obtención del SIN a partir de la suspensión S7 y estireno	34
Tabla 13. Propiedades de los polioles y suspensiones productos de la modificación del aceite de higuera	43

Tabla 14.	Efecto de algunos solventes en la solubilidad de los SIN	45
Tabla 15.	Resultados obtenidos análisis DSC	61

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Planta de higuera	3
Figura 2. Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico	4
Figura 3. Reacción general de transesterificación	6
Figura 4. Estructura de algunos modificadores del aceite de higuera	7
Figura 5. Estructura general de los poliuretanos	8
Figura 6. Estructura general del poliestireno	9
Figura 7. Seis estructuras básicas de polímero multicomponentes	11
Figura 8. Dos populares métodos de preparación de IPN's	13
Figura 9. Algunas aplicaciones específicas de los SIN	15
Figura 10. Curva generalizada de tensión deformación para plásticos	17
Figura 11. Curvas de tensión-deformación para varios tipos de materiales poliméricos	17
Figura 12. Diagrama resumen de la metodología experimental	23
Figura 13. Montaje para la preparación del SIN	26
Figura 14. Montaje para llevar a cabo la modificación del aceite	28
Figura 15. Láminas de SIN para relaciones PU/PS por debajo de 60/40	37
Figura 16. SIN sintetizados a partir de aceite de higuera y estireno para relaciones NCO/OH = 1 y 0.85	38
Figura 17. Variación de la gravedad específica de los SIN a partir de aceite de higuera sin modificar	39

Figura 18.	Variación de la dureza de los SIN a partir de aceite de higuera sin modificar	39
Figura 19.	Resultados prueba de tensión de SIN a partir de aceite de higuera y estireno con relación NCO/OH = 1	40
Figura 20.	Resultados prueba de tensión de SIN a partir de aceite de higuera y estireno para relaciones NCO/OH de 1 y 0.85	41
Figura 21.	Poliol obtenidos mediante la transesterificación y suspensiones obtenidas por la incorporación de almidón de yuca al aceite.	42
Figura 22.	Variedad de probetas de SIN obtenidos a partir de aceite de higuera modificado y estireno	44
Figura 23.	Resultados pruebas de ataque químico	46
Figura 24.	Variación de la dureza de los SIN a partir de la modificación del aceite con pentaeritritol	47
Figura 25.	Variación de la dureza de los SIN a partir de la modificación del aceite con almidón de yuca	48
Figura 26.	Variación de la gravedad específica para los SIN con una relación NCO/OH = 1	49
Figura 27.	Variación de la gravedad específica de SIN con una relación PU/PS = 70/30	49
Figura 28.	Resultados prueba de tensión de SIN a partir de aceite de higuera modificado con diferentes % de pentaeritritol	50
Figura 29.	Resultados prueba de tensión de SIN a partir del poliol 1 (modificación con pentaeritritol) y relación NCO/OH = 1	51
Figura 30.	Resultados prueba de tensión de SIN a partir del poliol 1 (modificación con pentaeritritol) con relaciones NCO/OH = 1 y 0.85	51
Figura 31.	Resultados prueba de tensión de SIN a partir de aceite de higuera modificado con diferentes % de almidón de yuca	52

Figura 32.	Resultados prueba de tensión de SIN a partir de la suspensión S7 y relación $NCO/OH = 1$	53
Figura 33.	Comparativo de los resultados prueba de tensión de SIN a partir de aceite con y sin modificación ($NCO/OH = 1$)	54
Figura 34.	Variación de peso de las muestras sometidas a extracción con tolueno	55
Figura 35.	Microscopía óptica de los SIN de aceite modificado con pentaeritritol y estireno.	58
Figura 36.	Microscopía óptica de los SIN de aceite modificado con diferentes porcentajes de pentaeritritol para una relación $PU/PS = 80/20$ y $NCO/OH = 1$.	58
Figura 37.	Microscopía óptica de los SIN de aceite modificado con almidón de yuca y estireno	59
Figura 38.	Microscopía óptica de los SIN de aceite modificado con diferentes porcentajes de almidón para una relación $PU/PS = 70/30$ y $NCO/OH = 1$	59

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. COPIA ANÁLISIS DE ACIDOS GRASOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES DE ALTA RESOLUCIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA	69
ANEXO B. ANÁLISIS DE INFRARROJO REALIZADOS AL ACEITE DE HIGUERILLA, A UN POLIOLE PRODUCTO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN CON PENTAERITRITOL Y UNA SUSPENSIÓN PRODUCTO DE LA INCORPORACIÓN DE ALMIDÓN DE YUCA AL ACEITE	76
ANEXO C. COPIA DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS REALIZADOS A LOS SIN	80
ANEXO D. RESULTADOS PRUEBAS DE TENSIÓN A SIN	99
ANEXO E. RESISTENCIA DE LOS SIN AL ATAQUE QUÍMICO	102
ANEXO F. DUREZA DE LOS SIN	105
ANEXO G. EXTRACCIÓN SOXHLET	107
ANEXO H. CÁLCULO DEL ÍNDICE DE HIDROXILO Y CÁLCULO DE MOLES DE HIDROXILO	108
ANEXO I. COPIA DE ANÁLISIS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) A ALGUNAS MUESTRAS DE SIN	110

RESUMEN

TITULO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE REDES INTERPENETRADAS DE POLÍMERO SIMULTÁNEAMENTE FORMADAS A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO Y ESTIRENO.*

AUTORES

MARÍA ANGÉLICA MARTÍNEZ MENDOZA
HELENA PATRICIA RAMÍREZ LANCHEROS **

PALABRAS CLAVES

Aceite de higuera, IPN's, poliuretano, poliestireno, almidón de yuca.

CONTENIDO

En el presente trabajo se sintetizaron IPN's vía simultánea a partir de poliuretano y poliestireno. La red de poliuretano se formó a partir de "Metileno difenil diisocianato" (MDI) y aceite de higuera sólo y aceite de higuera modificado con pentaeritritol y con almidón de yuca; estos modificadores aumentaron la funcionalidad del aceite de higuera.

Se encontró que bajo la técnica utilizada, es posible obtener SIN con relaciones poliuretano/poliestireno (PU/PS) = 90/10, 80/20, 70/30 y 60/40, con relaciones mol de isocianato/mol de hidroxilo "NCO/OH" = 1 y 0.85. El curado se realizó en dos etapas: la primera durante 18 horas a temperatura ambiente y la segunda durante 24 horas a 90°C.

Los SIN, a partir de estireno y aceite de higuera sin y con modificación, fueron caracterizados mediante medición de sus propiedades físico-químicas, mecánicas, térmicas y morfológicas.

Los SIN, a partir de estireno y aceite modificado con pentaeritritol, presentaron mayores resistencias a la tensión, dureza shore A y resistencia al ataque químico, seguido por los SIN a partir del aceite modificado con almidón de yuca, superando con ambos modificadores los valores de las propiedades para los SIN a partir de aceite de higuera original. Para todos los casos se evidencia un entrecruzamiento mayor de las redes con la relación NCO/OH =1 y la influencia de la relación PU/PS en los valores de las propiedades.

Se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) para caracterizar el comportamiento de degradación térmica y un análisis de calorimetría diferencial de barrido para conocer las temperaturas de transición vítrea de algunas muestras representativas. Como un estudio morfológico general se realizó un análisis por microscopía óptica con el fin de observar a esta escala la distribución de fases presentes.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Ingeniería Química, Ing. Químico Phd. Álvaro Ramírez

ABSTRACT

TITLE

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF SIMULTANEOUS INTERPENETRATING NETWORK (SIN) BASED ON MODIFIED CASTOR OIL AND STYRENE. *

AUTHORS:

MARÍA ANGÉLICA MARTÍNEZ MENDOZA
HELENA PATRICIA RAMÍREZ LANCHEROS **

KEY WORDS

Castor oil, IPN's, polyurethane, polystyrene, yucca starch.

CONTENT

In the present work IPN's based on polyurethane and polystyrene were prepared for simultaneous method (SIN). The polyurethane network was formed from "4,4 - Methylenebis Phenylisocyanate" (MDI) and castor oil and modified castor oil with pentaerythritol and starch of yucca; with the purpose to grow up the functionality of the castor oil.

It was found that under the technique used, it is possible to obtain SIN with relations polyurethane/polystyrene (PU/PS) of 90/10, 80/20, 70/30 and 60/40, with relations of diisocyanate mol/hydroxyl mol "NCO/OH" = 1 and 0.85. The time of curing was done in two stages: first, during 18 hours at room temperature and second, during 24 hours at 90°C of temperature.

The obtained SIN from styrene and pure castor oil and modified castor oil were characterized by measurement of their properties physical-chemistries, mechanical, thermal and morphologic.

The obtained SIN from styrene and modified castor oil with pentaerythritol had larger tensile strength, shore A hardness and chemical reagents resistance followed by the SIN made from modified castor oil with yucca starch, resulted in both modifiers in larger values of the properties than the SIN from pure castor oil and styrene. For all the cases, the SIN showed greater crosslinking of the networks related to NCO/OH = 1 than with the relation of 0.85; All the materials show influence of relation PU/PS in the values of the properties.

Thermogravimetrics analyses (TGA) were made to all the obtained SIN to characterize the behavior of thermal degradation and also a differential calorimetry analysis to know the vitreous transition temperatures of some representative samples. As a general morphologic study was made an analysis by optical microscopia with the purpose of observing the distribution of present phases in this scale.

* Degree project

** Faculty of Physical-Chemistry Engineerings, Chemical Engineering. Alvaro Ramírez García (Chemical Engineer, Phd.)

INTRODUCCIÓN

El uso de materiales renovables como materia prima para la síntesis de elastómeros y redes interpenetradas de polímero (IPN) es un área de investigación creciente. Una de las materias primas de mayor interés es el aceite de higuera debido a su especial estructura química (dobles enlace y grupos hidroxilo) y pureza (cerca 90% es triglicérido del ácido ricinoleico o Castor Oil). Pero la búsqueda de nuevas aplicaciones industriales no solo ha crecido en importancia para los aceites naturales, sino también para otros productos como los almidones debido a su gran potencial para la sustitución de los derivados del petróleo, ya que su producción es alta y barata.

El uso del aceite de higuera como materia prima para la producción de elastómeros de poliuretano y redes interpenetradas de polímero no es nueva, sin embargo, la mayoría de estos trabajos han utilizado el aceite directamente sin modificación alguna; pocos trabajos se encuentran disponibles acerca de la producción de materiales poliméricos a partir del aceite modificado.

Se propone investigar la síntesis de redes interpenetradas poliuretano/poliestireno vía simultánea con base en el aceite de higuera, modificado en su estructura para incrementar el número de grupos hidroxilo. La modificación del aceite se estudiará utilizando reacciones de transesterificación del aceite con pentaeritritol para obtener polioles y también por la incorporación de almidón de yuca al aceite para formar suspensiones reactivas.

El proyecto se enmarca dentro del desarrollo de nuevos materiales poliméricos con aplicación tecnológica a partir de recursos renovables, y busca determinar y caracterizar el espectro de productos que se obtienen con el procedimiento propuesto, comparando estos con los producidos a partir del aceite de higuera sin ninguna modificación. Los resultados permitirán generar un mayor

conocimiento sobre las posibilidades de aplicación tecnológica de los recursos naturales utilizados, dándoles un mayor valor agregado al modificarlos y reaccionarlos en la forma planteada para generar nuevas aplicaciones en el área de polímeros.

Este proyecto hace parte de la propuesta de investigación aprobada por Colciencias: “Preparación y evaluación de nuevos materiales poliméricos tipo IPN, a partir de aceite de higuera modificada, estireno y almidón de yuca” en el cual trabaja el Grupo de Investigación en Polímeros de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander.

ASPECTOS TEÓRICOS

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Aceite de higuera (1, 12, 24)

El aceite de higuera es un triglicérido vegetal que se extrae de la semilla de la planta "Ricinus communis" que se puede encontrar en muchas áreas tropicales y subtropicales, por lo cual algunas veces se llama aceite de ricino. Las semillas son prensadas y sometidas a extracción por solventes para obtener aceite y torta.

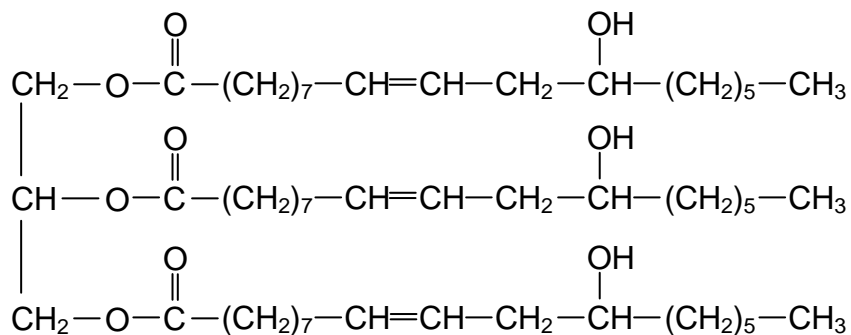
Figura 1. Planta de higuera



1.1.1 Composición y propiedades. Es un líquido viscoso con un olor desagradable característico, una alta gravedad específica que lo distingue de otros aceites, es soluble en solventes orgánicos y es relativamente menos soluble en hidrocarburos alifáticos.

Es uno de los pocos glicéridos naturales casi puros, ya que el 90% aproximadamente corresponde al ácido ricinoléico (ricinoleína) el cual contiene un doble enlace en la posición 9,10 y un grupo hidroxilo en el carbono número 12. Se encuentra presente en el aceite en un mayor porcentaje (aproximadamente 70%) en forma de triglicérido y el restante en forma de diglicéridos y monoglicéridos.

Figura 2. Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico



El 10% restante incluye los ácidos grasos no hidroxilados como el linoléico, oleico, esteárico, linolénico, palmítico y dihidroxiesteárico. El ácido esteárico y el dihidroxiesteárico se encuentran en pequeñas cantidades en el aceite de higuera de grado industrial.

Tabla 1. Composición aproximada de ácidos grasos del aceite de higuera.

ÁCIDO	PORCENTAJE (%)
Ricinoléico	89.5
Linoléico	4.2
Oleico	3.0
Palmítico	1.0
Esteárico	1.0
Dihidroxiesteárico	0.7
Eicosanóico	0.3
Linolénico	0.3

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

este, particularmente en la buena resistencia al agua y la flexibilidad. Sin embargo, una desventaja del uso del aceite de higuera es el bajo número de hidroxil (Aproximadamente 2.7) que lleva a obtener materiales con un bajo módulo, una baja velocidad de curado de los grupos hidroxil secundarios y una estructura irregular que da como consecuencia una baja fuerza de tensión.

1.1.2 Usos. Debido a su composición química, el aceite de higuera conserva su viscosidad a altas temperaturas y resiste muy bajas sin congelarse, razón por la cual se emplea para motores de altas revoluciones.

Se emplea además en industrias de caucho, baldosines de asfalto, betunes, ceras, sirve para fabricar cuero artificial, como ingrediente en el encurtido de pieles, para impermeabilizar telas. Se emplea en otros productos industriales tales como: Crayones, empaques, esmaltes, emulsión para pinturas, espumas, fluido para amortiguadores, fluido hidráulico, fungicidas, germicidas, grasas, hule, insecticidas, lacas, materiales de revestimiento, masilla para vidrios, papel carbón, papel matamoscas, pasta para empaquetaduras, poliésteres, productos farmacéuticos, pulidores, revestimiento para papel, tintas de impresión, velas, etc.

1.2 Reacción de transesterificación ^(9, 17)

1.2.1 Aspectos generales El término de transesterificación es generalmente usado para describir una clase importante de reacciones orgánicas donde un éster es transformado en otro a través del intercambio del grupo alcoxi. Es una reacción de equilibrio que ocurre por simple mezcla de los reactivos, aunque la presencia de un catalizador (típicamente un ácido o una base fuerte) acelera considerablemente el alcance del equilibrio. Para alcanzar una alta producción del éster, el alcohol debe ser usado en exceso.

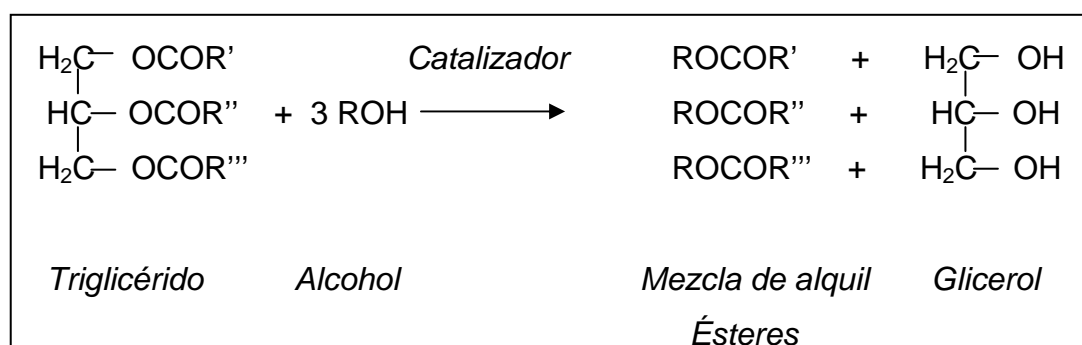
Aunque la reacción puede ejecutarse entre monoésteres, ha sido utilizada principalmente en poliésteres de triglicéridos de ácidos grasos, específicamente, en el campo de las grasas, donde este proceso ha llegado a tener mayor

aplicación, constituyendo la transesterificación de triglicéridos de ácidos grasos una operación muy extendida en dicho sector industrial.

1.2.2 Transesterificación de ácidos vegetales ⁽²⁰⁾

En la transesterificación de aceites vegetales, un triglicérido reacciona con un alcohol en la presencia de un ácido o base fuerte produciendo una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol.

Figura 3. Reacción general de transesterificación.



El proceso total es una secuencia de tres reacciones consecutivas irreversibles en la cual di y monoglicéridos son formados como productos intermedios. La estequiometría de la reacción requiere un mol de triglicérido y tres moles de alcohol, sin embargo un exceso de alcohol es usado para incrementar la producción de los ésteres alquílicos y permitir la separación de fases del glicerol formado.

Al contrario de la hidrogenación, la transesterificación mantiene inmodificable la composición de los ácidos grasos y solo altera la distribución de los triglicéridos de ácidos grasos. La estabilidad térmica frente a la oxidación del aceite se mantiene esencialmente inmodificada, pero se cambian características tales como el punto de fusión, la cristalización y el comportamiento de recristalización.

El aceite de higuera puede llegar a ser modificado con sustancias que presenten grupos OH en su estructura mediante una reacción de transesterificación como

pentaeritritol o glicerina o por la incorporación de almidón de yuca, compuesto esencialmente por amilosa y amilopectina.

Figura 4. Estructuras de algunos modificadores del aceite de higuera.

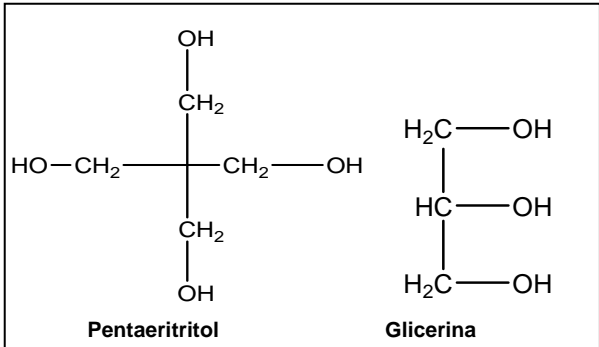


Figura 4A. Estructura del pentaeritritol y de la glicerina

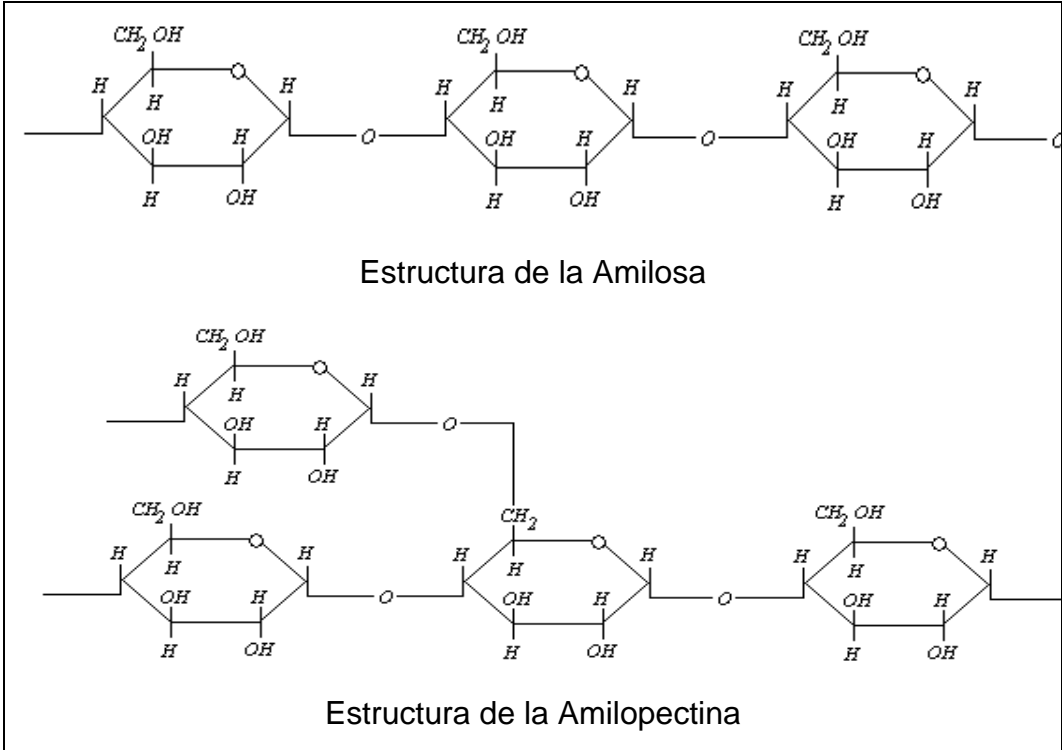


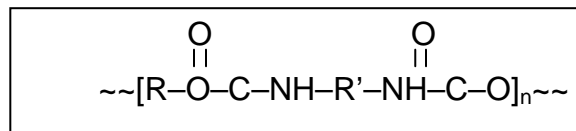
Figura 4B. Estructura de componentes del almidón de yuca

1.3 Poliuretanos ^(12, 24, 29)

1.3.1 Generalidades El nombre poliuretano se deriva del uso de la palabra Uretano, usada genéricamente para describir los ésteres del Ácido Carbámico, $H_2N-COOH$.

El método comercial más común para formar poliuretanos es por la reacción de compuestos hidroxil di o polifuncionales, como los poliésteres o poliéteres con terminación hidroxil, con isocianatos di o polifuncionales. La estructura general de un poliuretano derivado de un compuesto dihidroxil ($HO-R-OH$) y un diisocianato ($OCN-R'-NCO$) es:

Figura 5. Estructura general de los poliuretanos.



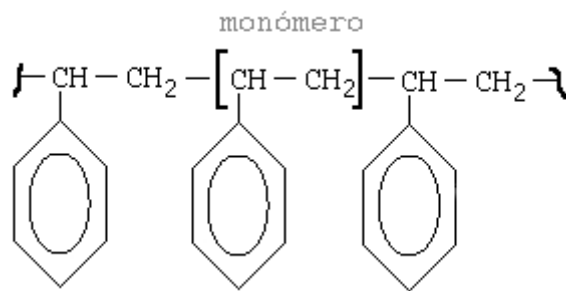
Dependiendo del tipo de polioliol, isocianato, catalizador, estabilizador y aditivo se pueden obtener un número muy amplio de estructuras y propiedades del material poliuretánico, los cuales han incrementado las aplicaciones y usos en muchas industrias debido a la diversidad de las propiedades físicas obtenidas. Son los polímeros más usados y de mayor crecimiento en el mundo, se usan como materiales que van desde construcción hasta rellenos taxidérmicos. Entre las aplicaciones intermedias se incluyen espumas flexibles para sellantes, cojines y colchones, espumas de recubrimiento en volantes, tablero de instrumentos e interiores para automóviles. Las espumas semirígidas se usan para paneles industriales, espumas de absorción de energía, y como material termoaislante. Mediante el uso de aditivos y catalizadores los poliuretanos pueden también ser formulados como recubrimientos, adhesivos, sellantes y elastómeros.

1.4 Poliestireno^(5, 7)

El poliestireno es una resina termoplástica sintética, de peso molecular variable que depende del grado de polimerización. Fue obtenido por primera vez en Alemania por la I.G. Faberindustrie, en el año 1930. Es un sólido vítreo por debajo de 100 °C; por encima de esta temperatura es procesable y puede dársele múltiples formas.

El monómero utilizado como base en la obtención del poliestireno es el estireno.

Figura 6. Estructura general del poliestireno



La polimerización del estireno requiere la presencia de una pequeña cantidad de un iniciador, entre los que se encuentran los peróxidos, que operan rompiéndose para generar un radical libre. Este se une a una molécula de monómero, formando así otro radical libre más grande, que a su vez se une a otra molécula de monómero y así sucesivamente. Finalmente se termina la cadena por reacciones tales como la unión de dos radicales, las cuales consumen pero no generan radicales.

Entre las propiedades del poliestireno se debe tener en cuenta que, además de los enlaces covalentes que mantienen unidas a las moléculas de los monómeros, suelen producirse otras interacciones intermoleculares e intramoleculares que influyen notablemente en las propiedades físicas del polímero, que son diferentes de las que presentan las moléculas de partida. El poliestireno, en general, posee elasticidad, cierta resistencia al ataque químico, buena resistencia mecánica, térmica y eléctrica y baja densidad.

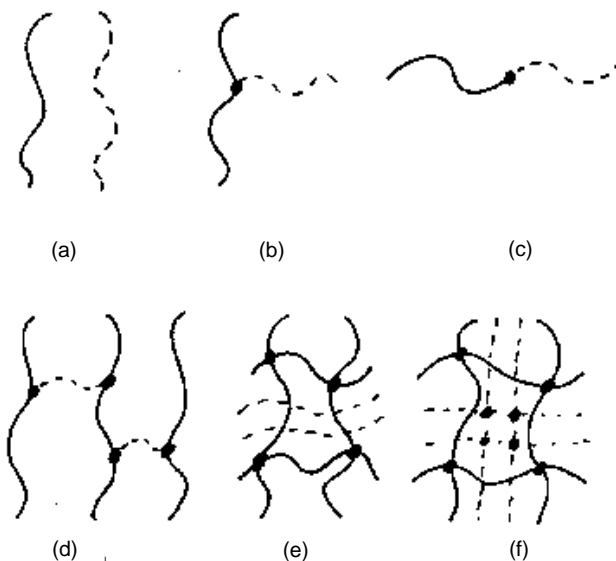
1.5 Redes interpenetradas de polímero (IPN's)^(2, 14)

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

Los IPN's son parte de una amplia gama de mezclas poliméricas. Se puede definir una mezcla polimérica de dos maneras: como una combinación de dos o más polímeros (la definición general) y como una combinación de dos o más polímeros sin una reticulación substancial, con uniones de injerto o bloque entre algunas cadenas de polímero (la definición estricta). La amplia gama de mezclas poliméricas consta de seis subclases de combinaciones poliméricas, representadas en la figura 7. La figura 7(a) ilustra una mezcla polimérica, definición estricta. La figura 7(b) muestra un copolímero de injerto, en donde el extremo de una cadena se une a alguna (normalmente al azar) parte de una cadena central. La figura 7(c) ilustra un copolímero de bloque, difiriendo de un copolímero de injerto en que la unión se efectúa entre los extremos de las dos cadenas de polímeros involucrados. La figura 7(d) representa solo una red compuesta de dos tipos de cadenas, conocida como copolímero AB-reticulado. Uno de los tipos de cadenas se une continuamente al otro, por ambos extremos. La figura 7(e) muestra un semi-IPN, algunas veces llamado un pseudo-IPN, compuesto por dos polímeros, uno lineal y uno reticulado.

La figura 7(f) ilustra un IPN compuesto por dos polímeros reticulados. Idealmente, los polímeros mostrados en las figuras 7 (a), (b) y (c) son termoplásticos, puesto que pueden fluir cuando se calientan. Los polímeros mostrados en las figuras 7(d), (e) y (f), sin embargo, son termoestables, y no puede fluir sin el rompimiento de sus enlaces químicos.

Figura 7. Seis estructuras básicas de polímeros multicomponentes⁽¹⁴⁾



1.5.2 Historia de los IPN's: Jonas Aylsworth, principal químico de Thomas Edison, se acredita la fabricación del primer material tipo IPN en 1914. Aylsworth procuraba hacer registradores de fonógrafo con resina de fenol-formaldehído. La resina tenía la dureza necesaria para hacer los gravados pero él encontró que estos registradores eran extremadamente quebradizos y se rompían fácilmente cuando eran manipulados.

Mientras que el concepto de materiales poliméricos no había sido desarrollado aún, los científicos sabían que el calentamiento de una mezcla del sulfuro y caucho natural (poliisopreno) producía un material flexible reticulado que resultaba resistente y elástico. Aylsworth entonces mezcló el caucho y el sulfuro con una resina reticulada del fenol-formaldehído en espera de obtener un material con mayor dureza, formando así un material lo suficientemente duro para que Edison lo utilizara como registrador de fonógrafo. Edison patentó el material y lo utilizó por los siguientes veinte años. Aylsworth nunca llamó este material un IPN, realmente no tenía ninguna idea de lo que había hecho. Él no tenía ningún conocimiento de las redes poliméricas o de las relaciones complejas entre los sistemas heterogéneos de polímeros.

El concepto de materiales poliméricos no fue propuesto si no después de seis años y la creencia popular sostuvo que ninguna molécula podría ser sintetizada

con un peso molecular mayor de 4.000 gramos/mol. En 1920 Herman Staudinger propuso la existencia de estructuras poliméricas con pesos moleculares que excedían los 5000 gramos/mol. La idea fue conocida inicialmente con escepticismo pero finalmente ganó aceptación.

Los IPN's no fueron estudiados como una clase de materiales heterogéneos hasta finales de los años cincuenta y principios de los sesenta. Hasta allí existían un par de patentes sobre materiales poliméricos que fueron identificados más adelante como IPN's pero estas investigaciones solo estaban interesadas en las propiedades de los materiales hechos, sin entender el por qué de las mismas.

J. Millar fue el primer investigador en estudiar las propiedades de los materiales tipo IPN. Él estaba interesado en los materiales de intercambio iónico basados en polielectrolitos, como el poliestireno sulfonado.

Millar fue la primera persona en utilizar el término de "red interpenetrada de polímero". Sin embargo, el término fue utilizado sin entender aún la morfología de un IPN. Mientras que la idea de un IPN fue publicada en 1960, tomó otros 10 años antes de que la investigación sobre IPN's empezaran a prosperar. Diversos tipos de IPN's fueron sintetizados en una cantidad de tiempo relativamente corta entre 1969 y 1977.

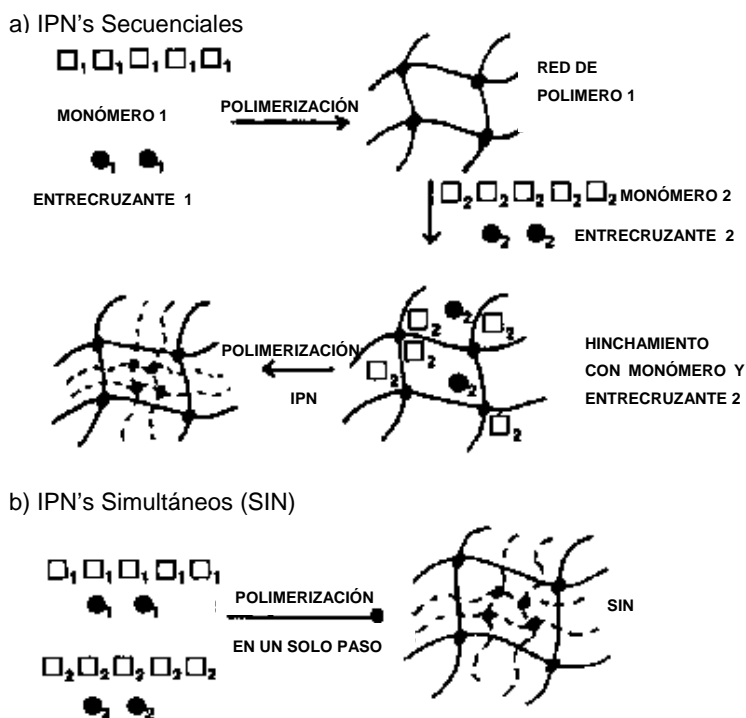
1.5.3 Caracterización de IPN's según su método de preparación.

IPN Secuencial. Primero es sintetizada la red polimérica I. Entonces, el monómero II más el entrecruzante y el activador, hinchan la red I y polimerizan en ella. Ver Fig. 8

Red Interpenetrada simultáneamente formada. (SIN). Los monómeros y/o prepolímeros, más entrecruzantes y activadores de ambas redes son mezclados, seguido por las polimerizaciones simultáneas vía reacciones no interferidas. Ver Fig. 8B. Mientras ambas reacciones proceden simultáneamente, se debe tener en

cuenta que las velocidades de las cinéticas de polimerización son raramente idénticas.

Figura 8. Dos populares métodos de preparación de IPN's. ⁽¹⁴⁾



1. 5.4 Aplicaciones de los IPN's y los SIN ⁽¹⁴⁾

Hasta el año de 1979, habían sido publicados aproximadamente 125 artículos y más de 75 patentes relacionadas con los IPN's. En ese momento, existían ya varias aplicaciones notables. Hoy, aproximadamente ese número se produce cada año, y hay varias aplicaciones para IPN's y SIN como las mencionadas a continuación:

Tabla 2. Aplicaciones comerciales de materiales tipo IPN's⁽¹⁴⁾

Nombre comercial	composición	Aplicación
Kraton	SEBS- poliéster.	Partes automotrices.
Rimplast	Silicona caucho-nylon o PU.	Medicina.
ITP	PU – poliéster – estireno.	Láminas para moldeado de componentes.
Kelburon	PP – EP o caucho – EP	Partes automotrices.
-	Caucho – PP	Plástico duro.
TPR	EPDM – PP	Parachoques de automóviles.
-	PE – PP	Plásticos de baja temperatura.
-	Aniónico- catiónico	Resinas de intercambio iónico.
Santopreno	EPDM – PP	Llantas, mangueras, correas y empaquetaduras.
Somel	EPDM – PP	Secadores.
Telcar	DM – PP o PE	Aislamiento para tuberías, guarniciones, líneas, alambre y cables.
ET polymer	Butil caucho-PE	Láminas para moldeado de componentes.
Profax	EPDM – PP	Resistencia al impacto.
Vistalon	EPDM – PP	Partes automotrices.
Acpol	Acrílico – uretano- poliestireno.	Láminas para moldeado de componentes.
Trybyte, Bioform	Acrílico –Base.	Piezas dentales.
-	Vinil- fenólicos.	Componentes húmedos.
Silon	PDMS – PFTE.	Medicina.

Figura 9. Algunas aplicaciones específicas de los SIN



El Silon, material fabricado por Ciencias Bio Med, basado en PTFE y elastómeros de silicona, se usa como una película o piel artificial en heridas causadas por quemaduras. Presenta una alta permeabilidad al vapor de agua, es transparente y bastante fuerte. (Ver figura 9)

Los materiales Trubyte y Bioform de Dentsply son usados para dientes artificiales. Basados en PMMA - Homo-IPN's de PMMA. Presentan resistencia al hinchamiento por triglicéridos comestibles y materiales relacionados. (Ver figura 9)

Varios materiales basado en polipropileno y EPDM, que son IPN's termoplásticos se usan como parachoques, ya que son materiales que poseen una alta capacidad para absorber energía. Shell Chemical Co. tiene el IPN Kraton, otro material termoplástico, usado como aislante térmico y eléctrico en piezas automotrices. Su especial valor es un módulo de Yung casi constante en un rango de temperatura de -50 a 220°C.

Las aplicaciones anteriores cubren un amplio rango de materiales. De hecho, cualquier aplicación que demande propiedades termoestables acopladas con un grado de flexibilidad, o control del dominio de fase, o alta capacidad de absorción de energía, así como otras posibilidades, debe involucrar los conceptos y materiales que constituyen los IPN's.

1.6 Análisis y ensayos de polímeros. ⁽²⁷⁾ Para caracterizar los materiales poliméricos es necesario realizar pruebas que permitan determinar sus propiedades físicas y químicas entre las cuales tenemos:

- **SOLUBILIDAD:** La disolución de un polímero es un proceso lento que acontece en dos fases. Primero, las moléculas de disolvente se difunden lentamente

dentro del polímero produciendo un gel hinchado. Esto puede ser todo lo que ocurra si, por ejemplo, las fuerzas intermoleculares polímero-polímero son grandes debidas a enlaces reticulados, cristalinidad o enlaces fuertes de hidrógeno. Pero si estas fuerzas pueden superarse por la introducción de interacciones intensas polímero-disolvente, puede tener lugar la segunda fase de la disolución. En ella el gel se desintegra gradualmente en una verdadera disolución. Solamente esta fase puede acelerarse intensamente por agitación. Incluso así el proceso de disolución puede ser bastante lento (días o semanas) para materiales de muy alto peso molecular.

Los polímeros reticulados no se disuelven, únicamente se hinchan si es que llegan a interactuar con el disolvente. En parte al menos, el grado de esta interacción está determinado por la extensión de la reticulación.

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

La curva generalizada de tensión-deformación para plásticos se muestra en la figura 10 y sirve para definir algunas magnitudes útiles, tales como, módulos o rigidez (Pendiente de la curva), tensión límite, resistencia y alargamiento en ruptura. En la figura 11 se muestran curvas típicas de tensión-deformación y

las propiedades de estos tipos de polímeros relacionados con las características de sus curvas de tensión-deformación.

Figura 10. Curva generalizada de tensión - deformación para plásticos

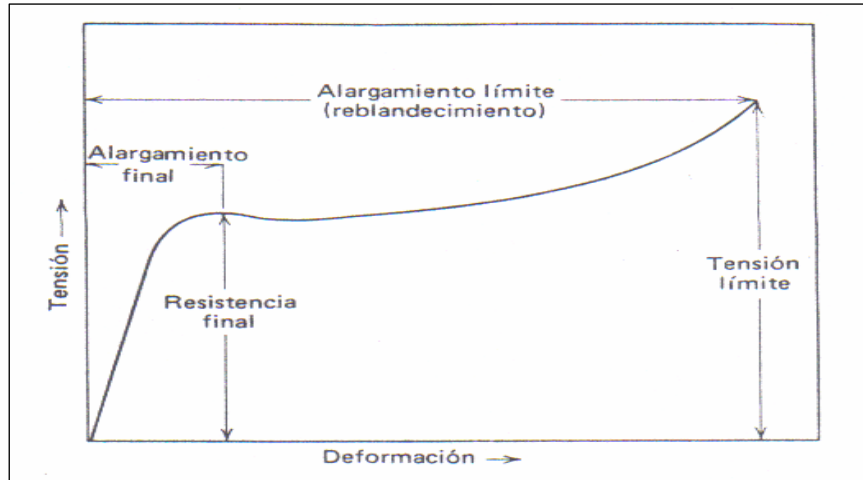
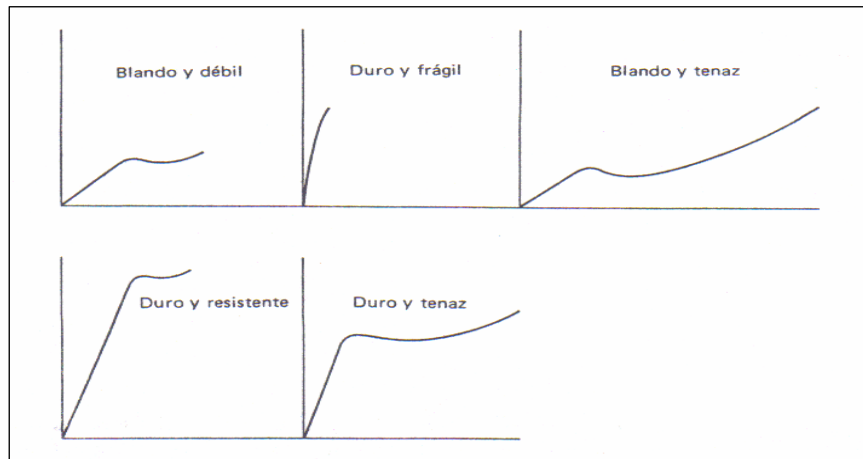


Figura 11. Curvas de tensión-deformación para varios tipos de materiales poliméricos.



- **DUREZA:** La dureza es una propiedad compuesta que combina los conceptos de resistencia a la penetración, rayado, daño superficial, etc. La mayoría de los ensayos de dureza para los plásticos se basan en la resistencia a la penetración por un punzón que hace presión sobre el plástico bajo una carga constante. La dureza puede variar en amplio rango desde una dureza Shore A

de 10 hasta Shore D de 75. Sin embargo para muchas aplicaciones comerciales el intervalo de Shore A es de 60 a 100.

1.7 ANTECEDENTES

1.7.1 Síntesis de elastómeros de poliuretano y redes interpenetradas de polímero a partir de aceite de higuera

Numerosos estudios se han realizado empleando el aceite de higuera como materia prima para la obtención de elastómeros debido a su estructura química y funcionalidad. ^(1 – 16)

Las redes interpenetradas de polímero o IPN's han sido ampliamente estudiados debido a su habilidad para producir materiales versátiles con la combinación requerida de propiedades. Yenwo, fue el primero en preparar IPN's del aceite de higuera mediante la vía secuencial por medio de la reacción del aceite con TDI(toluendifenil Diisocianato) para formar la red de poliuretano y estireno y DVB (divinilbenceno) utilizando peróxido de benzoilo como iniciador. Devia, Patel y Xie ampliaron estas investigaciones sintetizando IPN's a partir del aceite de higuera y diversos monómeros acrílicos y/o vinílicos vía simultánea. ^(1, 2, 3).

En el caso particular de los IPN's de poliuretano del aceite de higuera y poliestireno se han desarrollado trabajos preliminares considerados pioneros en este campo y en donde se orientó inicialmente la investigación hacia materiales de alta resistencia al impacto y elastómeros reforzados. Estos trabajos se realizaron conjuntamente entre la UIS y el grupo del Profesor L.H. Sperling en Lehigh University. ^(4, 5, 6) En estos trabajos se utilizó el aceite de higuera sin ningún tipo de modificación química para obtener la red de poliuretano por reacción con diisocianato de tolueno (TDI) y con hexametileno di-isocianato (HDI) y posteriormente formar el IPN secuencial con la red de poliestireno. Los resultados mostraron un amplio espectro de productos que van desde elastómeros reforzados hasta plásticos de alta resistencia al impacto y a la fatiga cuya composición y morfología de fases se encuentran reguladas por la densidad de reticulación de la red de

poliuretano. A mayor reticulación se obtiene menor tamaño de los dominios de fase de poliestireno, lo cual favorece el grado de mezclado al generar dominios de fase de poliestireno más pequeños pero se reduce el hinchamiento ocasionado por la difusión del estireno hacia el poliuretano, lo que hace variar la proporción de mezcla.

En la India, Suthar y colaboradores han trabajado enormemente en el campo de los IPN's a partir del aceite de higuera, sintetizando gran variedad de IPN's con varios componentes acrílicos, dentro de estos se encuentran los trabajos desarrollados por Nayak, quien realizó varias investigaciones con aceite de higuera y TDI para obtener un prepolímero y luego mezclar con el monómero vinílico, su mayor interés fue el Metil Metacrilato, y con Etilen Glicol Dimetacrilato como entrecruzador. El principal punto de estudio de Nayak está relacionado con la temperatura y cinética de la degradación a altas temperaturas.⁽¹⁰⁾

Siddaramaiah y colaboradores, poseen diversas publicaciones relacionadas con los IPN's poliuretano/poliestireno empleando novedosos métodos de caracterización como rayos X, para determinar parámetros microestructurales.^(15, 16)

J. H Kim y S. C. Kim han sintetizado IPN's poliuretano/poliestireno simultáneamente formados obtenidos a alta presión; ellos han encontrado que la síntesis a alta presión afecta la velocidad de separación de fases por disminución de la movilidad de las cadenas de polímero con la reducción del volumen libre.⁽²⁵⁾

Dentro de la búsqueda de nuevas aplicaciones industriales a productos renovables en el área de los materiales poliméricos para reemplazar polioles sintéticos en la producción de poliuretanos entrecruzados con alta resistencia al impacto se han realizado algunas investigaciones con aceite de higuera modificado. Dentro de estas investigaciones se encuentra la realizada por Prashantha y colaboradores, que sintetizaron IPN's a partir de aceite de higuera modificado con glicerol y PHEMA (polyhidroxymethylmetacrylate) y la de Athawale y colaboradores donde también utilizan el aceite de higuera modificado con glicerol pero con el sistema Poliuretano/polymethylmetacrilato. Ambos autores encontraron que los IPN's sintetizados mostraron mejores propiedades mecánicas y químicas con relación a

los materiales obtenidos con el aceite sin modificación alguna. Kabasakal utilizó en su trabajo el aceite de higuera sujeto a una reacción de interesterificación con aceite de linaza en la preparación de varias mezclas poliméricas ⁽¹⁷⁻²⁰⁾.

1.7.2 Uso del almidón en la síntesis de elastómeros de poliuretano El interés en el desarrollo de plásticos biodegradables y plásticos a partir de recursos renovables, como el almidón crece en importancia cada día. El almidón ha sido considerado un material candidato para aplicaciones termoplásticas debido a su carácter biodegradable, disponibilidad y bajo costo. Recientes desarrollos de materiales poliméricos con almidón gelatinizado en su estructura muestran que las propiedades de estos materiales cambian debido a la incorporación del almidón. ⁽²²⁾

En el campo de los poliuretanos se encuentran algunos trabajos de gran interés, como el elaborado por Cunnigham y colaboradores, en el que se reporta la obtención de espumas de poliuretano usando almidón de maíz modificado y sin modificar; estas espumas exhibieron una mayor fuerza de compresión con relación a las espumas sin modificación y encontraron que al adicionar almidón en las formulaciones aumentaba la estabilidad térmica de los productos; Kenndaganna y otros, establecieron relaciones estructura propiedades de poliuretanos con relleno de almidón. Desai y colaboradores, utilizaron el almidón como entrecruzante en elastómeros de poliuretano. Seung-Kyu incorporó gránulos de almidón en un sistema de poliuretano; tanto Desai, como Seung-Kyu encontraron que cuando el contenido de almidón aumenta, la elongación de ruptura disminuye y la fuerza tensil aumenta. El principal problema que encontraron estos autores al manipular el almidón es el carácter hidrofílico del almidón en contraste con el carácter hidrofóbico del poliuretano lo que genera separación entre las fases presentes. Esta segregación de fases causada por el desorden entre los segmentos en dominios diferentes es un problema que aún no se ha podido controlar. ^(21, 22, 23)

2. DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la obtención de las redes interpenetradas de polímeros vía simultánea (SIN) se planteó una serie de pasos a seguir:

- Obtención de los SIN a partir de aceite se higuera
- Modificación del aceite por medio de la transesterificación con pentaeritritol e incorporación de almidón de yuca
- Medición de las propiedades de los polioles y suspensiones preparados
- Síntesis de los SIN a partir del aceite modificado
- Caracterización fisicoquímica de los SIN obtenidos.

2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

2.1.1 Reactivos.

- Aceite de Higuera grado USP: Distribuido por laboratorios León, Bucaramanga.
- Pentaeritritol: Marca Fisher. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Oxido de plomo: Marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- MDI (Metileno difenil diisocianato): Marca Aldrich. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- Estireno monómero: Marca Merk. Grado reactivo analítico. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- DVB (Divinyl benceno): Marca Merk. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- Dibutilamina: Marca Merk. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- Peróxido de benzoilo: Marca Merk. Distribuido por Arquilab Ltda. Bucaramanga.

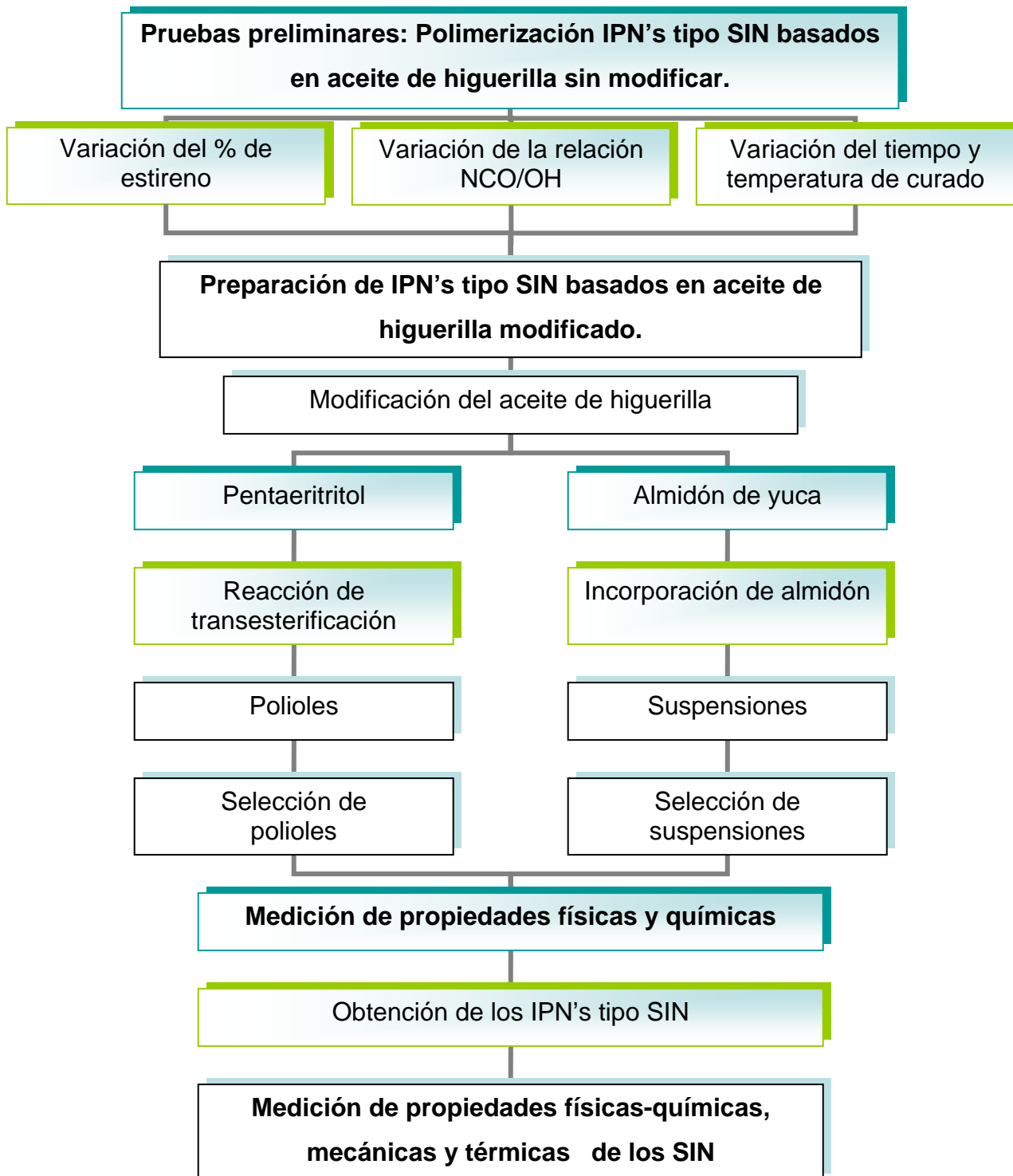
- Dibutil Dilaureato de Estaño: Marca Merk. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- Anhídrido acético: Marca Merck. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.
- Piridina: Marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Alcohol n-butílico: Marca Mallinckrodt. Distribuido por Prolar. Ltda., Bucaramanga.
- Etanol: Marca Carlo Erba. Grado reactivo analítico. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga
- Hidróxido de Potasio: Marca Carlo Erba. Grado reactivo analítico. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga
- Tolueno. Marca Mallinckrodt. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- Sulfato de sodio anhidro: Marca Carlo Erba. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga

2.1.2 Equipos.

- Manta de Calentamiento. Marca Vilab.
- Agitador mecánico: Marca IKA.
- Viscosímetro: Marca Brookfield.
- Bomba de vacío: Marca Büchi.
- Horno.
- Placa de calentamiento. Marca Thermolyne, MLW y marca IKA.
- Balanza digital. Marca OHAUS.
- Moldes.
- Rotoevaporador

2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Figura 12. Diagrama resumen de la metodología experimental



2.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.3.1 Pruebas preliminares para la obtención de los SIN a partir de aceite de higuera sin modificar y estireno. Teniendo en cuenta las variables que están involucradas en la obtención de IPN's vía simultánea a partir de aceite de higuera y estireno, se realizaron pruebas preliminares para observar la variación en las propiedades ante diferentes relaciones PU/PS y NCO/OH (se utilizará MDI como diisocianato), el uso de catalizador y el tiempo de curado entre otras, con el propósito de establecer las condiciones favorables de obtención de los SIN a partir del aceite de higuera modificado y sin modificar, y estireno.

Se trabajó con relaciones PU/PS = 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60 y 30/70 y con relaciones de NCO/OH = 1, 0.9, 0.85 y 0.7, para observar sus efectos durante y después de la reacción. Se buscó que la temperatura de reacción estuviera en el rango de 50-55 °C debido a que la reacción es exotérmica. La mezcla se agitó durante la reacción y se sometió a vacío antes de verterla en el molde.

La reacción se llevó a cabo con y sin catalizador, con el fin de comparar las propiedades finales del material; el catalizador utilizado fue Dibutil Estaño dilaurato, uno de los más comunes en trabajos reportados en la literatura. (5, 7, 13, 17)

El curado se llevó a cabo en dos etapas: la primera, a temperatura ambiente durante periodos de tiempo comprendidos entre 4 y 18 horas, y la segunda, a 90°C con tiempos de prueba entre 8 y 24 horas. La temperatura en la segunda etapa de curado se seleccionó teniendo en cuenta la temperatura de descomposición del iniciador (peróxido de benzoilo) igual a 80°C.

A partir del estudio previo de trabajos realizados por autores reconocidos en el tema de redes interpenetradas de polímeros, se utilizó Divinyl benceno (DVB) como agente entrecruzante, peróxido de benzoilo como iniciador de la reacción de polimerización del estireno y anilina, que mejora la actividad del peróxido durante

la polimerización en porcentajes de 1.4%, 2% y 0.7% en peso respectivamente, con base en la masa de estireno. ^(5, 7, 11, 13)

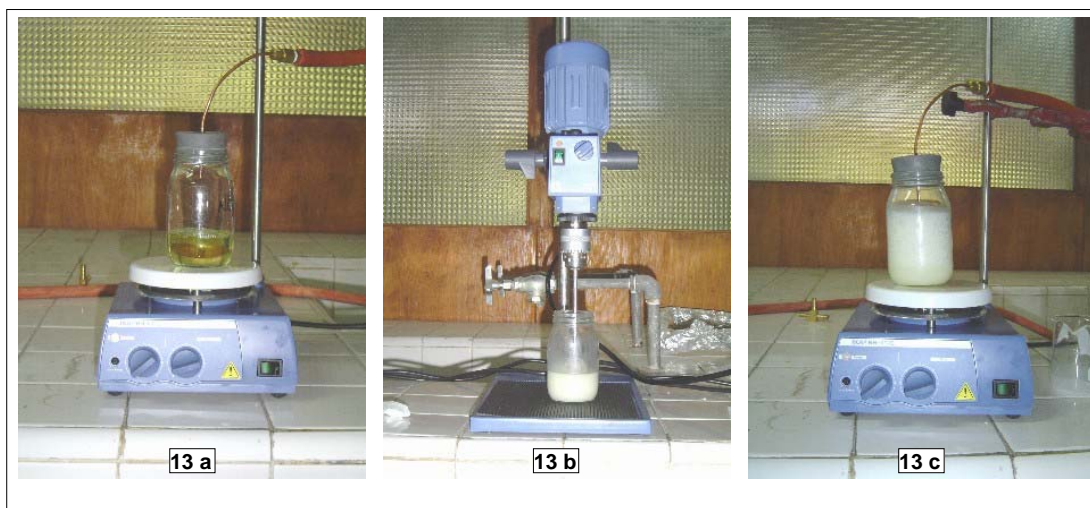
2.3.2 Síntesis de los SIN a partir de aceite de higuera sin modificar y estireno.

2.3.2.1 Lavado del estireno para remover el inhibidor. ^(3, 4) El estireno es una sustancia que polimeriza fácilmente al ser expuesta a la luz o a un incremento de temperatura, por esta razón se inhibe con terbutilcatecol o algún tipo de quinona para facilitar su transporte y comercialización. Bajo esta condición, el estireno debe ser desinhibido antes de su utilización mediante lavado con solución de hidróxido de sodio al 10% hasta obtener una fase pesada básica. Posteriormente, la fase liviana, que corresponde al estireno, se lava con agua destilada para arrastrar el NaOH remanente, hasta obtener un estireno neutro. El agua presente en el estireno se separa mediante rotoevaporación al vacío y finalmente el estireno se deja en presencia de sulfato de sodio anhidro para eliminar las últimas trazas de agua.

2.3.2.2 Obtención de los SIN. Inicialmente el aceite de higuera fue sometido a calentamiento al vacío para evaporar las trazas de agua presentes (ver figura 13 a.). La síntesis se llevó a cabo en reactores de 250 ml, donde inicialmente se adicionó el estireno, el DVB, el peróxido de benzoilo y la anilina, agitando vigorosamente para disolver el peróxido y lograr, hasta este punto, una mezcla homogénea. Posteriormente, se adicionó el aceite, el MDI ya fundido y el catalizador (Dibutil dilauriato 0.047%w respecto al aceite); obteniendo aproximadamente 60 g de mezcla reaccionante (ver figura 13 b.). La reacción se llevó a cabo a 50°C hasta alcanzar el punto de gelificación (aumento notable de la viscosidad), momento en el cual la mezcla se vertió en un molde rectangular de 24x24 cm x 3 mm de espesor. En las pruebas preliminares, esta primera etapa se llevó a cabo a presión atmosférica, pero debido a la alta formación de burbujas

durante la reacción, la mezcla se sometió a vacío antes de llevarla al molde (ver figura 13 c.).

Figura 13. Montaje para la preparación del SIN



El curado se realizó en dos etapas, la primera, a temperatura ambiente durante 18 horas y la segunda a 90°C durante 24 horas para garantizar la completa formación de la segunda red (poliestireno). El desmoldante utilizado fue RESIANT puesto que no interfiere con el producto y no se descompone al someterlo a alta temperatura.

En las siguientes tablas se describen las cantidades de reactivos utilizadas en la preparación de cada una de las láminas moldeadas:

Tabla 3. Nomenclatura de acuerdo a las relaciones PU/PS y NCO/OH.

	P0	P1	P2	P3	P4	P5
PU/PS	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60
NCO/OH	A = 1			B = 0.85		

Tabla 4. Cantidad de reactivos para la obtención de los SIN a partir de aceite de higuera sin modificar y estireno.

Lámina	aceite (g)	MDI (g)	Estireno (g)	DVB 1.4%	Peróxido 2%	Anilina 0.7%
P0A	50	17.81	5.555	0.077	0.111	0.038
P0B		15.14				
P1A	45	16.03	11.25	0.157	0.225	0.078
P1B		13.63				
P2A	45	16.03	19.28	0.269	0.385	0.135
P2B		13.63				
P3A	37.5	13.36	25	0.350	0.500	0.175
P3B		11.35				
P4A	25	8.91	25	0.350	0.500	0.175
P4B		7.57				
P5A	25	8.91	37.5	0.525	0.750	0.262
P5B		7.57				

* 1 g aceite de higuera = 0.00285 mol OH

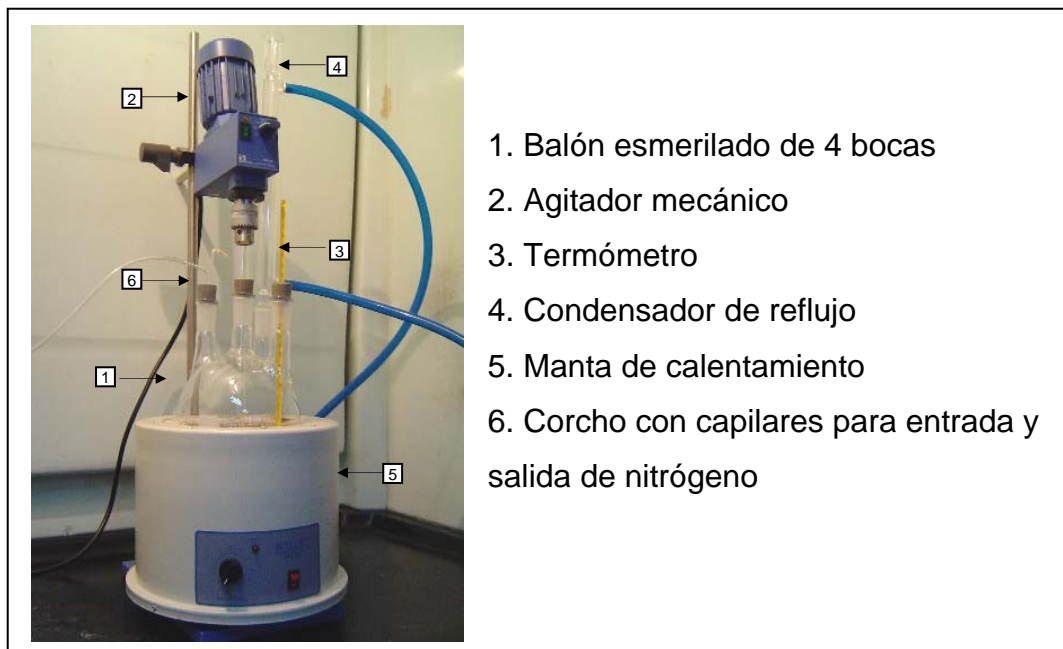
2.3.3 Modificación del aceite de higuera con Pentaeritrol y Almidón de yuca. La modificación del aceite se llevó a cabo por dos vías: reacción de transesterificación e incorporación de almidón de yuca. Los productos de la reacción de transesterificación entre el aceite de higuera y el pentaeritrol fueron llamados “Poliolos” y los productos de la incorporación del almidón al aceite de higuera “Suspensiones”.

La preparación de los poliolos se basó en el trabajo titulado OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERA MODIFICADO ⁽²⁹⁾ realizados dentro del grupo de investigación en polímeros de la UIS.

La reacción entre el aceite y el pentaeritrol se llevó a cabo en un balón de cuatro bocas, en las cuales se ubico: termómetro, agitador mecánico de vidrio,

condensador de reflujo total para evitar el escape de los reactivos y los productos de reacción al ambiente y capilares para entrada y salida de nitrógeno para mantener una atmósfera inerte.

Figura 14. Montaje para llevar a cabo la modificación del aceite de higuera



1. Balón esmerilado de 4 bocas
2. Agitador mecánico
3. Termómetro
4. Condensador de reflujo
5. Manta de calentamiento
6. Corcho con capilares para entrada y salida de nitrógeno

El proceso de reacción se inicia con el calentamiento del aceite sin utilizar el condensador hasta 140°C con el fin de liberar la humedad del mismo. En este punto se agrega el pentaeritritol y el catalizador (PbO 0.05%), se pone en marcha el condensador y se lleva hasta una temperatura de 210°C la cual se mantiene por 2 h. Las cantidades necesarias para cada polioliol preparado se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 5. Cantidades de reactivos y condiciones para la preparación de los polioliol.

POLIOL	Peso aceite (g)	Peso modificador	Peso catalizador	Tiempo reacción	Temperatura reacción
Poliol 0	400	5.29	0.2	2 h	210 °C
Poliol 1	400	10.57	0.2	2 h	210 °C
Poliol 2	400	21.13	0.2	2 h	210 °C
Poliol 3	400	31.68	0.2	2 h	210 °C

Las modificaciones del aceite de higuera con almidón de yuca se realizaron en un montaje similar al anterior; Se llevaron a cabo en un balón de tres bocas, en el que se omitió el condensador de reflujo total. El aceite y el almidón se mezclaron y se sometieron a agitación y calentamiento continuo hasta alcanzar 130°C de temperatura. El sistema se mantuvo en estas condiciones durante 1.5 horas. ⁽³⁰⁾ Las concentraciones escogidas de almidón en las suspensiones preparadas fueron de 1,5 y 7 % peso / volumen, representativas dentro del rango de trabajo del proyecto SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A PARTIR DE METILEN DIFENIL DIISOCIANATO (MDI) Y ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO CON ALMIDÓN DE YUCA ⁽³⁰⁾ realizado anteriormente en el grupo de investigación.

Se realizaron los cálculos para preparar 450 ml de suspensión. Las cantidades se describen en la tabla siguiente.

Tabla 6. Cantidades de reactivos y condiciones para la preparación de las suspensiones.

SUSPENSIÓN %p/v	Peso aceite (g)	Peso modificador (g)	Tiempo reacción (horas)	Temperatura reacción (°C)
Suspensión 1%	428.79	4.5	1.50	130
Suspensión 5%	420.25	22.5	1.50	130
Suspensión 7%	415.99	31.5	1.50	130

- Densidad almidón: 2.02 g/ml, densidad del aceite: 0.9576 g/ml a una temperatura de 27°C.

2.3.4 Medición de propiedades físicas y químicas de los polioles y suspensiones obtenidas al modificar el aceite.

Para caracterizar los polioles y suspensiones obtenidos se midieron las siguientes propiedades:

- Gravedad específica. Según la Norma ASTM D792-86.
- Viscosidad. Medida en un viscosímetro marca Brookfield, modelo DV - III + Rheometer, a una frecuencia de 200 rpm, utilizando aguja tamaño 31.
- Índice de hidroxilo según la norma ASTM D1957-86.

La medición del índice de hidroxilo se realizó con el fin de medir el aumento en el número de grupos OH en la modificación del aceite de higuera.

Se anexa un análisis de infrarojo realizado al aceite de higuera, a un polirol y a una suspensión. Este análisis se realizó en el espectrofotómetro Bruker optik GMBH modelo Tensor 27 del laboratorio de análisis Instrumental de la UIS. Ver Anexo B.

2.3.5 Obtención de los SIN a partir de estireno y aceite de higuera modificado con pentaeritritol.

La manera de preparar los SIN a partir del aceite de higuera modificado fue igual a la descrita para preparar los SIN a partir del aceite de higuera sin modificar. El polirol a utilizar se sometió a vacío, antes de mezclarlo con los demás reactivos, para eliminar el aire atrapado en él.

En las tablas 7, 8 y 9 se indican las cantidades necesarias para preparar cada lámina. La nomenclatura para nombrar los SIN se mantiene respecto a la utilizada para las láminas hechas a partir del aceite sin modificar, excepto que contiene 2 caracteres que la anteceden. De esta forma, los dos primeros caracteres se refieren al polirol con el que fue elaborado el SIN. P0: polirol 0, P1: polirol 1 y P2 correspondiente al polirol 2. Ejemplo: P2P1B corresponde a el SIN elaborado con el polirol 2, con una relación PU/PS = 80/20 y una relación NCO/OH = 0.85.

Tabla 7. Cantidad de reactivos para la obtención de los SIN a partir del polioli P0 y estireno

Nombre SIN	Masa polioli 0 (g)	MDI (g) A	MDI (g) B	Estireno monómero (g)	DVB (g)	Peróxido (g)	Anilina (g)
P0P0A	40	17.04	14.48	4.44	0.06	0.09	0.03
P0P0B							
P0P1A	40	17.04	14.48	10	0.14	0.2	0.07
P0P1B							
P0P2A	40	17.04	14.48	17.14	0.24	0.34	0.12
P0P2B							
P0P3A	35	14.91	12.67	23.33	0.33	0.47	0.16
P0P3B							

* 1 g Polioli 0 = 0.0034087 mol OH

Tabla 8. Cantidad de reactivos para la obtención de los SIN a partir del polioli P1 y estireno

Nombre SIN	Masa polioli1 (g)	MDI (g) A	MDI (g) B	Estireno monómero (g)	DVB (g)	Peróxido (g)	Anilina (g)
P1P0A	45	23.69	20.14	5	0.07	0.1	0.04
P1P0B							
P1P1A	40	21.06	17.90	10	0.14	0.2	0.07
P1P1B							
P1P2A	40	21.06	17.90	17.14	0.24	0.34	0.12
P1P2B							
P1P3A	35	18.43	15.66	23.33	0.33	0.47	0.16
P1P3B							

1 g Polioli 1 = 0.00421176 mol OH

Tabla 9. Cantidad de reactivos para la obtención de los SIN a partir del polioli P2 y estireno.

Nombre SIN	Masa polioli 2 (g)	MDI (g) A	MDI (g) B	Estireno monómero (g)	DVB (g)	Peróxido (g)	Anilina (g)
P2P0A	45	25.08	21.32	5	0.07	0.1	0.04
P2P0B							
P2P1A	40	22.3	18.95	10	0.14	0.2	0.07
P2P1B							
P2P2A	40	22.3	18.95	17.14	0.24	0.34	0.12
P2P2B							
P2P3A	35	19.51	16.58	23.33	0.33	0.47	0.16
P2P3B							

1 g Polioli 2 = 0.0044599 mol OH

2.3.6 Obtención de los SIN a partir de estireno y aceite modificado con almidón de yuca. Al igual que los SIN obtenidos a partir de estireno y aceite modificado con pentaeritritol, los SIN a partir del aceite modificado con almidón de yuca se elaboraron con la misma técnica anteriormente descrita. Las suspensiones fueron agitadas con el fin de homogenizar la mezcla ya que el almidón tiende a sedimentarse. Posteriormente se sometieron a vacío para eliminar el aire atrapado, antes de llevarlas a la mezcla final. En la tablas 10, 11 y 12 se indican las cantidades necesarias para preparar cada lámina. La nomenclatura para nombrar los SIN se mantiene respecto a la utilizada para las láminas obtenidas del aceite de higuera modificado con pentaeritritol, excepto que los dos primeros caracteres corresponden a la suspensión utilizada: S1, suspensión 1% p/v; S5, suspensión 5% p/v y S7, suspensión 7% p/v. Ejemplo: S5P3A corresponde a un SIN obtenido a partir de una suspensión 5% p/v con una relación PU/PS = 60/40 y una relación NCO/OH = 1.

Tabla 10. Cantidad de reactivos para la obtención de los SIN a partir de la suspensión S1 y estireno.

Nombre SIN	suspensión (g)	MDI (g)	Estireno (g)	DVB (g)	Peróxido (g)	Anilina (g)
S1P0A	45	17.06	5	0.07	0.10	0.04
S1P0B		14.50				
S1P1A	40	15.16	10	0.14	0.20	0.07
S1P1B		12.89				
S1P2A	40	15.16	17.14	0.24	0.34	0.12
S1P2B		12.89				
S1P3A	35	13.27	23.33	0.33	0.47	0.16
S1P3B		11.28				

* 1 g suspensión 1% = 0.003033 mol OH.

Tabla 11. Cantidad de reactivos para la obtención de los SIN a partir de la suspensión S5 y estireno.

Nombre SIN	aceite (g)	MDI (g)	Estireno (g)	DVB (g)	Peróxido (g)	Anilina (g)
S5P0A	45	17.98	5	0.07	0.10	0.04
S5P0B		15.28				
S5P1A	40	15.98	10	0.14	0.20	0.07
S5P1B		13.58				
S5P2A	40	15.58	17.14	0.24	0.34	0.12
S5P2B		13.58				
S5P3A	35	13.98	23.33	0.33	0.47	0.16
S5P3B		11.88				

* 1 g suspensión 5% = 0.003196 mol OH

Tabla 12. Cantidad de reactivos para la obtención de los SIN a partir de la suspensión S7 y estireno.

Nombre SIN	aceite (g)	MDI (g)	Estireno (g)	DVB (g)	Peróxido (g)	Anilina (g)
S7P0A	45	18.19	5	0.07	0.10	0.04
S7P0B		15.46				
S7P1A	40	16.17	10	0.14	0.20	0.07
S7P1B		13.74				
S7P2A	40	16.17	17.14	0.24	0.34	0.12
S7P2B		13.74				
S7P3A	35	14.15	23.33	0.33	0.47	0.16
S7P3B		12.03				

* 1 g suspensión 7% = 0.003234 mol OH

2.3.7 Medición de las propiedades físico-químicas, mecánicas y térmicas de los SIN.

Propiedades físico-químicas

- Gravedad específica: Según la Norma ASTM D792-86.
- Resistencia al ataque químico: Según Norma ASTM D543-87. Las muestras tomadas fueron circunferencias de 1.6 cm de diámetro. Los reactivos usados para tal fin fueron: Agua destilada, Tolueno, Amoniaco comercial, Ácido clorhídrico al 10%, Etanol Absoluto, Varsol, Gasolina, Hidróxido de sodio al 10%, Acetona y Ácido acético. Prueba posterior a la prueba de solubilidad.
- Extracción Soxhlet. Realizada a algunas muestras de SIN tomando probetas rectangulares de 4*2 cm, sometidas a extracción con tolueno por un periodo de 24 horas, y luego sometidas a una temperatura de 90°C durante 24 horas.

Propiedades mecánicas

- Dureza Shore A: Según la Norma ASTM D785. Medida con un durómetro calibrado para tal fin.
- Resistencia a la tensión: Según la norma ASTM D638. Esfuerzo y Porcentaje de Elongación. Pruebas realizadas en el Laboratorio de Resistencia de materiales de la Escuela de Ingeniería Civil de la UIS con una máquina INSTRON con mordazas cilíndricas que sostenían la muestra. La velocidad de elongación fue 2.5cm/min a una temperatura 19 °C.
El módulo de elasticidad fue determinado para todos los casos en un porcentaje de elongación del 25%. La energía de ruptura se determinó calculando el área bajo la curva esfuerzo-deformación.

Propiedades térmicas

- Análisis Termogravimétrico. Llevado a cabo en una balanza termogravimétrica TA 2050. La velocidad de prueba fue de 10°C/min en un rango de temperatura de 25-700°C, bajo una atmósfera de nitrógeno.
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC). Según las normas ASTM 3417-99 y 3418-99. Llevado a cabo en un DSC 2910, TA-instruments. La velocidad de calentamiento fue 20°C/min en un rango de temperatura de -115 a 160°C, bajo atmósfera de nitrógeno.

Microscopía óptica

Microscopía óptica. Llevado a cabo en un microscopio Nikon Labophot – 2. Máximo aumento del lente 100E, objetivo 10X; con una escala de 1 cm : 10 μ m.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Resultados de las pruebas preliminares para la obtención de los SIN.

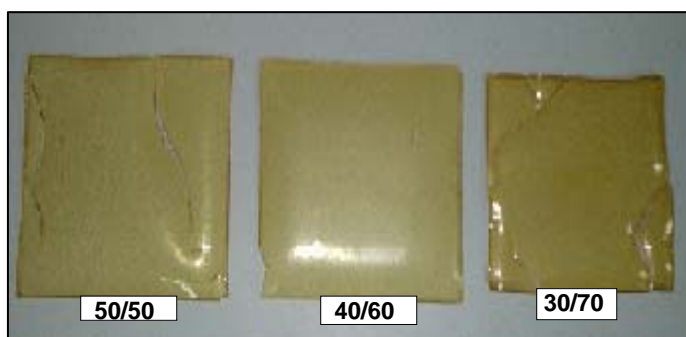
3.1.1 Influencia del catalizador Los resultados muestran una notable diferencia entre las velocidades de reacción de los IPN's a partir de poliuretano sintetizado sin catalizador (tiempo de reacción = 4h) y los obtenidos a partir de poliuretano catalizado, utilizando Dibutil Estaño Dilaureato (tiempo de reacción = 10 min). Nayak ⁽¹⁰⁾ concluye que, además de la diferencias entre las velocidades de polimerización de los SIN, existe una influencia positiva de los efectos del uso del catalizador en la morfología del material, debido a una disminución en la separación de fases producida por una restricción en la movilidad de las cadenas por disminución del volumen libre del material. Estos fueron los factores por los que se optó el uso del catalizador en las síntesis posteriores.

3.1.2 Tiempo y temperatura de curado Se observó un aumento en las propiedades de los materiales al incrementar el tiempo de curado del IPN. De los resultados se decidió someter a los IPN's a un periodo de curado dividido en dos etapas: la primera, un curado por 18 horas a temperatura ambiente para formar la red de poliuretano y la segunda, por 24 horas a 90°C para completar la polimerización del estireno.

3.1.3 Relación NCO/OH Al estudiar el efecto de la relación NCO/OH sobre las propiedades, se observó que al disminuir la relación NCO/OH a 0.7, los IPN's sintetizados tenían un aspecto pegajoso y aceitoso, y sus propiedades resultaron menores en comparación a las otras dos relaciones trabajadas, NCO/OH =0.85 y NCO/OH =1. Esta disminución en los valores de las propiedades, es debida a la disminución del grado de entrecruzamiento de la red de poliuretano, por lo cual el presente trabajo se limitó al estudio y comparación de estas dos últimas relaciones.

3.1.4 Intervalo de composiciones Teniendo como referencia las propiedades de los elastómeros de poliuretano del aceite de higuera sin modificar, se observa un aumento en los valores de las propiedades físico-químicas y físico-mecánicas de los IPN's sintetizados. Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura para los SIN obtenidos del aceite de higuera sin modificar. Examinando el intervalo de composiciones estudiadas, se encontró, para los IPN's sintetizados con una composición (poliuretano/poliestireno) PU/PS=50/50, 40/60 y 30/70 (ver figura 17), una clara disminución de volumen, dureza y propiedades tensiles en la medida que aumenta el porcentaje de poliestireno, adicionalmente estos materiales resultaron muy quebradizos. Esta disminución en las propiedades del material se debe, posiblemente, a la inversión de fases producida por el aumento del tamaño de los dominios de poliestireno; estos resultados son similares a los encontrados por Siddaramaiah ⁽¹⁵⁻¹⁶⁾, quien estudió la influencia de la morfología sobre las propiedades de los IPN's sintetizados a partir del aceite sin modificar. Analizando los resultados y la información de trabajos previos se decidió restringir el estudio a composiciones PU/PS mayores de 60/40.

Figura 15. Láminas de SIN para relaciones PU/PS por debajo de 60/40

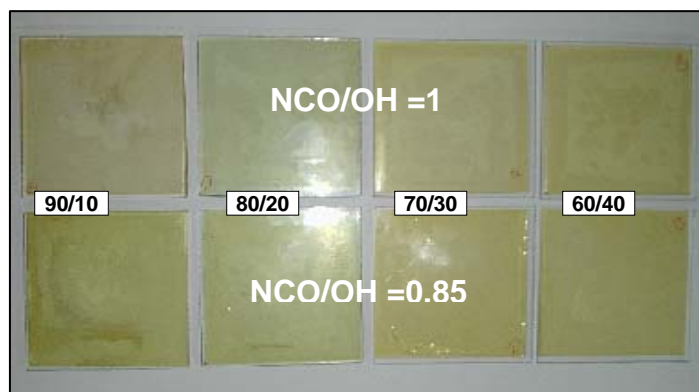


3.1.5 Resumen de las pruebas preliminares De acuerdo con los resultados obtenidos se decidió optar por el siguiente protocolo de preparación de los SIN: uso del Dibutil Estaño Dilaureato como catalizador: 0.047% en peso en relación al aceite; tiempo y temperatura de curado: 18 horas a temperatura ambiente y 24 horas a 90°C; relaciones NCO/OH = 1 y 0.85; rango de composiciones PU/PS = 90/10, 80/20, 70/30 y 60/40.

3.2 Resultados de la síntesis de los SIN a partir del aceite de higuera sin modificar y estireno.

Los resultados de la síntesis de las láminas de SIN a partir de aceite de higuera sin modificar presentan múltiples diferencias tanto cualitativas como cuantitativas. Entre las cualitativas están: color, el cual se tornó más amarillo en la medida en que el porcentaje de estireno aumentaba. Para todos los casos las láminas resultaron traslúcidas y flexibles; para la relación NCO/OH = 0.85 las láminas se tornaron pegajosas evidenciando un menor entrecruzamiento de la red de poliuretano. Olor, se aprecia la presencia de estireno monómero en las láminas sintetizadas finalizado el tiempo de curado.

Figura 16. SIN sintetizados a partir de aceite de higuera y estireno para relaciones NCO/OH = 1 y 0.85

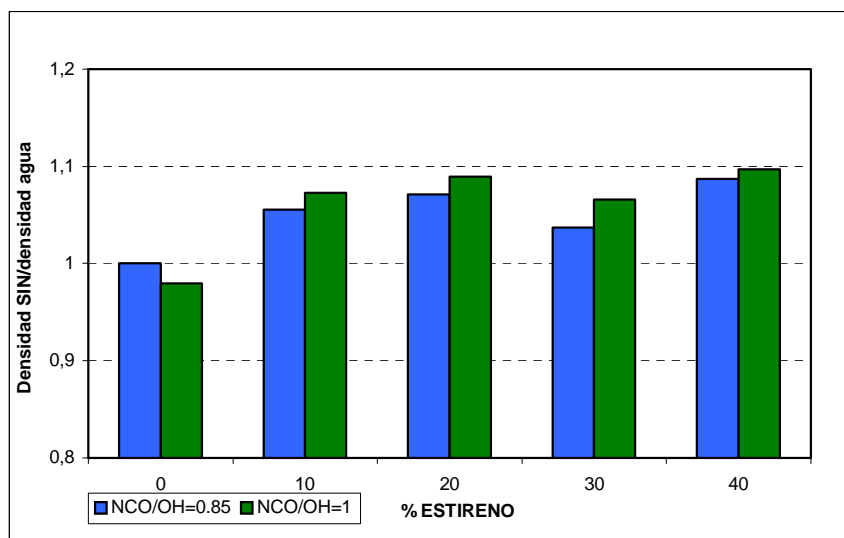


Entre las cuantitativas están: la dureza, resistencia a la tensión, gravedad específica entre otras, las cuales se discuten a continuación.

3.2.1 Resultados gravedad específica y dureza

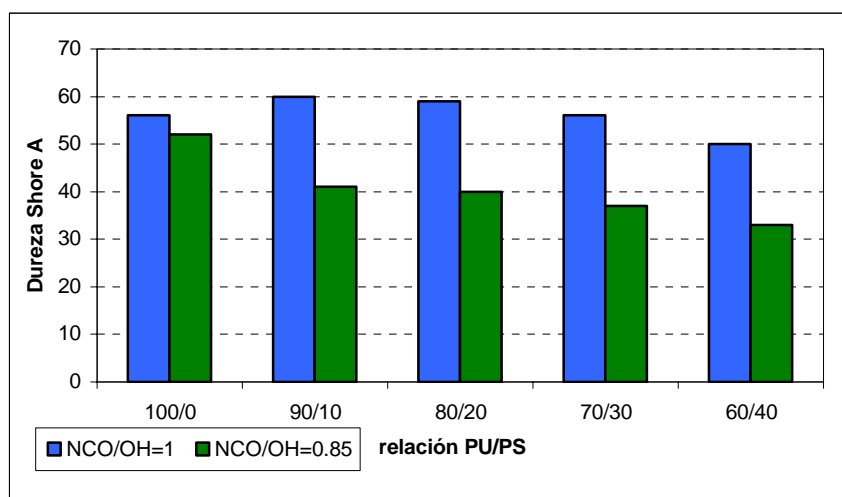
En la figura 17 se observa un aumento en la gravedad específica de los SIN con el incremento en porcentaje de poliestireno, probablemente debido a la disminución del volumen libre del material con la incorporación de la red de poliestireno.

Figura 17. Variación de la gravedad específica de los SIN a partir de aceite de higuera sin modificar.



* Densidad agua = 1.035 g/ml a T = 28°C.

Figura 18. Variación de la dureza de los SIN a partir de aceite de higuera sin modificar.



En la figura 18 se observa un incremento en la dureza para los SIN con relaciones PU/PS =90/10 y 80/20, en comparación con el poliuretano obtenido del aceite de higuera; se nota igualmente, que la dureza de los SIN sintetizados a partir de aceite de higuera y estireno decrece en la medida en que la relación PU/PS disminuye; como se mencionó anteriormente, estos resultados concuerdan con los obtenidos por Kumar y colaboradores.^(7, 17) De igual forma se observa que la

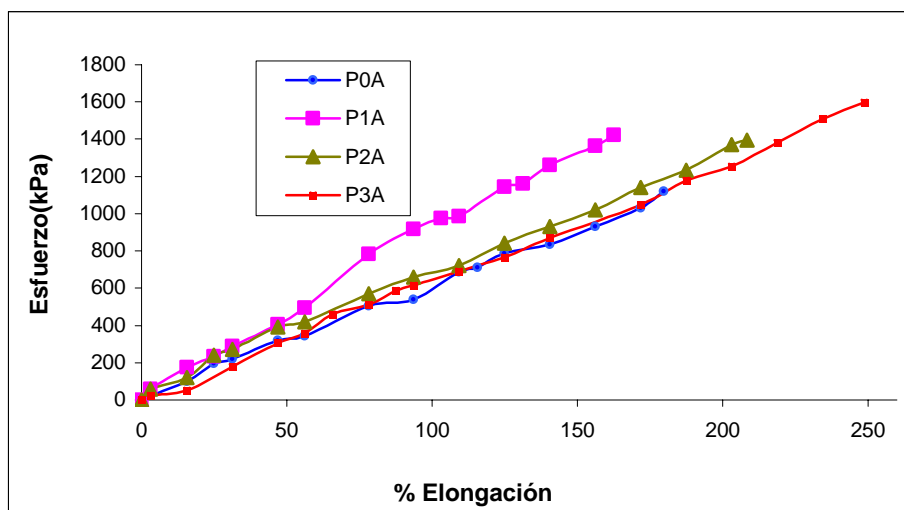
dureza en el caso de los SIN sintetizados con una relación $NCO/OH = 0.85$, disminuye notablemente en comparación con los SIN obtenidos con una relación $NCH/OH = 1$, debido a la disminución de la densidad de entrecruzamiento del SIN.

3.2.2. Resultados pruebas de resistencia a la tensión

De las láminas de SIN se obtuvieron probetas con un cuello de longitud de 4 cm de largo y 3 ± 0.5 cm de espesor, estas se sometieron a esfuerzos a una velocidad de elongación de 2.5 cm/min, registrando para cada corrida, la elongación con la respectiva carga aplicada, hasta el momento de la ruptura. En el anexo D se encuentran en su totalidad, los valores de los resultados obtenidos.

En las figuras 19 y 20 se aprecian las curvas esfuerzo-deformación para los SIN a partir de aceite original y estireno. La figura 19 corresponde a los SIN con una relación $NCO/OH = 1$ para las diferentes relaciones PU/PS. Cabe notar que, para estos materiales, el modulo de Young, toma valores muy cercanos entre sí, con porcentajes de elongación de ruptura entre 163-248% y esfuerzos de ruptura entre 1200-1600 kPa los cuales aumentan con el porcentaje de poliestireno en el SIN.

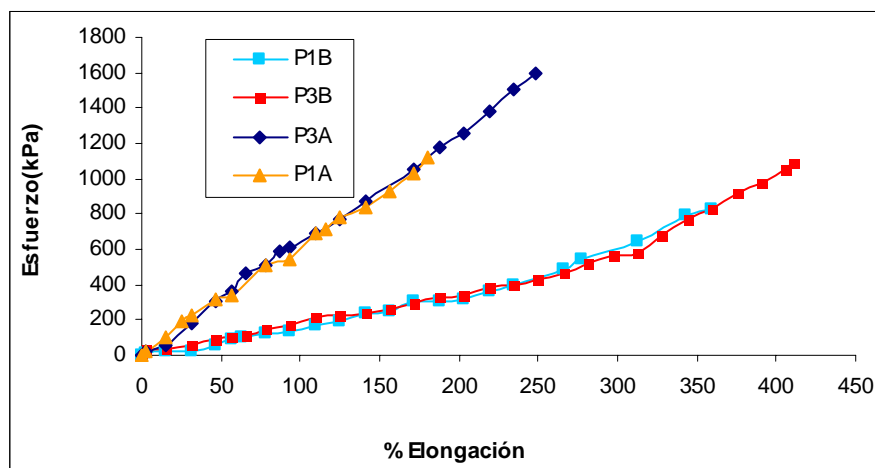
Figura 19. Resultados prueba de tensión de SIN a partir de aceite de higuera y estireno con relación $NCO/OH = 1$



El área bajo la curva esfuerzo-deformación se calculó, con el fin de saber la energía necesaria para lograr la ruptura de cada material, observando con esto, que a medida que el porcentaje de poliestireno en el SIN se incrementó de un 10% a un 40%, la energía de ruptura aumentó de 99886 kJ/m³ a 195155kJ/m³.

En la figura 20. se comparan la relaciones NCO/OH y las relaciones PU/PS = 80/20 y 60/40. Se observa la similitud de las pendientes para materiales con igual relación NCO/OH, sin embargo los materiales con relación NCO/OH = 0.85 presentan pendientes inferiores y alcanzan porcentajes de elongación muchos más altos que los de relación NCO/OH = 1. Los esfuerzos de ruptura son menores comparados con los SIN a partir de la relación NCO/OH =1, evidenciando materiales más elásticos, flexibles con durezas inferiores.

Figura 20. Resultados prueba de tensión de SIN a partir de aceite de higuera y estireno para relaciones NCO/OH = 1 y 0.85



3.3 Resultados de la modificación del aceite de higuera con Pentaeritritol y Almidón de yuca

En la figura 21 se pueden observar los polioles y suspensiones que fueron escogidos para la síntesis y estudio de los SIN. Los primeros se escogieron bajo el criterio de la no precipitación de pentaeritritol en el polirol, y las segundas se

escogieron entre el rango de concentraciones de almidón de yuca que puede incorporarse dentro del aceite. (1, 5 y 7%p/v).

Figura 21. Aceite de higuera, polioles y suspensiones



Los polioles presentaron un color más oscuro que el aceite sin modificación y las suspensiones resultaron blancuzcas, debido al almidón, esta característica se intensifica con el aumento de almidón incorporado.

3.3.1 Caracterización de los polioles y suspensiones

3.3.1.1 Análisis de cromatografía. Caracterización del aceite de higuera original (anexo A).

3.3.1.2 Análisis de infrarrojo. Se realizó una espectroscopia infrarroja al aceite original, a un poliol y a una suspensión. En las dos últimas se observó que la banda correspondiente a la presencia de grupos OH (número de onda 3400 cm^{-1}), aumento de tamaño respecto a la de aceite de higuera, mientras que las demás bandas características ($\text{C} = \text{O}$ (1740 cm^{-1}), $\text{C} - \text{CH}_3$ (1370 cm^{-1}) y $\text{C} - \text{O}$ (1240 cm^{-1})) se mantuvieron constantes. Esto confirmó el aumento en el número de grupos OH presentes en los productos obtenidos al modificar el aceite (anexo B).

Tabla 13. Propiedades de los polioles y suspensiones productos de la modificación del aceite de higuera.

13.1 Aceite de higuera y polioles

Poliol	Gravedad específica	Viscosidad (cp)	Índice hidroxilo
Aceite de higuera	0.95760	572.5	160.00
Poliol 0	0.96170	633.6	191.23
Poliol 1	0.96613	683.2	236.28
Poliol 2	0.97074	867.2	250.20
Poliol 3	0.97662	1035	291.96

- Viscosidad medida a 26.3 ± 0.5 °C.

13.2 Suspensiones

Suspensión	Gravedad específica	Viscosidad (cp)	Índice hidroxilo
Aceite higuera	0.95760	499.2	160.00
S1: Suspensión 1%	0.9710	534.4	170.15
S5: Suspensión 5%	0.9758	566.4	179.30
S7: Suspensión 7%	0.9855	585.6	181.45

- Viscosidad medida a 25.7 ± 0.5 °C.
- IH = Índice de Hidroxilo medido como mg de KOH /g de muestra. (Anexo H).

3.3.1.3 Gravedad específica. Como se puede observar en la Tabla 13, el comportamiento de la gravedad específica para los polioles y las suspensiones fue similar: aumentó en la medida en que la cantidad de modificador se incrementó. La gravedad específica fue mayor para las suspensiones en comparación con los polioles, en general para todos fue superior al aceite original.

3.3.1.4 Viscosidad. Se observó un aumento de la viscosidad de los polioles y suspensiones, respecto a la viscosidad del aceite de higuera. En el caso de la viscosidad de las suspensiones el aumento no fue significativo comparado con el aumento en la viscosidad de los polioles (ver tabla 13).

3.3.1.5 Índice de hidroxilo Al observar en la tabla 13. el comportamiento del índice de hidroxilo se nota que al hacer reaccionar el aceite de higuera con pentaeritritol o al incorporar el almidón de yuca en el mismo, la cantidad de grupos

OH presentes aumenta en comparación con el aceite sin modificar, parámetro importante de la modificación.

El índice de hidroxilo de los polioles (modificación con pentaeritritol) es mayor que el índice de las suspensiones (modificación con almidón de yuca), notándose el aporte considerable de grupos OH por parte del pentaeritritol al aceite.

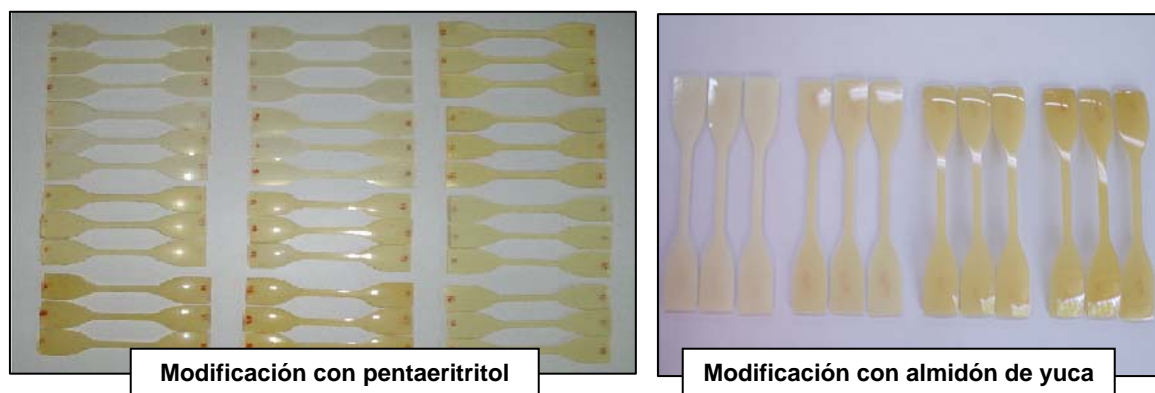
El comportamiento del índice de hidroxilo para los polioles aumenta progresivamente, mientras que la variación del índice para las modificaciones del aceite con almidón aumenta de 160 mg KOH/g, muestra para el aceite original, a 181.45 mg KOH/ g de suspensión que corresponde a la de mayor porcentaje de almidón incorporado (7% p/v).

3.4 Resultados de la síntesis de SIN a partir de aceite modificado y estireno.

La síntesis de los SIN a partir de los polioles y las suspensiones, y estireno, se llevó a cabo utilizando la técnica descrita en el anterior capítulo para los SIN a partir del aceite de higuera sin modificar y estireno.

A continuación se discuten los resultados obtenidos de la caracterización físico-química, mecánica, térmica y morfológica realizada a estos materiales.

Figura 22. Variedad de probetas de SIN obtenidos a partir de aceite de higuera modificado y estireno.



En la figura 22. se muestra las probetas obtenidas de las láminas sintetizadas con aceite modificado y estireno para realizar las pruebas de tensión-deformación. Se puede observar en las figuras las diferentes tonalidades en el color de las

probetas, como consecuencia del porcentaje de poliestireno contenido en cada una. Las probetas provenientes del aceite modificado con almidón, son opacas y poseen una tonalidad naranja que se intensifica con el aumento del porcentaje de poliestireno (PS).

3.4.1 Resultados pruebas de caracterización

3.4.1.1 Solubilidad y resistencia al ataque químico. Se probó la solubilidad de los SIN en diferentes solventes y, de acuerdo a los resultados, se escogieron los reactivos con los cuales, posteriormente, se efectuó el ataque químico.

Al realizar las pruebas de solubilidad se notó que los SIN sintetizados a partir de aceite modificado y sin modificar presentaron el mismo comportamiento.

En el caso de solventes como Tolueno y tetracloruro de carbono ocurrió un hinchamiento inmediato de la muestra, para los demás solventes los SIN eran insolubles o presentaban un mínimo hinchamiento. A continuación se describe el comportamiento para cada uno de los solventes con los cuales se realizó la prueba:

Tabla 14. Efecto de algunos solventes en la solubilidad de los SIN.

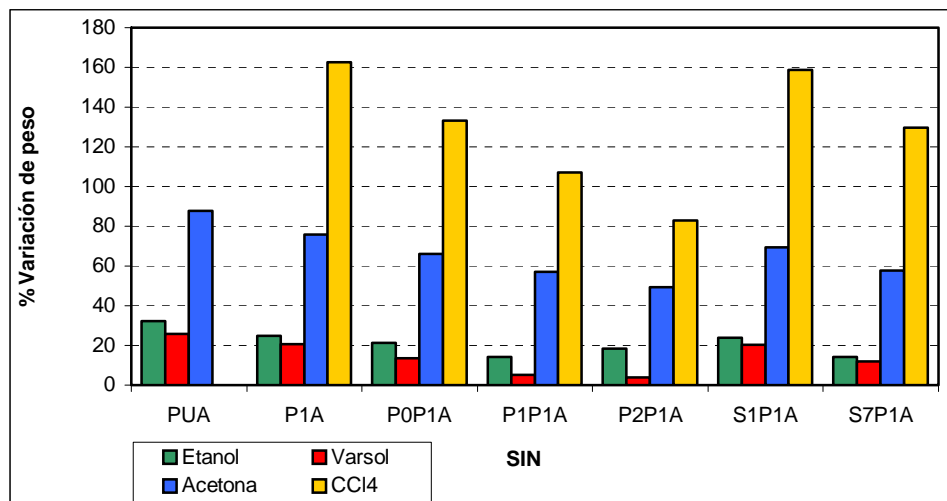
Solvente	Grado de solubilidad
Acetona	Hinchamiento
Agua destilada	Insoluble
Hidróxido de sodio 10%	Insoluble
Amoniaco comercial	Insoluble
Ácido clorhídrico 10%	Insoluble
Gasolina	Mínimo hinchamiento
Varsol	Mínimo hinchamiento
Etanol	Mínimo hinchamiento
Tolueno	Hinchamiento
Tetracloruro de carbono (CCl ₄)	Hinchamiento
Ácido acético	Insoluble

La tabla 14. muestra que los IPN's sintetizados son estables en presencia de los ácidos y las bases utilizadas como solventes en la prueba.

Con base en los resultados anteriores se escogieron, para la prueba de ataque químico, sustancias representativas de los grupos funcionales más comunes: una base, un ácido, un alcohol, una acetona, además, una sustancia de uso común: varsol. Algunas de las sustancias que en la prueba de solubilidad presentaron poco o ningún hinchamiento, fueron seleccionadas para verificar este comportamiento a largo plazo. En definitiva las sustancias seleccionadas fueron: Etanol, Varsol, HCl 10%, Acetona, CCl₄ y amoniaco comercial.

Las muestras para esta prueba fueron círculos de 1.6 cm de diámetro y 2.5 mm de espesor, como resultado se presentó un aumento de peso en las muestras, debido al hinchamiento, excepto para aquellas que estuvieron en presencia de HCl 10% y amoniaco comercial en las cuales no hubo variación; para este último reactivo, las muestras, además, presentaron una capa blanca, superficial característica de los efectos que producen las sustancias básicas sobre este tipo de materiales. Para el caso de la acetona, el varsol y el tetracloruro de carbono se presentó decoloración.

Figura 23. Resultados pruebas de ataque químico.



La figura 23. muestra que el hinchamiento (% de ganancia en peso) de los SIN disminuye en comparación con el poliuretano del aceite original. Se nota también que en la medida en que se utiliza un polioliol de mayor funcionalidad, el

hinchamiento disminuye, reflejando un aumento en la densidad de entrecruzamiento del material obtenido. La figura también describe un comportamiento similar en el caso de los SIN sintetizados a partir de las suspensiones, en los que se presentó un menor hinchamiento para el SIN obtenido a partir de la suspensión del 7% en comparación con el SIN obtenido de la suspensión del 1%.

3.4.1.2 Dureza Shore A. En la figura 24. se muestran los resultados obtenidos para los SIN a partir de aceite de higuera sin modificar y los sintetizados a partir de los polioles, para las diferentes relaciones PU/PS. Allí se observa que la dureza aumenta en la medida en que se incrementa el porcentaje de pentaeritritol, utilizado en la preparación del polioli. Esto confirma la marcada influencia del pentaeritritol en la estructura del polioli y, en consecuencia, en el mayor entrecruzamiento presente en el SIN final. De igual manera cabe mencionar que se mantiene la tendencia de la dureza para los SIN con relación NCO/OH = 0.85, sin embargo, estos muestran valores de dureza menores, evidenciando el efecto del mayor entrecruzamiento de las redes para la relación de NCO/OH= 1.

Figura 24. Variación de la dureza de los SIN a partir de la modificación del aceite con pentaeritritol. (NCO/OH = 1)

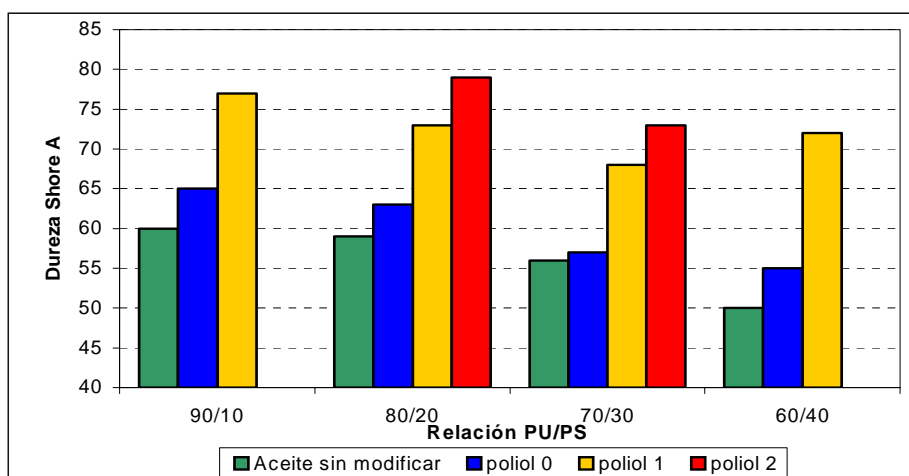
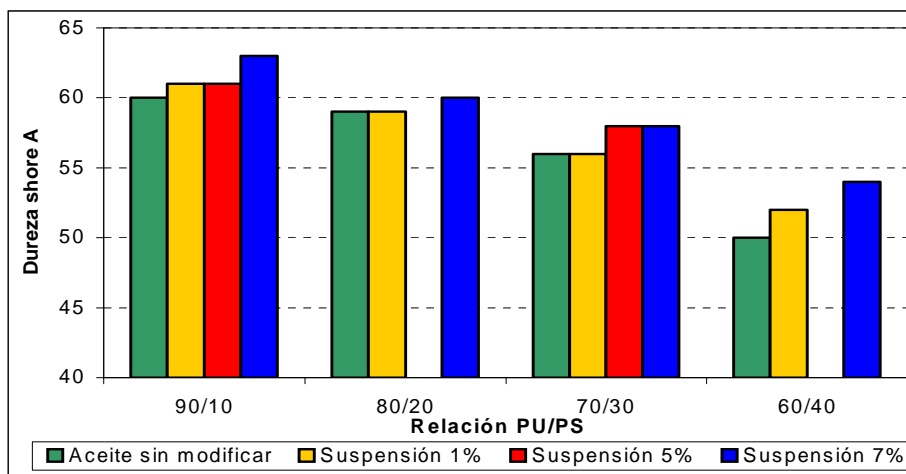


Figura 25. Variación de la dureza de los SIN a partir de la modificación del aceite con almidón de yuca. (NCO/OH=1)



La comparación de la dureza de los SIN obtenidos a partir del aceite modificado con almidón de yuca, y los obtenidos a partir del aceite de higuera sin modificar, se puede observar en la figura 25. En este caso, como en el anterior, el aceite modificado produjo materiales con mayor dureza. Se observa también que la dureza aumenta en la medida en que se utilizan suspensiones con mayor porcentaje de almidón para cada relación PU/PS. Sin embargo, el cambio no fue significativo, comparado con los valores de dureza obtenidos para los SIN sintetizados a partir de los polioles.

3.4.1.3 Gravedad específica. Los resultados obtenidos en la medición de la gravedad específica realizada a los diferentes SIN se muestran en las figuras 26 y 27.

En estas se observa que los valores de gravedad específica muestran tendencias diferentes para los SIN obtenidos del aceite de higuera sin modificar y el modificado. Los primeros muestran un incremento en su gravedad específica. en la medida en que aumenta la relación de poliestireno en la matriz de PU, mientras que los del aceite de higuera modificado presentan una tendencia a la disminución de este valor con el aumento del porcentaje de poliestireno. Este comportamiento fue el mismo para las dos relaciones NCO/OH estudiadas.

Por otro parte, para una misma relación PU/PS (figura 27), los SIN de aceite de higuierilla modificado con pentaeritritol muestran que su gravedad específica tiende a disminuir a medida que aumenta la cantidad de modificante, mientras que para los SIN con almidón de yuca, se observa un incremento en este valor con el aumento en la cantidad de almidón incorporado al aceite. Cabe resaltar que, para una misma relación PU/PS, la gravedad específica de los SIN de aceite de higuierilla sin modificar es mayor respecto a los del aceite modificado.

Figura 26. Variación de la gravedad específica para los SIN con una relación NCO/OH=1.

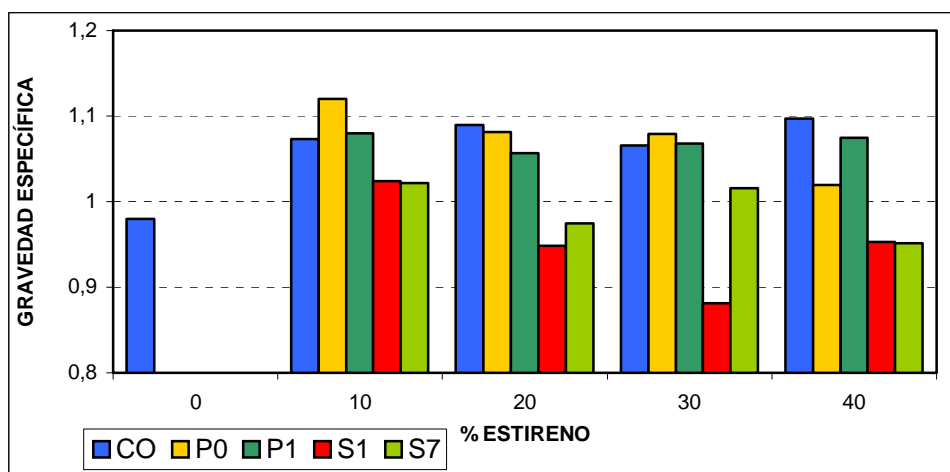
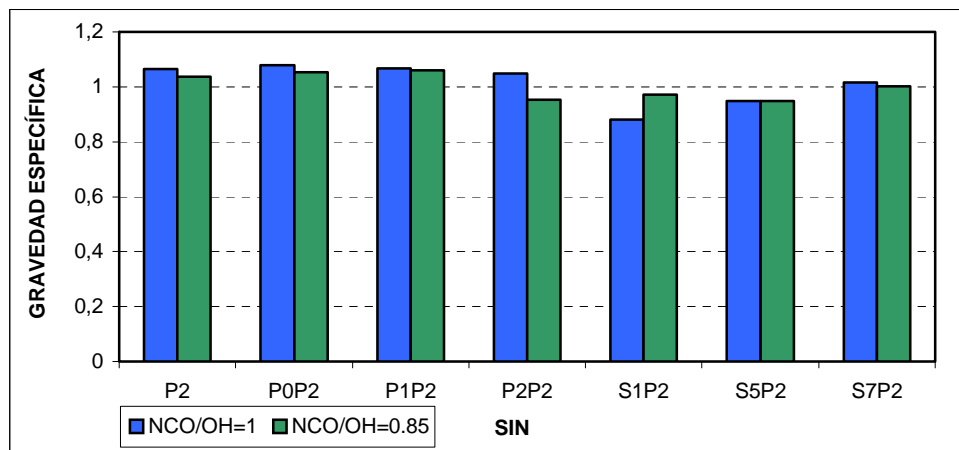


Figura 27. Variación de la gravedad específica de los SIN para una relación PU/PS=70/30.



3.4.1.4 Resultados pruebas de resistencia a la tensión

3.4.1.4.1 Resultados: SIN a partir de aceite modificado con pentaeritritol.

Las figuras de la 28 a la 30 corresponden a las curvas esfuerzo-deformación de materiales sintetizados a partir de aceite de higuera modificado con pentaeritritol y estireno. Los SIN se sintetizaron formando láminas de SIN a partir de los polioles P0, P1 y P2, obtenidos de la modificación con pentaeritritol (de menor a mayor porcentaje) por medio de la reacción de transesterificación, de las cuales se obtuvieron las probetas necesarias. Al realizar esta prueba se buscó involucrar todas las variables, como la relación PU/PS, relación NCO/OH y la cantidad del modificador. (Ver complemento anexo D)

En la figura 28. se describe el comportamiento de la cantidad de modificador incorporado al aceite, formador de la red de poliuretano en los SIN, con una relación NCO/OH =1 y PU/PS = 70/30. En la figura se observa el aumento del módulo al incrementar el porcentaje de pentaeritritol incorporado, conllevando un aumento en el esfuerzo de ruptura de estos materiales, los cuales alcanzan valores muy superiores a los obtenidos para los SIN a partir del aceite original. Lo anterior implica un aumento en el área bajo la curva, siendo estos materiales mucho más resistentes, compactos y duros. Estos materiales alcanzaron porcentajes de elongación muy similares entre sí.

Figura 28. Resultados prueba de tensión de SIN a partir de aceite de higuera modificado con diferentes porcentajes de pentaeritritol

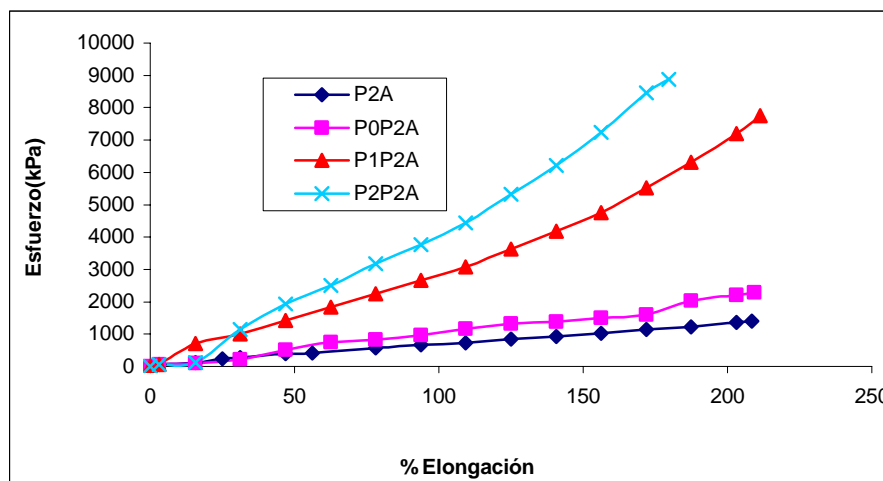
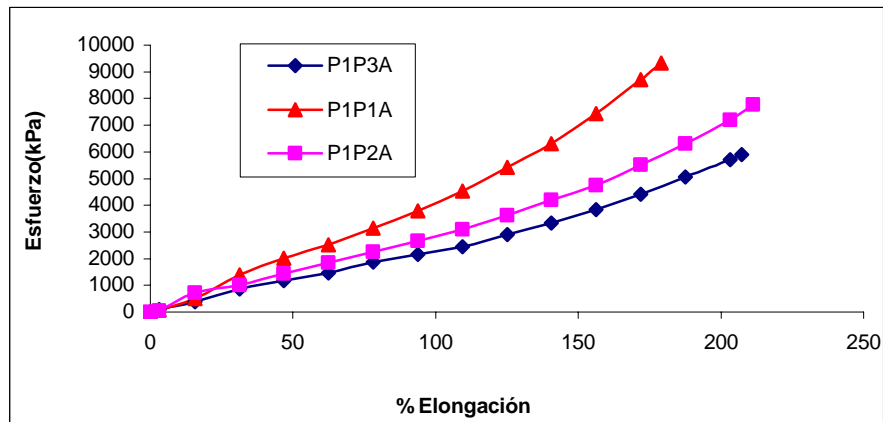
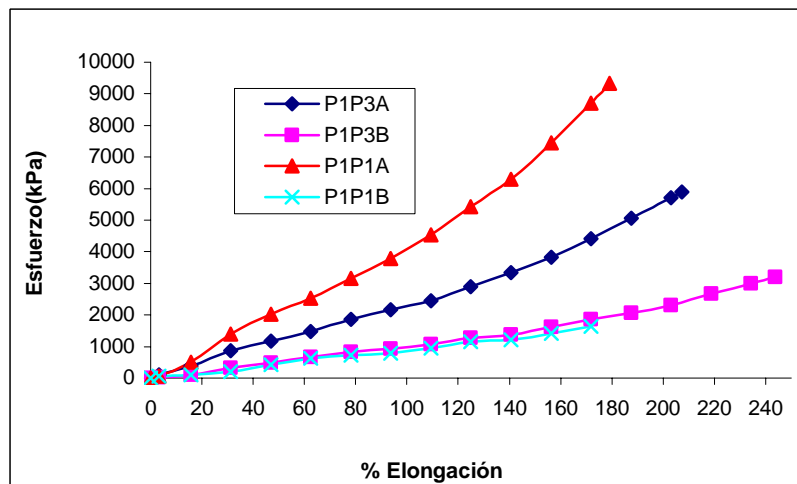


Figura 29. Resultados prueba de tensión de SIN a partir del polioli 1 y estireno (NCO/OH = 1)



La figura 29. muestra el estudio de la relación PU/PS para SIN a partir del polioli 1 con una relación NCO/OH =1. Esta figura muestra un aumento en el módulo a medida que la relación PU/PS aumenta. El mayor esfuerzo de ruptura es para el material con una relación PU/PS= 80/20 con un valor de 9332.3 kPa, el más alto alcanzado de los SIN sintetizados.

Figura 30. Resultados prueba de tensión de SIN a partir del Polioli1, para relaciones NCO/OH = 1 y 0.85



Los materiales con relación NCO/OH=1 presentaron módulos mayores y esfuerzos de ruptura superiores a los materiales con relación NCO/OH =0.85,

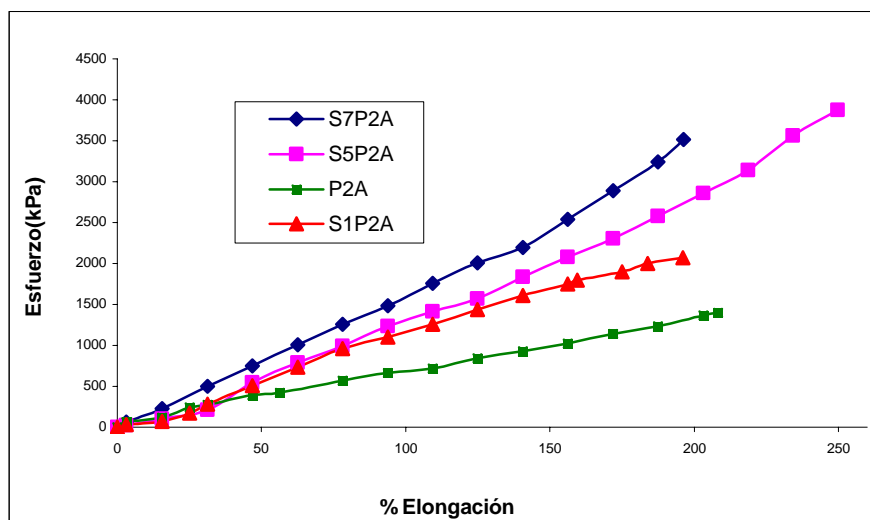
evidenciando el mayor entrecruzamiento de las redes con el aumento de la relación NCO/OH. (Ver complemento anexo D)

3.4.1.4.2 Resultados: SIN a partir de aceite modificado con almidón de yuca.

A partir de las tres suspensiones obtenidas de la modificación del aceite con almidón de yuca se obtuvieron materiales poliméricos tipo SIN a los cuales se realizaron pruebas de tensión-deformación bajo los mismos parámetros de los materiales anteriores. Los resultados se resumen en las figuras 31 y 32. (Ver complemento anexo D)

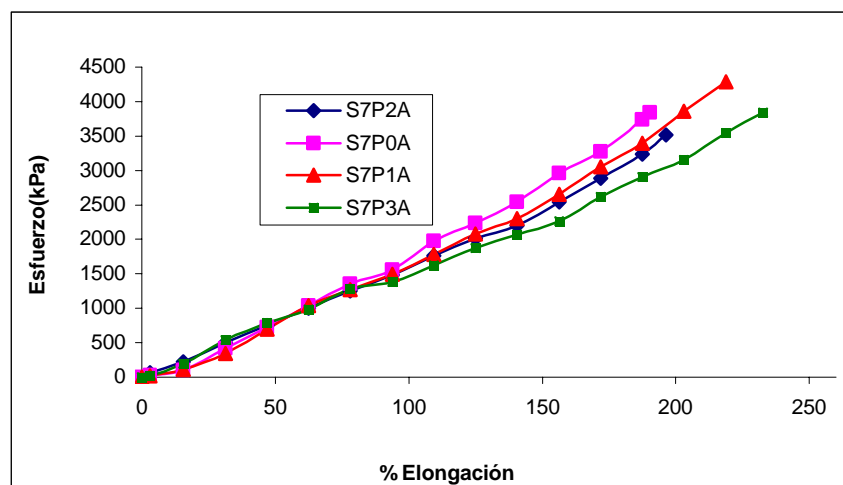
La figura 31 muestra el comportamiento de las curvas correspondientes a SIN, en los que la red de poliuretano, la conforma aceite con diferentes porcentajes de almidón de yuca incorporado. A medida que el porcentaje de almidón se incrementó entre un 0% y 7%p/v, el módulo de Young aumentó. Estos materiales alcanzaron esfuerzos de ruptura cercanos entre sí. S5P2A alcanzó un esfuerzo de 3877.9 kPa, superando al valor alcanzado por el material a partir del aceite original, bajo las mismas relaciones PU/PS y NCO/OH (P2A con un esfuerzo de ruptura = 1394.6 kPa).

Figura 31. Resultados prueba de tensión de SIN a partir de aceite de higuera modificado con diferentes % de almidón de yuca



En la figura 32 se observa el comportamiento de las curvas para materiales tipo SIN a partir de la suspensión 7%p/v (máximo almidón incorporado), con una relación NCO/OH=1. Las cuatro curvas, correspondientes a las diferentes relaciones PU/PS, muestran un comportamiento inicial muy similar, sus módulos están en un rango entre 11 y 17.5 kPa. A partir del 100% de elongación las pendientes cambian, disminuyendo con la relación PU/PS. Estos materiales alcanzaron esfuerzos de ruptura cercanos entre sí, al igual que sus energías de ruptura. El esfuerzo de ruptura mayor, fue para el S7P1A con un valor de 4550.7 kPa.

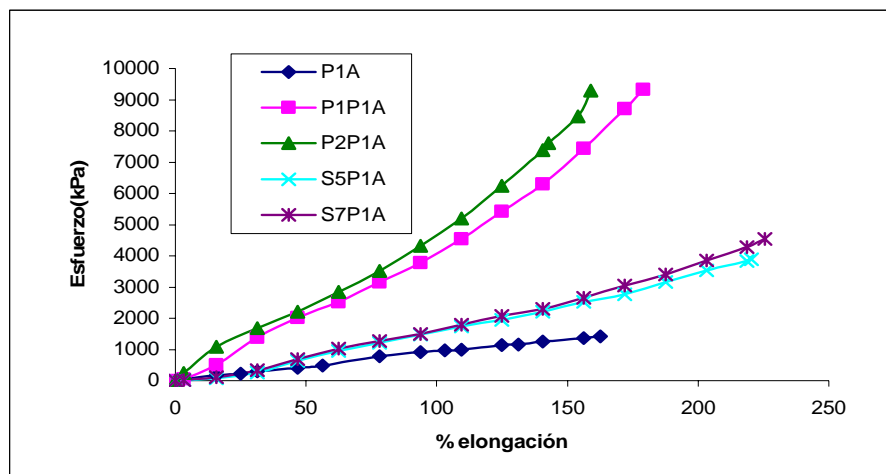
Figura 32. Resultados prueba de tensión de SIN a partir de la suspensión S7 (NCO/OH = 1)



En la figura 33 se observa en resumen los resultados de las pruebas de tensión para los SIN obtenidos del aceite original y del aceite modificado con pentaeritritol y almidón de yuca.

Los materiales obtenidos a partir de la modificación del aceite de higuera con pentaeritritol o almidón de yuca alcanzaron valores superiores de esfuerzo de ruptura, módulo y área bajo la curva, que los obtenidos para materiales a partir del aceite original. Para ambas relaciones NCO/OH se observa un comportamiento muy similar

Figura 33. Comparativo de los resultados prueba de tensión de SIN a partir de aceite con y sin modificación (NCO/OH = 1)



Los SIN a partir del aceite modificado con pentaeritrol, alcanzaron valores de esfuerzo de ruptura alrededor de 8 veces mayores a los alcanzados para SIN del aceite original. Las altas energías de ruptura muestran su resistencia y corroboran la dureza alcanzada por estos materiales. El aumento en la concentración de grupos hidroxilo a medida que se incorpora pentaeritrol, da a estos materiales una mayor reactividad y facilidad de entrecruzamiento de la red de poliuretano en presencia de la red de poliestireno, obteniendo materiales con mejora en sus propiedades.

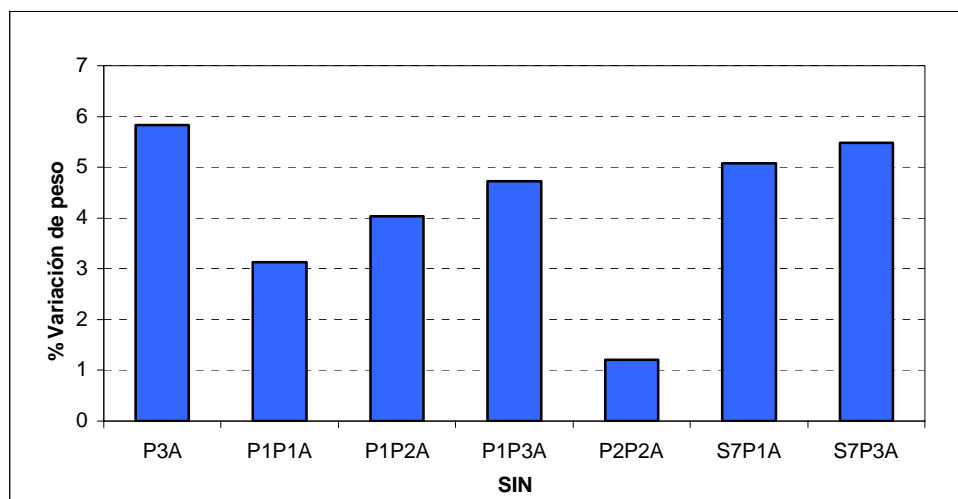
Los SIN a partir de aceite modificado con almidón de yuca, muestran propiedades similares, sin embargo los esfuerzos de ruptura superan solo 3 veces a los alcanzados para los SIN a partir del aceite original. El almidón actúa inicialmente como un donador de OH al aceite, visto en el aumento del índice de hidroxilo del aceite con la incorporación del almidón, y además al estar distribuido en el SIN como relleno provoca una mejor repartición del esfuerzo a través de los enlaces uretano, aumentando el grado de entrecruzamiento, resultando en una mejoría de las propiedades tensiles de estos materiales.

3.4.1.5 Extracción SOXHLET con tolueno.

Por medio de la extracción con tolueno, se pudo estimar el porcentaje de poliestireno lineal que contenían los SIN sintetizados. Este porcentaje osciló entre

1.21 y 5.84 % en peso, correspondiendo este último valor al SIN obtenido de aceite sin modificar. En la figura 34. se puede observar la variación para algunas muestras arbitrarias y cómo, para un mismo polioli en la medida en que el SIN tiene una relación PU/PS menor, el poliestireno lineal presente aumenta. El porcentaje restante, entre un 94 – 98.8% en peso, corresponde al poliestireno ramificado, el cual es de nuestro interés.

Figura 34. Variación de peso de las muestras sometidas a extracción con tolueno.



3.4.1.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los termogramas obtenidos durante el TGA realizado a los SIN fueron analizados partiendo de las temperaturas que representaban cambios significativos de descomposición. De estos termogramas, las temperaturas T_i y T_f corresponden a la temperatura inicial y temperatura final de descomposición del SIN, y se encuentran en los rangos de temperatura de 269.88-299.74°C para T_i y de 482.82-497.94°C para T_f . Las temperaturas T_1 , T_2 Y T_3 corresponden a las temperaturas de las etapas de descomposición por las que pasa el material. La estabilidad térmica de los SIN fue evaluada por comparación de temperaturas de descomposición en las diferentes etapas y por los valores de sus porcentajes de residuos. Los valores de descomposición de todos los SIN se encuentran entre 270-498°C que corresponde a un rango de pérdida de peso de 2.53 – 97.33%. (Ver anexo C).

Del análisis termogravimétrico realizado a todos los SIN se puede observar que los IPN's son estables por debajo de 270°C y completamente degradados alrededor de los 498°C. Las curvas de TGA de los SIN muestran tres significativas degradaciones térmicas para los rangos de temperaturas de 280-295, 318-388 y 382-480°C.

Los SIN muestran inicialmente un intervalo de pérdida de peso de 8.00-14.67% para el rango de temperatura de 280-295 °C; este intervalo corresponde a la primera etapa del proceso de degradación térmica. La disminución de peso en esta etapa es atribuida a la pérdida de humedad, hidrocarburos alifático lineales del aceite de higuera sin modificar y modificado, partículas de almidón y oligómeros. La pérdida de peso en la segunda etapa, que se encuentra en el rango de temperatura de 318-388°C con un intervalo de pérdida de peso de 40.00-55.33%, se atribuye a la degradación del poliestireno lineal y/o a los pseudo IPN's. Las mayores pérdidas de peso de los IPN's ocurren en la tercera y última etapa, que se encuentra en el rango de temperatura de 382-480°C y corresponde a un intervalo de pérdida de peso de 82.67-86.33% en el que se da la completa descomposición de los IPN's reticulados.

El análisis permitió observar que todos los SIN presentaban un comportamiento similar durante su proceso de degradación, como se puede ver en las gráficas del anexo C. Los SIN más resistentes, en general, a la descomposición por temperatura fueron los provenientes del aceite de higuera modificado con almidón de yuca con mayor relación NCO/OH y mayor porcentaje de estireno, seguidos por los de aceite de higuera sin modificar y, finalmente, por los de aceite de higuera modificado con pentaeritritol, para las mismas condiciones de NCO/OH y estireno.

3.4.1.7 Características de flamabilidad.

Los SIN fueron expuestos a llama directa para observar su comportamiento. Inicialmente se tomó la precaución de caracterizar el comportamiento según el origen del SIN (relación PU/PS, NCO/OH, aceite modificado o sin modificar). Sin embargo las características de la llama y el material fueron en general iguales

para todos los casos. Estas fueron: llama amarilla intensa, formación de humo negro y espeso, formación de hollín, goteo, chispas y al retirar la llama, el SIN presentó la tendencia a mantener y propagar la combustión.

3.4.1.8 Microspía óptica

La microscopía óptica es utilizada en el estudio de la morfología de materiales como una herramienta previa a la microscopía de barrido electrónico SEM y de transmisión electrónica TEM, permitiendo hacer un análisis general de la topología del material. A simple vista, las láminas de SIN obtenidas a partir del aceite de higuera modificada con pentaeritritol, muestran una adecuada distribución de fases PU-PS en el material ya que todos los materiales obtenidos son translúcidos; este es un criterio utilizado en el análisis de la distribución de fases en IPN's. ⁽³¹⁾

Las microfotografías realizadas a los diferentes materiales se muestran en las figuras 35, 36, 37 y 38.

En la figura 35 se muestra el incremento de los dominios de la fase PS a medida que aumenta su fracción másica dentro de una misma red de PU obtenida de la modificación del aceite de higuera con pentaeritritol para relaciones NCO/OH =1 (figura 35 a, b y c) y NCO/OH=0.85 (figuras 35 d, e y f). De igual forma, es posible observar para un mismo porcentaje en peso de PS, diferencias en los tamaños de los dominios de su fase para las dos relaciones de NCO/OH (figuras 35 a y d; b y e; y d y f). Se observa que la densidad de entrecruzamiento de la red de poliuretano es menor para una relación NCO/OH=0.85, lo que permite que la red de poliestireno llene estos espacios, con lo cual aumentan los dominios de sus fases, es decir, se observa una morfología del material menos homogénea (figuras 35 d, e y f).

Es posible que los dominios observados no se encuentren formados por poliestireno puro, sino simplemente dominios de una fase rica en poliestireno que contiene en menor proporción poliuretano.

Figura 35. Microscopía óptica de los SIN de aceite modificado con pentaeritritol y estireno: (a) P0P1A, (b) P0P2A, (c) P0P3A, (d) P0P1B, (e) P0P2B y (f) P0P3B.

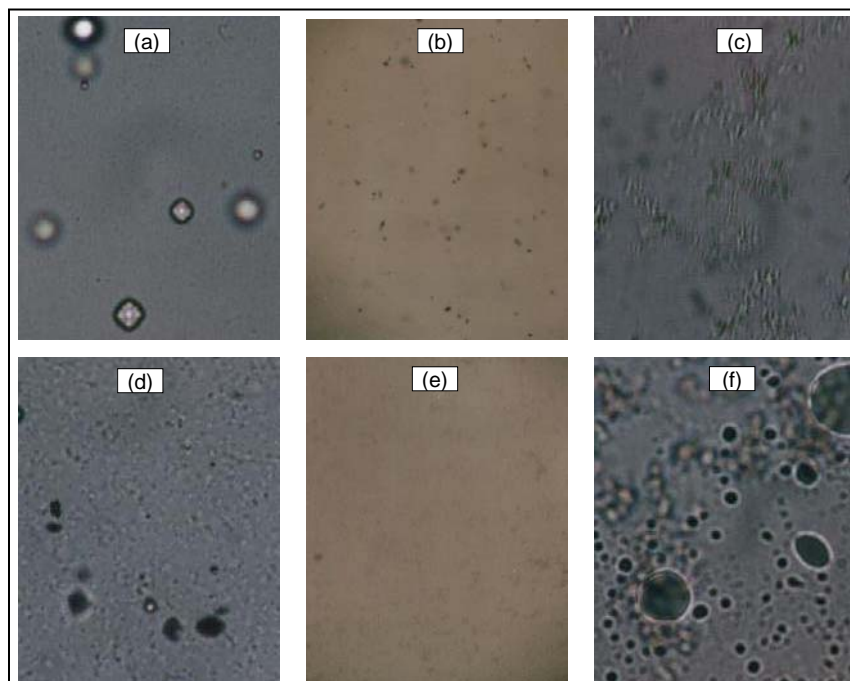
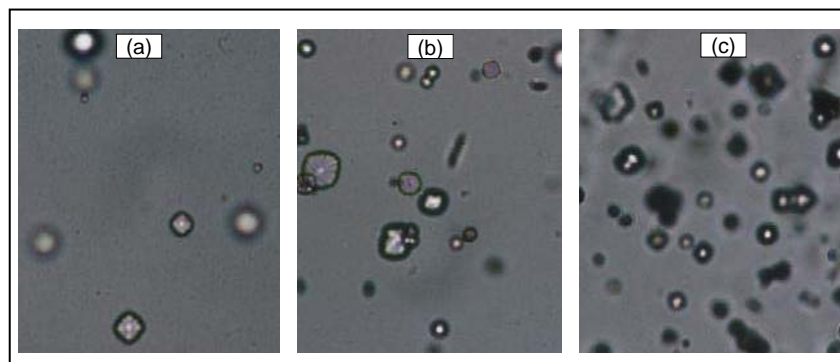


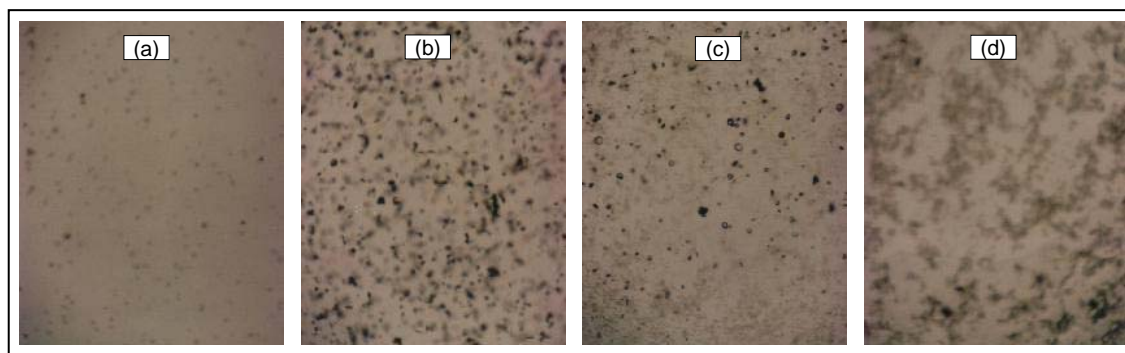
Figura 36. Microscopía óptica de los SIN: (a) P0P1A, (b) P1P1A y (c) P2P1A. (PU/PS = 80/20 y NCO/OH = 1)



La figura 36 muestra para un mismo porcentaje en peso de poliestireno (20%) el efecto del incremento de pentaeritritol, modificante del aceite de higuera. Se observa un aumento de puntos claros con el aumento del porcentaje de pentaeritritol. Estos puntos claros, donde la luz se difracta, se deben a la presencia de cristales de pentaeritritol que no reaccionaron. Además, se puede observar una

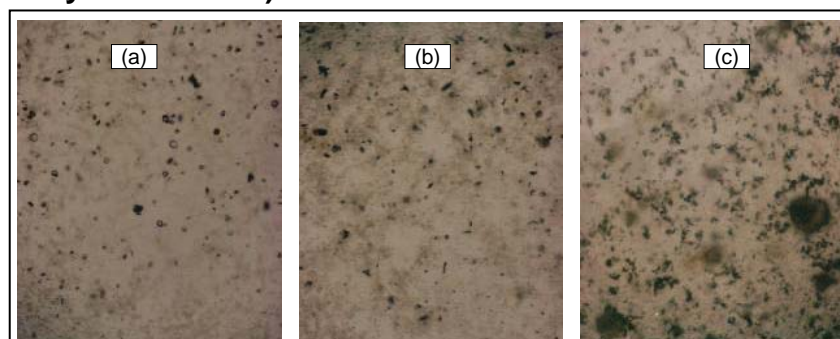
mejor distribución de las fases PU-PS en la matriz debido a que un aumento en el índice de hidroxilo en el polioli reduce el tamaño de los dominios de poliestireno dentro de la red de poliuretano, obteniéndose materiales con mayor dureza y esfuerzo de ruptura.

Figura 37. Microscopía óptica de los SIN de aceite modificado con almidón de yuca y estireno: (a) S1P0A, (b) S1P1A y (c) S1P2A y (d) S1P3A



La opacidad observada en las láminas de SIN obtenidas del aceite de higuera modificado con almidón se debe a las partículas de almidón presentes en las suspensiones. Las figuras 37 y 38 muestran las microfotografías tomadas a estos materiales. En la figura 37 se puede observar una distribución de fases en donde los dominios de poliestireno, correspondientes a los puntos menos oscuros, aumentan en número y tamaño con el incremento de su porcentaje en peso dentro de una misma red de poliuretano con relación $NCO/OH = 1$. Sin embargo, no es posible observar cambios en los dominios de la fase de poliestireno para diferentes densidades de entrecruzamiento.

Figura 38. Microscopía óptica de los SIN: (a) S1P2A, (b) S5P2A y (c) S7P2A (PU/PS =70/30 y NCO/OH =1)



La figura 38 muestra para un mismo porcentaje en peso de poliestireno el efecto del incremento del almidón de yuca, visualizado en el aumento de puntos oscuros con el incremento del porcentaje de almidón.

3.4.1.9 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La morfología y miscibilidad de las dos redes poliméricas PU-PS que componen los SIN tienen gran influencia en las propiedades mecánicas de los materiales y pueden ser estudiadas por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En un termograma, dos cambios separados en la línea base indican un sistema inmiscible y corresponderían a la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada polímero en el material. Sin embargo, para la mayoría de termogramas obtenidos en este estudio, (ver anexo I) se observa solo un cambio en la línea base, lo que indica un alto grado de miscibilidad y, por lo tanto, una morfología homogénea desarrollada para materiales con altos valores de dureza y esfuerzo de ruptura.

En la tabla 15. se observan las T_g para algunos de los SIN obtenidos; allí se aprecia el efecto de la relación PU/PS sobre las T_g . Para todas las muestras estudiadas es clara la marcada influencia de la fase de PU en la T_g del SIN, la cual se incrementa en la medida en que aumenta el porcentaje de PS y disminuye el volumen libre interreticular en el material, como ocurre para las muestras PUAS5, S5P1A y S5P3A y para las muestras P1P1A, P1P2A Y P1P3A. Para estas últimas, a pesar de que la funcionalidad de la red de PU es la misma, la T_g de la muestra P1P2A es mayor que la T_g de la muestra P1P3A que contiene mayor porcentaje de PS, debido a que la primera posee una mejor distribución de fases y sus dominios de PS son mas pequeños, resultando un aumento del área de contacto PU-PS que favorece las interacciones entre los electrones π del anillo aromático del PS y los grupos N-H de la red de PU. Esta posible explicación ha sido también encontrada en otros trabajos sobre IPN's de poliuretano y poliestireno, aunque no derivado del aceite de higuera, en los cuales se ha presentado un efecto similar ⁽³²⁾; sin embargo, el área de contacto PU-PS sigue siendo mayor para la muestra P1P3A que para la muestra P1P1A que contiene menos cantidad de PS.

Tabla 15. Resultados obtenidos en el análisis por DSC.

Muestras	Temperatura de Transición Vítrea Tg (°C)
PUAS5*	-3,84
S5P1A	1,65
S5P3A	3,14
P1A	-10,71
P1P1A	-3,29
P1P1B**	0,23
P1P2A	18,22
P1P3A	6,82

* Poliuretano obtenido a partir de aceite de higuera modificado con 5%p/v de almidón.

** El termograma de la muestra P1P1B, presenta además de la Tg, un cambio en la línea base de muy poca intensidad 74,60°C.

Las diferencias entre las Tg de las muestras P1P1A Y P1P1B están influenciadas por la relación NCO/OH que interviene en la densidad de entrecruzamiento de la red de PU en el SIN. Para estas dos muestra que poseen la misma cantidad de PS y la misma cantidad de modificante para la red de PU es posible observar un incremento en la Tg de la red menos reticulada, debida posiblemente, a un menor volumen libre interreticular entre las redes PU-PS que posee. Esto se debe a que la estructura de la red de PU ha de ser menos densa en entrecruzamiento que la primera, lo que permite una menor libertad de movimiento entre las redes. Sin embargo, en el termograma de esta muestra es posible observar un cambio de baja intensidad en la línea base debido a los dominios de poliestireno, que confirma una morfología menos homogénea.

Por otra parte, para las muestras P1A, P1P1A Y S5P1A, que contienen una misma relación PU/PS Y NCO/OH, se observa que el modificante en la red de PU interviene en el incremento de la Tg del material desde -10,71 a 1,65 °C; esto debido a la mayor funcionalidad de la red. (Ver termogramas anexo I)

CONCLUSIONES

1. Con base en los resultados de nuestra investigación se puede concluir que los IPN's poliuretano/poliestireno simultáneamente formados a partir de polioles obtenidos del aceite de higuera modificado con pentaeritritol y las suspensiones producto de la incorporación del almidón, sintetizados para relaciones $NCO/OH=1$ y $NCH/OH=0.85$, bajo las mismas condiciones de reacción, tiempo y temperatura de curado, cantidad de catalizador, cantidad de iniciador y cantidad de agente entrecruzante, poseen mayores propiedades ténsiles, mayor resistencia al ataque químico y mayor dureza, en comparación con los SIN sintetizados a partir del aceite de higuera sin modificar; y que se mantiene la tendencia del aumento en estas propiedades en función de la cantidad de modificador(pentaeritritol o almidón de yuca).
2. En el caso de los polioles obtenidos por medio de la reacción de transesterificación del aceite con el pentaeritritol, este aumento en las propiedades se debe al incremento de la densidad de entrecruzamiento de la red de poliuretano debido al aumento en la funcionalidad del poliol utilizado. En el caso de las suspensiones producto de la incorporación del almidón de yuca, el incremento en las propiedades se debe, probablemente al doble efecto del almidón, ya sea que este actúa como punto de entrecruzamiento, debido a los grupos hidroxilo que posiblemente reaccionaron para formar enlaces uretano o como relleno de la red de poliuretano dentro del SIN.
3. Los resultados obtenidos en las pruebas de termogravimetría, calorimetría diferencial y microscopía óptica, reflejan una compleja estructura química, con una alta estabilidad térmica, un alto grado de miscibilidad de las fases poliuretano-poliestireno y, en consecuencia, una morfología más homogénea en los materiales con mayor cantidad de modificante y relación NCO/OH .

RECOMENDACIONES

1. Se recomienda realizar estudios de las propiedades viscoelásticas del material, estudios que no se pueden realizar en el país debido a que no se cuenta con la tecnología, y que pueden revelar aspectos fundamentales sobre la estabilidad de las fases en estudio. De la misma forma se recomienda realizar análisis de microscopía de barrido y/o transmisión electrónica para estudiar el tamaño de los dominios de las fases presentes.
2. Otro de los aspectos que sería importante estudiar para complementar este trabajo, sería el de la búsqueda de una técnica de polimerización para relaciones PU/PS por debajo de 60/40, con el fin de obtener una gama de materiales más amplia y por ende de propiedades físicas, químicas, mecánicas y térmicas.
3. Se recomienda ampliar la investigación tomando en cuenta variables como la cantidad de catalizador, cantidad de iniciador y agente entrecruzante, que pueden afectar la morfología del material y así controlar adecuadamente las propiedades finales de este.

BIBLIOGRAFIA

1. Achaya K.T. Chemical derivatives of castor oil. Journal of the American oil chemists' society, Nov. 1971. Vol. 48, 758-763.
2. Frisch H.L, K.C. Frisch, D. Klemperer, "Interpenetrating polymer networks: Chemical properties of crosslinked polymers", en *Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers*, S.S. Labana, ed., Academic Press, New York, (1977).
3. Yenwo G.M., J.A. Manson, J. Pulido, L.H. Sperling, A. Conde, N. Devia, "Castor oil based interpenetrating polymer networks: Synthesis and characterization", *J. Appl. Polym. Sci.* 21(6), 1531 (1977).
4. Sperling L.H., J.A. Manson, G.M. Yenwo, N. Devia, J. Pulido, A. Conde, "Novel Plastics and Elastomers from Castor Oil Based IPN's: A Review of an International Program", en *Polymer Alloys*, D. Klemperer and K.C. Frisch, eds., Plenum Press, New York, (1977).
5. N. Devia, J.A. Manson, H. Sperling, A. Conde. Simultaneous interpenetrating networks based on castor oil elastomers and polystyrene. V. Behavioral trends and analysis. Journal of applied polymer science, 1979. Vol.24, 559-582.
6. Sperling L.H. *Interpenetrating polymer networks and related materials*, Plenum Press, New York (1981).
7. V.G. Kumar, M. Rama Rao, T.R. Guruprasad, K.V.C. Rao. Correlation of mechanical property crosslink density and thermogravimetric behavior of castor oil polyurethane – polystyrene divinyl benzene simultaneous IPN networks. Journal of applied polymer science, 1987. Vol.34, 1803-1815.

8. Patel P.y Suthar B. Interpenetrating polymer Networks form castor Oil-based polyurethane and poly (Methyl methacrylate). *Polymer Journal*, Vol. 23, 1987. 399-402.
9. Patel P.y Suthar B. Interpenetrating polymer Networks form castor Oil-based polyurethane and poly (ethyl methacrylate). *Polymer*, 1990, Vol. 31, Feb.
10. Suthar. Thermal stability of castor Oil based interpenetrating polymer networks. *Termochimica Acta*, 228, 1993. 213-218.
11. S.B. Pandit, S.S. Kulkarni, V.M. Nadkarni. Interconnected interpenetrating polymer networks of polyurethane and polystyrene. 2. structure-property relationships. *Macromolecules*, 1994. Vol.27, #16, 4595-4604
12. Ngoc Buu Trân, Jean Vialle, Quang Tho Pham. Castor oil – based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil-nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. *Polymer*, 1997. Vol. 38, #10, 2467.
13. Susheela Bai, S.V. Khakhar, V.M. Nadkarni. Mechanical properties of simultaneous interpenetrating polymer networks of castor oil based polyurethane and polystyrene. *Polymer*, 1997. Vol. 38, #17, 4319-4323.
14. L. H Sperling y V. Mishra. The current Status of Interpenetrating Polymer Networks. *Polymers for advanced technologies*, 1998, Volume 7, pp 197-208.
15. Siddaramaiah. Characterization of castor based interpenetrating polymer networks of PU/PS. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 68. 1998, 1739-1743.
16. Siddaramaiah. Interpenetrating polymer Networks from castor Oil-based polyurethane and polystyrene. *Polymer*, 1999, Vol. 63, 305-309.

17. Prashantha K., Vasanth Kumar Pai K., Sherigara B. S., Prasannakumar S. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly (2- hydroxyethylmethacrylate) Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. *Polymer*, 1999. Vol. 40, 3153-3163.
18. Kabasakal, Gunner. Use of castor Oil in the preparation of various Oils-based binders. *Journal of Coatings Technology*. Vol 68, N. 860, Sep. 1996.
19. Athawale. Eur. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and polymethylmethacrylate. *Polymer Journal*, Vol. 34, 1998. 1447-1451.
20. Schurchardi U., Sercheli R., Matheus Vargas. Transesterification of vegetable oils; a review. *Chem. Soc Vol. 9 N° 1*, 1998, 199-210.
21. Sonal Desai, I.M. Thakore, B.D. Sarawade, Surekha Devi. "Structure- Property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker", *Polym. Eng. Sci.* 40(5), 1200 (2000).
22. Seung Kyu H. A. The crosslinking of polyurethane incorporated with starch granules and the rheological properties: Influences of starch content and reactions conditions. *Macromolecules. Matter. Eng.*, 2003, 288, 569-577.
23. Siddaramaiah. J. Structure property relationship the starch-filled chain-extended polyurethane. *Appl. Polym. Sci.*, Vol 90. 2003, 2945-2954.
24. Saunders J.H. The relations between polymer structure and properties in urethanes. *Polyurethanes: chemistry and technology*. New York, interscience 1964. 1259-1322.
25. Soo Sung Lee, Sung Chul Kim. Polyurethane interpenetrating polymer networks (IPN's) synthesized under high pressure. 4. Compositional variation of

- polyurethane-polystyrene IPN's and linear blends. *Macromolecules*, 1985. Vol.18, #11, 2173-2179.
26. Pulido J.E., G.M. Yenwo, L.H. Sperling, J.A. Manson, "Propiedades mecánicas de nuevos polímeros con base en aceite de higuera y estireno", *Revista de la Universidad Industrial de Santander: Investigaciones*, 7(7), 35, (1977).
27. Billmeyer F. *Ciencia de los polímeros*. 1975; 23-24.
28. Pulido F. Jorge. Fracture behavior and mechanical properties of urethane elastomers, interpenetrating polymer networks and solution-type graft copolymers based on castor oil and polystyrene. Trabajo de maestría en ingeniería química. Lehigh University. 1976
29. Duarte Diana y Valdivieso María L. Obtención y Caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de Aceite de higuera modificado. Trabajo de Grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander. 2004
30. Escalante Susana y Socarras Jorge. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de metileno difenil diisocianato (MDI) y aceite de higuera modificado con almidón de yuca. Trabajo de Grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander. 2005.
31. Hourston Douglas, Bates J.S., y Grandwell Michael H.S. TMXDI-based poly(ether urethane)/ polystyrene interpenetrating polymer networks: 1. Morphology and thermal properties. *Polymer* Vol 39 number 15, 1998.
32. Hourston Douglas, Bates J.S., y Grandwell Michael H.S. TMXDI-based poly(ether urethane)/ polystyrene interpenetrating polymer networks: 2. T_g behaviour, mechanical properties and modulus-composition. Vol 39 number 23, 1998.

ANEXOS

ANEXO A.

**COPIA ANÁLISIS DE ACIDOS GRASOS POR CROMATOGRFÍA DE GASES
DE ALTA RESOLUCIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA**

Bucaramanga, 22 de octubre de 2003

Profesor

JORGE ENRIQUE PULIDO

GRUPO DE INVESTIGACIONES EN POLÍMEROS

UIS/Presente

Estimado profesor Pulido:

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

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

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

Muy cordialmente,



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

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

1. DATOS GENERALES

ENTIDAD SOLICITANTE: GRUPO DE INVESTIGACIONES EN POLÍMEROS

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

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

FECHA: Octubre 17/2003

No DE SERVICIO(S): 981055

2. DESCRIPCIÓN DEL ANÁLISIS

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

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de la muestra

3.1.1. Reactivos y materiales

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

3.1.2. Derivación y extracción

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

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

3.2 Parámetros analíticos

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

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

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

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

Gases *Carrier:* Helio (99.995%)

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

Fuente de Iones Temperatura (° C): 250 Presión (torr): 3.2 x 10⁻⁵ (N₂)
 Línea de transferencia (° C): 285

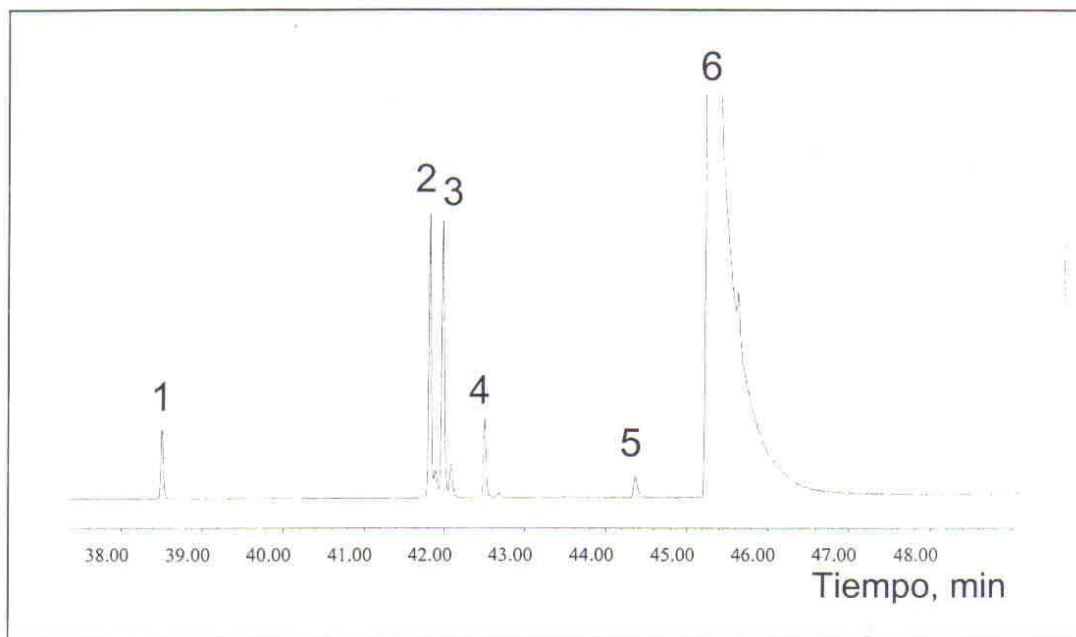
Modo Full scan: X SIM: -----

4. RESULTADOS

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

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

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



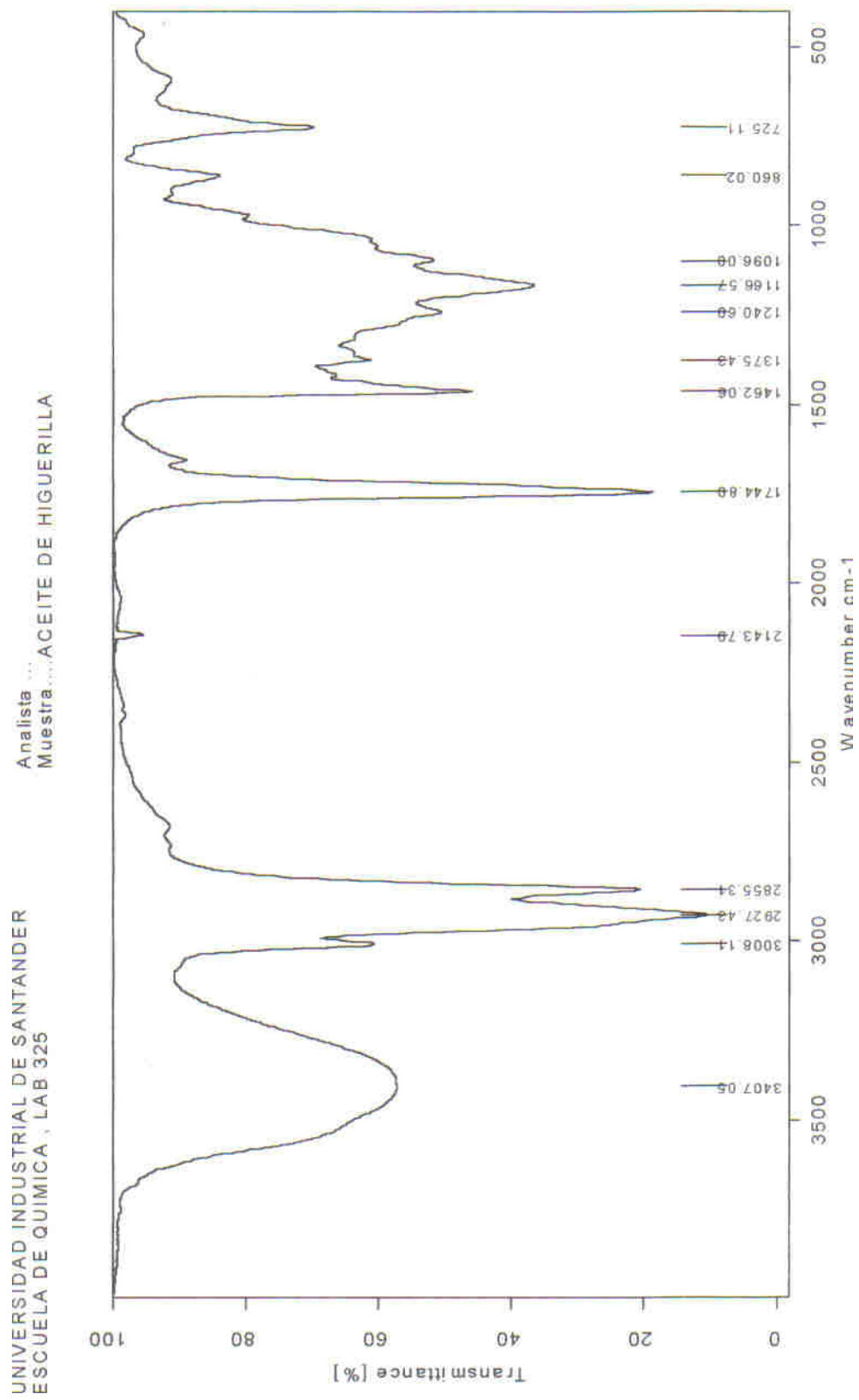
Cantidad relativa (%) de ácidos grasos mayoritarios
presentes en el aceite de higuera

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

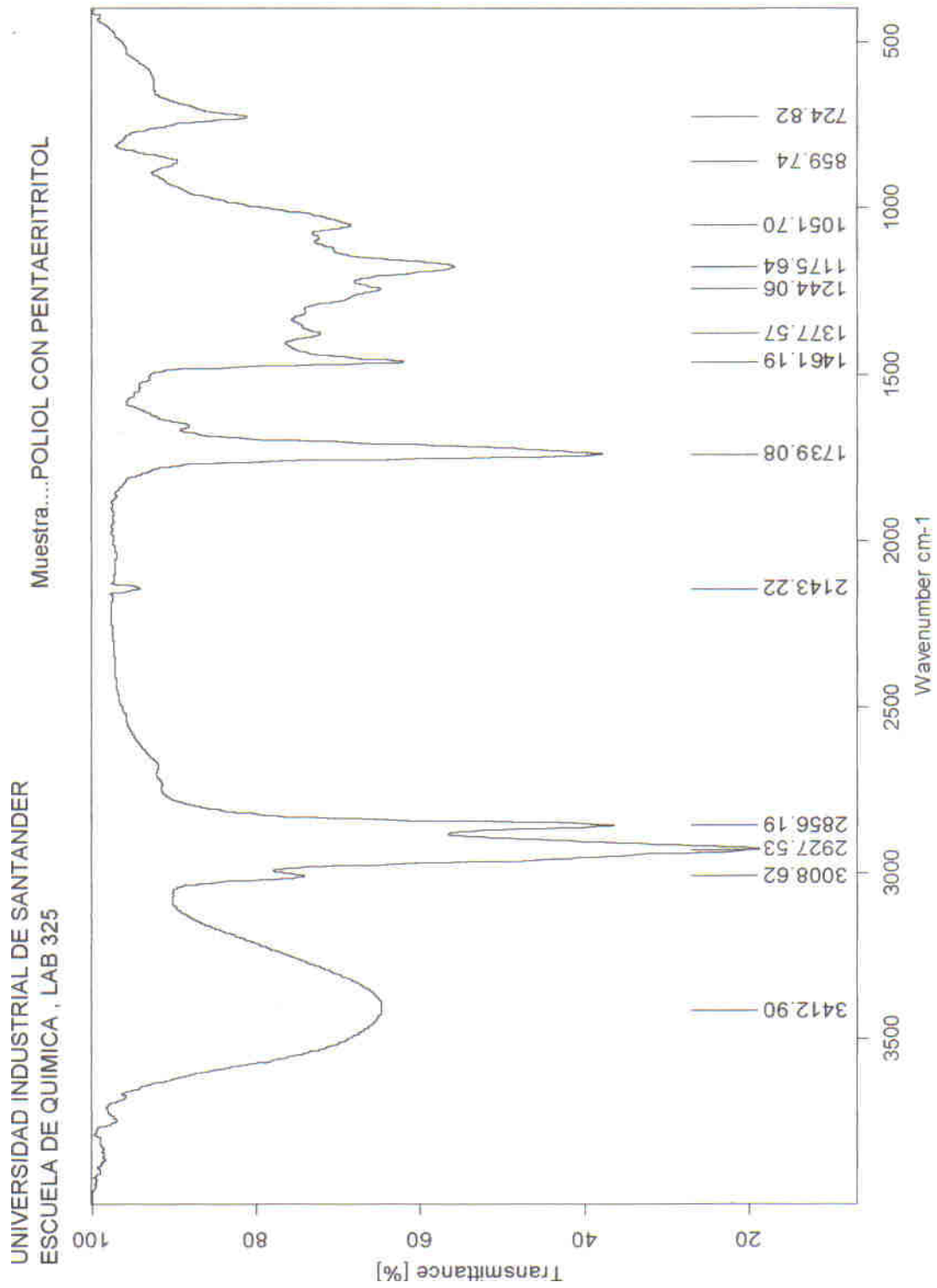
Columna DB 1 (60 m). Inyección *split* (1:30, vol. 2 μ L).
Programación del horno: 100°C @ 2°C/min 140°C (1 min)
@ 5°C/min 270°C (15 min). Inyector: 250°C. MSD: 230°C.

ANEXO B

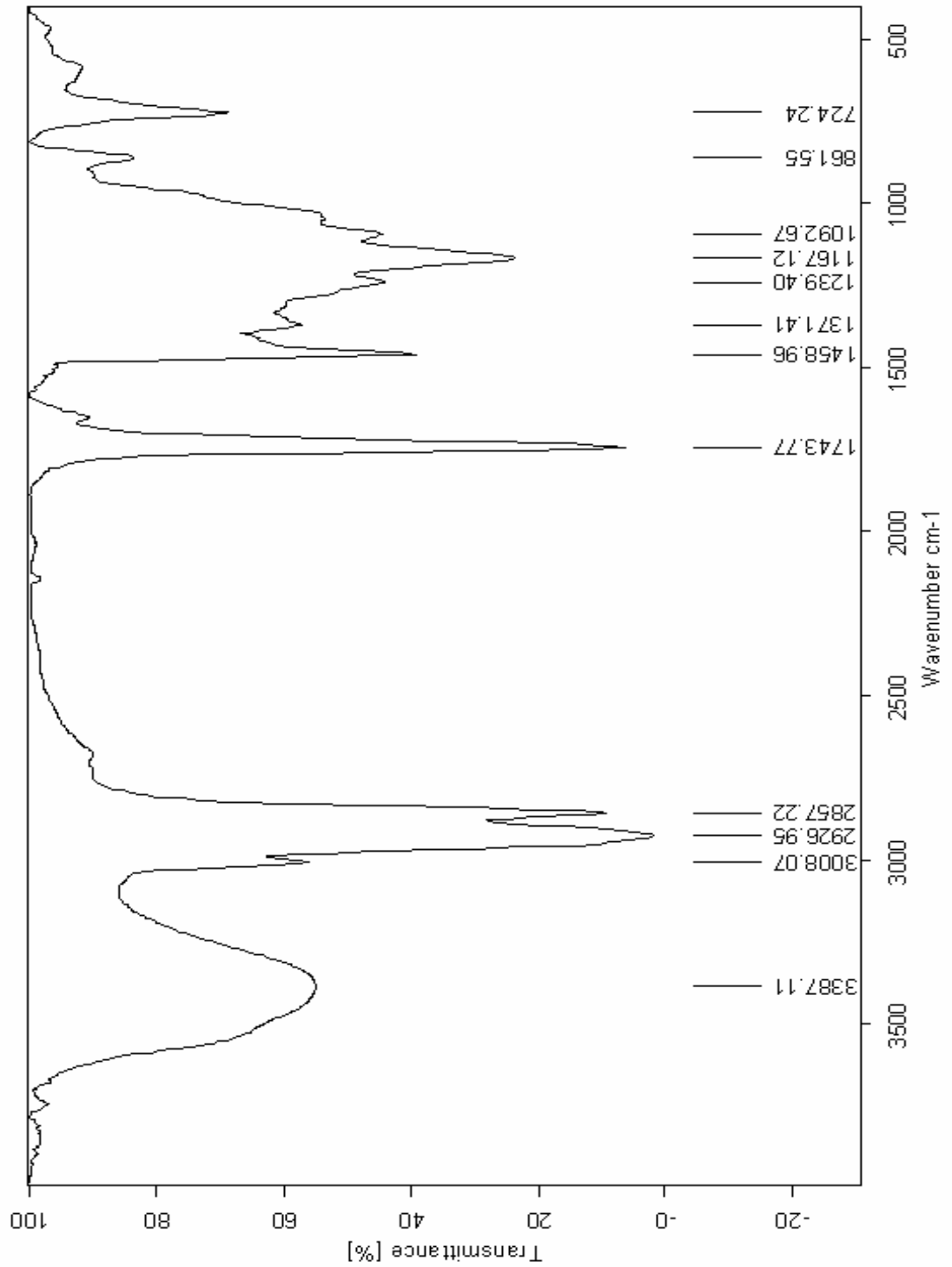
ANÁLISIS DE INFRARROJO REALIZADOS AL ACEITE DE HIGUERILLA, A UN POLIOL PRODUCTO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN CON PENTAERITRITOL Y UNA SUSPENSIONES PRODUCTO DE LA INCORPORACIÓN DE ALMIDÓN DE YUCA AL ACEITE.



B.1 ACEITE DE HIGUERILLA



B.2 ACEITE MODIFICADO CON PENTAERITRITOL



B.3 ACEITE CON INCORPORACIÓN DE ALMIDÓN DE YUCA

ANEXO C

COPIA DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS REALIZADOS A LOS SIN

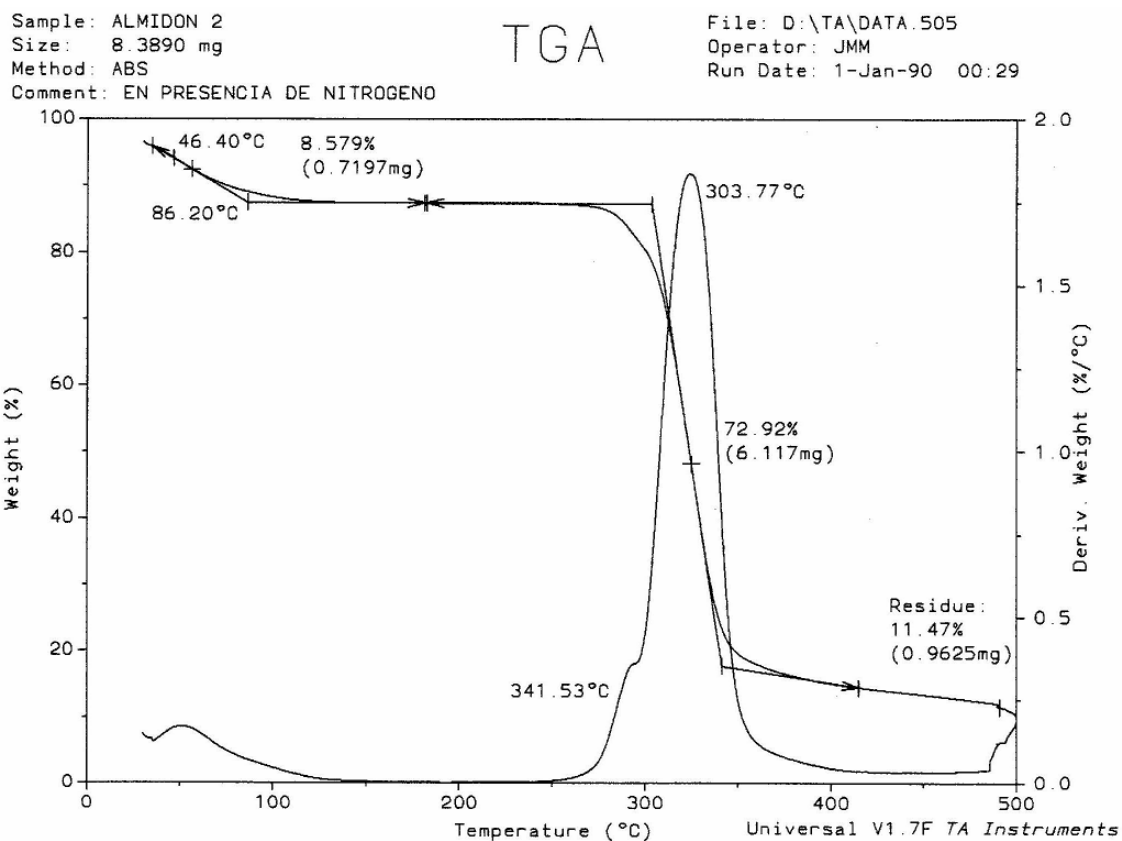
C1. Datos obtenidos del estudio de TGA para los SIN

Nombre SIN	Proceso	Temperatura, °C	Pérdida de peso %
PU/PS= 90/10			
P0A	T _i	297	3.85
	T ₁	315	15.38
	T ₂	370	46.15
	T ₃	474	91.92
	T _f	487	96.92
	Residuo		0.09576
P1P0A	T _i	271	3.33
	T ₁	298	14.67
	T ₂	360	37.33
	T ₃	480	80.67
	T _f	493	91.33
	Residuo		0.2319
P1P0B	T _i	275	2
	T ₁	300	10.67
	T ₂	365	37.33
	T ₃	470	84.00
	T _f	490	86.00
	Residuo		2.3070
S7P0A	T _i	296	3.08
	T ₁	323	20.00
	T ₂	383	52.92
	T ₃	465	90.38
	T _f	485	96.92
	Residuo		1.5980
PU/PS= 80/20			
P1B	T _i	293	2.67
	T ₁	310	10.00
	T ₂	367	37.33
	T ₃	470	85.67
	T _f	483	94.67
	Residuo		2.9770
P0P1A	T _i	279	3.00
	T ₁	301	12.67
	T ₂	360	34.67
	T ₃	468	82.67
	T _f	490	95.87
	Residuo		1.9800
P2P1A	T _i	270	5.2
	T ₁	281	10.00
	T ₂	364	36.67
	T ₃	382	86.33
	T _f	498	95.20

	Residuo		1.5000
PU/PS= 70/30			
P0P2A	T _i	279	2.67
	T ₁	304	14.00
	T ₂	362	37.33
	T ₃	463	84.00
	T _f	491	97.33
	Residuo		1.981
P2P2A	T _i	272	4.67
	T ₁	395	14.67
	T ₂	362	38.00
	T ₃	480	82.67
	T _f	498	91.67
	Residuo		1.140
S1P2A	T _i	296	5.38
	T ₁	317	18.08
	T ₂	380	50.77
	T ₃	475	93.08
	T _f	485	96.92
	Residuo		1.218
S5P2A	T _i	298	3.53
	T ₁	322	19.33
	T ₂	388	53.33
	T ₃	458	86.67
	T _f	487	96.00
	Residuo		1.013
PU/PS= 60/40			
P3A	T _i	300	4.00
	T ₁	318	14.61
	T ₂	383	46.92
	T ₃	471	88.46
	T _f	485	95.38
	Residuo		0.04536
P3B	T _i	292	3.00
	T ₁	302	10.00
	T ₂	318	40.00
	T ₃	460	78.67
	T _f	483	92.00
	Residuo		2.7430
P1P3A	T _i	270	2.67
	T ₁	302	13.33
	T ₂	360	31.33
	T ₃	473	80.00
	T _f	492	94.67

	Residuo		2.5290
P1P3B	T _i	270	2.53
	T ₁	280	8.00
	T ₂	360	34.67
	T ₃	469	82.67
	T _f	494	95.67
	Residuo		2.8620
S7P3A	T _i	299	6.00
	T ₁	323	21.00
	T ₂	388	55.33
	T ₃	462	87.33
	T _f	486	94.67
	Residuo		3.1960

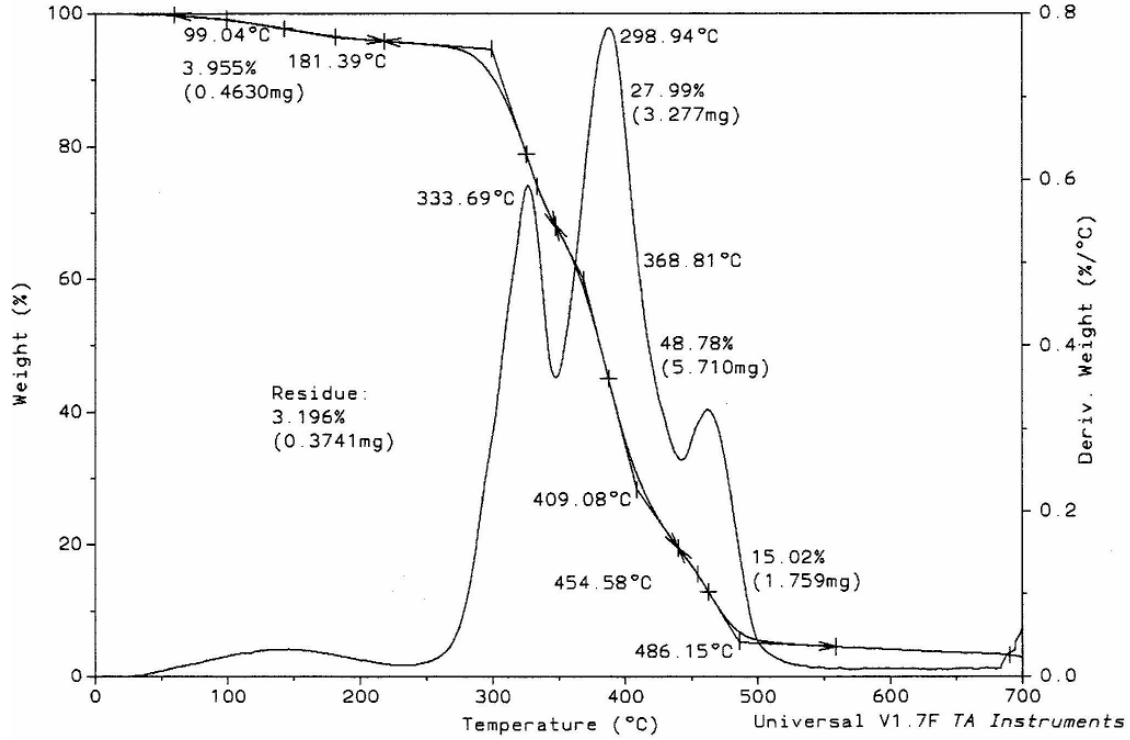
C2. Termogramas obtenidos para cada muestra



Sample: S7P3A
 Size: 11.7070 mg
 Method: LINA
 Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

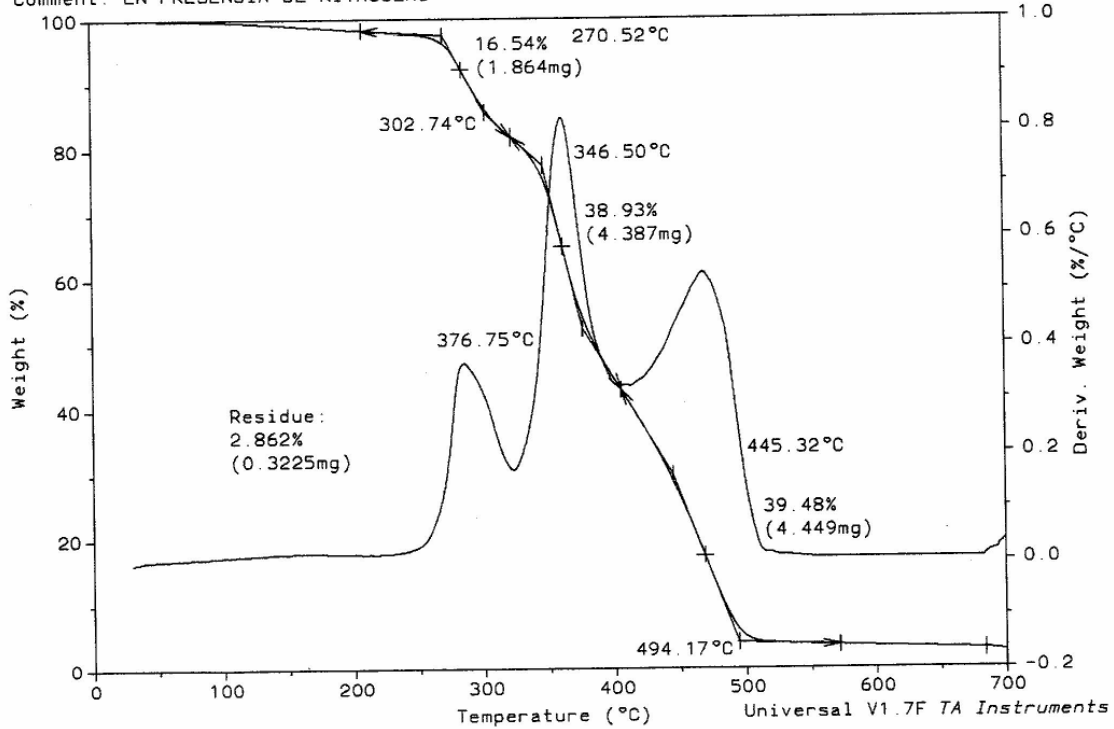
File: D:\TA\DATA.480
 Operator: JMM
 Run Date: 1-Jan-90 00:30



Sample: P1P3B
 Size: 11.2680 mg
 Method: LINA
 Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

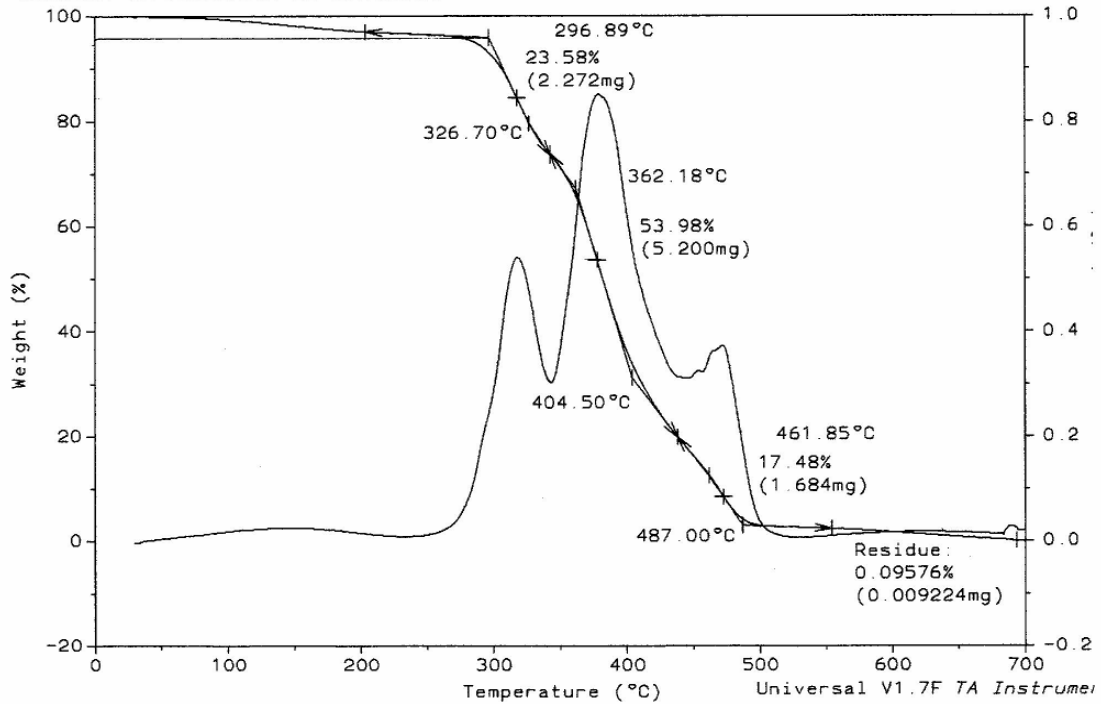
File: D:\TA\DATA.472
 Operator: JMM
 Run Date: 1-Jan-90 06:27



Sample: POA
 Size: 9.6330 mg
 Method: LINA
 Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

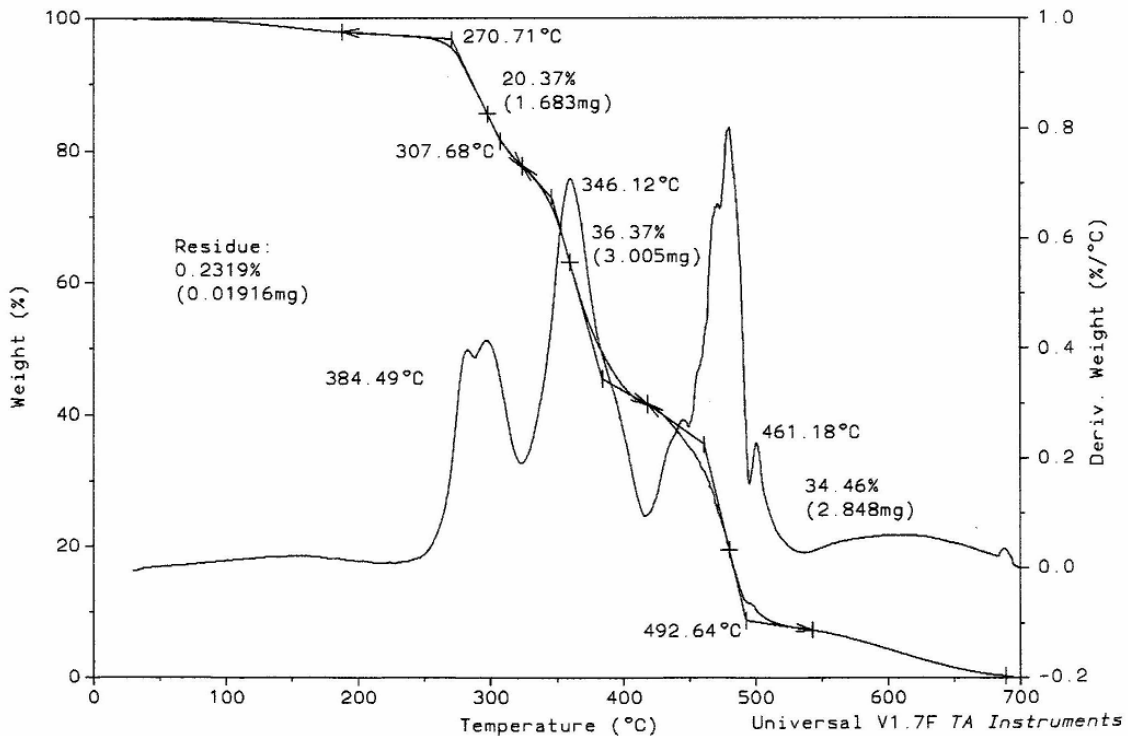
File: D:\TA\DATA.464
 Operator: JMM
 Run Date: 1-Jan-90 01:01



Sample: P1POA
 Size: 8.2640 mg
 Method: LINA
 Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

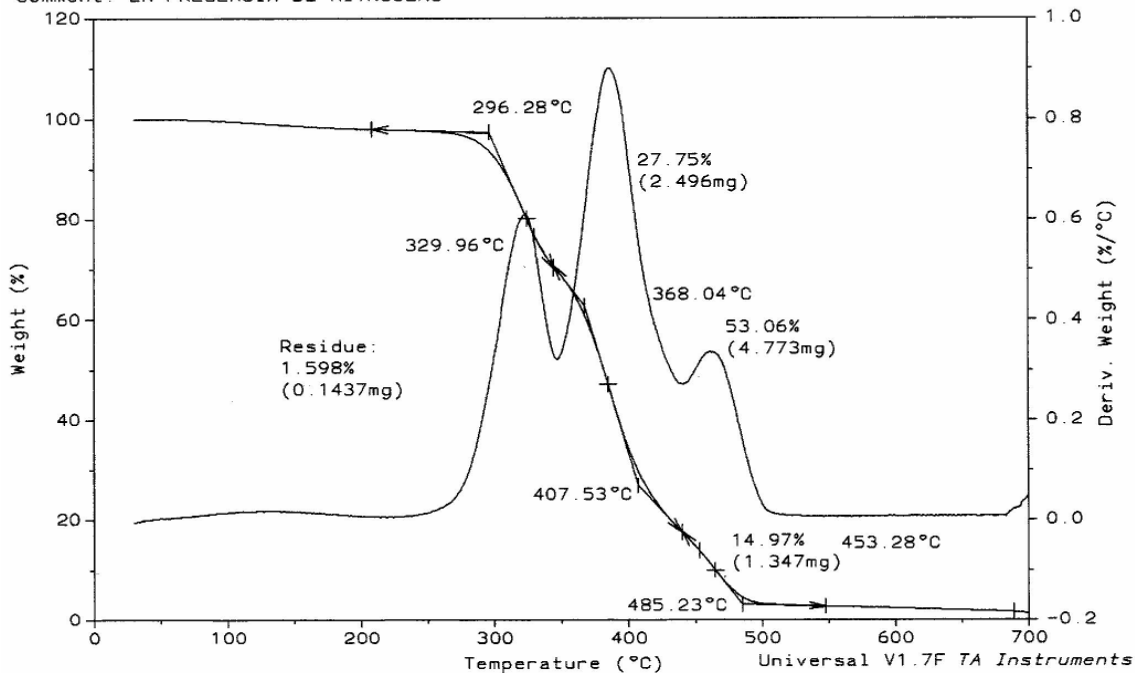
File: D:\TA\DATA.469
 Operator: JMM
 Run Date: 1-Jan-90 01:05



Sample: S7POA
 Size: 8.9950 mg
 Method: LINA
 Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

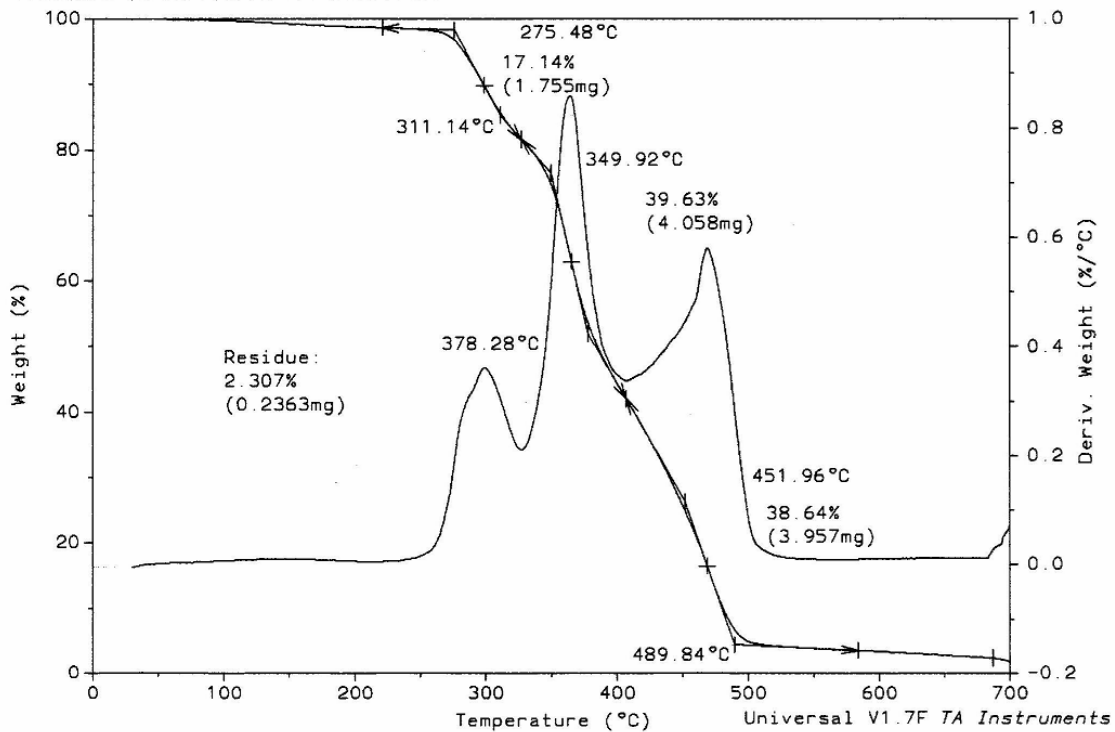
File: D:\TA\DATA.479
 Operator: JMM
 Run Date: 1-Jan-90 06:37



Sample: P1POB
 Size: 10.2410 mg
 Method: LINA
 Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

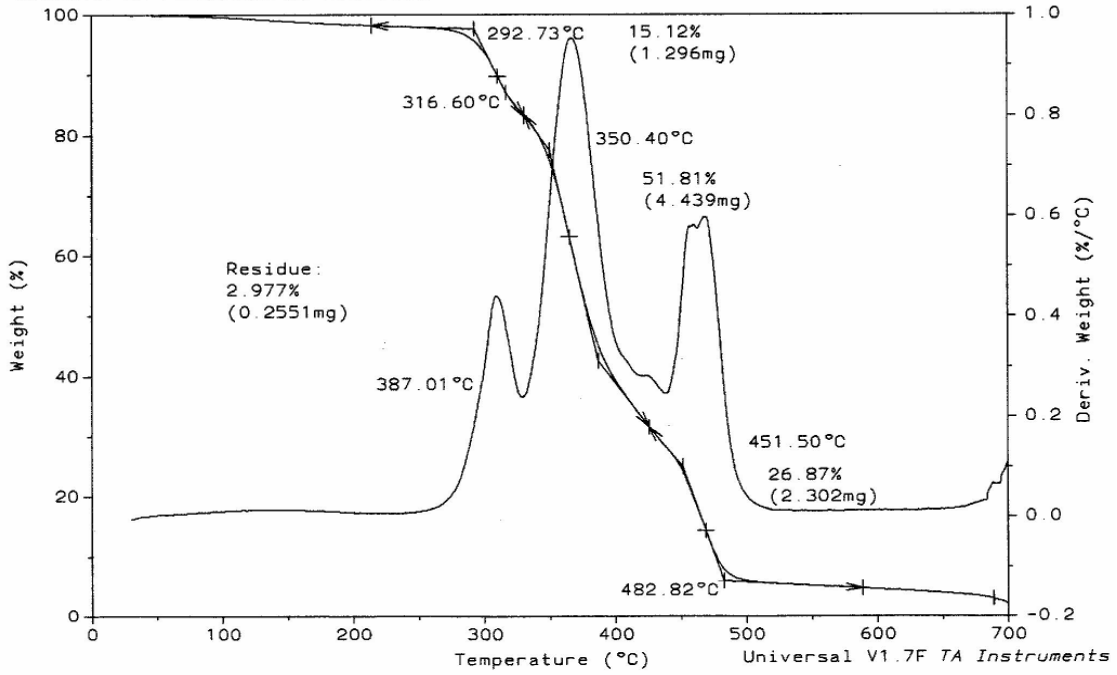
File: D:\TA\DATA.471
 Operator: JMM
 Run Date: 1-Jan-90 00:32



Sample: P1B
Size: 8.5690 mg
Method: LINA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

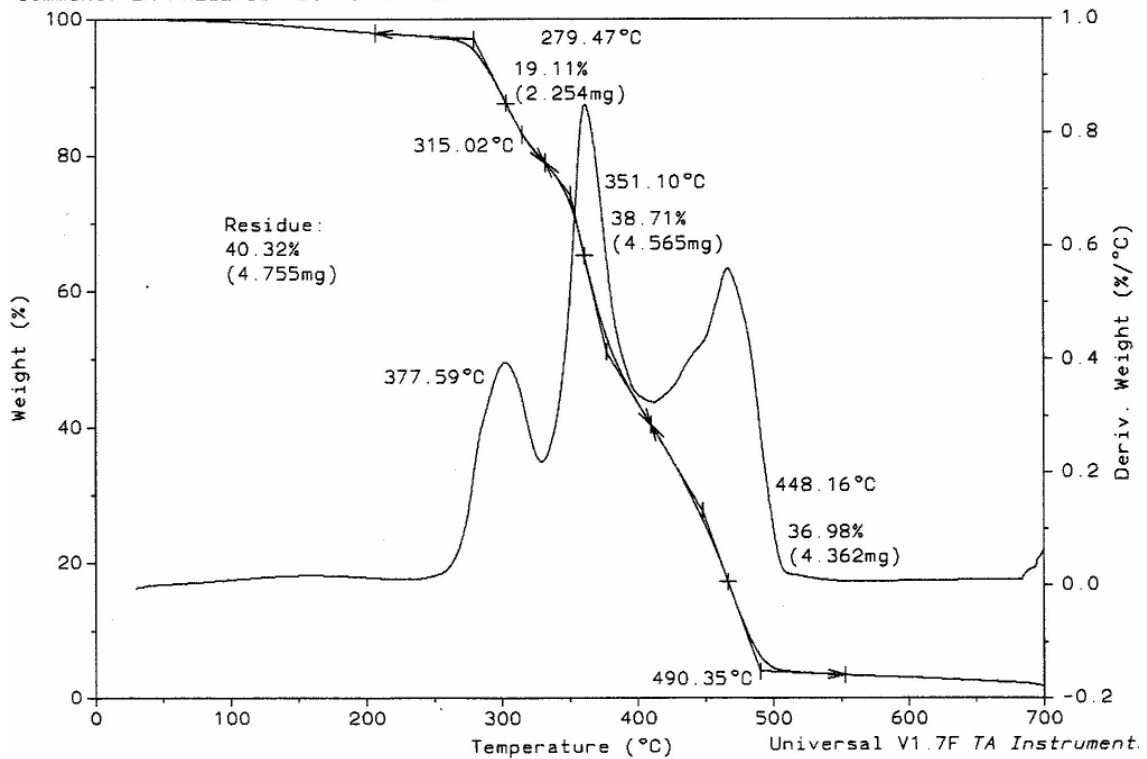
File: D:\TA\DATA.468
Operator: JMM
Run Date: 1-Jan-90 06:24



Sample: POP1A
Size: 11.7940 mg
Method: LINA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

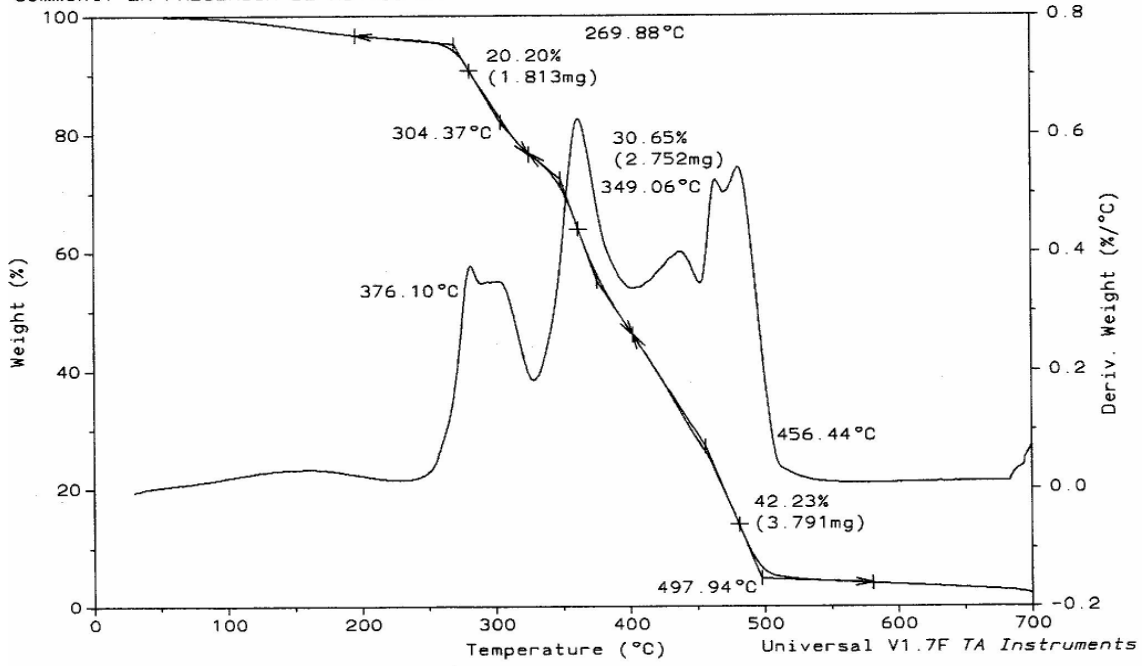
File: D:\TA\DATA.473
Operator: JMM
Run Date: 1-Jan-90 00:30



Sample: P2P1A
 Size: 8.9770 mg
 Method: LINA
 Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

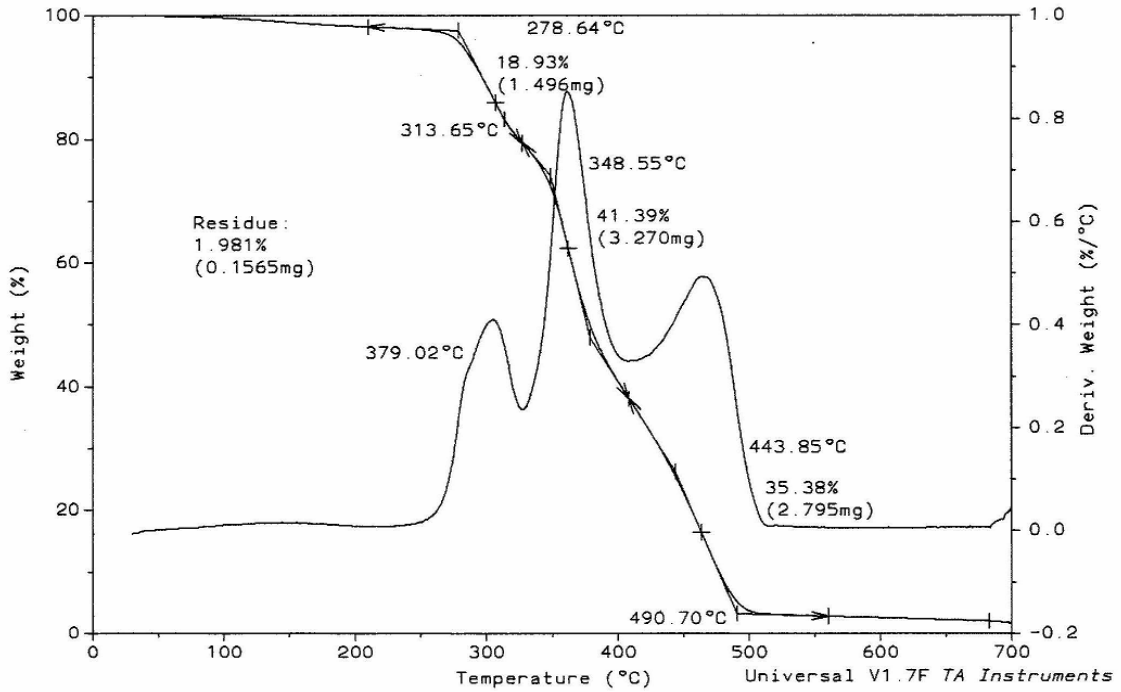
File: D:\TA\DATA.475
 Operator: JMM
 Run Date: 1-Jan-90 00:46



Sample: POP2A
 Size: 7.9000 mg
 Method: LINA
 Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

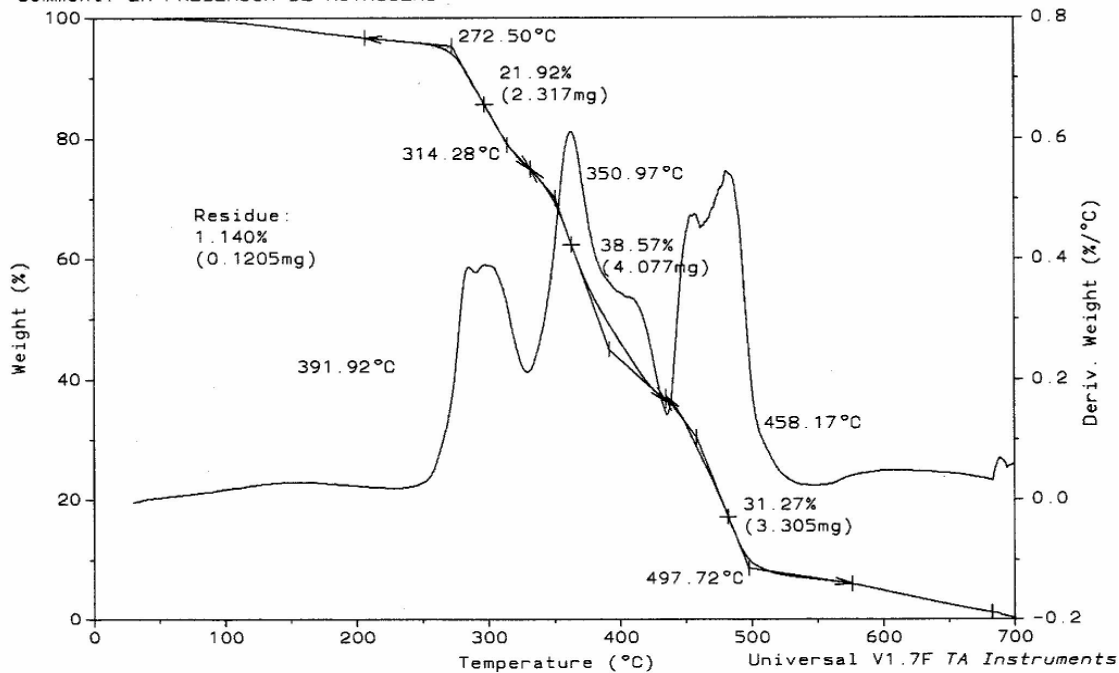
File: D:\TA\DATA.474
 Operator: JMM
 Run Date: 1-Jan-90 06:04



Sample: P2P2A
Size: 10.5700 mg
Method: LINA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

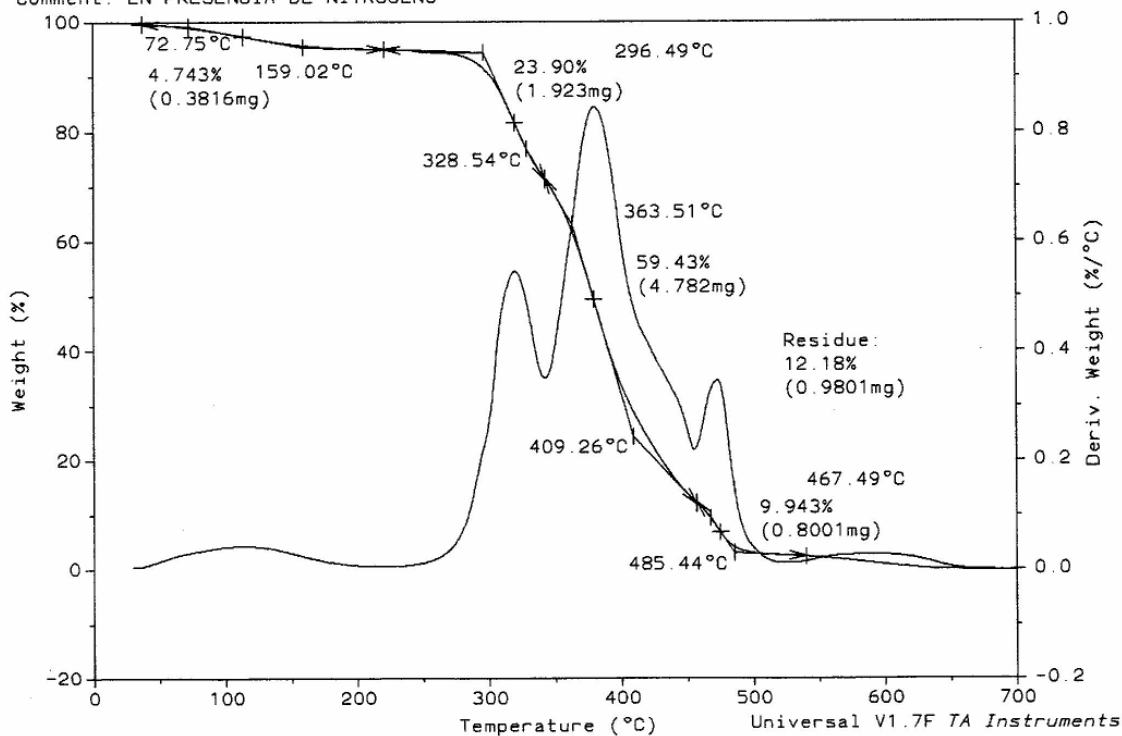
File: D:\TA\DATA.476
Operator: JMM
Run Date: 1-Jan-90 00:24



Sample: S1P2A
Size: 8.0470 mg
Method: LINA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

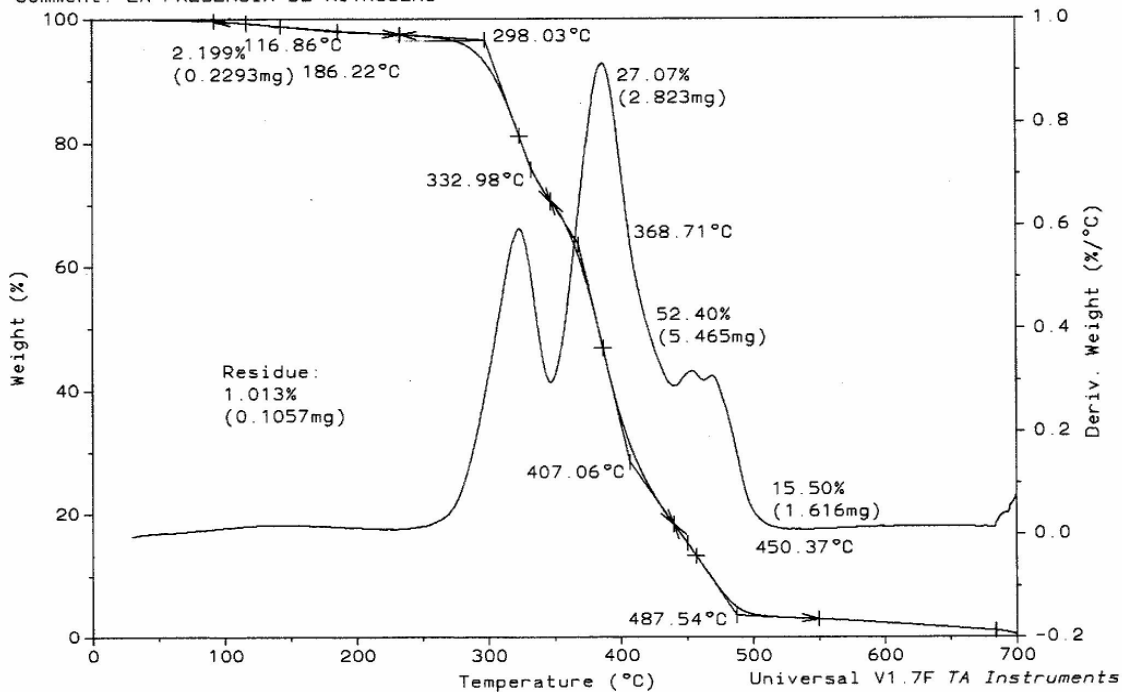
File: D:\TA\DATA.477
Operator: JMM
Run Date: 1-Jan-90 00:47



Sample: S5P2A
 Size: 10.4290 mg
 Method: LINA
 Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

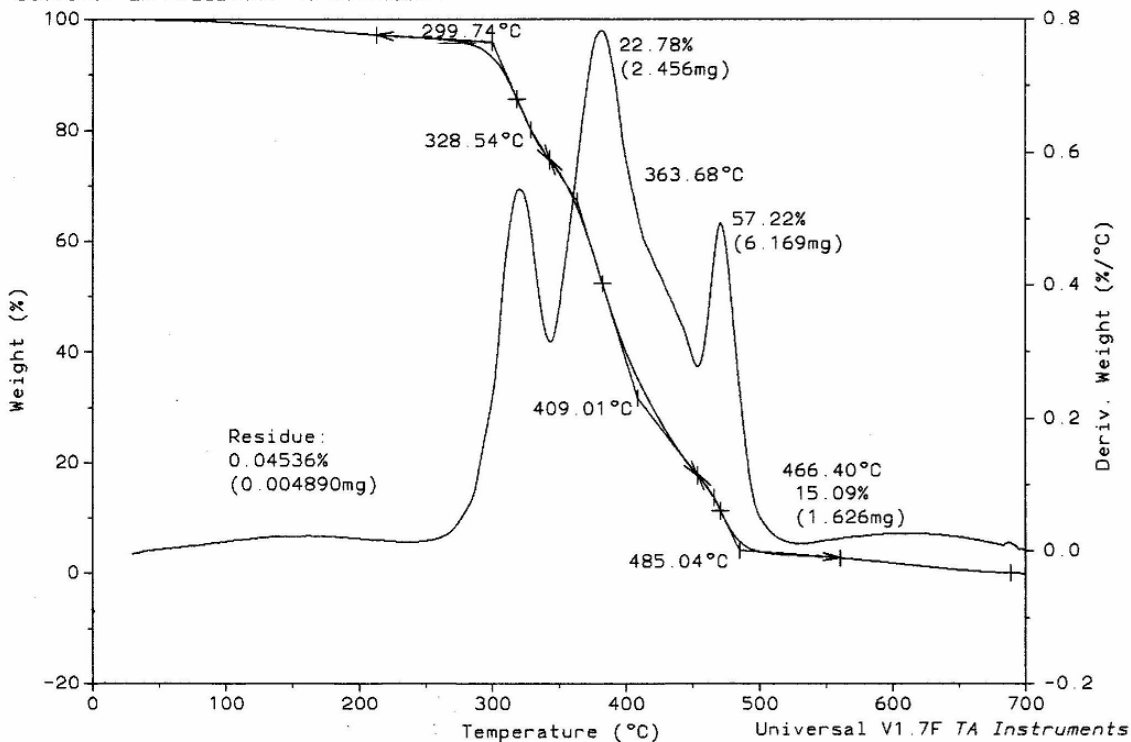
File: D:\TA\DATA.478
 Operator: JMM
 Run Date: 1-Jan-90 00:18



Sample: P3A
 Size: 10.7800 mg
 Method: LINA
 Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

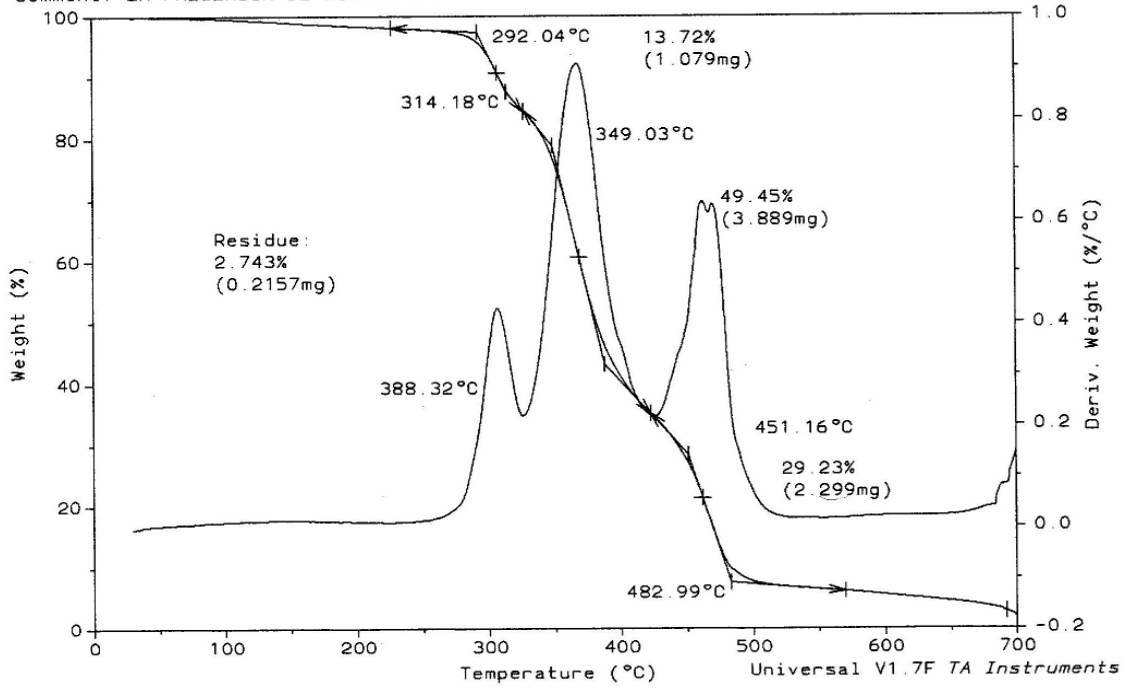
File: D:\TA\DATA.465
 Operator: JMM
 Run Date: 1-Jan-90 00:44



Sample: P3B
Size: 7.8650 mg
Method: LINA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

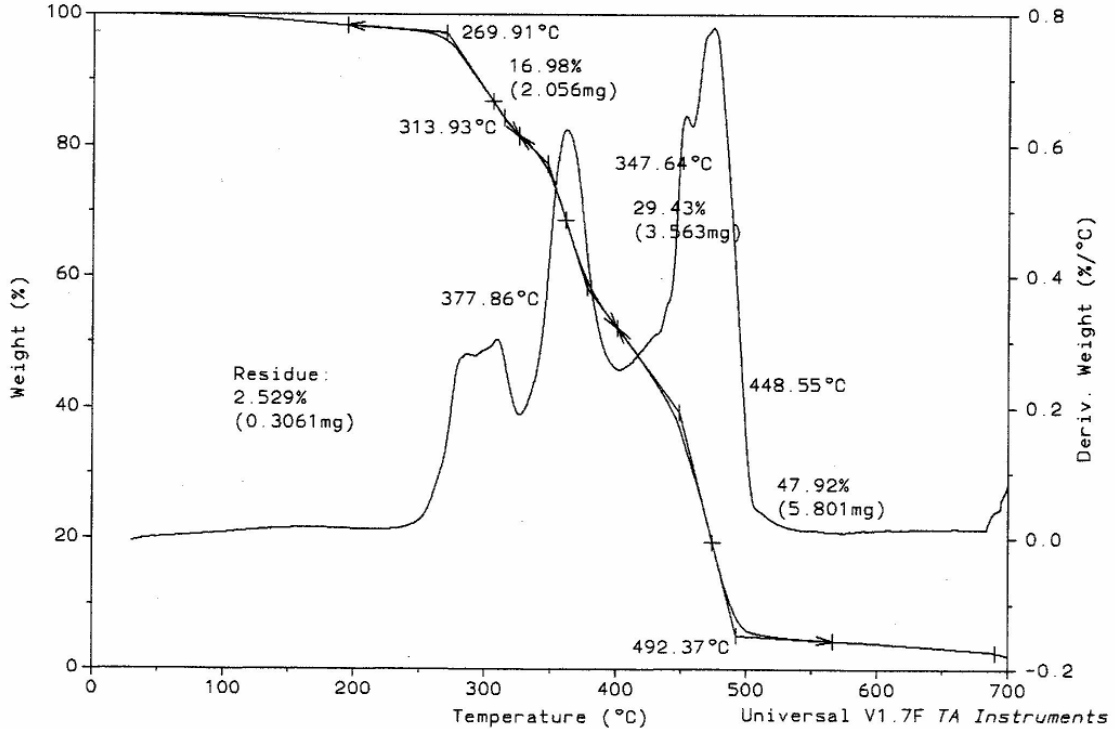
File: D:\TA\DATA.467
Operator: JMM
Run Date: 1-Jan-90 00:47



Sample: P1P3A
Size: 12.1070 mg
Method: LINA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

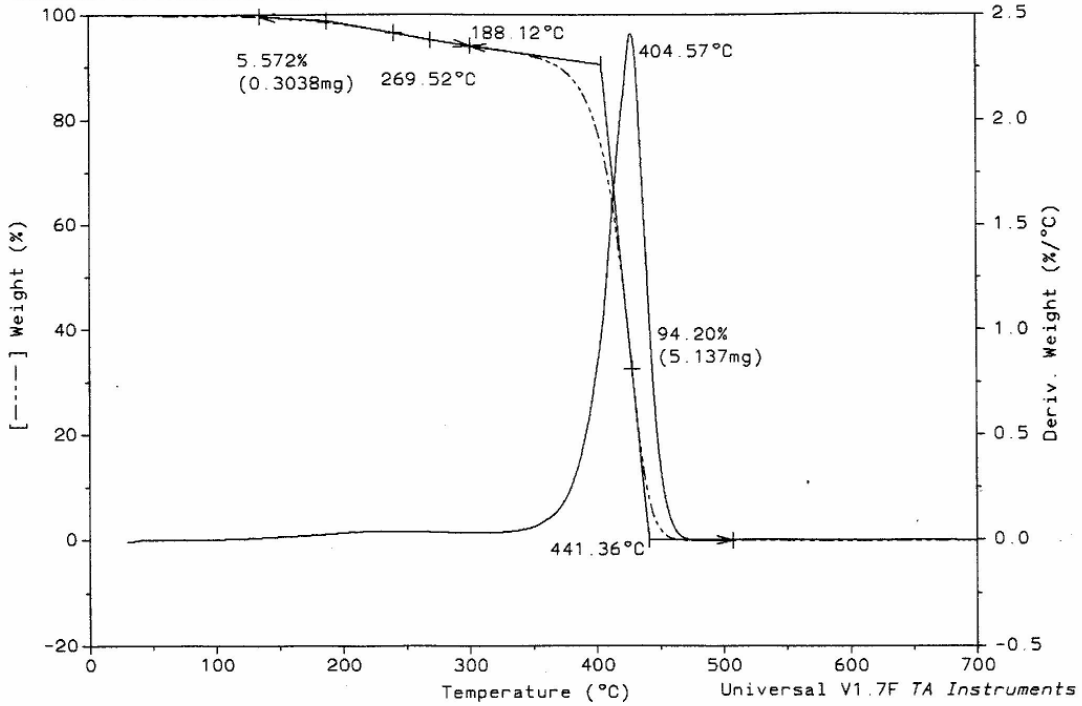
File: D:\TA\DATA.470
Operator: JMM
Run Date: 1-Jan-90 06:05



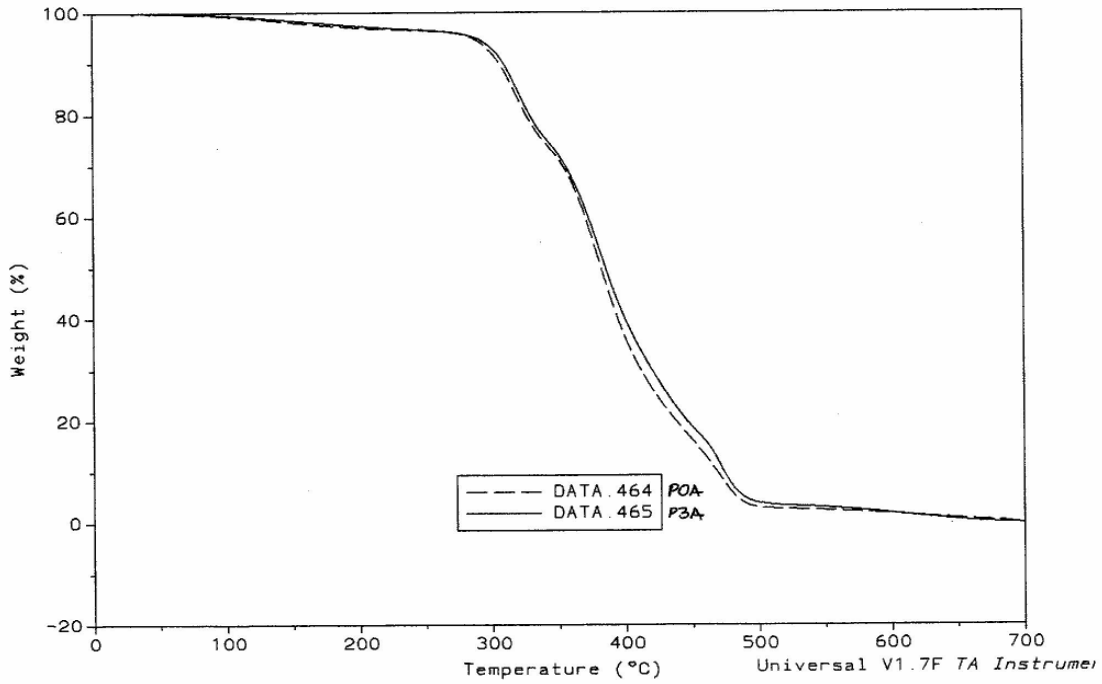
Sample: POLIESTIRENO 2004
 Size: 5.4530 mg
 Method: LINA
 Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

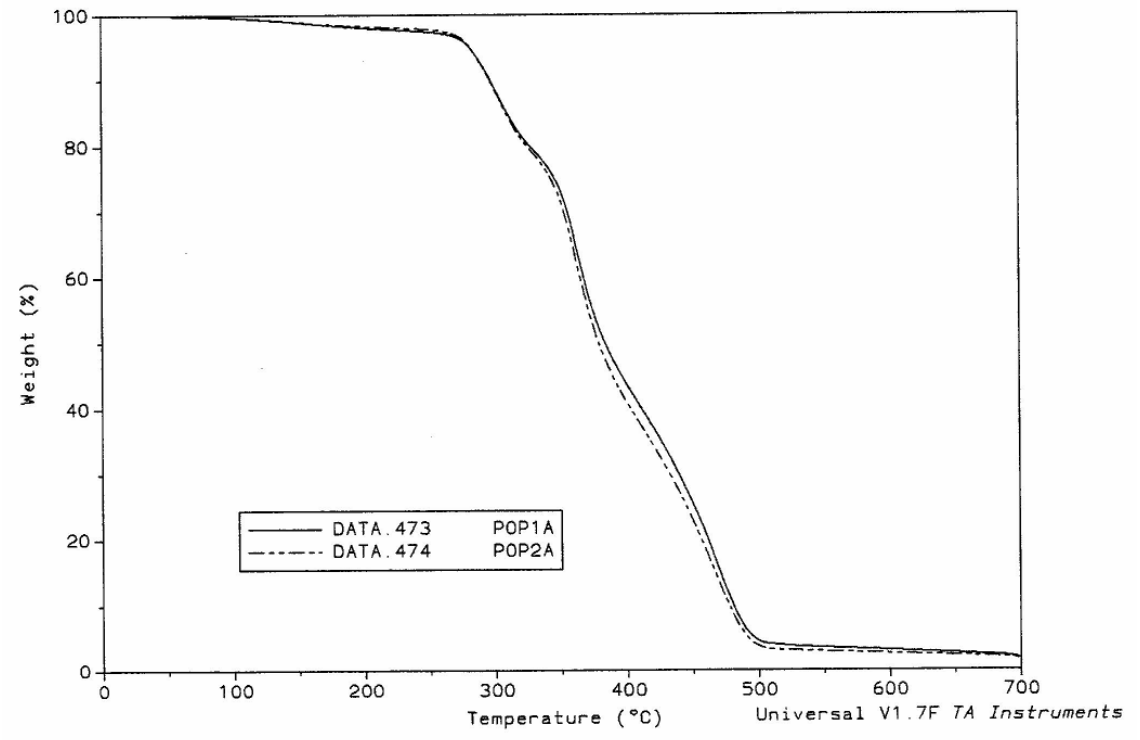
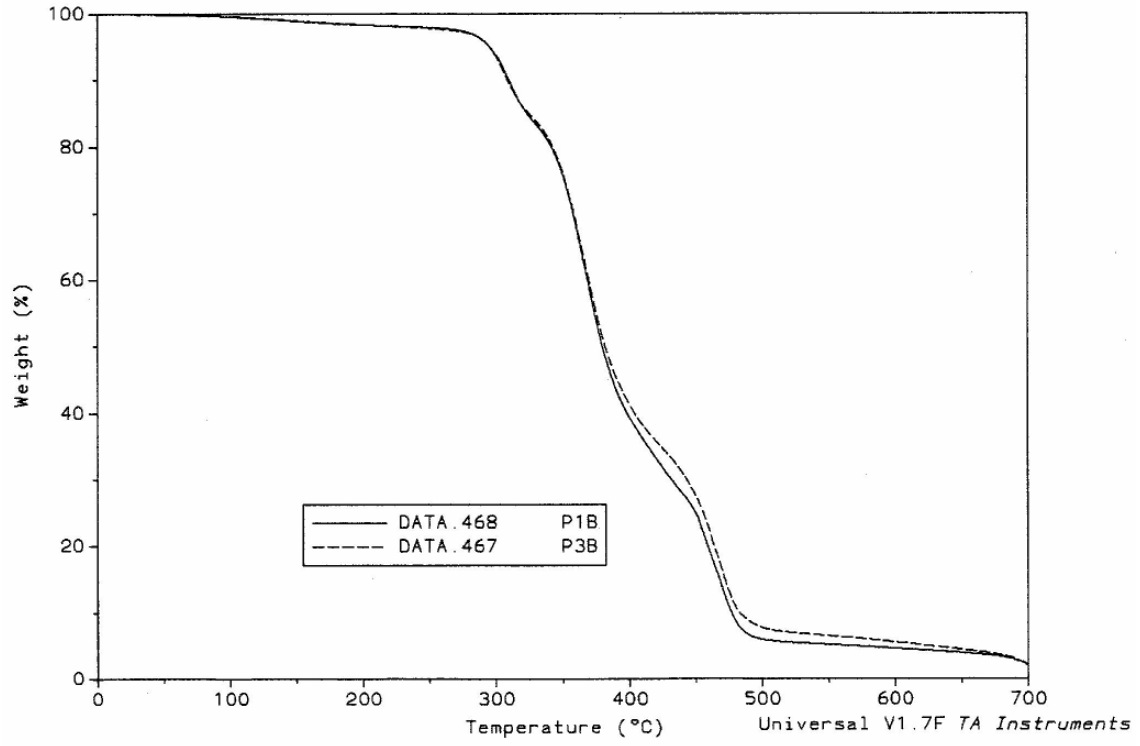
TGA

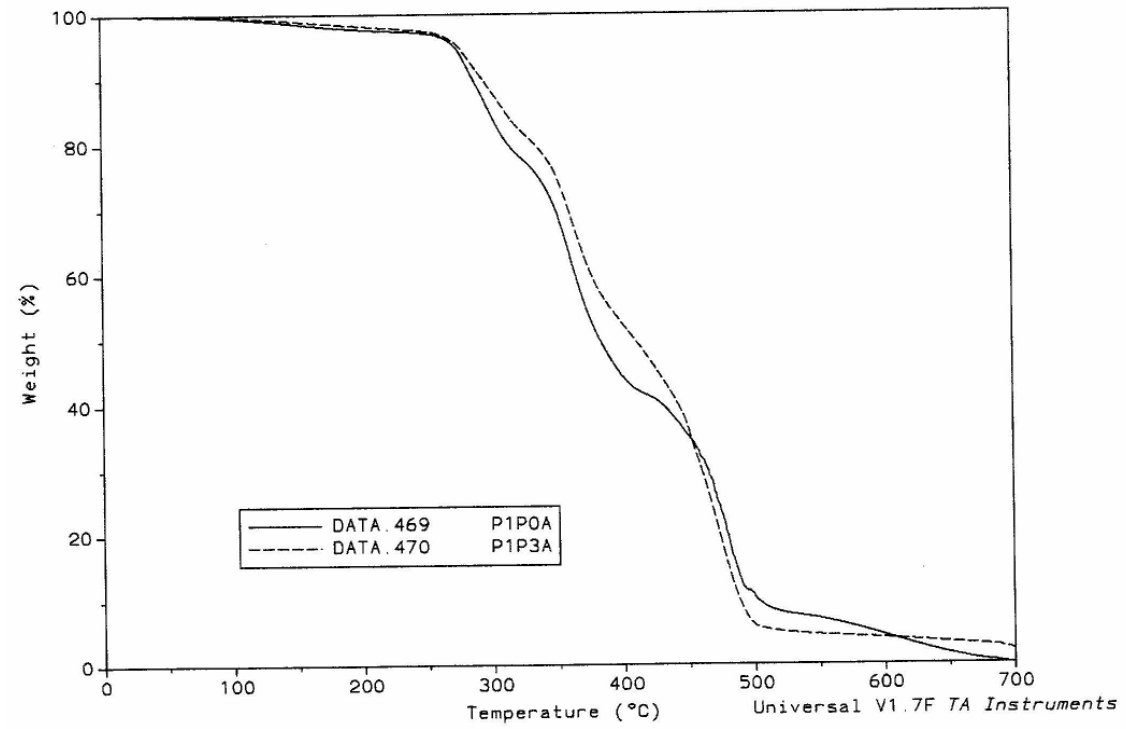
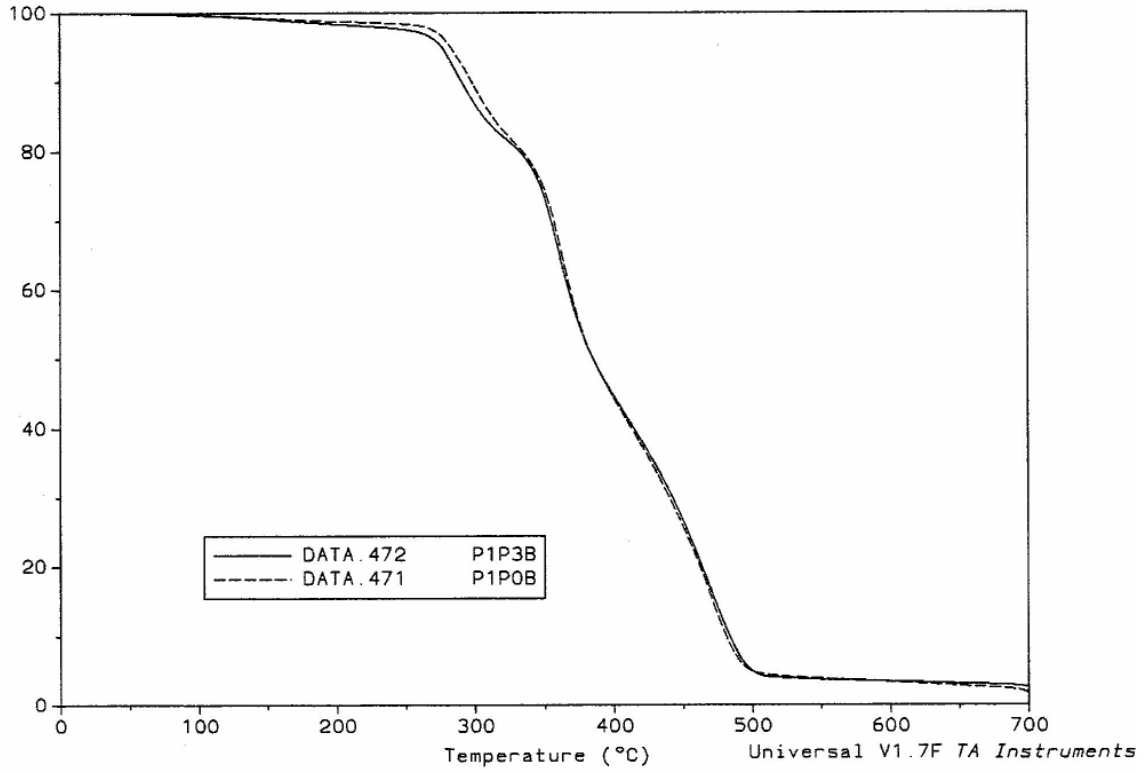
File: D:\TA\DATA.504
 Operator: JMM
 Run Date: 1-Jan-90 00:26

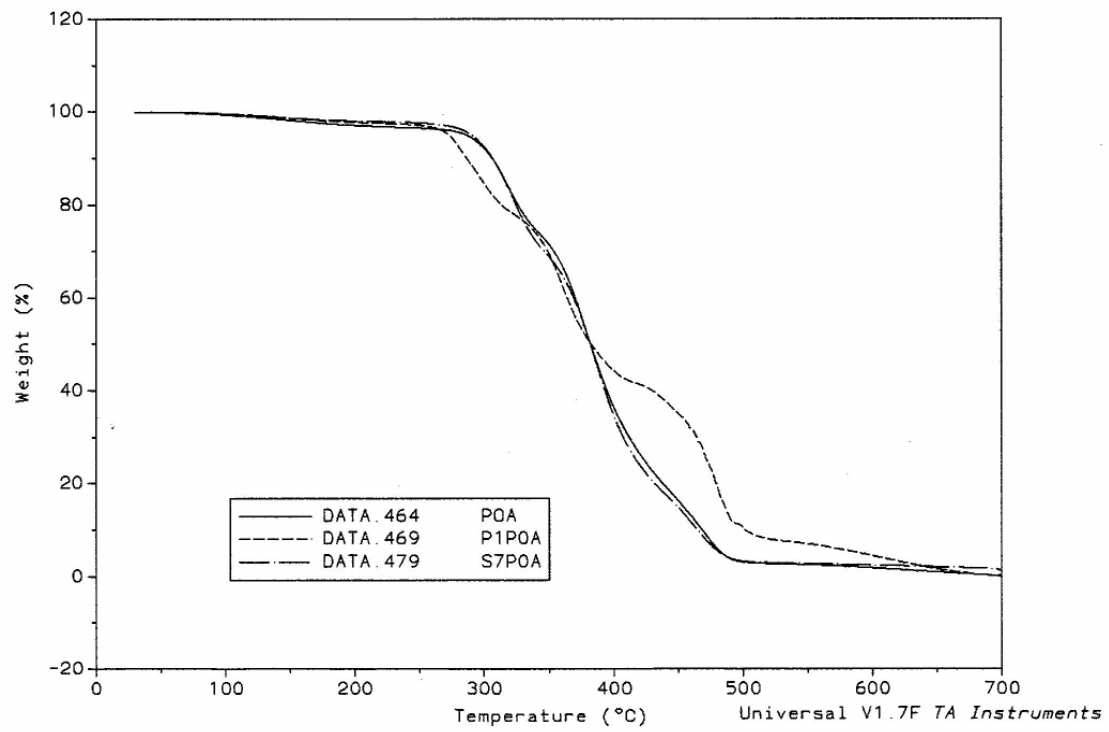
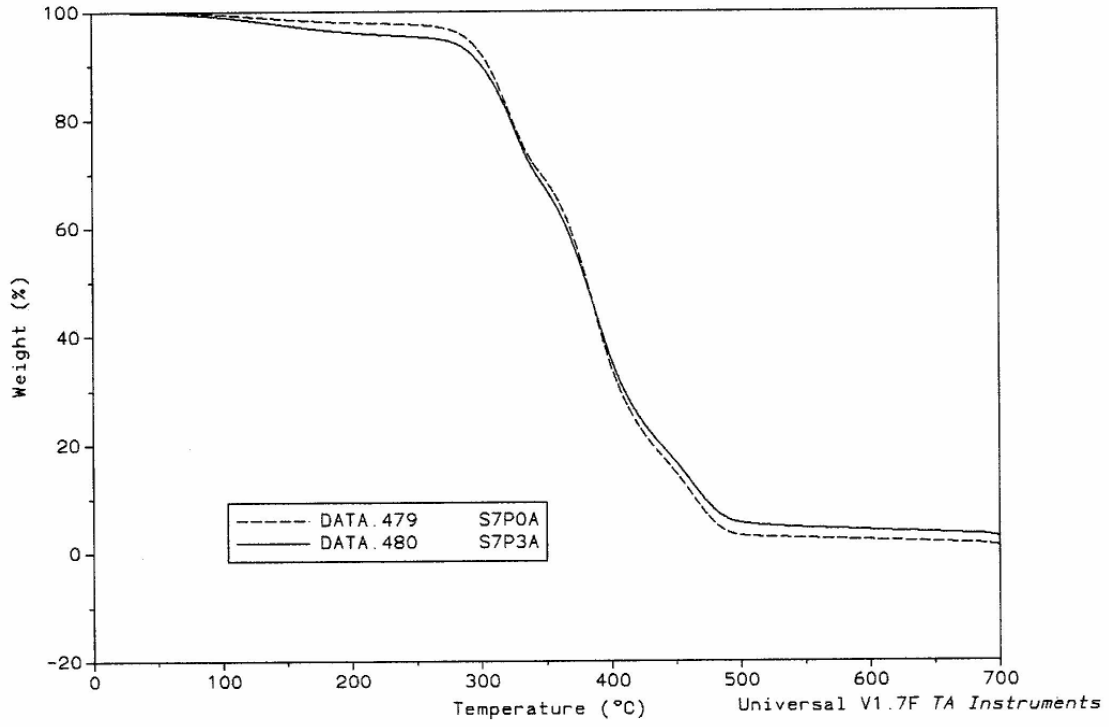


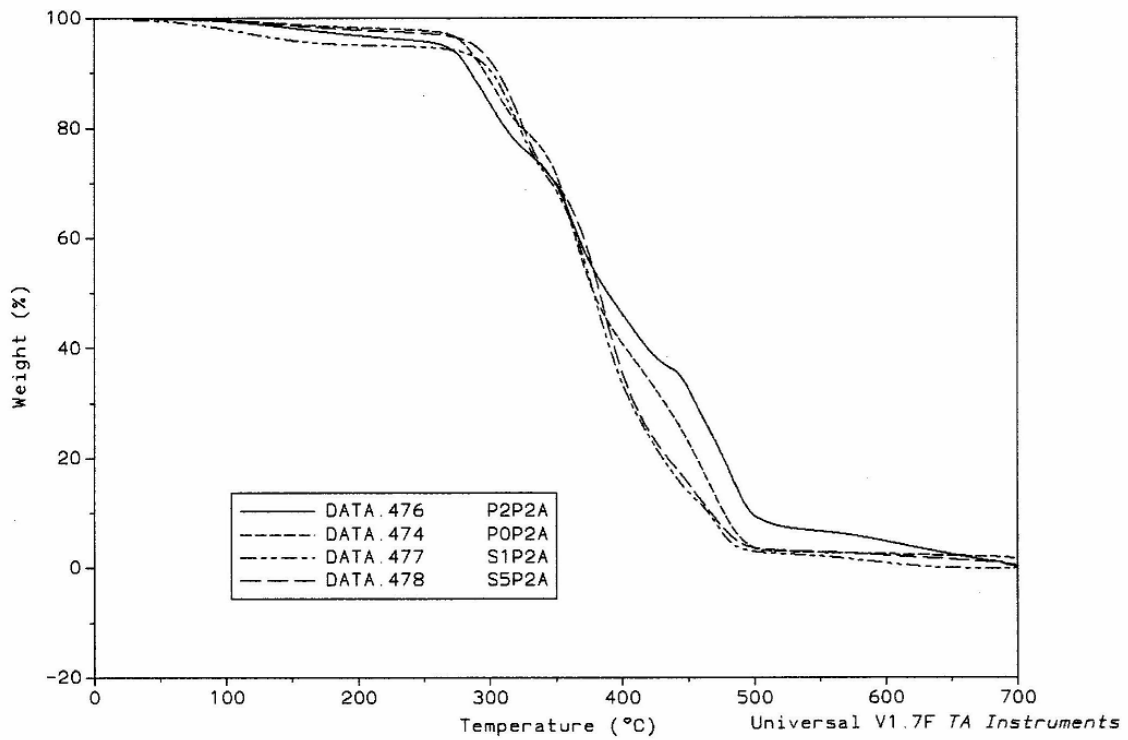
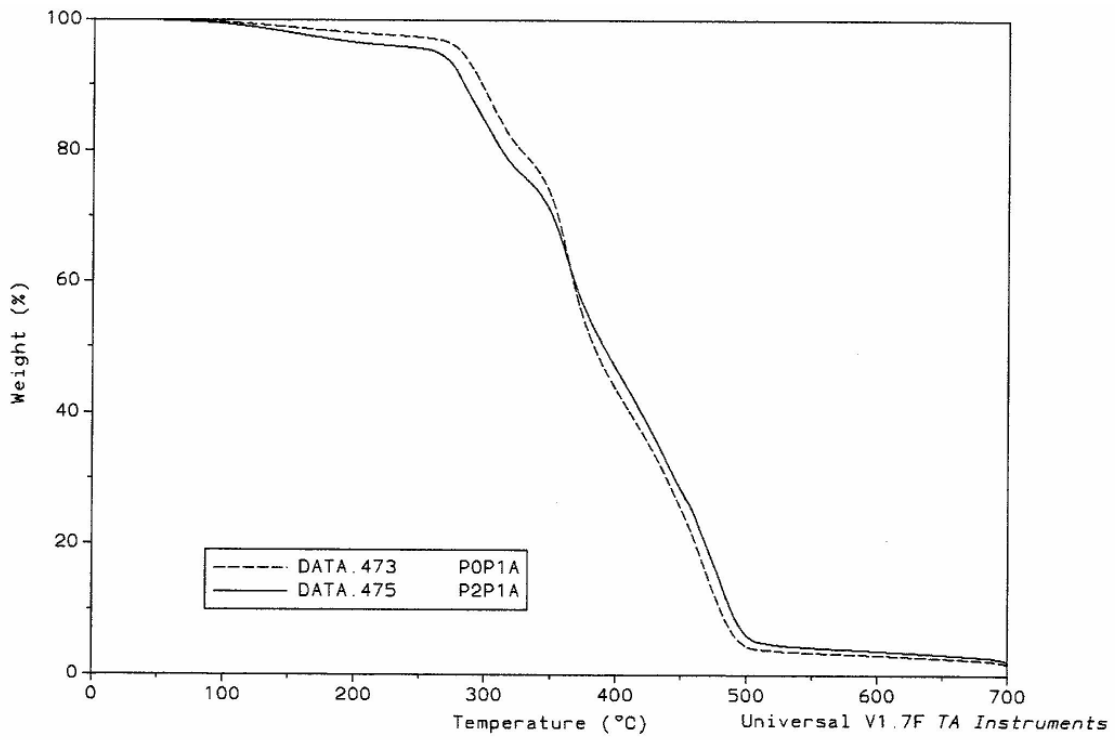
C3. Termógramas comparativos

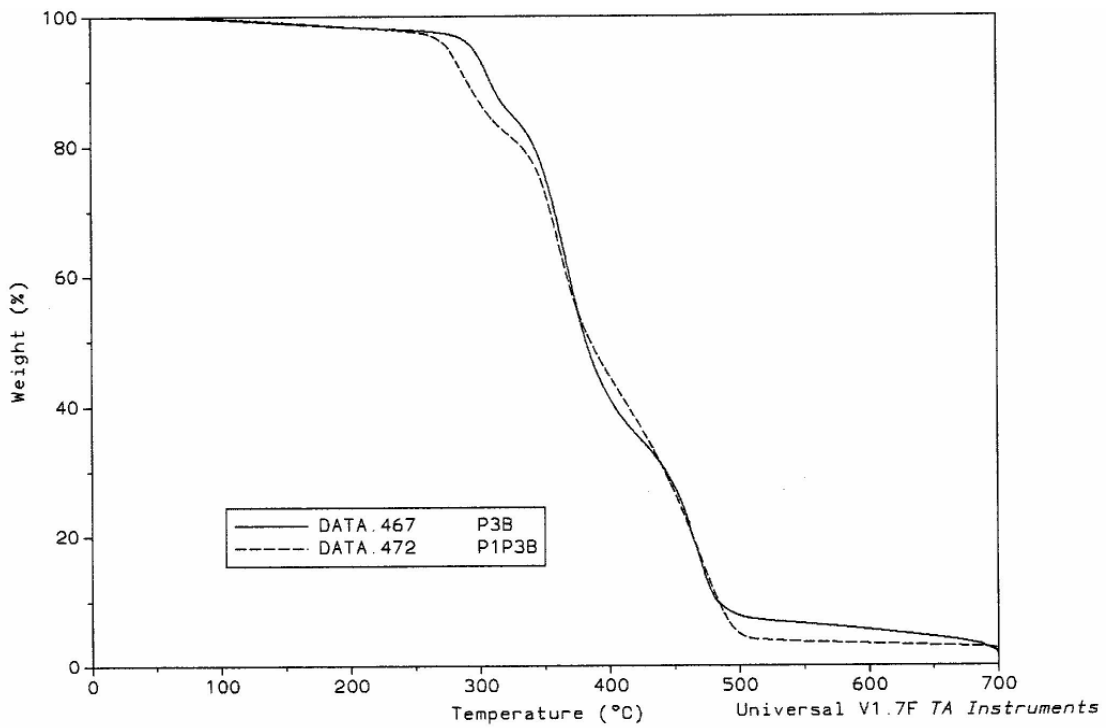
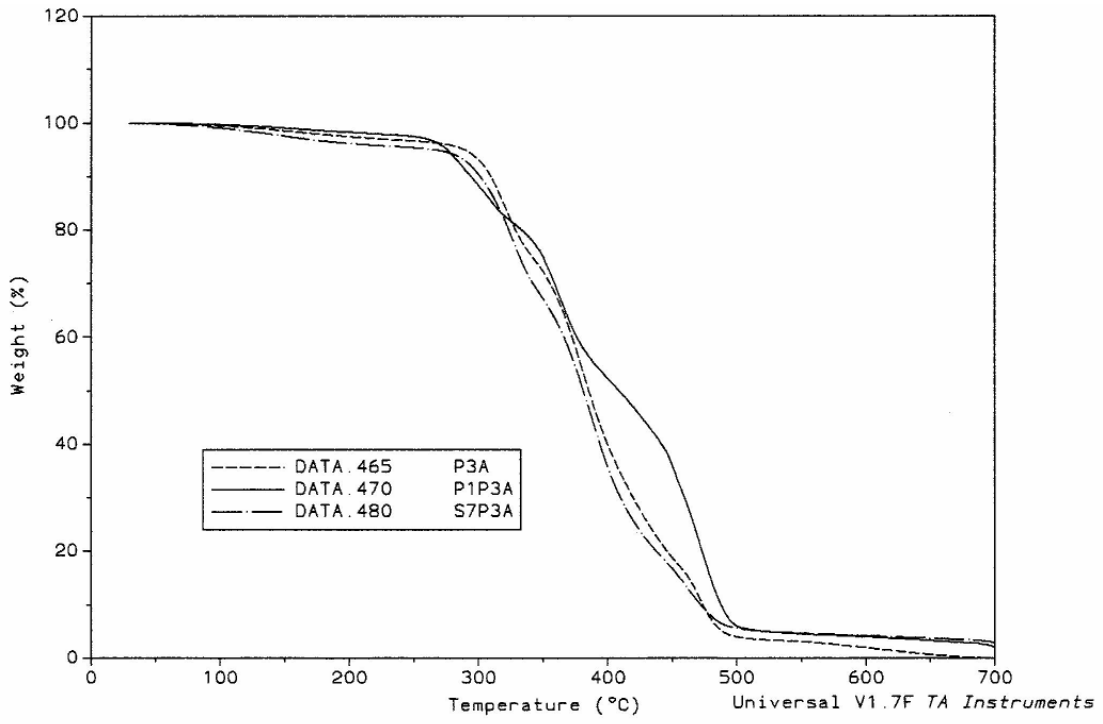


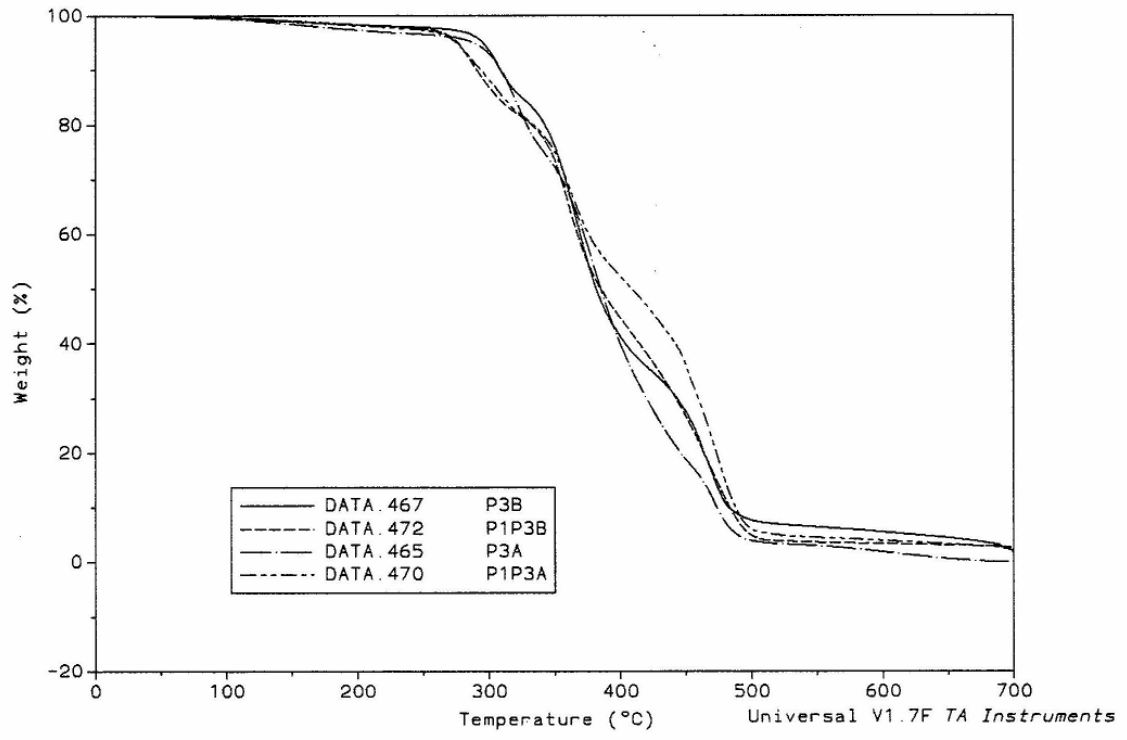












ANEXO D

RESULTADOS PRUEBAS DE TENSIÓN A SIN

MUESTRA	Área transversal inicial muestra (*10 ⁶ m ²)	MODULO ELASTICO (kPa)	% ELONGACIÓN	Esfuerzo Ruptura (kPa)	Energía de ruptura (kJu/m ³)
SIN a partir de aceite original					
P0A	19.99	7.563	179,7	1118,6	99886
P1A	16.9	9.061	162,6	1422,2	121251
P2A	16.32	8.679	208,4	1394,6	149070
P3A	19.18	5.413	248,8	1596,2	195155
P0B	17.82	1.841	295.3	910.1	133013
P1B	16.25	2.968	359.0	827.2	109127
P2B	15.54	0.554	388,3	788,9	121845
P3B	17.20	1.472	411,1	1083,7	170072
SIN a partir de aceite modificado con pentaeritritol					
P0P2A	18.43	6.318	209,4	2288,6	225898
P0P2B	19.87	3.617	203,1	1283,3	116739
P1P1A	15.58	44.587	179,1	9332,3	711469
P1P1B	18.61	6.259	175,0	1687,2	138364
P1P2A	19.21	33.887	211,3	7760,2	698316
P1P3A	19.97	27.284	207,2	5895,4	535178
P1P3B	19.97	9.935	243,8	3191,8	327477
P2P1A	17.28	53.738	159.4	9623.4	575332
P2P2A	17.23	34.981	179,7	8884,5	695247
P2P3A	20.48	32.140	194,7	7089,3	289763
P2P2B	17.15	10.927	199,2	4005,2	323511
SIN a partir de aceite modificado con almidón de yuca					
S1P2A	17.36	8.211	196	2045	194144
S5P2A	18.72	6.707	249,9	3877,9	424997
S7P2A	15.62	15.758	196,4	3517,9	315767
S5P2B	16.58	9.286	209,3	1982,7	204497
S5P1A	18.67	8.137	220,3	3888,8	388224
S5P1B	16.25	8.785	216,6	2474,5	258221
S5P3A	19.58	4.603	291,2	3757,5	477269
S5P3B	18.38	4.656	231,9	1174,3	137422
S7P2B	18.21	10.405	188,4	1940,4	184766
S7P0A	18.88	12.926	190,3	3845,0	325537
S7P1A	17.03	10.941	225,6	4550,7	440954
S7P3A	19.90	17.502	232,7	3844,4	410557

- La velocidad de prueba fue 2.5cm/min a una temperatura 19 °C. Según la norma ASTM D638. Modulo elástico medido a un 25% de elongación.

Figura D1. Resultados prueba de tensión de SIN a partir de aceite de higuera y estireno con relación NCO/OH = 0.85

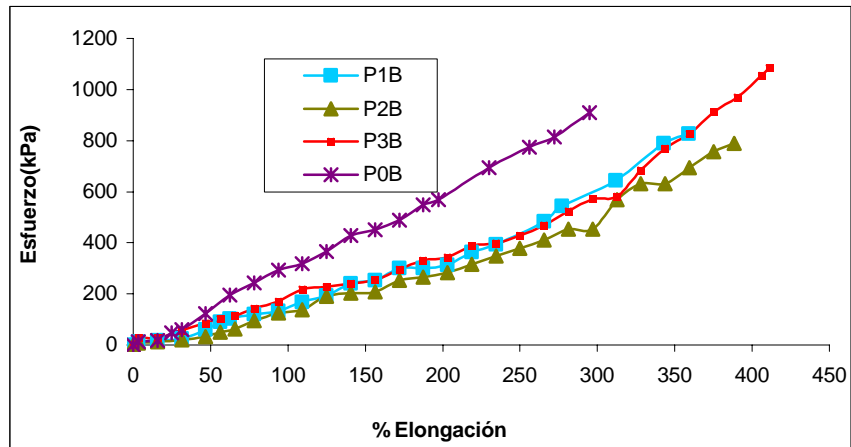


Figura D2. Resultados prueba de tensión de SIN a partir de aceite modificado con pentaeritritol y estireno (PU/PS = 70/30)

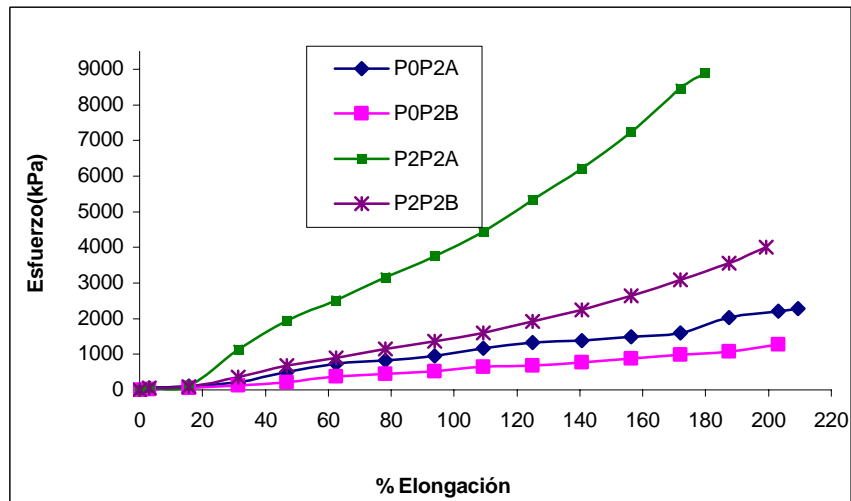


Figura D3. Resultados prueba de tensión de SIN a partir de la suspensión S5

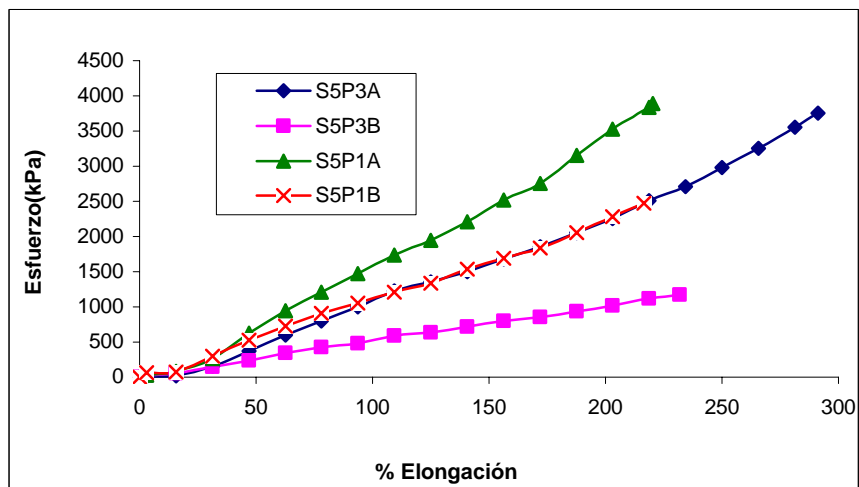


Figura D4. Resultados prueba de tensión de SIN a partir de aceite modificado con almidón de yuca (PU/PS de 70/30)

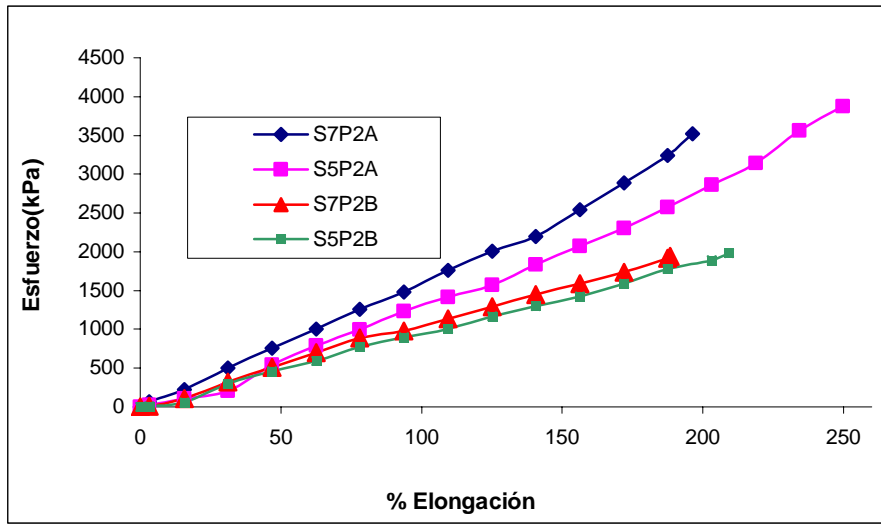
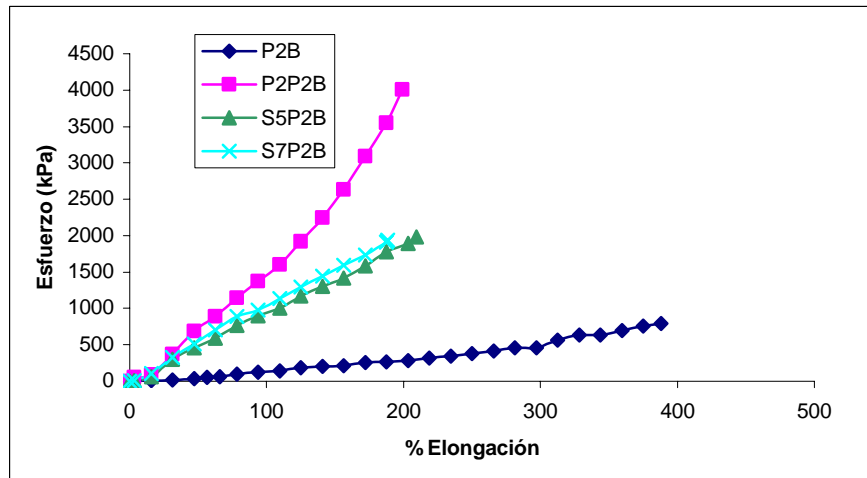


Figura D5. Comparativo de los resultados prueba de tensión de SIN a partir de aceite con y sin modificación (NCO/OH = 0.85)



.ANEXO E

RESISTENCIA DE LOS SIN AL ATAQUE QUÍMICO

E1. Variación peso con etanol

Muestra	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia (g)	% variación peso
PUA	1.27	1.68	0.41	32.28
P1A	0.6	0.75	0.15	25
P2A	0.64	0.82	0.18	28.13
P0P1A	0.61	0.74	0.13	21.31
P0P2A	0.67	0.85	0.18	26.86
P1P0A	0.69	0.82	0.13	18.84
P1P1A	0.71	0.81	0.1	14.08
P1P2A	0.68	0.82	0.14	20.59
P1P3A	0.7	0.86	0.16	22.86
P2P1A	0.65	0.77	0.12	18.46
P2P2A	0.72	0.86	0.14	19.44
S1P1A	0.63	0.78	0.15	23.81
S7P0A	0.53	0.64	0.11	20.75
S7P1A	0.64	0.73	0.09	14.06
S7P2A	0.51	0.62	0.11	21.56
S7P3A	0.74	0.9	0.16	21.62
S5P2A	0.63	0.75	0.12	19.05
S1P2A	0.66	0.78	0.12	18.18
S5P2B	0.7	0.83	0.13	18.57
S7P2B	0.6	0.69	0.09	15

E2. Variación peso con Varsol

Muestra	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia (g)	% variación peso
PUA	1.05	1.32	0.27	25.71
P1A	0.63	0.76	0.13	20.63
P2A	0.64	0.78	0.14	21.87
P0P1A	0.59	0.67	0.08	13.56
P0P2A	0.67	0.80	0.13	19.40
P1P0A	0.68	0.73	0.05	7.35
P1P1A	0.76	0.8	0.04	5.26
P1P2A	0.67	0.71	0.04	5.97
P1P3A	0.71	0.82	0.11	15.49
P2P1A	0.77	0.8	0.03	3.89
P2P2A	0.69	0.74	0.05	7.25
S1P1A	0.54	0.65	0.11	20.37

S7P0A	0.52	0.61	0.09	17.31
S7P1A	0.76	0.85	0.09	11.84
S7P2A	0.53	0.62	0.09	16.98
S7P3A	0.58	0.67	0.09	15.52
S5P2A	0.66	0.76	0.1	15.15
S1P2A	0.62	0.73	0.11	17.74
S5P2B	0.59	0.68	0.09	15.25
S7P2B	0.62	0.71	0.09	14.52

E3. Variación peso con acetona

Muestra	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia (g)	% variación peso
PUA	1.05	1.97	0.92	87.62
P1A	0.58	1.02	0.44	75.86
P2A	0.66	1.23	0.57	86.36
P0P1A	0.5	0.83	0.33	66
P0P2A	0.65	1.16	0.51	78.46
P1P0A	0.71	1.07	0.36	50.70
P1P1A	0.77	1.21	0.44	57.14
P1P2A	0.7	1.11	0.41	58.57
P1P3A	0.67	1.13	0.46	68.65
P2P1A	0.69	1.03	0.34	49.27
P2P2A	0.64	1.01	0.37	57.81
S1P1A	0.59	1	0.41	69.49
S7P0A	0.53	0.85	0.32	60.37
S7P1A	0.59	0.93	0.34	57.62
S7P2A	0.58	0.92	0.34	58.62
S7P3A	0.53	0.9	0.37	69.81
S5P2A	0.62	1.02	0.4	64.52
S1P2A	0.57	1.02	0.45	78.95
S5P2B	0.73	1.27	0.54	73.97
S7P2B	0.65	1.08	0.43	66.15

E4. Variación peso con Tetracloruro de carbono

Muestra	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia (g)	% variación peso
P1A	0.64	1.68	1.04	162.5
P2A	0.66	1.83	1.17	177.27
P0P1A	0.51	1.19	0.68	133.33
P0P2A	0.63	1.62	0.99	157.14
P1P0A	0.67	1.34	0.67	100

P1P1A	0.71	1.47	0.76	107.04
P1P2A	0.73	1.47	0.74	101.37
P1P3A	0.66	1.53	0.87	131.82
P2P1A	0.76	1.39	0.63	82.89
P2P2A	0.73	1.47	0.74	101.37
S1P1A	0.63	1.63	1	158.73
S7P0A	0.62	1.37	0.75	120.96
S7P1A	0.57	1.31	0.74	129.82
S7P2A	0.66	1.53	0.87	131.82
S7P3A	0.67	1.72	1.05	156.72
S5P2A	0.66	1.62	0.96	145.45
S1P2A	0.69	1.94	1.25	181.16
S5P2B	0.56	1.61	1.05	187.50
S7P2B	0.61	1.54	0.93	152.46

NOTA: el ataque químico se efectuó también con amoniaco comercial (24% w) y ácido clorhídrico al 10% w. para las mismas muestras, sin embargo no hubo ninguna variación en el peso.

ANEXO F

GRAVEDAD ESPECIFICA Y DUREZA DE LOS SIN

F1. Gravedad específica de los SIN

Muestra	Gravedad Específica	Muestra	Gravedad Específica
P0A	1,07	P1P1B	1,05
P1A	1,09	P1P2B	1,06
P2A	1,07	P1P3B	1,07
P3A	1,10	P2P1A	1,05
P0B	1,06	P2P2A	1,05
P1B	1,07	P2P1B	1,07
P2B	1,04	P2P2B	1,07
P3B	1,09	S1P0A	1,02
P0P0A	1,12	S1P1A	0,95
P0P1A	1,08	S1P2A	0,88
P0P2A	1,08	S1P3A	0,95
P0P3A	1,02	S1P2B	0,97
P0P0B	1,08	S5P0A	1,05
P0P1B	1,05	S5P2A	0,95
P0P2B	1,05	S5P1B	0,93
P0P3B	1,00	S5P2B	0,95
P1P0A	1,08	S7P0A	1,02
P1P1A	1,06	S7P1A	0,97
P1P2A	1,07	S7P2A	1,02
P1P3A	1,07	S7P3A	0,95
PIP0B	1,10	S7P2B	1,00

F2. Dureza de los SIN

SIN	Dureza shore A NCO/OH = 1	SIN	Dureza shore A NCO/OH = 0.85
Aceite de higuera y estireno			
P0A	60	P0B	41
P1A	59	P1B	40
P2A	56	P2B	37
P3A	50	P3B	33
Aceite de higuera modificado con pentaeritrol y estireno			
P0P0A	65	P0P0B	52
P0P1A	63	P0P1B	50
P0P2A	57	P0P2B	43
P0P3A	55	P0P3B	40
P1P0A	77	P1P0B	58
P1P1A	71	P1P1B	62
P1P2A	66	P1P2B	58
P1P3A	72	P1P3B	55
P2P1A	79	P2P1B	60
P2P2A	73	P2P2B	63
Aceite de higuera modificado con almidón de yuca y estireno			
S1P0A	62	S1P2B	26
S1P1A	58	S5P1B	55
S1P2A	52	S5P2B	54
S1P3A	52	S5P3B	45
S5P0A	60	S7P2B	51
S5P2A	58		
S7P0A	63		
S7P1A	60		
S7P2A	58		
S7P3A	54		

G. EXTRACCIÓN SOXHLET

G1 Extracción de Poliestireno lineal con tolueno a algunas muestras de SIN

Muestra	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia (g)	% variación peso
P3A	1.20	1.13	0.07	5.83
P1P1A	1.60	1.55	0.05	3.13
P1P2A	1.98	1.90	0.08	4.04
P1P3A	1.69	1.61	0.08	4.73
P0P2A	1.67	1.60	0.07	4.19
P2P2A	1.65	1.63	0.02	1.21
S1P1A	1.81	1.72	0.09	4.97
S1P3A	1.41	1.36	0.05	3.55
S5P2A	1.37	1.30	0.07	5.11
S7P1A	1.77	1.68	0.09	5.08
S7P3A	1.64	1.55	0.1	5.48

ANEXO H

CÁLCULO DEL ÍNDICE DE HIDROXILO Y CÁLCULO DE LA RELACION NCO/OH.

H1. CÁLCULO ÍNDICE DE HIDROXILO (Según norma ASTM D1957-86)

$$\text{Valor hidroxilo} = \frac{B + (SA/C) - V}{S} N * 56.1 \quad [\text{mg KOH} / \text{g muestra}]$$

A = Solución de KOH requerida para la titulación del valor ácido (ml)

B = Solución de KOH requerida para la titulación del blanco (ml)

C = Muestra usada para el valor ácido (g)

V = Solución de KOH requerida para la titulación de la muestra acetilada (ml)

S = Muestra usada para la acetilación (g)

H2. CÁLCULO RELACIÓN NCO/OH

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

H2-1. Cálculo moles de hidroxilo Para realizar el cálculo del número de moles de hidroxilo presentes en un gramo de muestra se debe tener en cuenta que en la medición ocurre una reacción de acetilación, donde 1 mol de hidroxilo reacciona con 1 mol de anhídrido acético obteniéndose 1 mol de ácido acético y 1 mol de acetato. Finalmente el ácido acético se titula con solución 0.5 N de KOH.

$$\# \text{ eq} - \text{g KOH} / \text{g muestra} = \frac{\# \text{ mg KOH} / \text{g muestra}}{1000 * 56.1}$$

En la titulación:

$$\# \text{ eq} - \text{g KOH} / \text{g muestra} = \# \text{ eq} - \text{g CH}_3\text{COOH} / \text{g muestra}$$

$$\# \text{ eq} - \text{g CH}_3\text{COOH} / \text{g muestra} = \# \text{ moles CH}_3\text{COOH} / \text{g muestra}$$

Según la relación estequiométrica:

$$\# \text{ moles } CH_3COOH / g \text{ muestra} = \# \text{ moles } -OH / g \text{ muestra}$$

H2-2. Cálculo moles de isocianato

Para el cálculo del número de moles de isocianatos se tiene

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

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

ANEXO I

**COPIA DE ANÁLISIS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO
(DSC) A ALGUNAS MUESTRAS DE SIN**

Empresa:

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

Por:

**Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y
del Caucho –ICIPC–**

Febrero 16/2005



Código N° 374 - 1
Investigación, diseño y desarrollo,
asesoría y consultoría, ensayos de
laboratorio y capacitación en el área
del plástico y del caucho
NTC - ISO 9001:2000



**Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA**

Resolución de acreditación No.35716
del 7 de Noviembre de 2002
bajo la NTC-ISO-IE 17025

INFORME DE ENSAYO

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

1. LUGAR DE REALIZACIÓN DE LOS ENSAYOS:

Laboratorios del Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho. ICIPC.

2. DIRECCIÓN DEL LABORATORIO:

Carrera 49 N. 5 Sur - 190. Medellín, Colombia.
www.icipc.com

3. NOMBRE DEL CLIENTE:

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
Ing. Jorge E. Pulido

4. DIRECCIÓN DEL CLIENTE:

Ciudad Universitaria Carrera 27 x Calle 9
Teléfono: 057 634 40 00
Bucaramanga

5. IDENTIFICACIÓN DEL MATERIAL DE ENSAYO:

Muestras identificadas como:

Muestra 1, PUA 100 % Poliuretano a partir de aceite de higuera modificada

Muestra 2, P1A 80/20 PU/PS

Muestra 3, P1P1A 80/20 PU/PS

Muestra 4, P1P2A 70/30 (PU/PS)

Muestra 5, P1P3A 60/40 (PU/PS)

Muestra 6, P1P1B 80/20 (PU/PS)

Muestra 7, 80/20 (PU/PS) Poliuretano sintetizado a partir de la suspensión que contiene 5% de Almidón.

Muestra 8, 60/40, (PU/PS) Poliuretano sintetizado a partir de la suspensión que contiene 5% de Almidón

Fecha de recepción de la muestra: Diciembre 6 de 2004

6. DESCRIPCIÓN DEL SERVICIO ORDENADO POR EL CLIENTE:

- Determinación la temperatura de Transición vítrea Tg, por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

7. MÉTODO DE ENSAYO:

Método para la determinación de transiciones de primero y segundo orden basado en las

normas ASTM 3417-99(*) y 3418-99.(*)

(*) Ensayo Acreditado por la Superintendencia de Industria y Comercio (SIC) de acuerdo con la resolución No. 35716 del 7 de noviembre de 2002 bajo la NTC ISO-IE 17025.

Nota N°1: Equipo calibrado según procedimiento interno código PSLC 100-19 Versión 2

8. CONDICIONES DE ENSAYO

En la tabla N° 1 se especifican las condiciones experimentales de ensayo

Tabla N° 1 Análisis de muestras por DSC

Condiciones de Operación	Ensayo
Temperatura inicial (°C)	-115
Velocidad de calentamiento (°C/min)	20
Temperatura final (°C)	160
Atmósfera utilizada:	Nitrógeno al 99,995% pureza
Caudal total de nitrógeno (ml/min):	50
Cápsulas utilizadas:	Aluminio Semi herméticas, D6,48mm y altura 1,52 mm

9. EQUIPO DE ENSAYO

Calorímetro Diferencial de Barrido(DSC) 2910, TA Instruments.

10. RESULTADO DEL ENSAYO.

En la *Tabla N°2* se presentan los valores obtenidos en el análisis por DSC.

Tabla N°2 Resultados obtenidos en el análisis por DSC

Muestras	Temperatura de Transición Vítrea Tg (°C)
Muestra 1, PUA 100 % Poliuretano a partir de aceite de higuera modificada	-3,84
Muestra 2, P1A 80/20 PU/PS	-10,71
Muestra 3, P1P1A 80/20 PU/PS	-3,29
Muestra 4, P1P2A 70/30 (PU/PS)	18,22
Muestra 5, P1P3A 60/40 (PU/PS)	6,82
Muestra 6, P1P1B 80/20 (PU/PS)	0,23
Muestra 7, 80/20 (PU/PS) Poliuretano sintetizado a partir de la suspensión que contiene 5% de Almidón.	1,65
Muestra 8, 60/40 PU/PS) Poliuretano sintetizado a partir de la suspensión que contiene 5% de Almidón	3,14

Nota 2: El termograma de la muestra 6, presenta además de la Tg, un cambio en la línea base de muy poca intensidad a 74,60 °C.

Nota 3: Se anexan las curvas resultantes del análisis (8 páginas)

11. FECHA DE REALIZACIÓN DEL ENSAYO: Enero 18 a Febrero 16 de 2005

12. FECHA DE EXPEDICIÓN DEL INFORME: Febrero 16 de 2005

13. ENSAYOS REALIZADOS POR:



Jorge Alonso Echeverri M.
Laboratorista Químico

14. RESPONSABLE:



Ing José Fernando Gómez G
Jefe de laboratorios

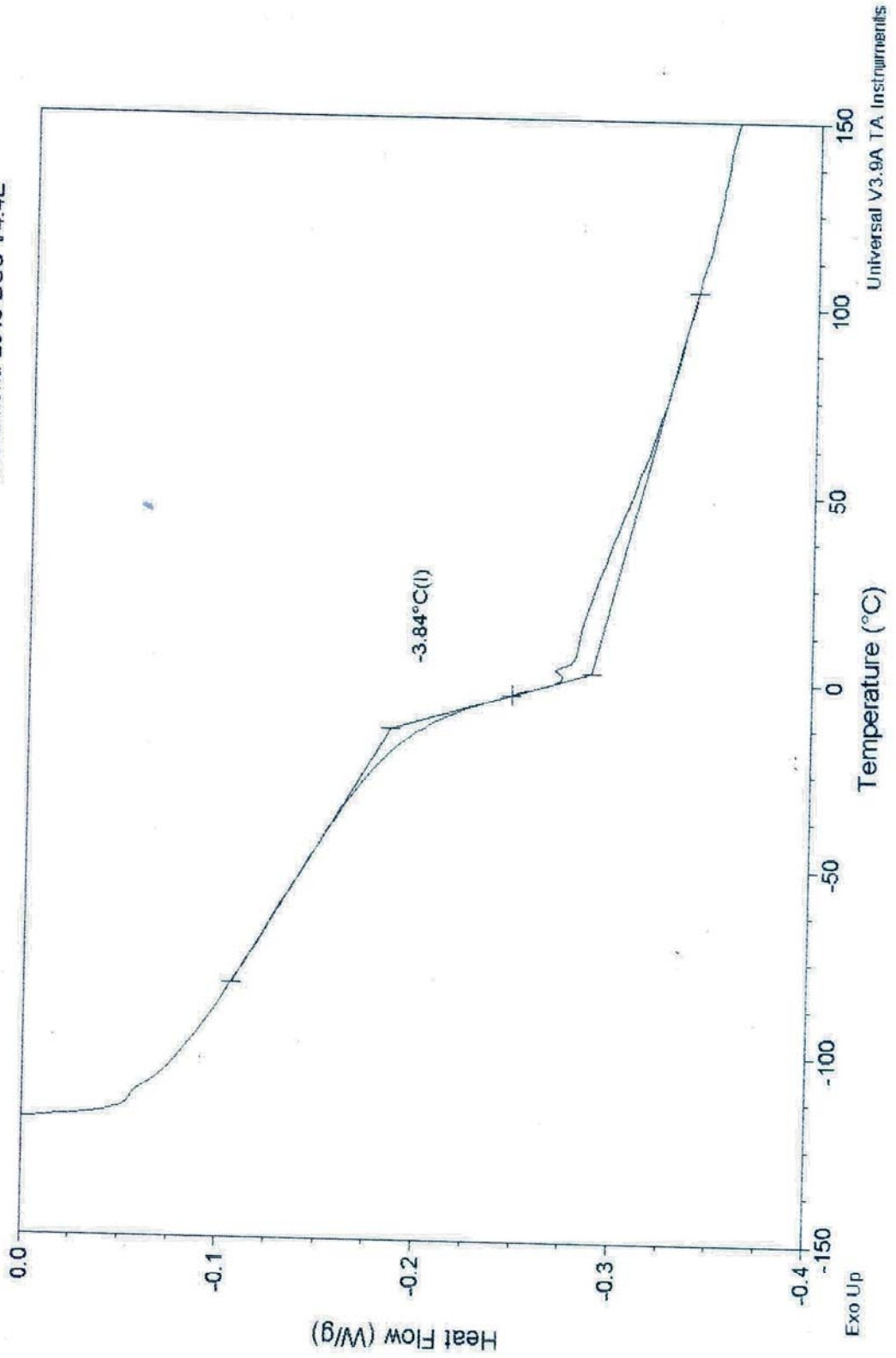
OBSERVACIONES:

1. Los resultados que aparecen en el presente informe se refieren únicamente a las muestras evaluadas.
2. Este informe no debe reproducirse sin la aprobación completa del Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho -ICIPC-.
3. Este informe de ensayo no implica la aprobación del producto ni por la red de laboratorios ni por la SIC.
4. Cualquier reclamación que se presente en los resultados del presente informe deberá ser hecha en el lapso de 30 días contados a partir de la fecha de facturación. Las muestras serán almacenadas en el ICIPC por un periodo de 1 año, las muestras de tubería se almacenarán por un periodo de 2 meses.
5. Las inquietudes o dudas referentes a estos resultados se pueden hacer únicamente a través del responsable del presente informe (Jefe de Laboratorios).

Sample: Muestra 1
Size: 19.5000 mg
Method: Tg
Comment: PUA Poliuretano 100 %

File: C:\TA\DATA\DSC\3305.005
Run Date: 14-Feb-05 05:19
Instrument: 2910 DSC V4.4E

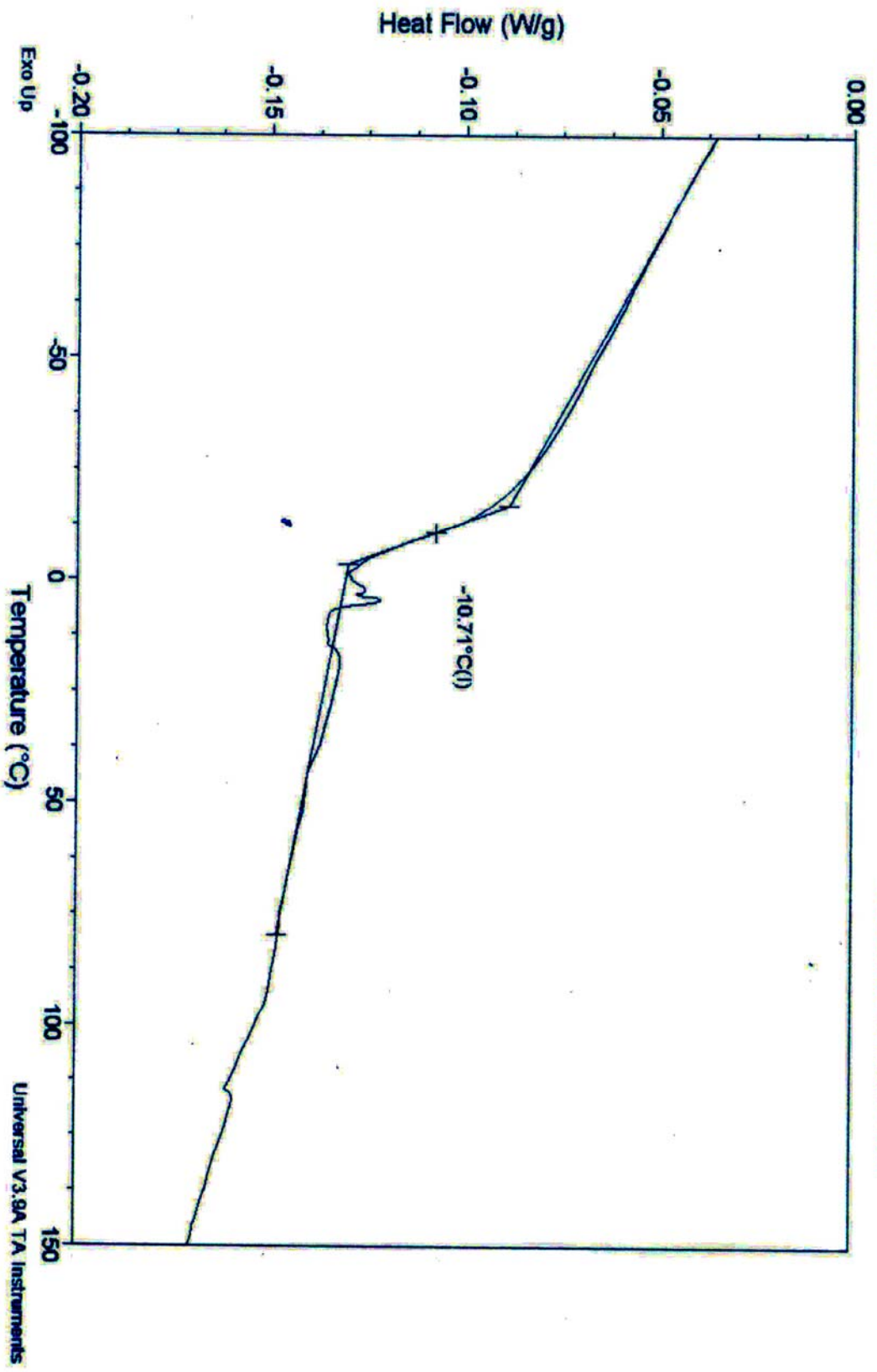
DSC



Sample: Muestra 2
Size: 22.3000 mg
Method: Tg
Comment: P1A sin modificar PU/PS 80/20, NCO/OH = 1

DSC

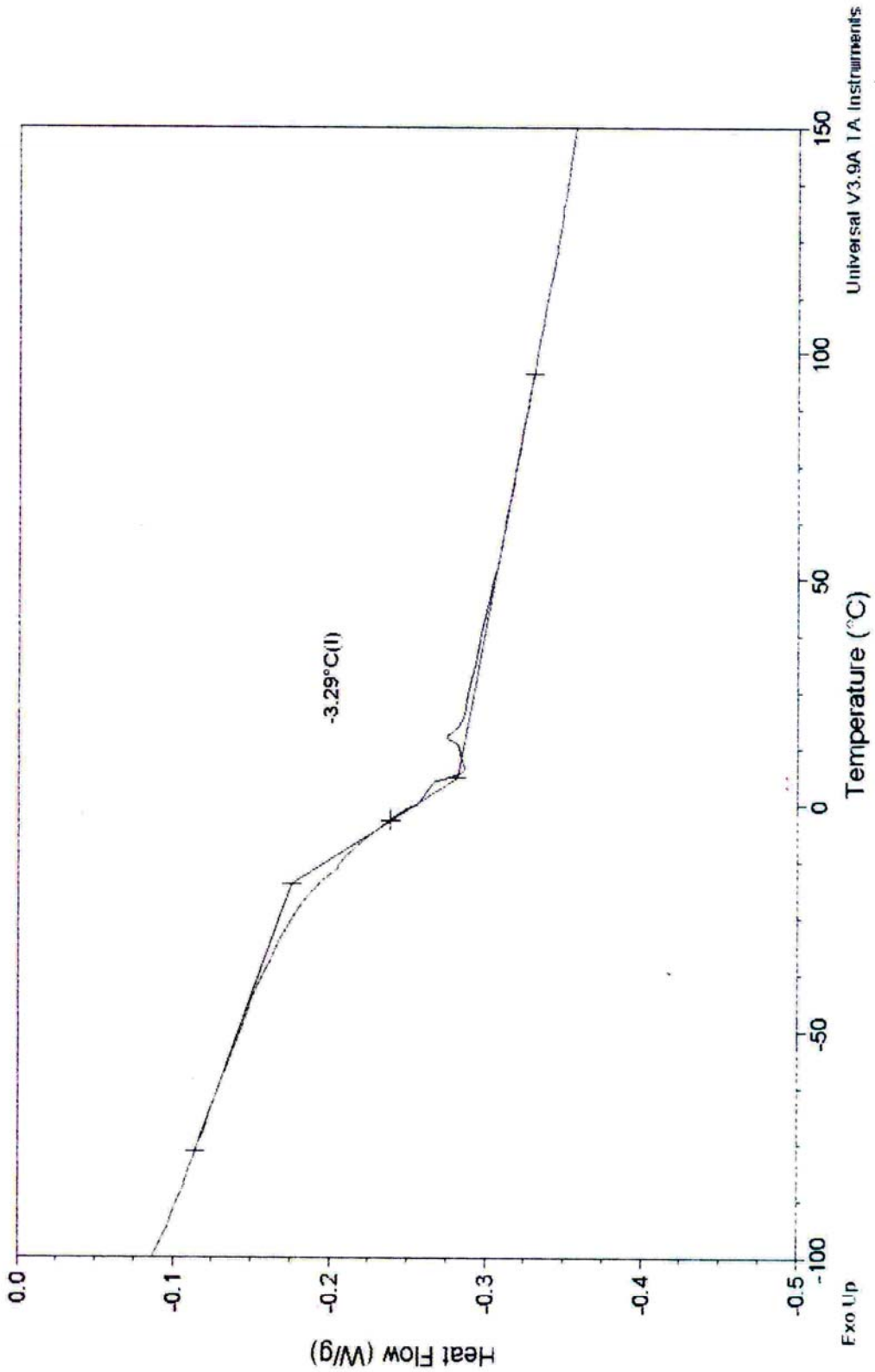
File: C:\TIA\Data\DSC\33305_002
Run Date: 14-Feb-05 01:55
Instrument: 2910 DSC V4.4E



File: C:\TA\Data\DSC\13305.007
Run Date: 14-Feb-05 21:26
Instrument: 2910 DSC V4.4E

DSC

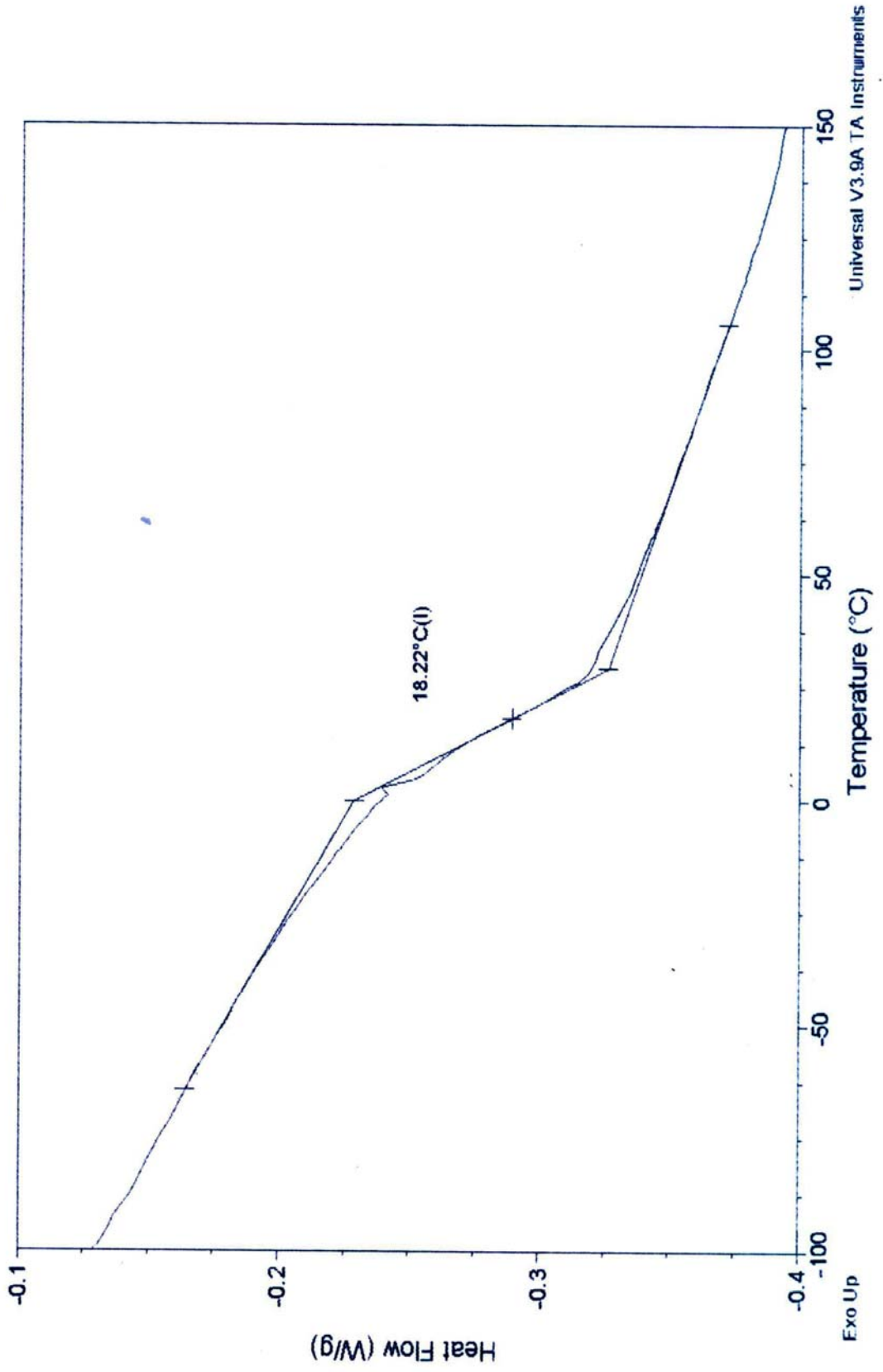
Sample: Muestra 3
Size: 20.3000 mg
Method: Tg
Comment: P1P1A, Poliol 1, PU/PS = 80/20, NCO/OH = 1



Sample: Muestra 4
Size: 21.3000 mg
Method: Tg
Comment: P1P2A Poliol 1, PU/PS 70/30, NCO/OH = 1

DSC

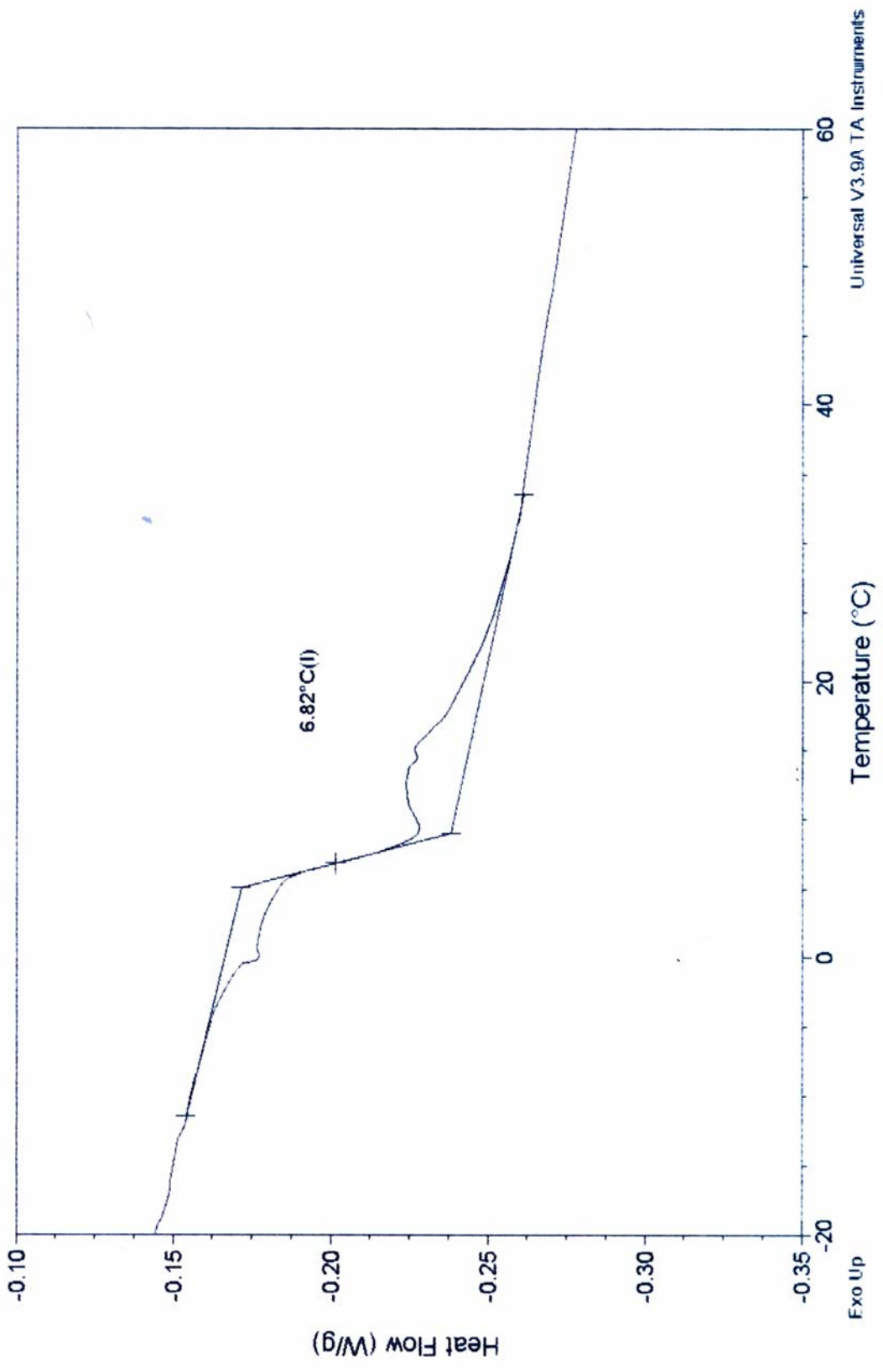
File: C:\TAIData\IDSC\3305.003
Run Date: 14-Feb-05 03:14
Instrument: 2910 DSC V4.4E



File: C:\TA\Data\DSC\3445.026
Run Date: 13-Feb-05 22:31
Instrument: 2910 DSC V4.4E

DSC

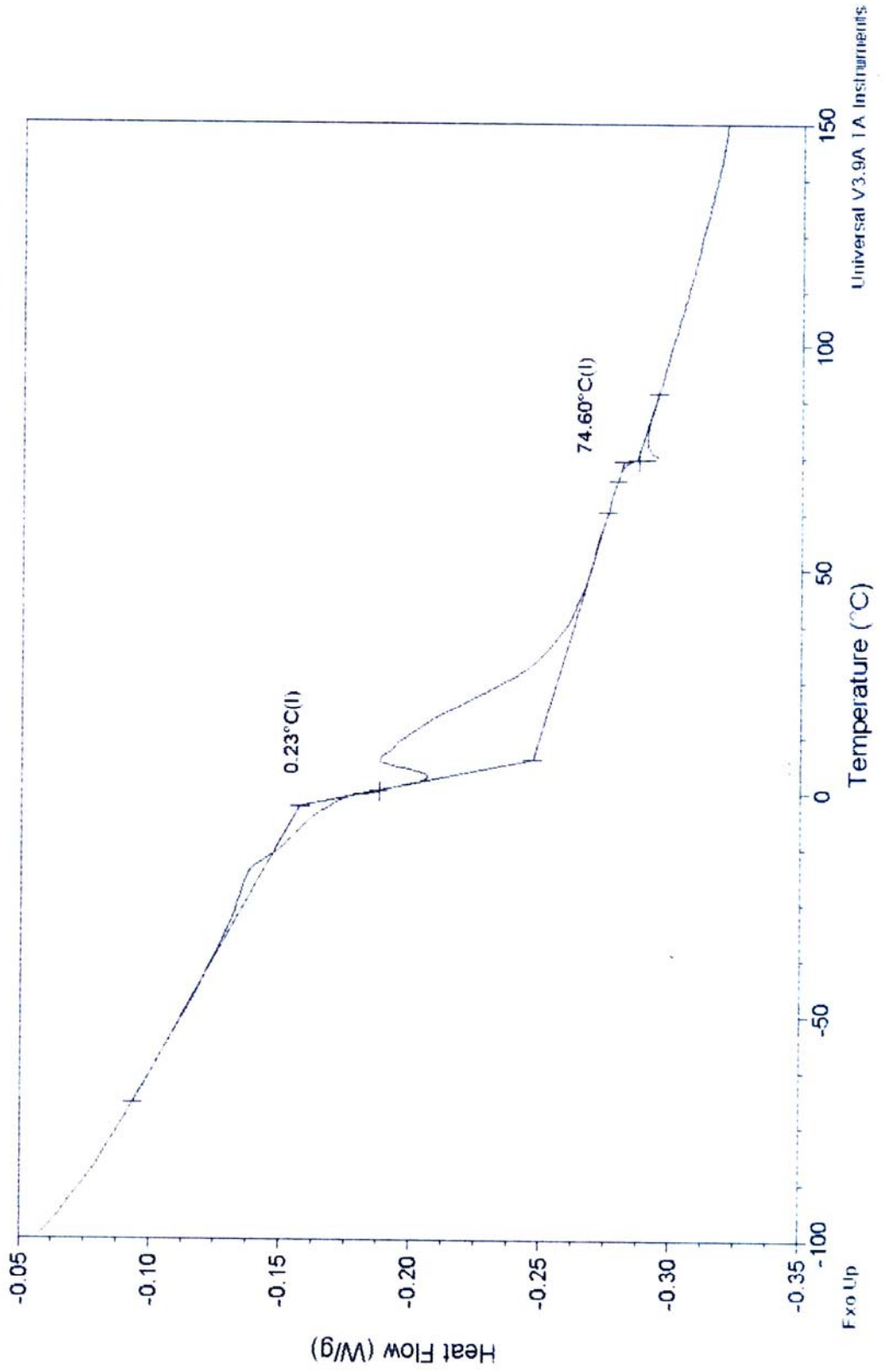
Sample: Muestra 5
Size: 20.5000 mg
Method: Tg
Comment: Poliol 1, PU/PS 60/40, NCO/OH = 1



Sample: Muestra 6
Size: 20.3000 mg
Method: Tg
Comment: P1P1B, Poliol 1, PU/PS = 80/20, NCO/OH = 0.85

File: C:\TAI\Data\IDSC\13305.008
Run Date: 14-Feb-05 22:41
Instrument: 2910 DSC V4.4E

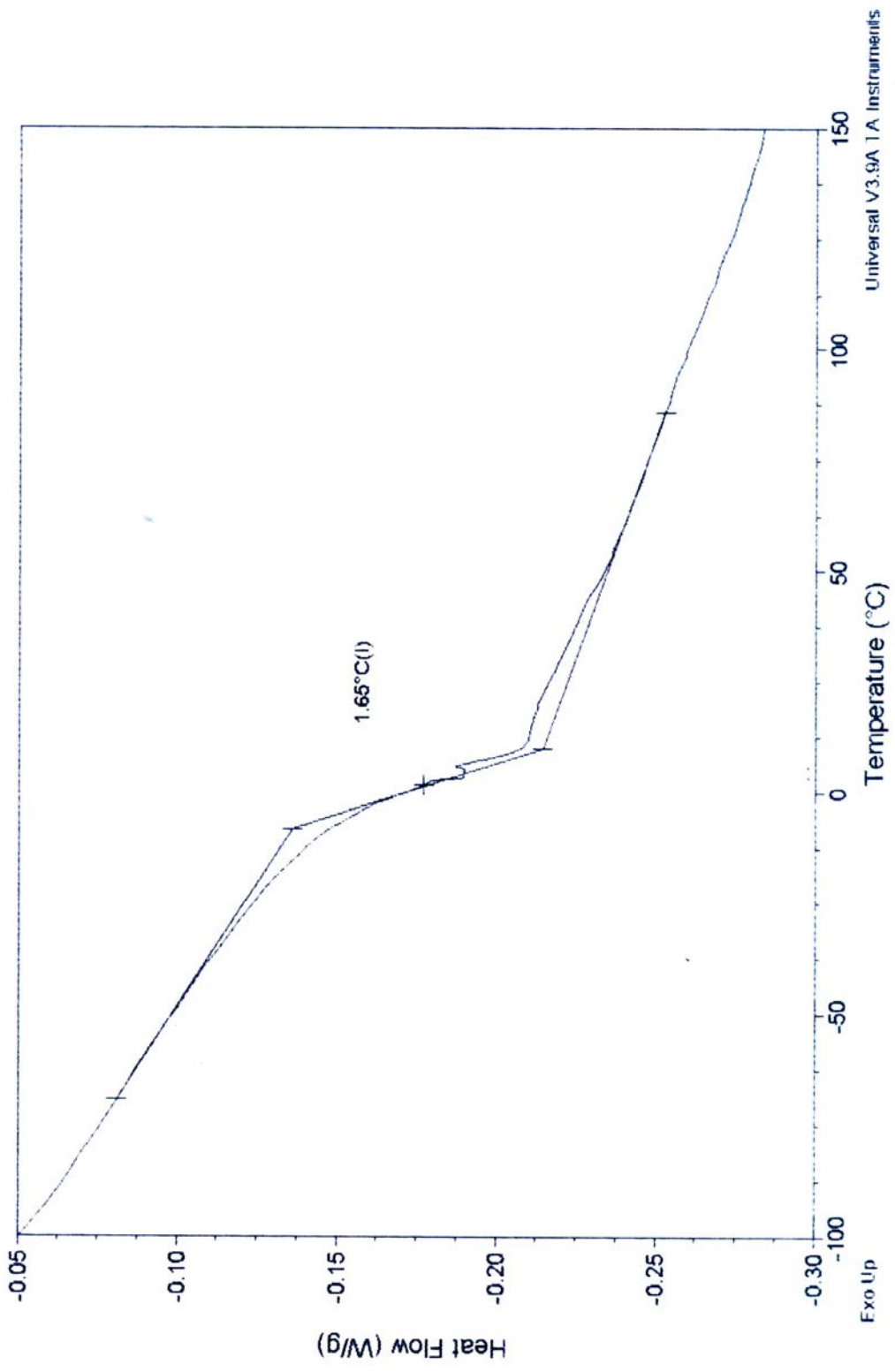
DSC



File: C:\TAIData\DSC\3305.004
Run Date: 14-Feb-05 04:13
Instrument: 2910 DSC V4.4E

Sample: Muestra 7
Size: 21.3000 mg
Method: Tg
Comment: S5P1A Suspensi_n 5% PU-PS 80/20, NCO/OH = 1

DSC



Sample: Muestra 8
Size: 19.5000 mg
Method: Tg
Comment: S5P3A Suspensión 5%, PU/PS = 60/40 NCO/OH = 1

DSC

File: C:\TA\lData\DSC\3305.009
Run Date: 15-Feb-05 00:22
Instrument: 2910 DSC V4.4E

