

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A  
PARTIR DE ALMIDÓN DE YUCA Y ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADOS**

**JUAN CARLOS HERNÁNDEZ FUENTES  
JOSE ANTONIO POSADA OTÁLORA**

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

**2005**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A  
PARTIR DE ALMIDÓN DE YUCA Y ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADOS**

**JUAN CARLOS HERNÁNDEZ FUENTES  
JOSE ANTONIO POSADA OTÁLORA**

Trabajo presentado como requisito para  
optar al título de Ingeniero Químico

Director

**ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA**

Profesor Escuela de Ingeniería Química

Codirector

**JORGE ENRIQUE PULIDO**

Profesor Escuela de Ingeniería Química

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

**2005**

## **AGRADECIMIENTOS**

Ingeniero Manuel Fernando Valero, coordinador del Grupo de Polímeros UIS.

Profesor Jorge Enrique Pulido, director del Grupo de Polímeros UIS.

Profesor Álvaro Ramírez García, director de este proyecto.

Luz Yolanda Vargas Fiallo, directora Laboratorio Químico de Consultas Industriales.

Luís Eduardo Carreño, Wilson Eduardo Carreño, Guillermo Acero, auxiliares de la Escuela de Ingeniería Química.

A quienes nos antecedieron en el Grupo de Polímeros UIS.

A la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Ingeniería Química, a Colciencias y a todos aquellos que de una u otra forma colaboraron o hicieron parte de este proyecto.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar y caracterizar fisicoquímica y fisicomecánicamente elastómeros de poliuretano a partir de los polioles obtenidos de la modificación del almidón de yuca y el aceite de higuera por medio de reacciones de glucoxilación y transesterificación.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Modificar el aceite de higuera para aumentar la funcionalidad de hidroxilos mediante el proceso de transesterificación con pentaeritritol y la estructura del almidón de yuca por medio de reacciones de glucoxilación con etilenglicol y glicerina.
- Sintetizar y caracterizar nuevos polioles a partir de la combinación de las dos modificaciones anteriores.
- Obtener elastómeros de poliuretano a partir de los polioles obtenidos producto de la modificación del almidón de yuca y el aceite de higuera.
- Comparar los elastómeros obtenidos y los elastómeros producidos por la incorporación del almidón de yuca sin modificación alguna al aceite de higuera.

## CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	1
1 MARCO TEÓRICO	3
1.1 POLIOLES	4
1.2 ACEITE DE HIGUERILLA	5
1.3 ALMIDÓN DE YUCA	7
1.4 ISOCIANATOS	8
1.5 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	10
1.6 REACCIÓN DE GLUCÓXILACIÓN	10
1.7 POLIURETANOS	11
1.7.1 Elastómeros de Poliuretano	11
1.7.2 Relación propiedad-estructura en poliuretanos	
1.8 ANALISIS Y ENSAYOS	12
1.8.1 De polioliol-glucósidos	12
1.8.2 De elastómeros	13
1.9 ANTECEDENTES	16
1.9.1 Transesterificación	16
1.9.2 Poliuretanos	16
1.9.3 Aceite de higuierilla	16

1.9.4	Almidón en síntesis de polímeros	17
1.9.5	Grupo de investigación en polímeros de la universidad industrial de Santander	18
2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	19
2.1	REACTIVOS Y EQUIPOS	19
2.1.1	Reactivos de síntesis	19
2.1.2	Reactivos de análisis	20
2.1.3	Equipos	21
2.2	Metodología experimental	22
2.3	Descripción de la metodología experimental	23
2.3.1	Preparación de polioles	23
2.3.2	Preparación de glucósidos	23
2.3.3	Preparación de polioliol-glucósidos	24
2.3.4	Caracterización de polioliol-glucósidos	25
2.3.5	Selección de polioliol-glucósidos	25
2.3.6	Preparación de prepolímeros	26
2.3.7	Obtención de elastómeros	27
2.3.8	Caracterización de elastómeros	28
3	ANÁLISIS DE RESULTADOS	28
3.1	Síntesis de glucósidos	29
3.2	Síntesis de polioles y polioliol-glucósidos	29
3.3	CARACTERIZACIÓN DE POLIOLIOL-GLUCÓSIDOS	30
3.3.1	Gravedad específica	30

3.3.2	Índice de hidroxilo	31
3.3.3	Viscosidad	33
		34
3.3.4	Análisis Infrarrojo	36
3.4	SELECCIÓN DE POLIOL-GLUCÓSIDOS	36
3.5	PREPARACIÓN DE PREPOLIMEROS	37
3.6	OBTENCIÓN DE ELASTÓMEROS	38
3.7	CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS	38
3.7.1	Dureza	
3.7.2	Tensión-deformación	39
3.7.3	Análisis termogravimétrico	42
3.7.4	Ataque químico	44
3.8	COMPARACIÓN ENTRE MATERIALES OBTENIDOS A PARTIR DE POLIOL-GLUCÓSIDOS, SUSPENSIONES Y POLIOL-SUSPENSIONES.	45
		45
3.8.1	Índice de hidroxilo	46
3.8.2	Dureza	47
3.8.3	Resistencia a la tensión	48
4	CONCLUSIONES	49
	RECOMENDACIONES	50
	BIBLIOGRAFÍA	
	ANEXOS	

## LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Propiedades del almidón.	5
Tabla 2. Características de las curvas de tensión-deformación en relación con las propiedades del polímero.	15
Tabla 3. Polirol-glucósidos preparados.	25
Tabla 4. Polioles preparados.	30
Tabla 5. Cantidades requeridas para preparar los prepolímeros.	37
Tabla 6. Valores del análisis termogravimétrico (TGA).	42
Tabla 7. Variación de la temperatura promedio y % de pérdida de peso en las zonas de degradación.	44

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Estructura del etilenglicol y la glicerina	4
Figura 2. Estructura del triglicérido del ácido ricinoléico.	4
Figura 3. Estructura de la unidad de D-glucopiranosil.	6
Figura 4. Estructura de la amilosa y la amilopectina.	6
Figura 5. Estructura de los isocianatos más usados comercialmente	8
Figura 6. Curva generalizada de tensión deformación para plásticos.	14
Figura 7. Curvas de tensión-deformación para varios tipos de materiales poliméricos.	15
Figura 8. Diagrama de la metodología experimental.	22
Figura 9. Montaje para preparación de glucósidos.	23
Figura 10. Preparación de Prepolímeros.	26
Figura 11. Glucósidos de etilenglicol y glicerina.	28
Figura 12. Resultado de la prueba de almidón por yodometría para la suspensión y para el glucósido de etilenglicol.	29
Figura 13. Microscopia óptica realizada para la suspensión y el glucósido.	29
Figura 14. Polioliol-glucósidos de etilenglicol y glicerina.	30
Figura 15. Gravedad específica vs. % de glucósido	31
Figura 16. Índice de hidroxilo vs. % glucósido/etilenglicol	32
Figura 17. Índice de hidroxilo vs. % glucósido glicerina.	32

Figura 18. Índice de hidroxilo de Polioliol 0 vs. el porcentaje de glucósido	33
Figura 19. Viscosidad vs. % glucósido.	33
Figura 20. Infrarrojo de aceite, Polioliol 1 y Polioliol 1 + 10% glucósido/Etilenglicol.	34
Figura 21. Infrarrojo de aceite, aceite+10% gluc/Glicerina, P0+10% gluc/Glicerina, P1+10% gluc/Glicerina.	35
Figura 22. Infrarrojo de aceite, Polioliol 0, P0+10% gluc/Etilenglicol, P0+10% gluc/Glicerina.	35
Figura 23. Polioliol-glucósido con 20% de glucósido.	36
Figura 24. Laminas de poliuretano obtenidas a partir de polioliol-glucósidos.	38
Figura 25. Dureza Shore A vs. Polioliol-glucósidos.	38
Figura 26. Curvas tensión-deformación 5% y 10% glucósido/etilenglicol	39
Figura 27. Curvas tensión-deformación Glice3, 5% y 10% glucósidos/glicerina	40
Figura 28. Curvas tensión-deformación 5% glucósidos de etilenglicol y glicerina	41
Figura 29. Curvas tensión-deformación 10% glucósidos de etilenglicol y glicerina	41
Figura 30. Ataque químico.	45
Figura 31. Índice de hidroxilo de polioliol-suspensiones y polioliol-glucósidos	46
Figura 32. Dureza de poliuretanos a partir de polioliol-suspensiones con 5% de almidón, polioliol-glucósidos con 10% glucósido/etilenglicol y 10% glucósido/glicerina.	46
Figura 33. Comparación de curvas tensión-deformación entre materiales obtenidos a partir de glucósidos, suspensiones y polioliol-suspensiones.	47

## ANEXOS

	pág.
ANEXO A. ANÁLISIS DE ACIDOS GRASOS POR CROMATOGRFÍA DE GASES DE ALTA RESOLUCIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA.	56
ANEXO B. COMPARACIÓN DE ESPECTROS INFRARROJO DE POLIOL-GLUCÓSIDOS.	63
ANEXO C. CARACTERIZACIÓN DE POLIOL-GLUCÓSIDOS.	66
ANEXO D. CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO.	70

## RESUMEN

### TITULO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A PARTIR DE ALMIDÓN DE YUCA Y ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADOS.\*

### AUTORES

JUAN CARLOS HERNÁNDEZ FUENTES

JOSÉ ANTONIO POSADA OTÁLORA\*\*

### PALABRAS CLAVES

Aceite de higuera, almidón, transesterificación, glucoxilación, pentaeritritol, glicerina, etilenglicol, poliuretano.

### CONTENIDO

En el presente trabajo se utilizó la reacción de transesterificación para modificar el aceite de higuera con glicerina y pentaeritritol; se utilizó la reacción de glucoxilación con etilenglicol y glicerina para modificar la estructura del almidón de yuca. A partir de los productos de estas reacciones se sintetizaron nuevos poliol-glucósidos con mayor funcionalidad hidroxílica que fueron usados en la obtención de los poliuretanos.

Se encontró que las condiciones para llevar a cabo la reacción de glucoxilación son: temperatura 110°C, tiempo 1 hora y como catalizador ácido sulfúrico concentrado. Los poliol-glucósidos fueron caracterizados mediante la medición de viscosidad, índice de hidroxilo, gravedad específica y espectroscopia infrarroja. Los poliol-glucósidos obtenidos a partir de la modificación con glicerina presentaron mayor índice de hidroxilo que los producidos con etilenglicol.

Los elastómeros se obtuvieron con relaciones NCO/OH de 0,7 y 0.9 con los poliol-glucósidos escogidos e isoforona diisocianato; el tiempo de curado fue de 4 horas a temperatura ambiente y 12 horas a una temperatura de 90°C.

Los poliuretanos obtenidos a partir de los poliol-glucósidos presentaron mejores propiedades fisicoquímicas, físicomecánicas y térmicas que los poliuretanos producidos con suspensiones y poliol-suspensiones de almidón, lo cual muestra la influencia del glucósido en la estructura del poliuretano, la cual permite un mayor entrecruzamiento en la red.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico -Químicas, Ingeniería Química, Ing. Químico. Jorge E. Pulido F. Ing. Químico. Álvaro Ramírez García.

## ABSTRACT

### TITLE

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE ELASTOMERS FROM STARCH AND MODIFIED CASTOR OIL\*

### AUTHORS

JUAN CARLOS HERNÁNDEZ FUENTES

JOSÉ ANTONIO POSADA OTÁLORA\*\*

### KEY WORDS

Castor oil, starch, transesterification, glycosylation, pentaerythritol, glycerin, ethylenglicol, polyurethanes.

### CONTAINED

In the present work the transesterification reaction was used to modify the castor oil with glycerin and pentaerythritol; the glycosylation with ethylenglicol and glycerin reaction was used to modify the structure of the starch. From the products of these reactions new polyol-glycoside were synthesized with a greater hydroxylic functionality than which were used in the polyurethanes obtention.

It was found that the conditions to carry out the glycosylation reaction were: Temperature 110°C, time 1 h and concentrated sulfuric acid as catalyst. The polyol-glycoside were characterized by the viscosity measurement, hydroxyl value, specific gravity and infrared spectroscopy. The obtained polyol-glycoside from the modification with glycerin had larger hydroxyl value than the polyol-glycoside produced with ethylenglicol.

The polyurethane elastomers were obtained with relations NCO/OH = 0.7 and 0.9 with the chosen polyol-glycoside and isophorone diisocyanate; the time of curing was 4 hours at environmental temperature and 12 hours at 90 °C of temperature.

The obtained polyurethanes from the polyol-glycoside had better physical-chemical, physical-mechanical and thermal properties than the polyurethanes produced with suspensions and starch polyol-suspensions which shows the glycoside influence in the polyurethane structure, that allows a larger crosslinking in the network.

---

\* Degree project

\*\* \*\* Faculty of Physical-Chemistry Engineerings, Chemical Engineer. Jorge E. Pulido, Chemical Engineer. Álvaro Ramírez García.

## INTRODUCCIÓN

El uso de recursos renovables en la síntesis de elastómeros son una alternativa que ha crecido en interés en busca de reemplazar las materias primas tradicionales, el aceite de higuera y el almidón de yuca por su disponibilidad y bajo costo son una excelente opción y presentan mejoras en las propiedades fisicoquímicas y fisicomecánicas de los materiales producidos, permitiendo una mayor aceptación y aplicabilidad a nivel comercial e industrial.

Existen trabajos que utilizan aceite de higuera con y sin modificación <sup>(1, 3, 15, 23-26, 34-35,40)</sup>. En el Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander se han realizado trabajos en los que se modificó aceite de higuera por a) reacción de transesterificación con pentaeritritol y glicerina <sup>(10, 19)</sup>; y b) incorporación de almidón de yuca <sup>(6, 11)</sup>. Se obtuvieron polioles, suspensiones y polioliol-suspensiones de mayor índice de hidroxilo.

Al adicionar almidón de yuca sin ninguna modificación al aceite de higuera para obtener suspensiones y polioliol-suspensiones que fueron utilizados para la síntesis de elastómeros de poliuretano y redes interpenetradas de polímeros (IPN's), no se está aprovechando completamente la estructura hidroxílica del almidón; debido a que la mayoría de este actúa como relleno dentro de la red de poliuretano y no como punto de injertamiento y/o entrecruzamiento de enlaces uretano.

En este trabajo se modificó la estructura del almidón de yuca por medio de reacción de glucoxilación; El aceite de higuera u otro polioliol se modificó por reacción de transesterificación con el glucósido resultante, el producto obtenido es denominado polioliol-glucósido, este se utilizó en la síntesis de poliuretanos que mostraron mejores propiedades fisicoquímicas, fisicomecánicas y térmicas.

Adicionalmente se compararan las propiedades como resistencia a la tensión, módulo, elongación máxima y dureza de los elastómeros obtenidos a partir de polioliol-glucósidos con IPDI (isoforona diisocianato) que posee estructura cíclica, con los materiales homólogos obtenidos a partir de suspensiones y polioliol-suspensiones con MDI (metilen difenil diisocianato) de estructura aromática.

Este documento inicialmente muestra conceptos teóricos básicos referentes a los reactivos usados en la síntesis, las reacciones desarrolladas y los elastómeros de poliuretano, así como los ensayos a realizar. Posteriormente se describe el procedimiento experimental y las variables estudiadas. Luego se presentan los resultados de la caracterización de polioliol-glucósidos y poliuretanos obtenidos para el análisis y comparación con polioliol-suspensiones y poliuretanos obtenidos en trabajos anteriores. Finalmente se plantean conclusiones y recomendaciones. En los anexos se encuentra la caracterización de la materia prima utilizada, protocolos de síntesis y caracterización de los materiales, y resultados completos de las diferentes pruebas realizadas.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 POLIOLES <sup>(13, 38)</sup>

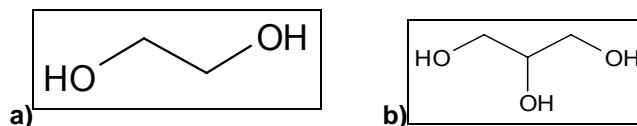
Los alcoholes son compuestos orgánicos que contienen la estructura general R-OH, en la cual el OH corresponde al grupo hidroxilo. Estos compuestos físicamente varían en un rango desde líquidos cristalinos livianos, como en el caso de los alcoholes monohídricos, pasando por líquidos viscosos, hasta sólidos incoloros como son los compuestos polihídricos cuando son puros con excepción del glicerol.

Los alcoholes que tienen dos grupos hidroxilo sobre átomos de carbono diferentes se llaman glicoles. Los que contienen más de dos grupos OH se llaman alcoholes polihídricos o polioles; estos son compuestos estables, con elevados puntos de ebullición, no corrosivos y son materia prima importante para muchas clases de polímeros incluyendo los esteres acrílicos, resinas alquídicas, resinas epóxicas, amino resinas, poliésteres, polímeros de vinil éter y poliuretanos. <sup>(38)</sup>

El glicol más sencillo y al mismo tiempo más importante es el etilenglicol o etanodiol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>). Este se emplea extensamente como aditivo anticongelante en los radiadores de automóviles, como líquido de frenos hidráulicos, solvente industrial de colorantes, como reactivo en la fabricación de plásticos y resinas, y muchas otras aplicaciones químicas e industriales.

El glicerol, llamado comúnmente glicerina, es un líquido viscoso que se obtiene como subproducto durante la fabricación del jabón, tiene amplio uso en aplicaciones similares a las del etilenglicol. <sup>(13)</sup>

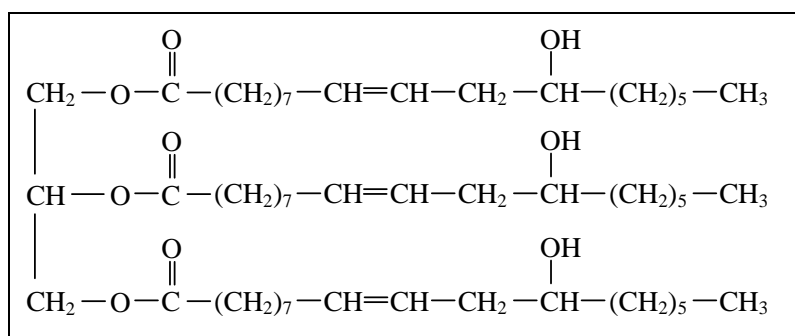
**Figura 1.** Estructura del a) etilenglicol y b) glicerina <sup>(21)</sup>



## 1.2 ACEITE DE HIGUERILLA <sup>(20, 29)</sup>

Se extrae mediante el prensado de la semilla de la planta y posterior uso de solventes; es un líquido viscoso amarillento, cuya composición corresponde a ácidos grasos y ésteres de glicerol, posee 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 aproximadamente el 90% corresponde al ácido ricinoléico; este se encuentra presente en el aceite en un mayor porcentaje en forma de triglicérido (aproximadamente 70%) y el restante en forma de diglicéridos.

**Figura 2** Estructura del triglicérido del ácido ricinoléico. <sup>(18)</sup>



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. (Ver anexo A)

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 del material, particularmente en la buena resistencia al agua y la flexibilidad. Su estructura trihidroxílica permite la producción de sistemas de uretano entrecruzados. Sin embargo, una desventaja del uso del aceite de higuera es el bajo número de hidroxilo, aproximadamente 2.7, que lleva a obtener materiales con bajo módulo y baja velocidad de curado de los grupos hidroxilo secundarios, que da como consecuencia una baja fuerza de tensión.

### 1.3 ALMIDÓN DE YUCA <sup>(4, 13)</sup>

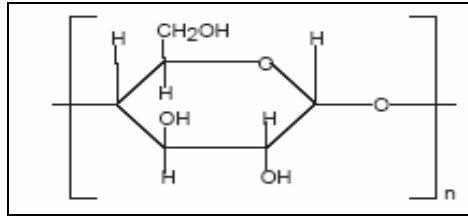
El almidón es uno de los principales componentes de la yuca, aproximadamente el 88 %; se encuentra almacenado en gránulos de forma redonda u ovalada con una sección aplanada; es un polvo blanco, inodoro, insoluble en agua fría, alcohol y éter. Su fórmula empírica es  $(C_6H_{10}O_5)_n$  donde n puede variar entre 100 y 120000, se encuentra en forma de moléculas de glucosa que se unen para formar largas cadenas de almidón. <sup>(13)</sup>

**Tabla 1.** Propiedades del almidón.

PROPIEDADES DEL ALMIDÓN	
Tamaño de granulo ( $\mu\text{m}$ )	5-35
Densidad aprox. ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.6
Temperatura de ruptura ( $^{\circ}\text{C}$ )	80
pH	6

Está constituido principalmente por amilosa y amilopectina, carbohidratos formados por unidades repetitivas de D-glucopiranosil unidas entre sí por enlaces glucosídicos  $\alpha(1,4)$  y  $\alpha(1,6)$  respectivamente, que le dan propiedades funcionales.

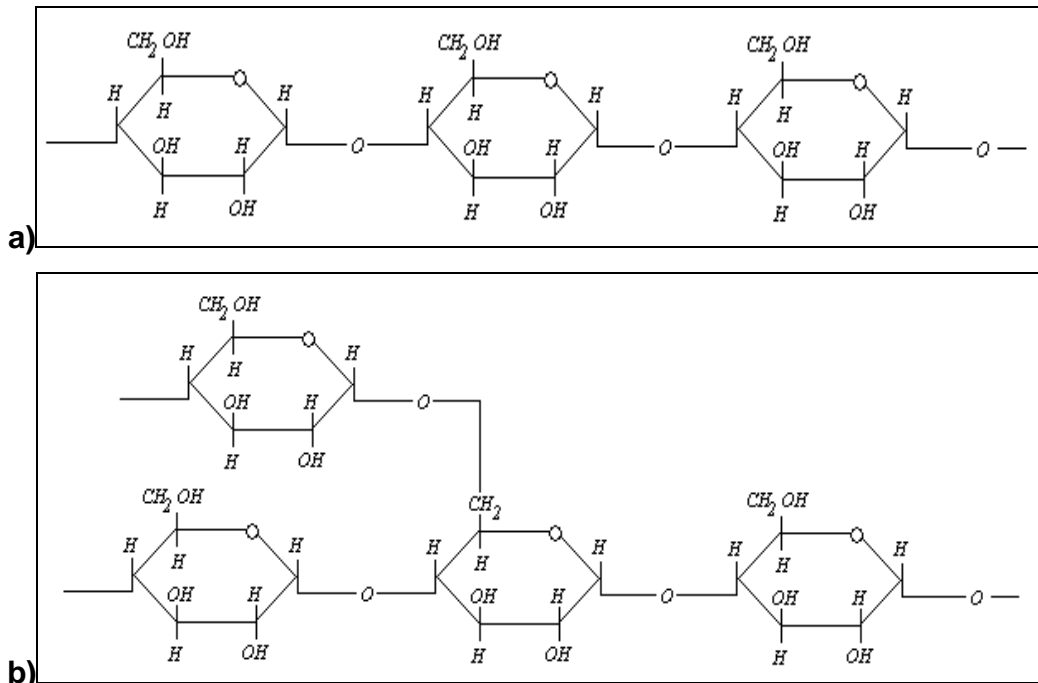
**Figura 3.** Estructura de la unidad de D-glucopiranosil.<sup>(8)</sup>



La amilosa es un polímero lineal que constituye cerca del 15 - 20 % en peso del almidón y tiene un peso molecular promedio de 1.5 millones; tiende a formar películas flexibles y es un muy buen agente de revestimiento.

La amilopectina es un polímero ramificado, con un peso molecular promedio de 10 millones y se encuentra formando cerca del 80 - 85 % del peso del almidón; debido a su estructura ramificada tiende a formar películas de bajas propiedades mecánicas.<sup>(13)</sup>

**Figura 4.** Estructura de a) amilosa y b) amilopectina.<sup>(4)</sup>



Este carbohidrato es ampliamente usado en el sector alimenticio, la industria textil, papelera, de adhesivos y fotográfica; recientemente ha venido incursionando para la producción de materiales poliméricos de mayor degradabilidad y como agente entrecruzante, dada la presencia en su estructura de una elevada concentración de grupos hidroxilo.

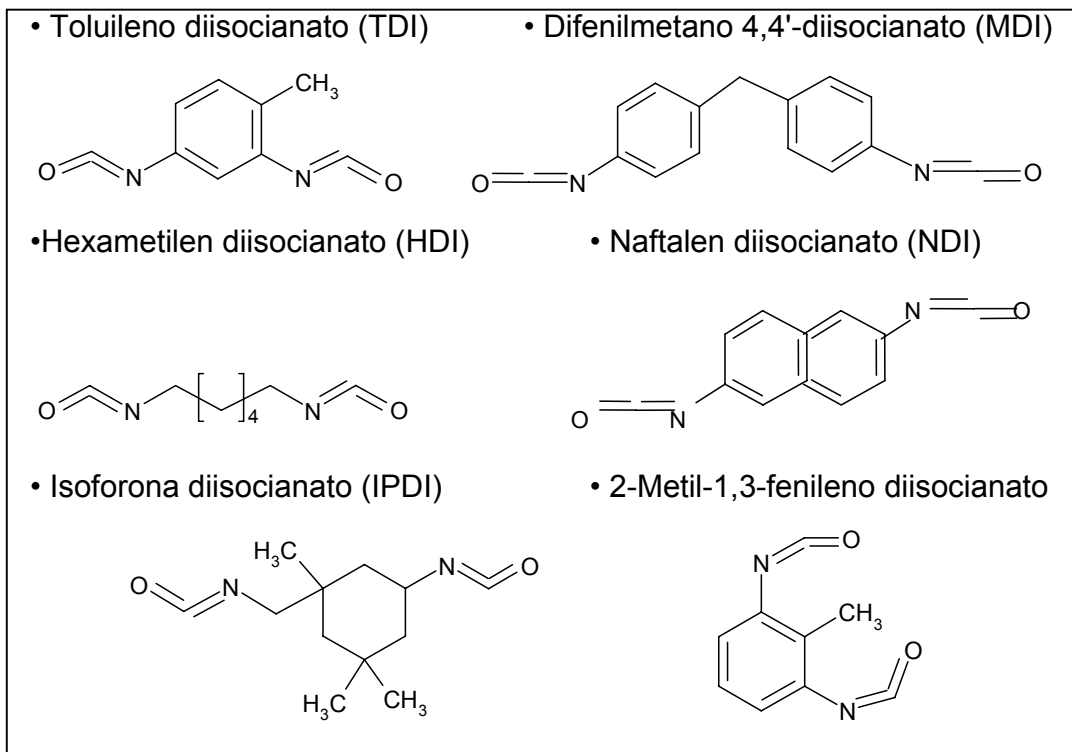
#### **1.4 ISOCIANATOS** <sup>(39)</sup>

Su grupo funcional es:  $(-N=C=O)$ ; los isocianatos son compuestos cuya característica común es su elevada reactividad química dado el alto contenido de insaturaciones frente a compuestos que disponen de hidrógenos activos como polioles, aminas, ácidos y agua, donde el átomo de hidrógeno se une al nitrógeno del isocianato y el remanente del compuesto del hidrógeno activo se une al carbono del isocianato.

Los isocianatos más utilizados en la industria son los diisocianatos, de los cuales los más comunes son: TDI, MDI, HDI, NDI, IPDI (ver figura 5).

La ISOFORONA DIISOCIANATO (IPDI) es una mezcla de isómeros cis y trans, es un líquido incoloro, de olor penetrante. El DIISOCIANATO DE DIFENILMETANO (MDI), es un sólido blanco y funde a temperaturas entre 40 y 45 °C. A temperatura ambiente, el MDI polimérico es el más usado, es una mezcla de MDI y otros poliisocianatos derivados de el mismo.

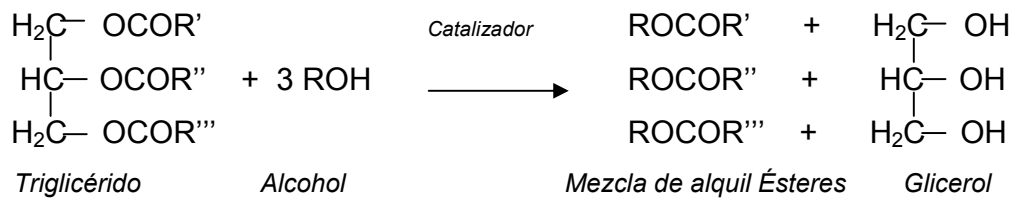
**Figura 5.** Estructura de los isocianatos más usados comercialmente. <sup>(21)</sup>



## 1.5 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN <sup>(8, 26)</sup>

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 que ocurre por simple mezcla de los reactivos, aunque la presencia de un catalizador (típicamente un ácido o una base fuerte) acelera la velocidad de la reacción.

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.



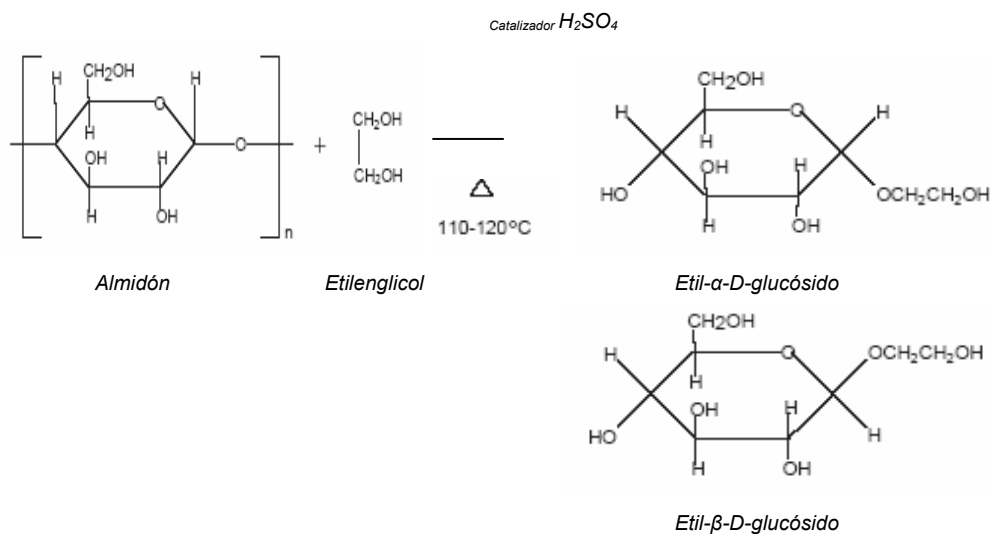
El proceso total es una secuencia de tres reacciones consecutivas irreversibles en el cual di y monoglicéridos son formados como productos intermedios. La estequiometría de la reacción requiere un mol de triglicérido y tres moles de alcohol; sin embargo un exceso de alcohol es usado para incrementar la producción de los ésteres alquílicos y permitir la separación de fases del glicerol formado. <sup>(14)</sup>

Al contrario de la hidrogenación, en la obtención de glicerol 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.

Algunos aspectos tales como el catalizador, la relación molar alcohol/aceite vegetal, temperatura, pureza de los reactivos (principalmente contenido de agua) y contenido de ácidos grasos libres tienen influencia en el curso de la transesterificación.

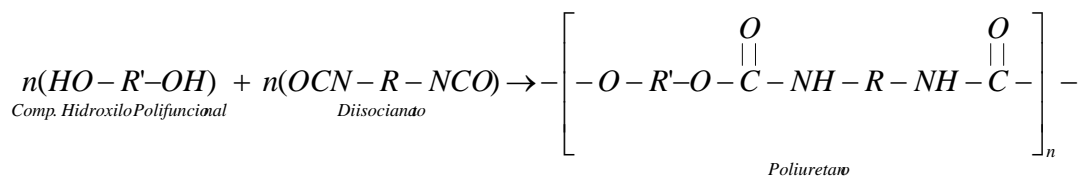
## 1.6 REACCIÓN DE GLUCOXILACIÓN <sup>(8)</sup>

Por medio de reacción de glucoxilación<sup>1</sup> se divide el almidón en unidades monosacáridas. Cuando la reacción se realiza con etilenglicol las unidades monosacáridas que se obtienen son los isómeros Etil- $\alpha$ -D-glucósido y Etil- $\beta$ -D-glucósido; se obtienen los isómeros Glice- $\alpha$ -D-glucósido y Glice- $\beta$ -D-glucósido cuando se realiza con glicerina.



## 1.7 POLIURETANOS <sup>(10, 39)</sup>

A nivel comercial la producción de poliuretanos se basa en la reacción de compuestos hidroxilicos polifuncionales, como los poliésteres o poliéteres con terminación hidroxil con isocianatos polifuncionales. La reacción de formación de poliuretanos procede como sigue <sup>(39)</sup>:



<sup>1</sup> se entiende por glucoxilación la ruptura del polisacárido

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.

**1.7.1 Elastómeros de Poliuretano.** <sup>(2, 17)</sup> Inicialmente fueron desarrollados a partir de poliésteres saturados, diisocianatos y agentes entrecruzantes usados en el curado; estos polímeros fueron los primeros uretanos en ser introducidos comercialmente. Para su obtención, además de poliésteres se han usado poliéteres, glicoles y otros polioles de mayor peso molecular. Su proceso de elaboración es muy similar al de obtención de espumas, sin embargo su principal diferencia radica en el contenido de agua que deben tener las materias primas o que debe agregarse, ya que la humedad reacciona con los grupos isocianatos, produciendo CO<sub>2</sub>, el cual constituye el principal agente espumante, en la obtención de espumas de poliuretano.

Los elastómeros de poliuretano presentan una elevada resistencia a una amplia variedad de solventes, incluyendo gasolina, hidrocarburos alifáticos y en menor grado, hidrocarburos aromáticos; además, tienen una alta resistencia a la abrasión y a la ruptura.

Las etapas involucradas en la preparación de poliuretanos incluyen la preparación de un prepolímero de bajo peso molecular, extensión de cadena para un polímero soluble de alto peso molecular y un entrecruzamiento.

**1.7.2 Relación propiedad-estructura en Poliuretanos.** <sup>(29)</sup> Debido a la variada funcionalidad y diversidad de grupos sustituyentes en los reactantes, se obtiene un amplio rango de estructuras en los poliuretanos que les imprimen ciertas propiedades distinguiéndolos unos de otros.

El aumento del grado de entrecruzamiento incrementa la rigidez, así como el punto de fusión, la temperatura de transición vítrea, reduce la elongación y el hinchamiento por solventes de polímeros amorfos.

La presencia de fuerzas intermoleculares fuertes en polímeros ramificados favorece un alto modulo, fuerza de tensión última, fuerza de tracción, densidad, dureza y temperatura de transición vítrea, reduce el hinchamiento por solventes. La flexibilidad en la cadena de polímero favorece la elasticidad, bajos puntos de fusión y bajas temperaturas de transición vítrea.

Un incremento en la cristalización, generalmente produce una reducción en la solubilidad, elasticidad, elongación, flexibilidad y un incremento en la fuerza a la tensión, punto de fusión y dureza.

## **1.8 ANÁLISIS Y ENSAYOS** <sup>(5, 30, 33)</sup>

### **1.8.1 De poliol-glucósidos.**

- a) **Índice de hidroxilo.** La medición se realizó con el fin de medir el aumento en el número de grupos OH en la modificación del aceite de higuera.
  
- b) **Determinación cualitativa de la presencia de almidón por yodometría.** El indicador utilizado en yodometría es el almidón; cuando este se calienta en agua da diversos productos de descomposición, entre ellos: la amilasa, que da lugar a un color azul intenso con yodo en presencia de yoduro. La sensibilidad del yodo disminuye también por acción del alcohol y el color azul no aparece en concentraciones superiores al 50%. El color azul desaparece a temperaturas superiores a la ambiente, pero vuelve a formarse al enfriarse la mezcla.

- c) **Espectrometría de absorción en el infrarrojo.** La espectrometría de absorción y reflexión en el infrarrojo medio (entre 670 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) es la principal herramienta para la determinación estructural de especies orgánicas. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se puede explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros. El infrarrojo se limita a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los diferentes estados vibracionales y rotacionales.

### 1.8.2 De elastómeros.

- a) **Solubilidad y ataque químico.** La disolución de un polímero es un proceso lento que acontece en dos fases. Primero, las moléculas de disolvente se difunden lentamente dentro del polímero produciendo un gel hinchado. Si las fuerzas intermoleculares polímero-polímero son superadas por la introducción de interacciones polímero-disolvente, puede tener lugar la segunda fase de la disolución en ella el gel se desintegra gradualmente. Esta fase puede acelerarse por agitación, incluso así el proceso de disolución puede ser bastante lento (días o semanas) para materiales de muy alto peso molecular.

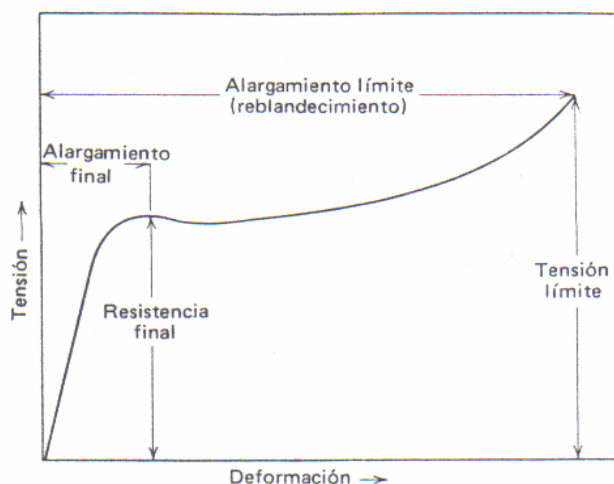
Existe una relación entre el grado de reticulación y el hinchamiento; los polímeros reticulados, como los poliuretanos de aceite de higuera y polioles derivados, no se disuelven, solamente se hinchan.

- b) **Análisis termogravimétrico (TGA).**<sup>(33)</sup> En el análisis termogravimétrico se utiliza una balanza sensible que registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la

temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Aplicaciones características incluyen la evaluación de la estabilidad térmica y temperatura final de descomposición, composición e información sobre la distribución de secuencias en los copolímeros y composición de polímeros con relleno, análisis del proceso de degradación térmica de los elastómeros.

- c) **Deformación en tensión.** Esta se realiza por medida continuada de la fuerza que se desarrolla mientras la muestra es alargada a velocidad constante de tensión. La curva generalizada de tensión-deformación para plásticos se muestra en la figura 6 y sirve para definir algunas magnitudes, tales como, módulo, tensión límite, resistencia y alargamiento en ruptura.

**Figura 6.** Curva generalizada de tensión deformación para plásticos.

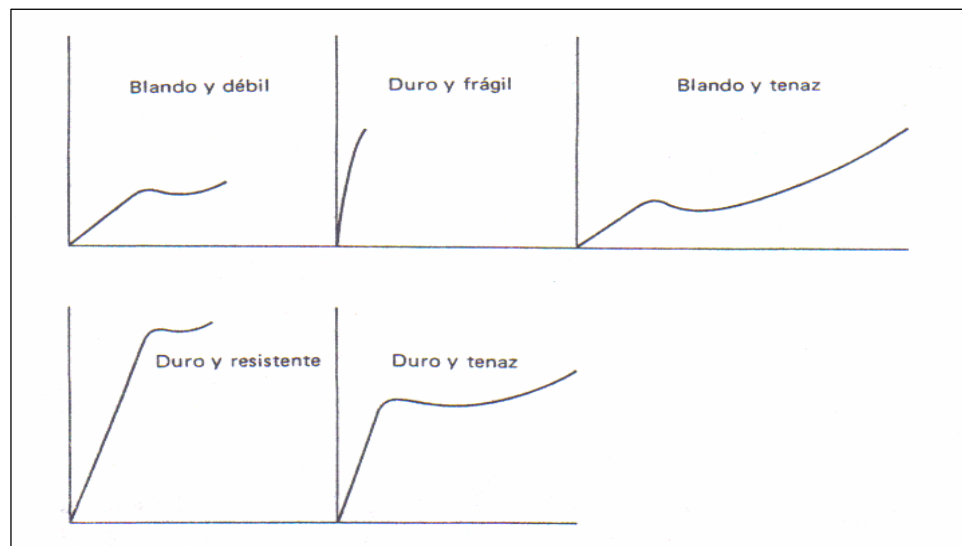


En la tabla 2 están relacionadas las características de las curvas de tensión-deformación de varios tipos de polímeros. En la figura 7 se muestran curvas típicas de tensión-deformación.

**Tabla 2.** Características de las curvas de tensión-deformación en relación con las propiedades del polímero.

Descripción del polímero	Módulo	Tensión Límite	Tensión Final	Alargamiento en la ruptura
Blando, débil	Bajo	Baja	Baja	Moderado
Blando, tenaz	Bajo	Baja	Tensión límite	Alto
Duro, frágil	Alto	Ninguna	Moderada	Bajo
Duro, resistente	Alto	Alta	Alta	Moderada
Duro, tenaz	Alto	Alta	Alta	Alto

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



d) **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.

## 1.9 ANTECEDENTES

**1.9.1 Transesterificación.** <sup>(7, 31)</sup> El primer proceso de transesterificación reportado se remonta a 1865, cuando Friedel y Kraft indicaron que en una mezcla de acetato amílico y benzoato de etilo calentada a 300°C, aparecen en el medio de reacción los correspondientes acetatos de etilo y benzoato amílico. Hacia el año de 1970 Conde trabajó en la cinética de la transesterificación del aceite de higuera.

**1.9.2 Poliuretanos.** <sup>(2, 16, 36, 39)</sup> Los poliuretanos fueron descubiertos en 1937 por Bayer y colaboradores, a través de la polimerización por adición de diisocianatos con 1,4- butilenglicol. Hacia la II Guerra Mundial los laboratorios Bayer desarrollaron campos de aplicación para los poliuretanos: espumas rígidas, adhesivos y recubrimientos. El desarrollo de elastómeros de poliuretano y espumas flexibles basado en poliésteres fue descubierto por Bayer en 1950 y 1952 respectivamente y en 1953 Du Pont anuncia una espuma flexible de poli(éter-uretano). Hacia 1967 "General Latex and Chemical Corporation" patenta la preparación de espumas rígidas de poliuretano usando como componente activo de hidrógeno una mezcla del producto de transesterificación de aceite de higuera con pentaeritritol y polioles de poliéster.

**1.9.3 Aceite de higuera.** <sup>(3, 12, 16)</sup> Inicialmente, se desarrollaron estudios con cetona-formaldehído como agente modificador para luego reaccionarlo con el producto de mezclas MDI - óxidos de alquilo, obteniéndose poliuretanos de mayor resistencia ambiental y vehicular usados en recubrimientos para concreto. Existen trabajos en los que han modificado el aceite de higuera, como el de Prashantha y colaboradores que sintetizaron IPN's a partir de aceite modificado con glicerol y PHEMA (polihidroximetilmetacrilato). Athawale y colaboradores utilizaron aceite de higuera modificado con glicerol con el sistema Poliuretano/polimetilmetacrilato. 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.

**1.9.4 Almidón en síntesis de polímeros.** <sup>(9, 20, 22, 27, 28, 30, 37)</sup> Este carbohidrato se ha empleado como agente entrecruzante y material de relleno en diversos compuestos poliméricos entre los que se encuentran: poliestireno, acrilaminas y polímeros vinílicos, plastificantes, poliuretanos e IPN's. En dichos estudios se observa una relación entre el tipo de cadena polimérica, así como la cantidad de almidón presente en el material y las propiedades mecánicas del mismo. 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.

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 se encontró al manipular el almidón es su carácter hidrofílico en contraste con el carácter hidrofóbico del poliuretano lo que genera separación entre las fases presentes.

**1.9.5 Grupo de investigación en polímeros de la universidad industrial de Santander.**<sup>(4, 6, 10, 11, 19)</sup> Se destacan trabajos que utilizan el aceite de higuera como materia prima en la síntesis de espumas flexibles y semirígidas de poliuretano, obtención de IPN's con poliestireno; poliuretanos a partir de aceite de higuera modificado con glicerina y pentaeritritol; elastómeros de poliuretano a partir de MDI y aceite de higuera modificado con almidón de yuca; (SIN) a partir de aceite de higuera modificado y estireno; elastómeros de poliuretano e IPN's a partir de poliolsuspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca, y estireno. En concordancia con otros autores, los resultados de estos trabajos muestran que al adicionar almidón se obtienen materiales con mejores propiedades, ya que este actúa como relleno dentro de la red.

## **2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Durante el proceso de síntesis de los elastómeros de poliuretano, se planteó y se siguió una serie de etapas de acuerdo a los objetivos propuestos dentro de este trabajo:

- Preparación de polioles (aceite de higuera - pentaeritritol)
- Preparación de glucósidos (almidón de yuca - etilenglicol o glicerina)
- Preparación de polioles-glucósidos
- Caracterización de los polioles-glucósidos
- Preparación del prepolímero (poliol-glucósido –diisocianato)
- Obtención de elastómeros
- Caracterización de los elastómeros de poliuretano finales

### **2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS**

#### **2.1.1 Reactivos de síntesis.**

- Aceite de Higuera grado USP: Distribuido por laboratorios León, Bucaramanga.
- Almidón de Yuca comercial, Yucarina, Maizena. Fabricado por DISA Ltda. Calí.
- Etilenglicol. Marca Mallinckrodt. Distribuido por Wacol, Bogotá.
- Glicerina grado USP: Pureza del 98%. Distribuida por Laboratorios León, Bucaramanga.
- Metileno difenil diisocianato (MDI): Marca Aldrich. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- Isoforona diisocianato. Marca Aldrich. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.

- Nitrógeno Inerte. Cryogas.
- Oxido de plomo: Marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Pentaeritritol: Marca Fisher. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.

### **2.1.2 Reactivos de análisis.**

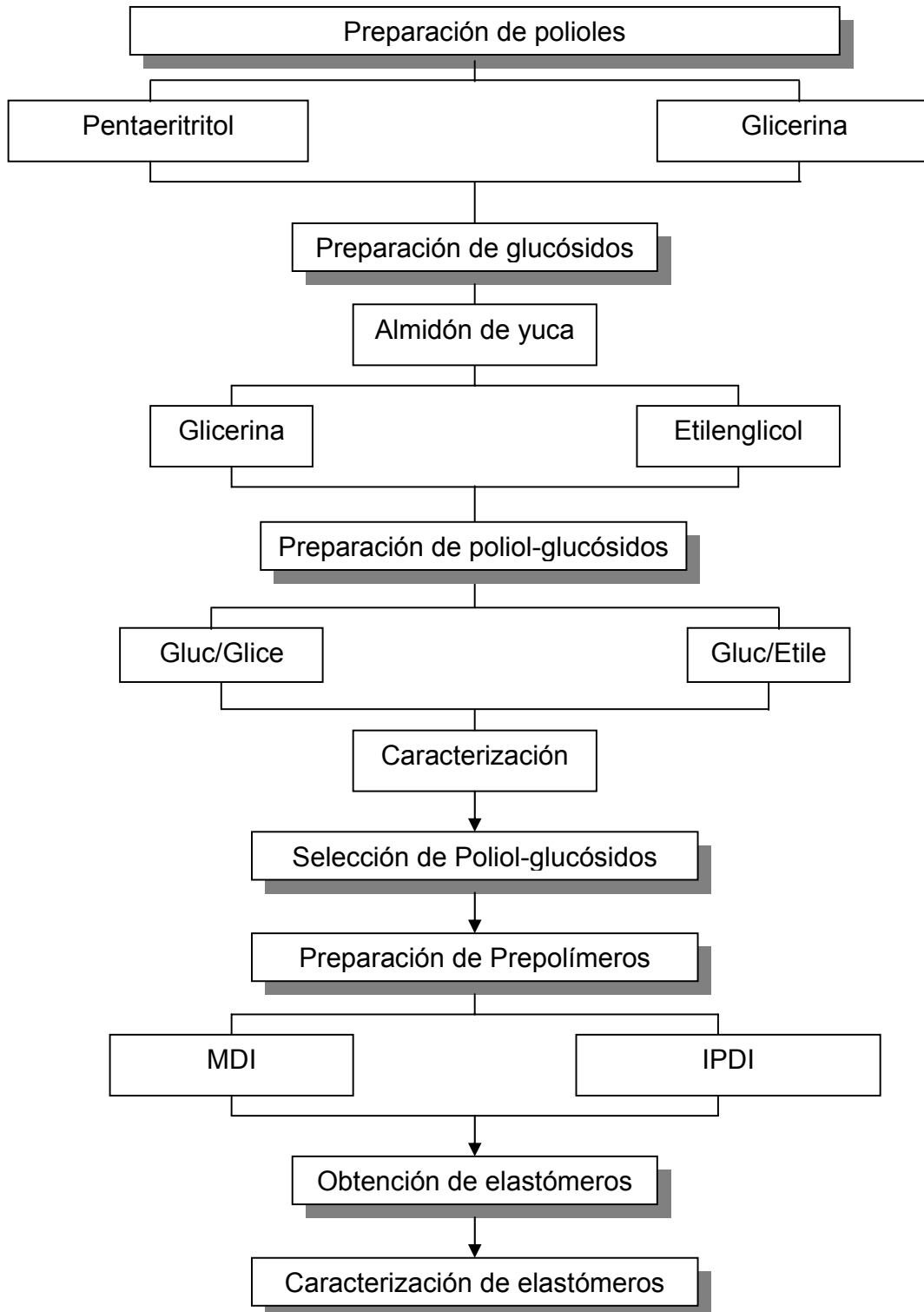
- Acetona. Marca Merck. Grado reactivo analítico. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- Acido clorhídrico (37%). Marca Mallinckrodt.
- Acido sulfúrico concentrado.
- Agua destilada.
- Alcohol n-butílico: Marca J. T. Baker.
- Alcohol etílico absoluto Distribuido por Wacol, Bogotá.
- Anhídrido acético: Marca Merck. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.
- Fenolftaleina.
- Gasolina.
- Hexano comercial.
- Hidróxido de bario.
- Hidróxido de Potasio: Marca Carlo Erba. Grado reactivo analítico. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga
- Piridina: Marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Tetracloruro de carbono.
- Tolueno. Marca Mallinckrodt. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- Yoduro de potasio.

### **2.1.3 Equipos**

- Agitador mecánico: Marca IKA Labortechnik.
- Bomba de vacío: Marca Büchi. Vac V-500.
- Manta de Calentamiento. Marca Vilab.
- Mufla. Marca Memmert.
- Viscosímetro: Marca Brookfield Pb III+.
- Placa de calentamiento. Marca IKA.
- Balanza digital. Marca OHAUS.
- Rotoevaporador. Marca Büchi. R-200

## 2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

**Figura 8.** Diagrama de la metodología experimental.



## 2.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

**2.3.1 Preparación de polioles.** Para la obtención de los polioles, el aceite de higuera se modificó con pentaeritritol y glicerina. La síntesis se basó en el trabajo titulado “obtención y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera modificado” <sup>(10)</sup> realizado dentro del grupo de investigación en polímeros de la UIS.

**2.3.2 Preparación de glucósidos.** Se mezclan el etilenglicol y el catalizador, ácido sulfúrico concentrado, en relación 0.5% p/p en un balón de tres bocas equipado con agitador magnético, termómetro, entrada de nitrógeno y línea de vacío.

**Figura 9.** Montaje para preparación de glucósidos.



La mezcla se calienta a 80 °C agitando continuamente durante diez minutos bajo atmósfera de nitrógeno y presión reducida de 125 mm Hg, para retirar la humedad presente. Luego el almidón de yuca en relación 0.33 (g/ml) se adiciona y la mezcla se calienta a 110 °C durante 1 hora.

Se adiciona hidróxido de bario, en relación 1:3, para neutralizar el  $H_2SO_4$  remanente y precipitarlo como sulfato de bario; este se separa por filtración de la mezcla (amarillo pálido) de  $\alpha$ -glicol glucósido y  $\beta$ -glicol glucósido. El etilenglicol que no reacciona se retira por destilación a 150 °C y presión reducida de 125 mm Hg.

Para la obtención de los glucósidos de glicerina se realizan los mismos pasos que se siguieron con el etilenglicol.

Para la verificar el rompimiento de la cadena de almidón, se realizó un análisis por a) microscopía óptica y b) por yodometría que procede como sigue: en 50 ml de agua destilada se disuelven 0.05 g de yoduro potásico, a esta solución se agrega una disolución que contiene 2 ml de HCl (1:1) en 15 ml de agua destilada. Luego se adicionan 5 ml de la solución de almidón a valorar (poliol-suspensión ó poliol-glucósido), la aparición de color azul indica la presencia de almidón.<sup>(25)</sup>

**2.3.3 Preparación de poliol-glucósidos.** Se realizó mediante reacción de transesterificación; el aceite de higuera o poliol se calienta a 100 °C durante 10 minutos para retirar la humedad presente dentro de un balón de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico de vidrio, condensador de reflujo total y un capilar para entrada de nitrógeno.

Se adicionaron 5, 10 y 20% de glucósido al aceite o poliol a 120 °C, seguido del catalizador (PbO 0.05% en peso). La mezcla se agita constantemente hasta alcanzar 210°C y se mantiene durante 2 horas. A este producto se le denominó poliol-glucósido.

Los mismos pasos son realizados para obtener los poliol-glucósidos de glicerina.

La nomenclatura utilizada para los poliol-glucósidos describe el contenido de pentaeritritol en el aceite de higuera, la cantidad y la variedad de glucósido adicionado.

**Tabla 3.** Poliol-glucósidos preparados.

AH5%glucox/Etilenglicol	AH10%glucox/Etilenglicol	AH20%glucox/Etilenglicol
P05%glucox/Etilenglicol	P010%glucox/Etilenglicol	P020%glucox/Etilenglicol
P15%glucox/Etilenglicol	P110%glucox/Etilenglicol	P120%glucox/Etilenglicol
AH5%glucox/Glicerina	AH10%glucox/Glicerina	AH20%glucox/Glicerina
P05%glucox/Glicerina	P010%glucox/Glicerina	P020%glucox/Glicerina
P15%glucox/Glicerina	P110%glucox/Glicerina	P120%glucox/Glicerina

**2.3.4 Caracterización de poliol-glucósidos.** Se realizaron mediciones de las siguientes propiedades físicas y químicas de los poliol-glucósidos:

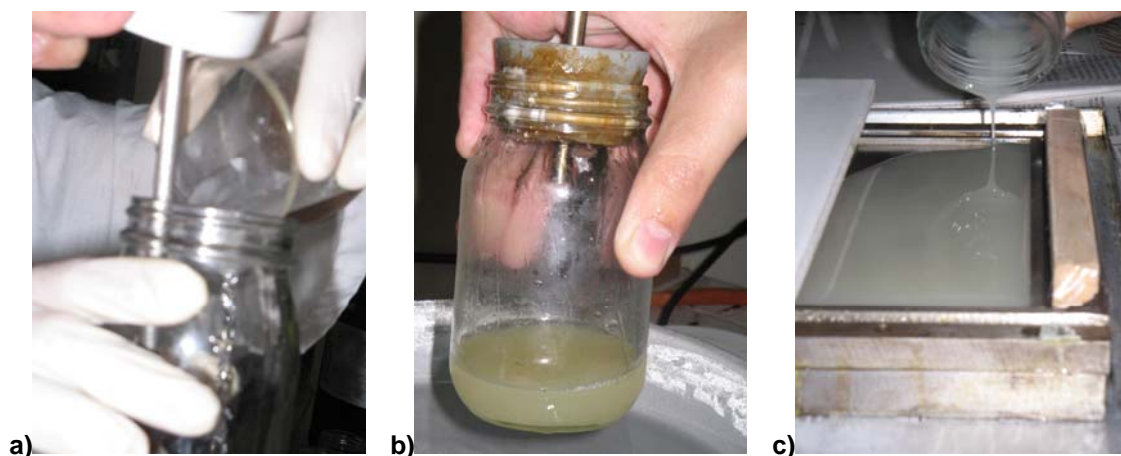
- Gravedad específica, según la norma ASTM D792-86.
- Índice de hidroxilo, según la norma ASTM D1957-86.
- Viscosidad, medida en un viscosímetro marca Brookfield, modelo DV - III + Rheometer, a 200 rpm, utilizando aguja tamaño 31.
- Análisis infrarrojo, la espectrometría se realizó en un infrarrojo marca Shimadzu, FTIR-8400 entre una longitud de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

**2.3.5 Selección de poliol-glucósidos.** La selección se realizó teniendo en cuenta el índice de hidroxilo y la presencia de precipitado en los poliol-glucósidos.

**2.3.6 Preparación de Prepolímeros.** Para la obtención de estos se realizaron una serie de pasos que se describen a continuación:

- Los polioli-glucósidos seleccionados fueron evaporados al vacío en un rotoevaporador a presión reducida de 70 mbar y temperatura de 70 °C para retirar la humedad.
- La cantidad especificada de polioli-glucósido y la cantidad de diisocianato requerido, determinada según la relación NCO/OH, se mezclaron y agitaron hasta que se obtuvo un producto homogéneo. En este trabajo se utilizaron como isocianatos el IPDI y el MDI.
- Luego se aplica vacío para retirar el aire presente, hasta que alcanza cierta consistencia y viscosidad indicativo que se obtiene el prepólmero; luego se suspende el vacío, y la mezcla se vierte sobre moldes dentro de los cuales se lleva a cabo el curado.

**Figura 10.** Preparación de Prepolímeros. **a)** mezcla de polioli-glucósidos con isocianato. **b)** aplicación de vacío a la mezcla. **c)** se vierte el prepólmero.



**2.3.7 Obtención de elastómeros.** Se sometió a curado el prepolímero a temperatura ambiente hasta su endurecimiento parcial por cuatro horas, posteriormente se cura en una mufla a 90 °C durante 12 horas.

Se elaboraron láminas de poliuretano con relaciones NCO/OH = 0.7 y 0.9 a partir de todos los polioli-glucósidos seleccionados.

**2.3.8 Caracterización de elastómeros.** Los elastómeros se caracterizaron de acuerdo a las siguientes propiedades químicas y físicas:

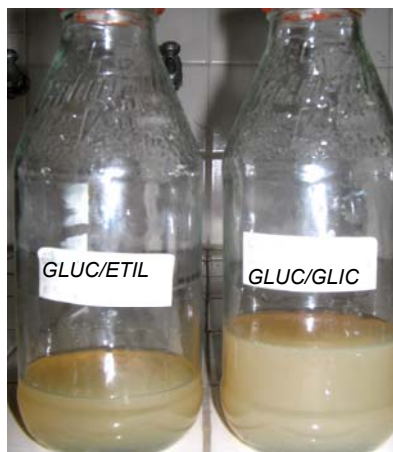
- **Ataque Químico:** se efectúa de acuerdo a la norma ASTM D543-87. Los solventes que se utilizaron fueron agua destilada, ácido clorhídrico (HCl) en solución al 10 % en peso, hidróxido de sodio (NaOH) en solución al 10 % en peso, etanol analítico, acetona, varsol, gasolina, tolueno y tetracloruro de carbono.
- **Dureza Shore A:** se llevó a cabo conforme a la norma ASTM D785. Se mide utilizando un durómetro, el cual se coloca sobre puntos diferentes de la lámina y se toma el valor promedio.
- **Análisis Termogravimétrico (TGA):** se realizó en una balanza termogravimétrica marca TA instrument 2050, a una velocidad de 10 °C/min y flujo de nitrógeno de 100 ml/min.
- **Prueba de Tensión:** Se desarrolló según la norma ASTM D638. Los ensayos se realizaron en una máquina universal INSTRON ubicada en el laboratorio de resistencia de materiales de la escuela de Ingeniería Civil de la UIS. Las pruebas fueron realizadas a una velocidad de 2.5 cm/s a una temperatura en el cuarto de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 SÍNTESIS DE GLUCÓSIDOS

Se realizó la reacción de glucoxilación del almidón con etilenglicol y glicerina; el glucósido obtenido no mostró precipitado, caso contrario se presenta con las suspensiones sin reacción donde el almidón queda en el fondo.

**Figura 11.** *Glucósidos de etilenglicol y glicerina.*



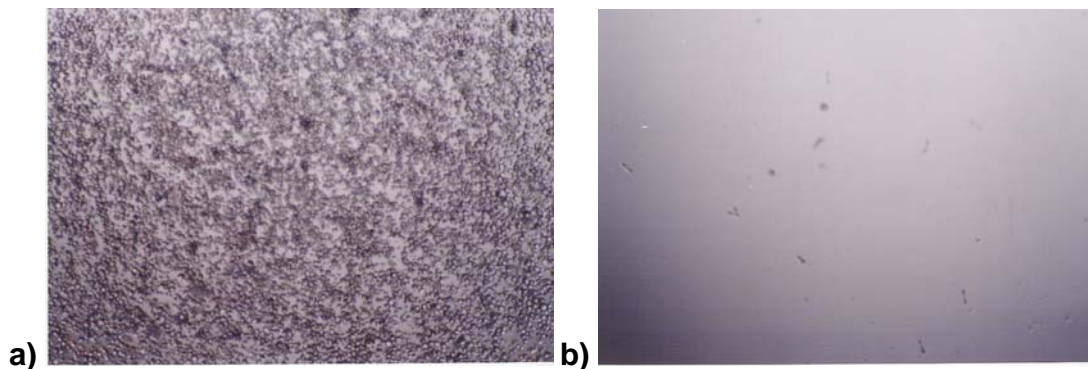
En la figura 12 se muestra el resultado de la prueba realizada al glucósido de etilenglicol para la determinación de la presencia de almidón por yodometría, el color azul en la suspensión indica la presencia de almidón, el glucósido no presentó cambio de color, por lo tanto verificamos que la molécula se rompió.

**Figura 12.** Resultado de la prueba de almidón por yodometría para la suspensión (izquierda) y para el glucósido de etilenglicol (derecha).



En la figura 13 se presentan las microfotografías que evidencian la presencia de almidón en la suspensión (13.a), en contraste con el glucósido donde no se observa (13.b).

**Figura 13.** Microscopia óptica realizada para a) suspensión y b) glucósido



### 3.2 SÍNTESIS DE POLIOLES Y POLIOL-GLUCÓSIDOS

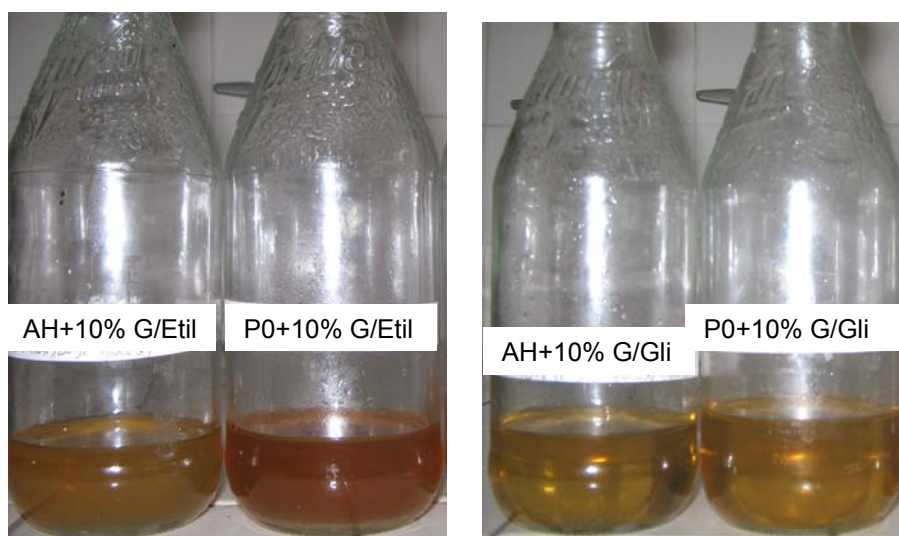
En la tabla 4 se especifican las cantidades usadas y se reporta el índice de hidroxilo de los polioles.

Tabla 4. *Poliol*es preparados.

POLIOL	Peso (g) aceite	Peso (g) modificador	Índice de hidroxilo (mg KOH/g muestra)
Poliol 0	400	5.29	186.27
Poliol 1	400	10.56	233.81
Glicerina 3	400	21	231.92

Se observa en la figura 14, que los polioli-glucósidos de glicerina presentan una coloración más clara que los de etilenglicol; la cual también aumenta con el incremento de pentaeritritol en los polioli.

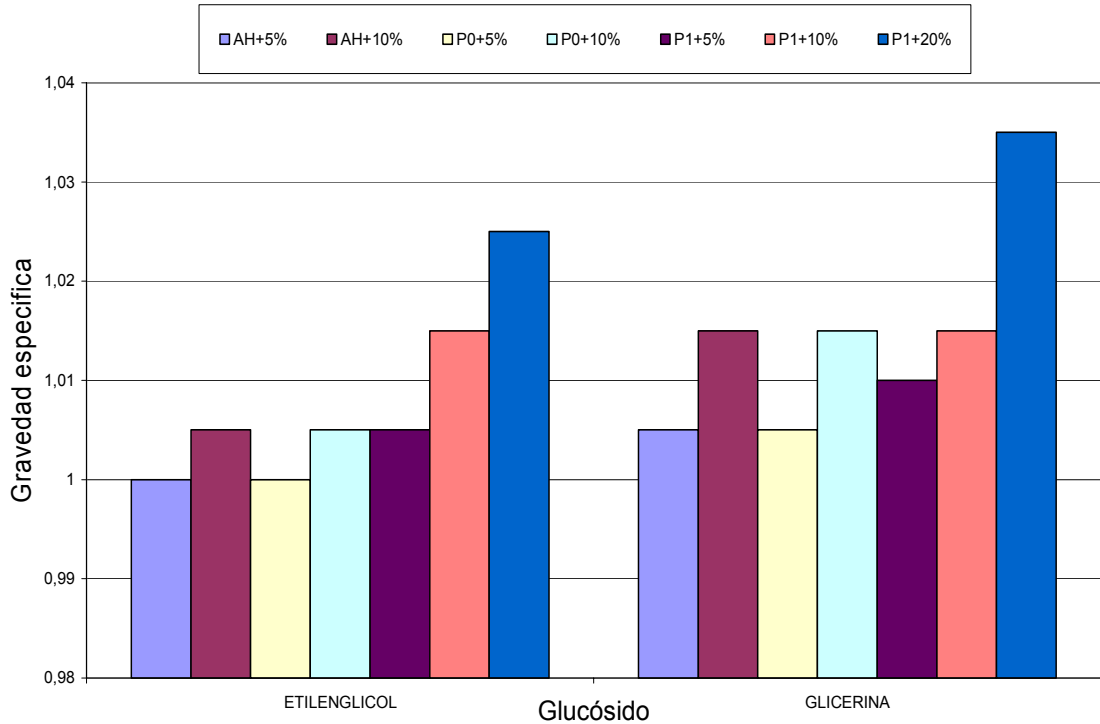
Figura 14 *Polioli-glucósidos de a) etilenglicol y b) glicerina.*



### 3.3 CARACTERIZACIÓN DE POLIOL-GLUCÓSIDOS

**3.3.1 Gravedad específica.** Se observa en la figura 15 un aumento en la gravedad específica a medida que se incrementa la cantidad de pentaeritritol y el porcentaje de polioli-glucósido. La gravedad específica de los polioli-glucósido de glicerina es mayor que los homólogos preparados con etilenglicol.

**Figura 15.** Gravedad especifica vs. % de glucósido



**3.3.2 Índice de hidroxilo.** En las figuras 16 y 17 se aprecia el aumento del índice de hidroxilo de los poli-ol-glucósidos con el incremento de la cantidad de pentaeritritol y con el aumento del porcentaje de glucósido, indicando una mayor presencia de grupos OH.

En la figura 18 se evidencia una limitada incorporación de glucósido de etilenglicol entre el 10 y el 20% al no ser significativo el aumento del índice de hidroxilo con el incremento del porcentaje; podría deberse a la saturación del poli-ol, evidencia de esto es el precipitado que aparece, este comportamiento es similar para la glicerina pero la diferencia de índice de hidroxilo entre el 10 y el 20% es mayor debido a que la glicerina posee en su estructura un grupo OH más que el etilenglicol, luego incorpora más grupos funcionales.

Figura 16. Índice de hidroxilo vs. % glucósido/etilenglicol

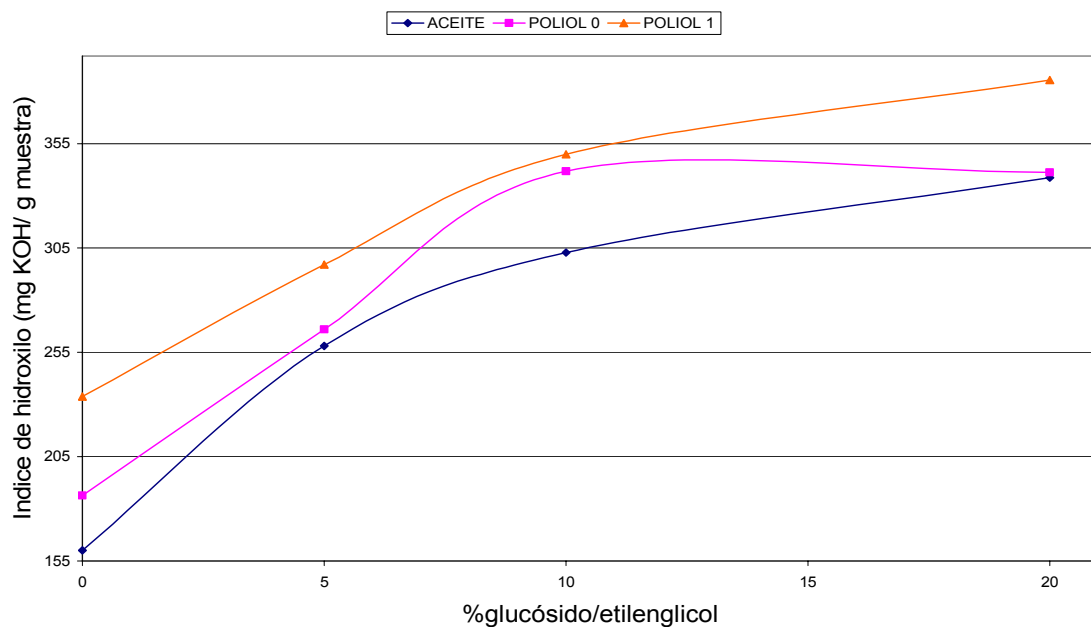
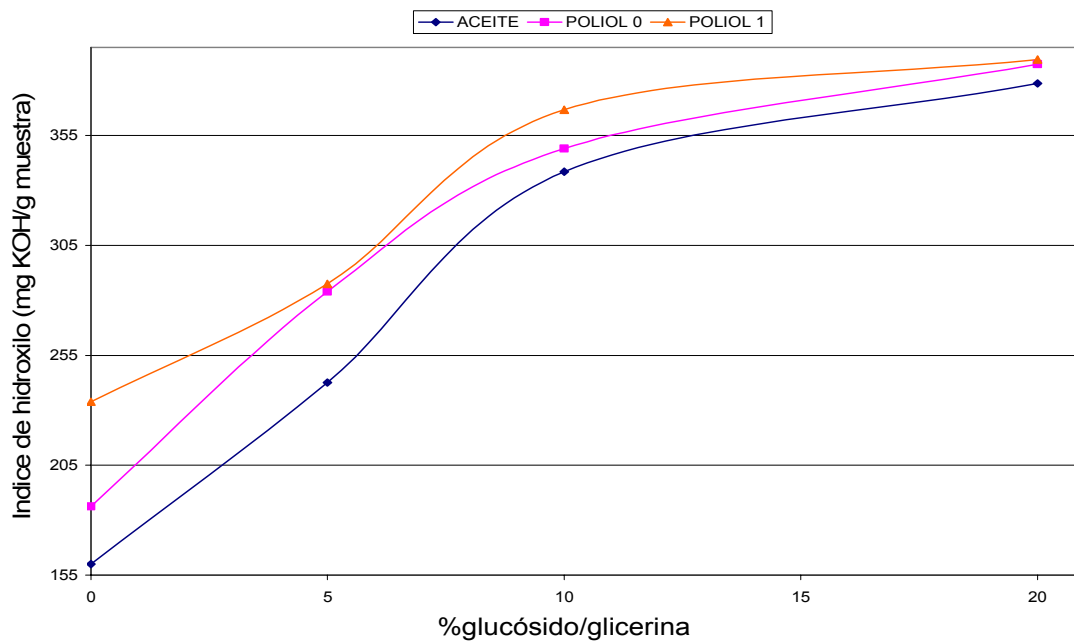
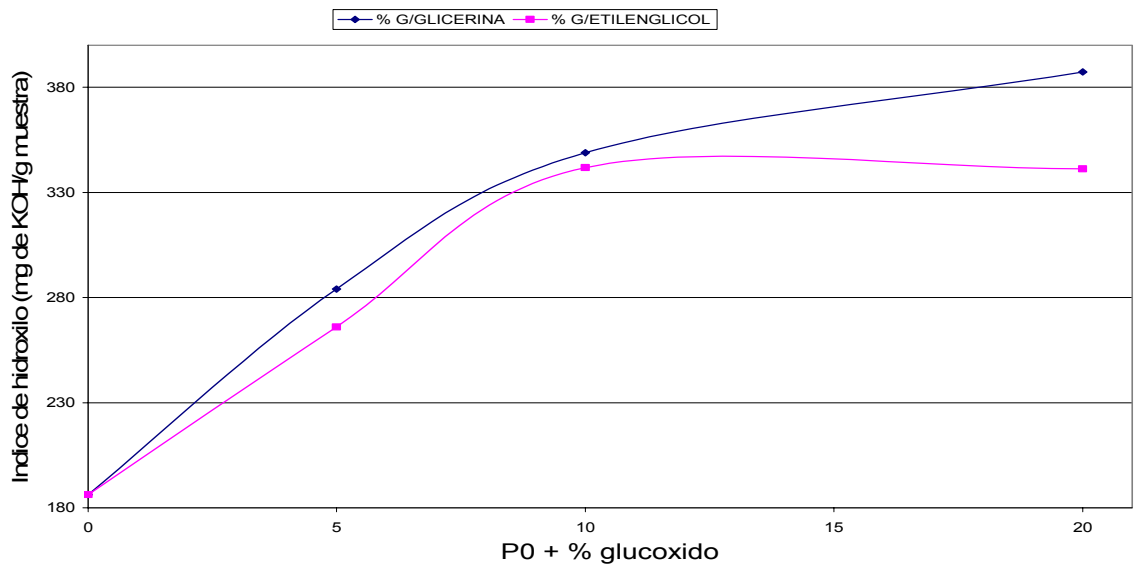


Figura 17. Índice de hidroxilo vs. % glucósido glicerina.

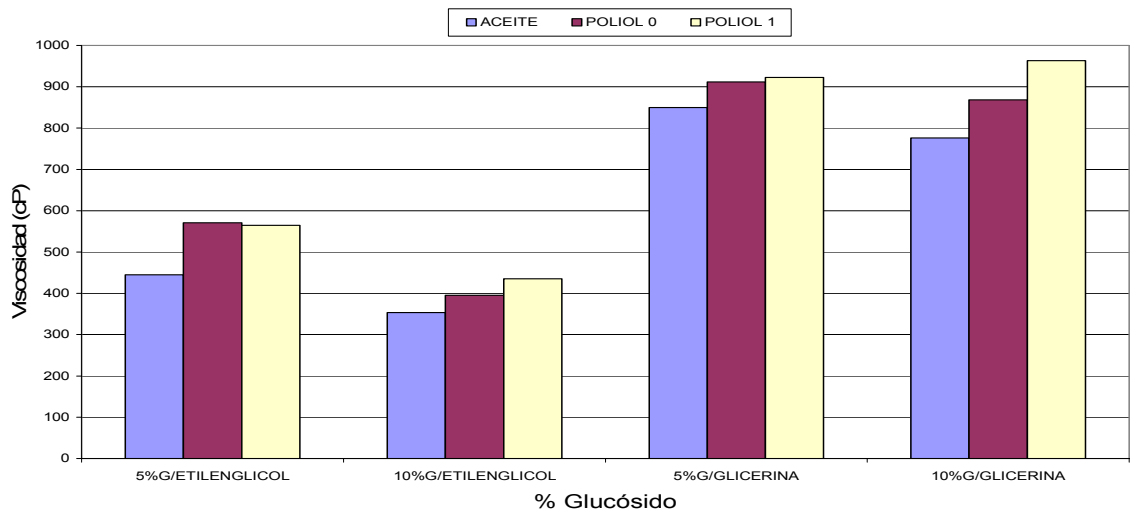


**Figura 18.** Índice de hidroxilo de Polioli 0 vs. Porcentaje de glucósido



**3.3.3 Viscosidad.** La viscosidad de los polioli-glucósidos aumenta con el incremento de pentaeritritol y disminuye al aumentar el porcentaje de glucósido. Al adicionar a los polioli, líquidos de menor viscosidad como glicerina (dado su carácter higroscópico) ó etilenglicol, disminuye la viscosidad de los polioli-glucósidos.

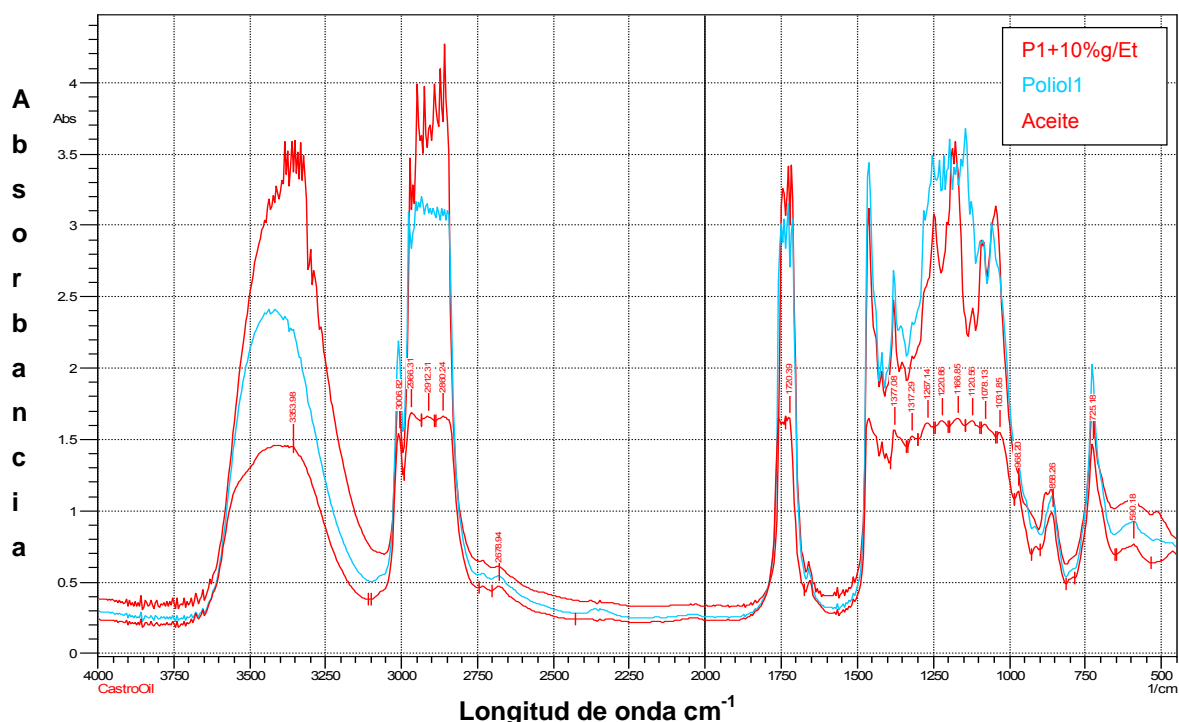
**Figura 19.** Viscosidad vs. % glucósido.



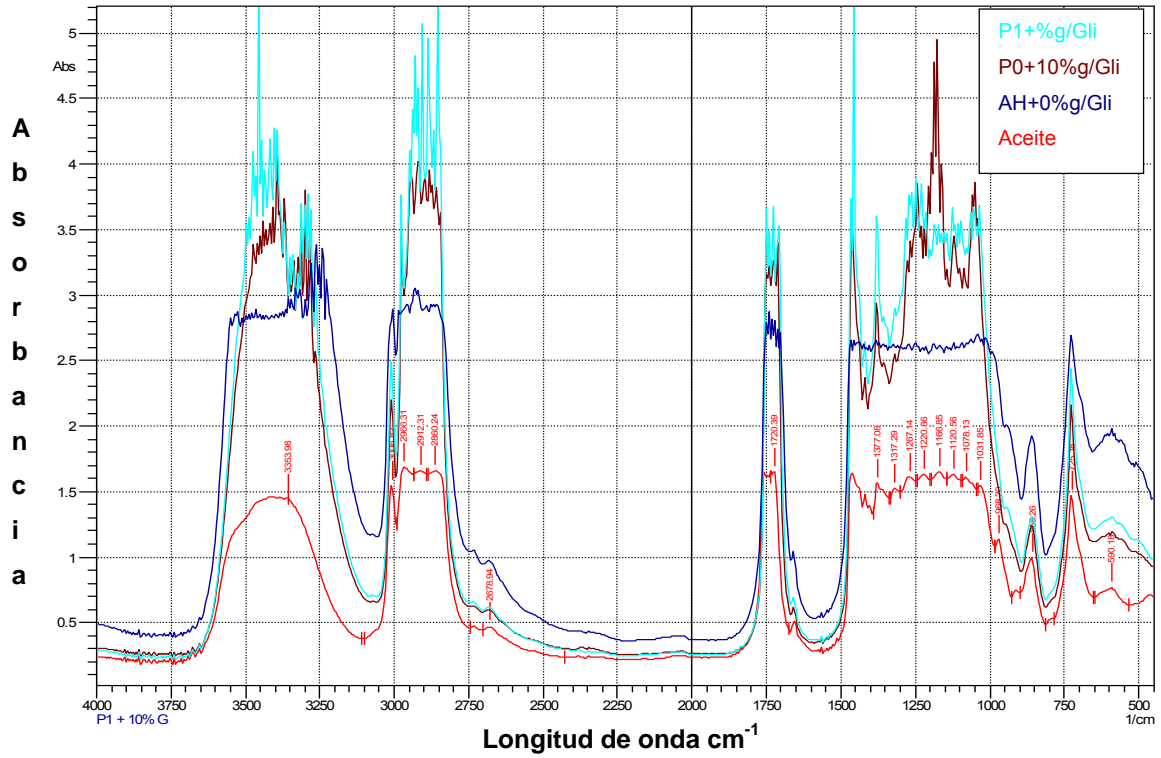
**3.3.4 Análisis Infrarrojo.** En las figuras 20, 21 y 22 se hacen algunas comparaciones que evidencian el aumento en el área de las bandas correspondientes a los grupos funcionales presentes, con la adición de los modificadores del aceite de higuera y los polioles como son el pentaeritritol y el glucósido (almidón de yuca modificado por reacción de glucoxilación). La banda más representativa en nuestro análisis es la relacionada con los grupos hidroxilo presentes ya que esta nos indica si hay una mayor cantidad de grupos OH que pueden formar enlaces uretano.

- Grupo hidroxilo (OH) se presenta en la longitud de onda  $3400\text{ cm}^{-1}$ .
- Grupo carbonilo (C=O) se presenta en la longitud de onda  $1740\text{ cm}^{-1}$ .
- C–O se presenta en la longitud de onda  $1240\text{ cm}^{-1}$ .
- C–H se presenta en la longitud de onda  $2850\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$ .

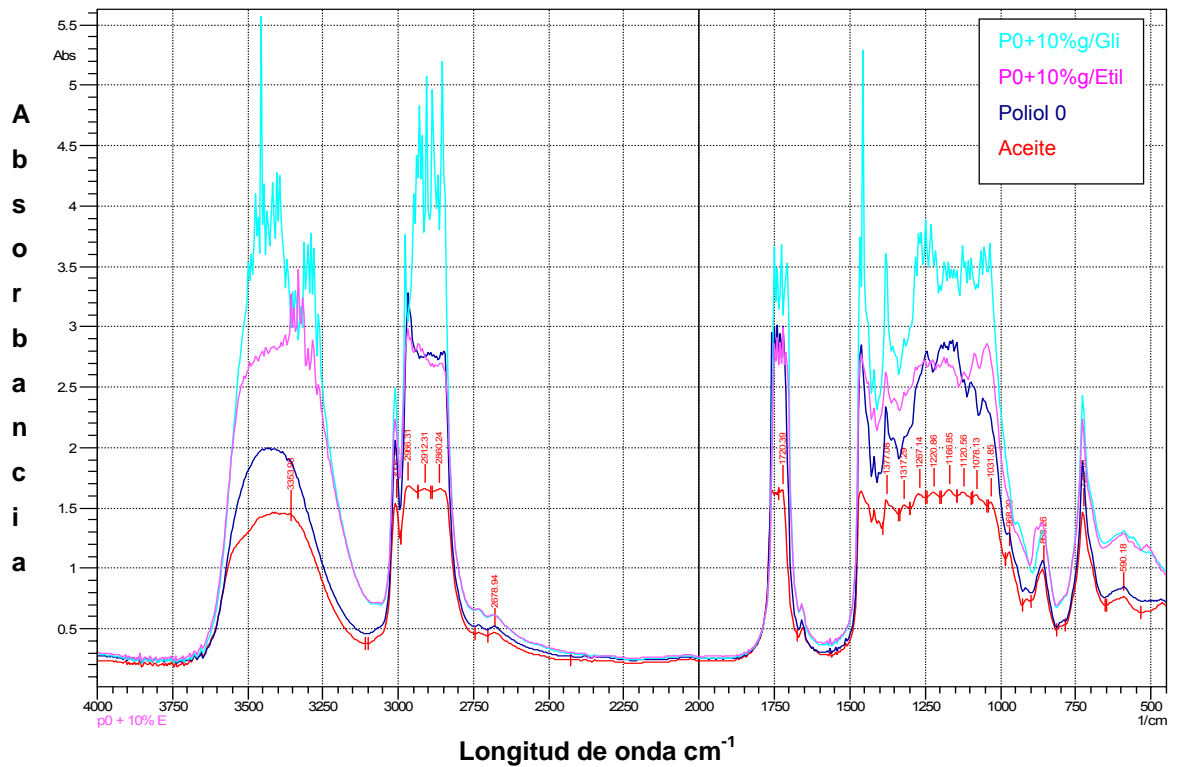
**Figura 20.** Infrarrojo de aceite, Poliol 1, P1+10% glucósido/Etilenglicol.



**Figura 21.** Infrarrojo de aceite, aceite+10% gluc/Glicerina, P0+10% gluc/Glicerina, P1+10% gluc/Glicerina



**Figura 22.** Infrarrojo de aceite, Poliol 0, P0+10% gluc/Etilenglicol, P0+10% gluc/Glicerina.



### 3.4 SELECCIÓN DE POLIOL-GLUCÓSIDOS

En los poliol-glucósidos del 10% y del 20% no se encontró una variación significativa en el índice de hidroxilo. Se descartaron los poliol-glucósidos que mostraron precipitado; este se presentó para los que contienen 20% de glucósido.

**Figura 23.** Poliol-glucósido con 20% de glucósido.



### 3.5 PREPARACIÓN DE PREPOLIMEROS

Dada la exotermicidad de la reacción de los poliol-glucósidos con MDI fundido (que es adicionado aproximadamente a 45 °C) no fue posible obtener laminas adecuadas para ninguna relación NCO/OH, la reacción se da de manera instantánea a pesar de tener el prepolímero durante el proceso en un baño de agua helada, sin dar tiempo para verter el prepolímero en el molde.

En la tabla 5 se muestran los gramos de Isoforona diisocianato requeridos para preparar un gramo de prepolímero con relación molar NCO/OH = 0.7 y .0.9.

**Tabla 5.** Cantidades requeridas para preparar los prepolímeros.

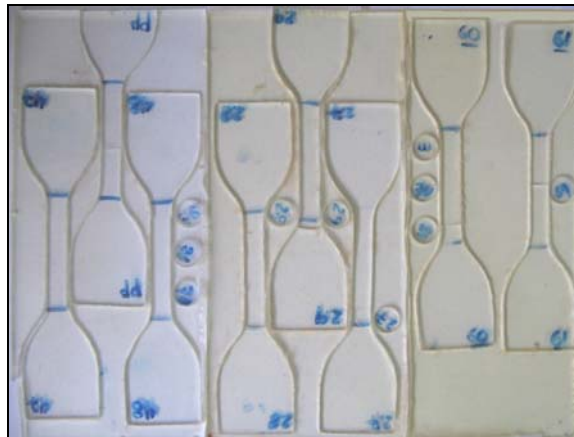
<b>Poliol-Glucósido</b>	<b>moles de OH/gramo en poliol-glucósido</b>	<b>gramos de isofoforona con NCO/OH = 0.7</b>	<b>gramos de isofoforona con NCO/OH = 0.9</b>
Aceite de higuera	0,00285205	0,22190374	0,28530481
Poliol 0	0,003320321	0,25833756	0,3321483
Poliol 1	0,004167736	0,32427071	0,41691949
Glicerina 3	0,00413413	0,32165601	0,41355772
AH5%glucox/Etilenglicol	0,00459846	0,35778319	0,46000696
AH10%glucox/Etilenglicol	0,00539783	0,41997818	0,53997194
AH20%glucox/Etilenglicol	0,006038195	0,46980173	0,6040308
P05%glucox/Etilenglicol	0,004740647	0,36884601	0,47423058
P010%glucox/Etilenglicol	0,006092692	0,47404187	0,60948241
P15%glucox/Etilenglicol	0,005295822	0,4120414	0,52976752
P110%glucox/Etilenglicol	0,006237077	0,48527575	0,62392596
AH5%glucox/Glicerina	0,00432427	0,33644945	0,43257786
AH10%glucox/Glicerina	0,00603309	0,46940448	0,60352004
P05%glucox/Glicerina	0,00506166	0,39382245	0,50634315
P010%glucox/Glicerina	0,00622004	0,48395025	0,62222175
P15%glucox/Glicerina	0,00512484	0,3987379	0,51266301
P110%glucox/Glicerina	0,00653535	0,50848275	0,65376354

### **3.6 OBTENCIÓN DE ELASTÓMEROS**

Los prepolímeros se dejaron curar a temperatura ambiente durante 4 horas y se continuó el curado en una mufla a 90 °C durante 12 horas.

En la figura 24 se presentan láminas de poliuretano y probetas obtenidas de los poliol-glucósidos utilizadas para las pruebas de tensión-deformación.

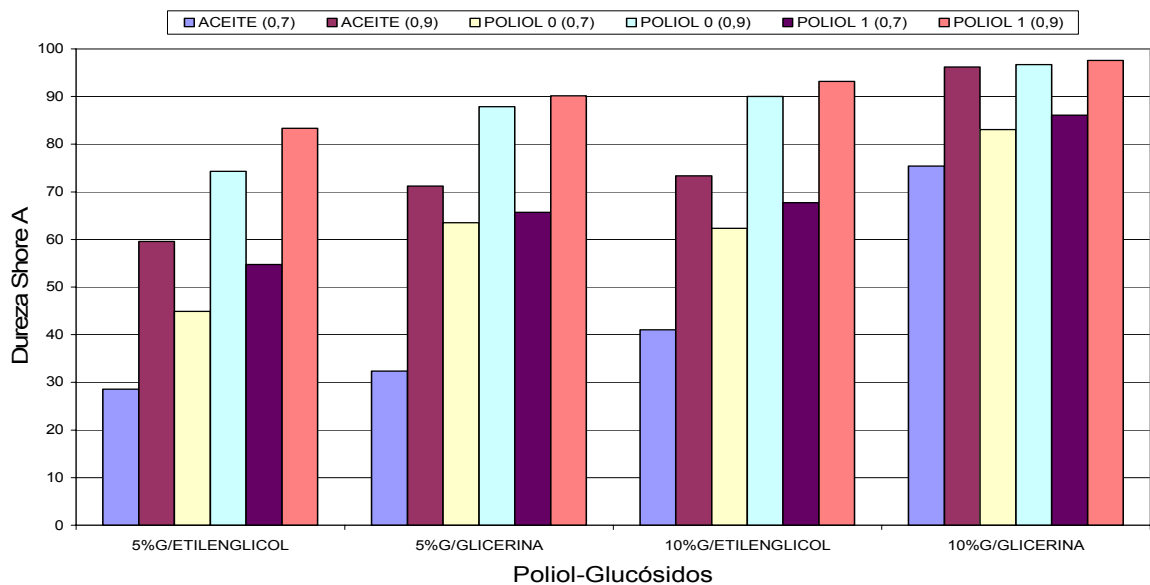
**Figura 24.** Laminas de poliuretano obtenidas a partir de polioli-glucósidos.



### 3.7 CARACTERIZACIÓN DE ELASTOMEROS

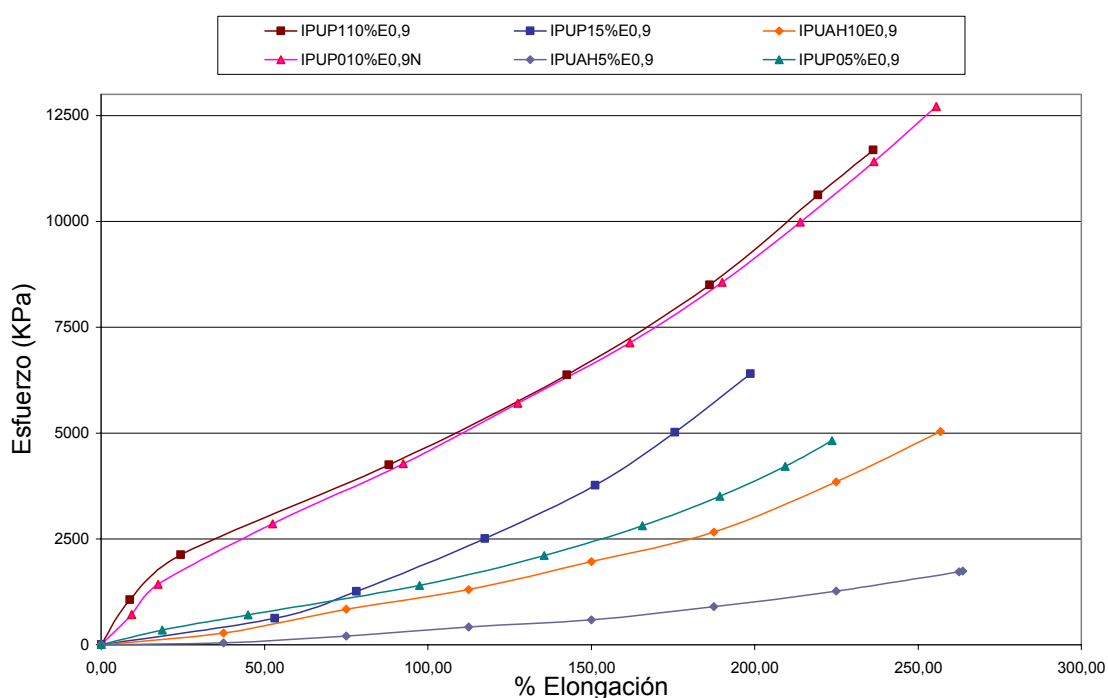
**3.7.1 Dureza.** En la figura 25 se observa un aumento progresivo en la dureza del material a medida que se utiliza en mayor porcentaje el glucósido y al aumentar la relación NCO/OH debido a que más enlaces uretano son formados porque hay más disposición de grupos OH, resultando una red más entrecruzada.

**Figura 25.** Dureza Shore A vs. Polioli-glucósidos.



**3.7.2 Tensión-deformación.** En la figura 26 se observa el comportamiento de los materiales preparados con glucósido de etilenglicol, al aumentar el porcentaje de glucósido aumenta el módulo y la resistencia a la tensión, tendiendo a un comportamiento rígido. Para los materiales con 5% de glucósido a medida que aumenta la cantidad de pentaeritritol disminuye la elongación, para los materiales con 10% de glucósido la elongación permanece prácticamente invariable.

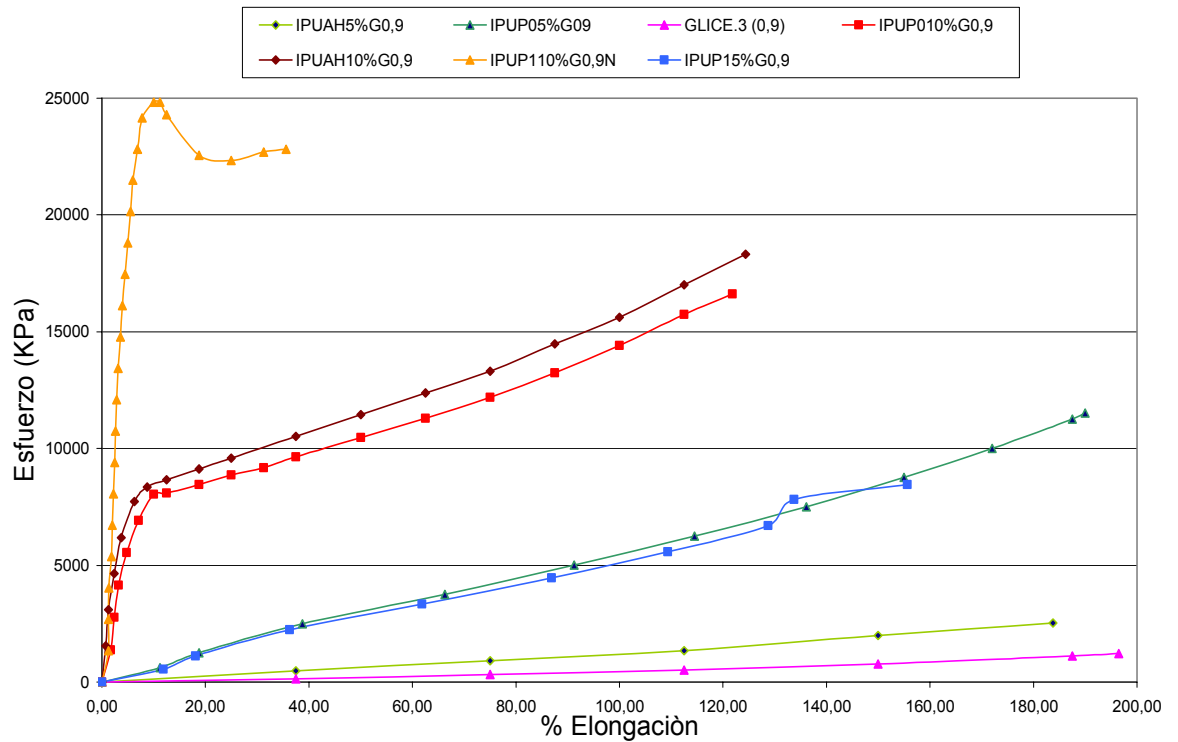
**Figura 26.** Curvas tensión-deformación 5% y 10% glucósido/etilenglicol.



Se observa en la figura 27 un comportamiento similar para los materiales preparados con glucósido de glicerina, ya que al aumentar la cantidad de pentaeritritol y el % de glucósido, aumenta el módulo y la resistencia a la tensión pero disminuye la elongación; esto es debido al aumento de la densidad de entrecruzamiento del material, este adquiere características típicas de un material plástico (dureza y resistencia) además de una resistencia adicional. Las curvas correspondientes a P0 y P1 con 5% de glucósido se superponen debido a que los

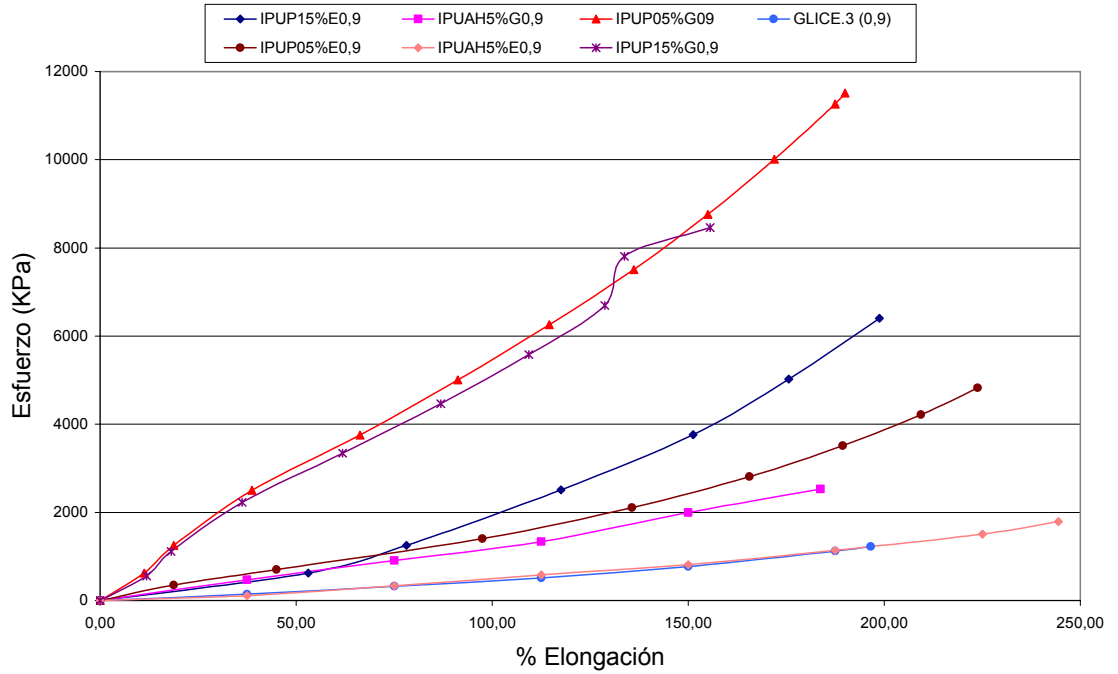
índices de hidroxilo son muy similares, al igual ocurre con las curvas de AH y P0 con 10% de glucósido.

**Figura 27.** Curvas tensión-deformación Glíce3, 5% y 10% glucósidos/glicerina.

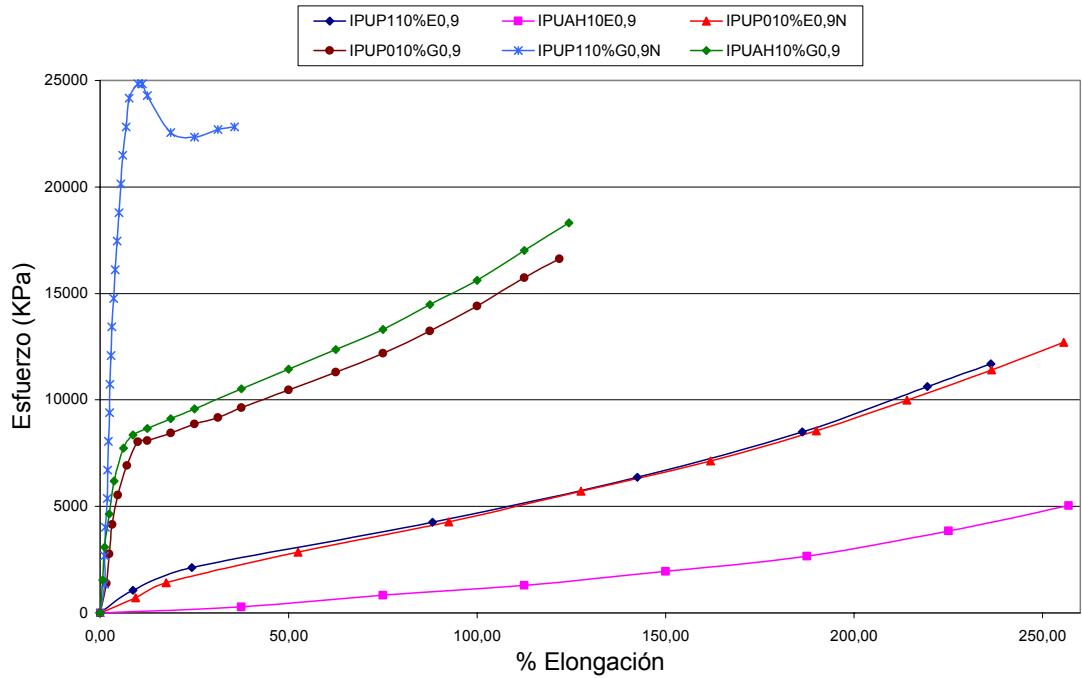


Se observa en las figuras 28 y 29 que en general para todos materiales sintetizados a partir de los polioli-glucósidos con 5% y 10% de glucósido hay un aumento en el módulo y la resistencia a la tensión. Los materiales cambian su comportamiento ampliamente a medida que se obtiene un material más entrecruzado, desde materiales elásticos hasta plásticos (duros y resistentes).

**Figura 28.** Curvas tensión-deformación 5% glucósidos (etilenglicol y glicerina)



**Figura 29.** Curvas tensión-deformación 10% glucósidos (etilenglicol y glicerina)



**3.7.3 Análisis termogravimétrico.** La descomposición inicial se presenta en el rango de 288 a 296°C, la temperatura final de descomposición esta en el rango de 458 a 477 °C. El análisis presenta tres zonas que son:

En la primera zona esta en el rango de 321 a 335 °C, hay una pérdida entre 44 y 61% en peso del material que corresponde a pérdida de humedad, compuestos de peso molecular promedio, almidón remanente presente en los elastómeros, hidrocarburos alifáticos lineales del aceite de higuera, oligómeros y la volatilización de las ramificaciones presentes en las moléculas que se encuentran formando los enlaces uretano (secciones de ácidos, ésteres o isocianato que están unidos pero que no alcanzaron a reaccionar).

La segunda zona esta en el rango de 351 a 360 °C, corresponde a la degradación térmica ó el rompimiento del entrecruzamiento del poliuretano, que corresponde a una pérdida entre 25 y 46% en peso del material.

En la tercera zona esta en el rango de 418 a 464 °C, se da la completa descomposición de las redes uretano con pérdida entre 4 y 20% en peso.

**Tabla 6.** Valores del analisis termogravimétrico (TGA).

Elastómero		Temp. (°C)	% pérdida de peso	
IPUAH10% E0.9	Ti	288.03		
	Tr1	334.08	53.86	
	Tr2	356.5	42.36	
	Tr3	464.36	3.886	
	Tf	476.72	% Residuo	0.2127
IPUAH10% G0.9	Ti	296.77		
	Tr1	335.25	48.52	
	Tr2	356.1	45.85	
	Tr3	459.46	5.817	
	Tf	475.67	% Residuo	0

IPUP05% G0.9	<b>Ti</b>	289.64		
	<b>Tr1</b>	322.59		43.72
	<b>Tr2</b>	351.15		36.64
	<b>Tr3</b>	444.88		19.69
	<b>Tf</b>	462.37	<b>% Residuo</b>	0.0299
IPUP010% G0.9	<b>Ti</b>	294.16		
	<b>Tr1</b>	325.77		47.17
	<b>Tr2</b>	355.06		34.36
	<b>Tr3</b>	424.64		18.51
	<b>Tf</b>	458.19	<b>% Residuo</b>	0.3181
IPUP15% E0.9	<b>Ti</b>	288.61		
	<b>Tr1</b>	329.39		49.12
	<b>Tr2</b>	354.71		33.25
	<b>Tr3</b>	429.23		17.59
	<b>Tf</b>	463.36	<b>% Residuo</b>	0.0627
IPUP110% E0.9	<b>Ti</b>	290.47		
	<b>Tr1</b>	334.63		60.74
	<b>Tr2</b>	360		24.67
	<b>Tr3</b>	430.51		15.03
	<b>Tf</b>	465.4	<b>% Residuo</b>	0
IPUP15% G0.9	<b>Ti</b>	290.52		
	<b>Tr1</b>	320.84		44.94
	<b>Tr2</b>	351.05		36.18
	<b>Tr3</b>	418.49		18.38
	<b>Tf</b>	459.11	<b>% Residuo</b>	0.2427

En la tabla 7 se resumen los cambios que presentan la temperatura y el porcentaje de pérdida de peso según modificaciones del contenido de glucósido y pentaeritritol.

**Tabla 7.** Variación de la temperatura promedio y % de pérdida de peso en las zonas de degradación.

<b>Zona</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>	
<b>Modificación</b>	<i>T(°C)</i>	<i>Perdida</i>	<i>T(°C)</i>	<i>Perdida</i>	<i>T(°C)</i>	<i>Perdida</i>
<i>Aumento del % de glucósido</i>	A	A	A	D	D	D
<i>Aumento de la cantidad de pentaeritritol</i>	D	N	D	D	D	A
<i>Cambio de glucósido de etilenglicol a glicerina</i>	N	D	D	A	D	A

A: aumenta

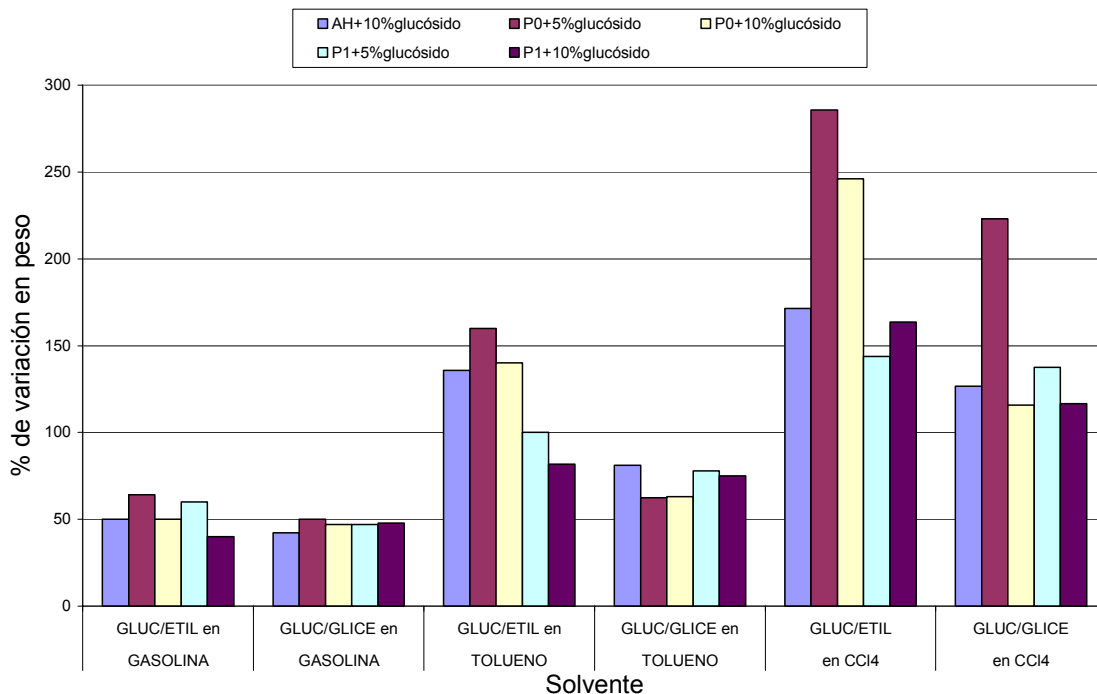
D: disminuye

N: no varia.

**3.7.4 Ataque químico.** No se encuentra variación significativa en el peso de las muestras al someterlos al ataque con agua destilada, ácido clorhídrico en solución al 10 % en peso, hidróxido de sodio en solución al 10 % en peso, etanol analítico, acetona y varsol.

Como se observa en la figura 30 a medida que aumenta la cantidad de glucósido el hinchamiento disminuye para los poliuretanos en gasolina, tolueno y CCl<sub>4</sub> dado que aumenta el contenido de ramificaciones pequeñas, oligómeros y almidón remanente presente; igualmente ocurre al cambiar de glucósido de etilenglicol al de glicerina. Un aumento de la densidad de entrecruzamiento dificulta el ataque de la red de poliuretano por parte de los solventes luego el hinchamiento disminuye.

**Figura 30.** Ataque químico.

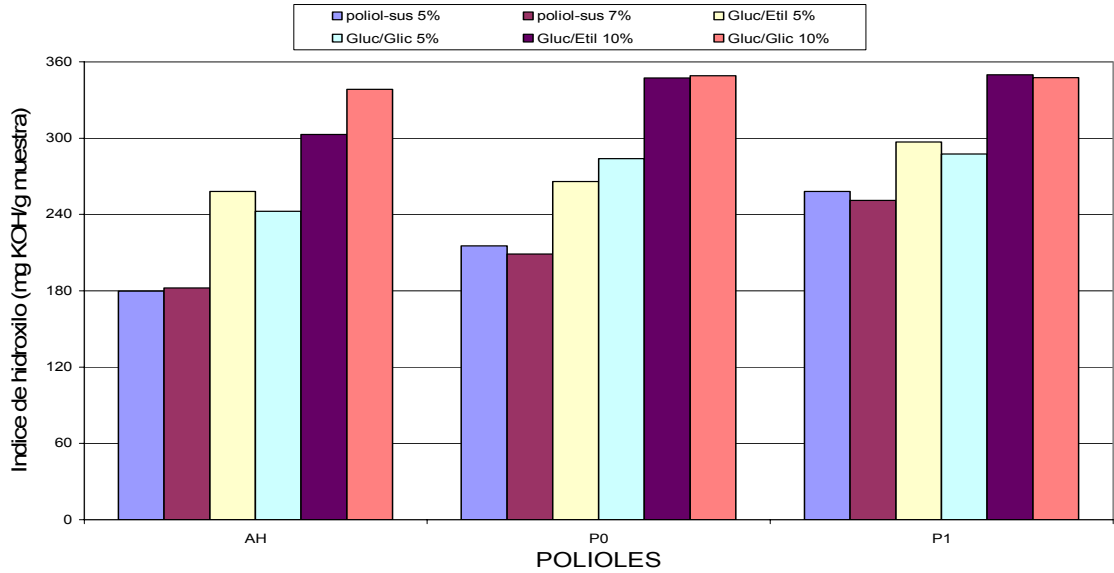


### 3.8 COMPARACIÓN ENTRE MATERIALES OBTENIDOS A PARTIR DE POLIOL-GLUCÓSIDOS, SUSPENSIONES Y POLIOL-SUSPENSIONES

La comparación se llevó a cabo entre los materiales obtenidos en este trabajo a partir de una doble modificación, poliol-glucósidos, con los obtenidos en trabajos anteriores en el Grupo de Investigación en Polímeros, es decir, suspensiones (adición de almidón al aceite de higuera), y poliol-suspensiones (adición de almidón a los polioles).

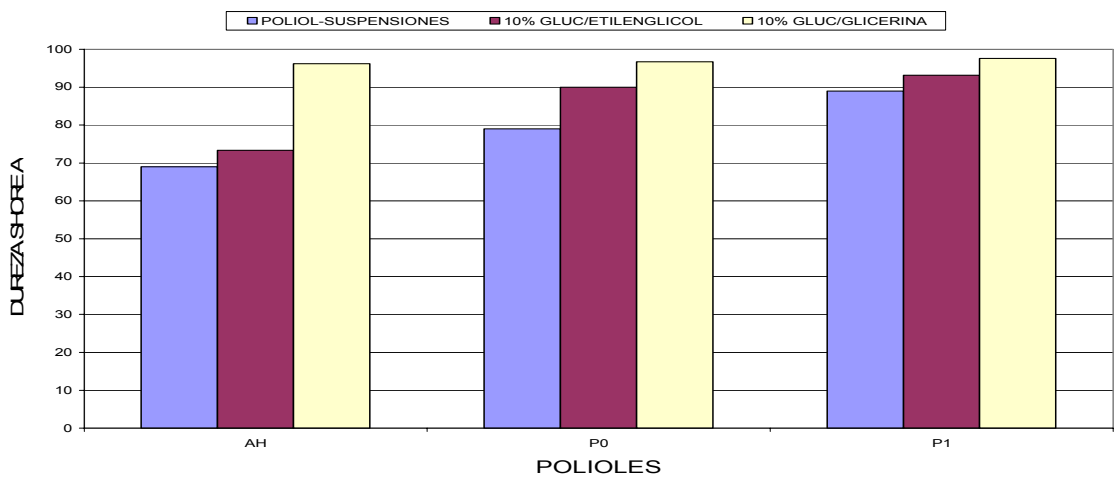
**3.8.1 Índice de hidroxilo.** Como se muestra en la figura 31, al adicionar 5 y 10 % de glucósido al aceite de higuera u otro poliol aumenta notablemente el índice de hidroxilo en comparación del poliol-suspensión que contiene 5% y 7% de almidón sin modificar.

**Figura 31.** Índice de hidroxilo de polioli-suspensiones con 5 y 7% de almidón, y polioli-glucósidos con 5 y 10% de glucósido.



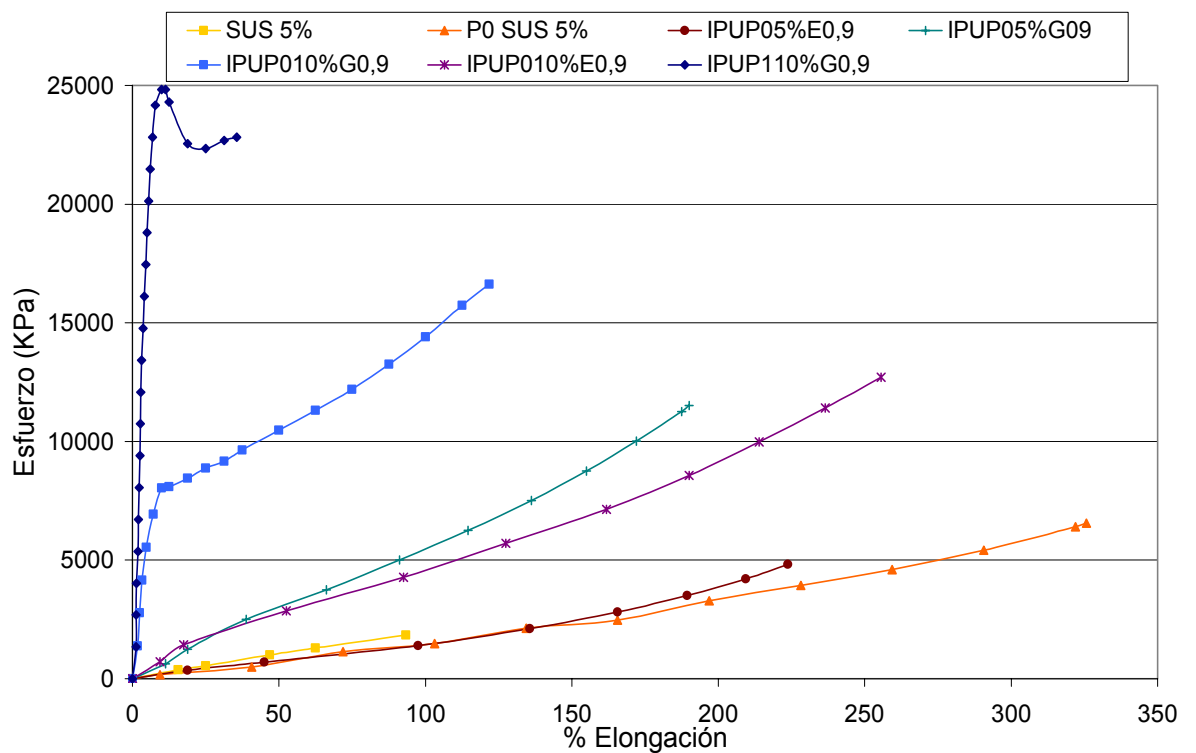
**3.8.2 Dureza.** En la figura 32 se puede observar el aumento en la dureza de los materiales obtenidos a partir de polioli-glucósidos con 10% de glucósido en comparación con polioli-suspensiones preparados con la adición de 5% de almidón sin modificación, que se debe al incremento de grupos OH y la densidad de entrecruzamiento.

**Figura 32.** Dureza de poliuretanos a partir de polioli-suspensiones y polioli-glucósidos de etilenglicol y glicerina.



**3.8.3 Resistencia a la tensión.** Debido al aumento de la densidad de entrecruzamiento, que se adquiere al incrementar el % de glucósido mejora el módulo y el esfuerzo, el material cambia su comportamiento elástico para adquirir un comportamiento plástico. Los polioli-suspensiones solo se benefician en el % de elongación en comparación con las ventajas de los polioli-glucósidos.

**Figura 33.** Comparación de curvas tensión-deformación entre materiales obtenidos a partir de glucósidos, suspensiones y polioli-suspensiones.



## CONCLUSIONES

- Los poliol-glucósidos preparados a partir del almidón de yuca modificado por reacción de glucoxilación y el aceite de higuera u otro poliol tienen mayor funcionalidad hidroxilica que suspensiones y poliol-suspensiones. Esta funcionalidad es mayor para los poliol-glucósidos preparados con glicerina que para los preparados con etilenglicol.
- Los elastómeros de poliuretano obtenidos a partir de los poliol-glucósidos e isoforona diisocianato presentan mejores propiedades fisicomecánicas, fisicoquímicas y térmicas que los materiales homólogos preparados a partir de polioles con almidón sin modificar. Con la incorporación de estos glucósidos fue posible obtener una variedad mucho más amplia de poliuretanos que van hasta plásticos rígidos y altamente tenaces, superando el intervalo de elastómeros que se tenía a partir de poliol-suspensiones y suspensiones aceite-almidón.

## RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas de resonancia magnética nuclear (NMR) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para determinar la composición de los poliol-glucósido.
- Realizar pruebas de microscopia electrónica de barrido (SEM) que permitan observar la estructura de los materiales sintetizados a partir de poliol-glucósidos para analizar el papel que juega el almidón en la estructura de la red.
- Realizar pruebas de resistencia al impacto para los materiales plásticos obtenidos; no se realizaron ya que no se esperaban materiales con estas propiedades.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) ACHAYA, K.T. Chemical derivates of castor oil, Journal of the American oil chemists' society, 1971. Vol. 48, p. 758-763.
- 2) ARJUN, Sen. Polyurethanes. Answer concrete protection challenges. Paintindia, 2000.
- 3) ATHAWALE, Eur. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and polymethylmethacrylate En: Polymer Journal, Vol. 34, 1447-1451, 1998.
- 4) BADILLO, L. RIOS, J. Estudio técnico para la producción y aplicaciones de copolimeros vinílicos de almidón. Bucaramanga, 1987, Trabajo de grado, Universidad Industrial de Santander, escuela de Ingeniería Química.
- 5) BILLMEYER, Fred. Ciencia de los Polímeros. Barcelona: Reverté, 1975. 129 - 136.
- 6) CABRERA, Juan y NAVAS, Kelly. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano y redes poliméricas interpenetradas (IPN's) a partir de poliolsuspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca, y estireno. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.
- 7) CONDE A. Cinética de la transesterificación del aceite de higuera, Bucaramanga, 1970. Trabajo de grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.

- 8) DESAI Sandip; PATEL Jigar and KUMAR Vijay. Polyurethane adhesive system from biomaterials-based polyol for bonding wood. En: International Journal of adhesion & adhesives. 23, 393-399 (2003).
- 9) DESAI, Sonal et al. Structure- Property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker. En: Polym. Eng. Sci. 40(5), 1200, 2000.
- 10) DUARTE, Diana y VALDIVIESO, María. Obtención y Caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de Aceite de higuera modificado. Bucaramanga, 2004, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.
- 11) 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. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.
- 12) FRINGANT, C; DESBRIÈRES, J and RINAUDO, M., Physical properties of Acetylated Starch - based materials: relation with their molecular characteristics. Polymer, Vol. 37, No. 13, 1996. p. 2663 - 2673.
- 13) GOMEZ, Marco. Química orgánica. Bogotá, 1988. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de ciencias, 191 – 196.
- 14) HIDEKI Fukuda; AKIHIKO Kondo and HIDE0 Noda. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils.
- 15) KABASAKAI, Gunner. Use of castor Oil in the preparation of various Oil-based binders. En: Journal of Coatings Technology, Vol 68, 860, Sep. 1996.

- 16) KALBE, Mochen; MULLER, Hanns-Peter and KOCH, Rainhard. Polymer blends containing starch and polyurethane. United States Patents. 1999.
- 17) KIRK Othmer. Encyclopedia of Chemical technology. Second ed. Vol. 21, 1970, 56-75. Urethane Polymers.
- 18) LIUCHENG Zhang and HUILEE Ding. Study on the Properties, Morphology, and Applications of Castor Oil Polyurethane–Poly(methyl methacrylate) IPNs Hebei. University of Technology, Tianjin, China 1996
- 19) MARTÍNEZ, Maria y RAMÍREZ, Helena. Síntesis y caracterización de redes interpenetradas de polímero simultáneamente formadas (SIN) a partir de aceite de higuera modificado y estireno. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química
- 20) MATHEW, AJI and DUFRESNE, Alain. Plasticized waxy maize starch: Effect of Polyols and relative humidity on material properties. En: Biomacromolecules, 2002. p. 1101 - 1108.
- 21) MERCK. ChemDAT. Frankfurter Strabe 250, 64293 Darmstadt- Germany. 2004
- 22) PALACIOS, Freddy y PINEDA, Mario. Aprovechamiento del Almidón de yuca para la Producción de Poliestireno Biodegradable. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. 1991.
- 23) PATEL, P. and SUTHAR, B. Interpenetrating polymer Networks from castor Oil based polyurethane and poly (Methyl methacrylate). En: Polymer Journal, Vol. 23, 399-402, 1987.

- 24)PETROVIC Z. and FAINIK D. Preparation and properties of castor oil based polyurethanes. En: Journal of applied polymer science. Vol.29, 1984, 1031-1040.
- 25)PEDRAZA, Juan y CAMARGO, Jaime. Practicas de Química Analítica Cuantitativa. Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander, 1989.
- 26)PRASHANTHA, K et al. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly (2- hydroxyethylmethacrylate) Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. En: Polymer, Vol. 40, 3153-3163, 1999.
- 27)PRASHANTA, K et al. Interpenetrating Polymer Networks based on Polyol modified Castor Oil and Poly (2-hidroxyethyl methacrylate): Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. En: Bull. Master Sci., Vol. 24, No. 5, 2001. p. 535 - 538.
- 28)PULIDO, Jorge, Fracture Behavior and Mechanical properties of urethane elastomers, Interpenetrating Polymer Networks and solution Type graft copolymers based on castor oil and Polyestyrene. Trabajo de Maestría (Ingeniería Química). Universidad de Lehigh. 1976.
- 29)SAUNDERS J H. The relations between polymer structure and properties in urethanes. En: Rubber chemistry and technology. Vol. 33, N°5, December, 1960, 1259-1262.
- 30)SAUNDERS, J and FRISCH, K. Polyurethanes. Chemistry and technology. Parte II, Volumen XVI, 1964; p. 400.

- 31)SCHURCHARDI, U; SERCHELI, R and MATHEUS V. Transesterification of vegetable oils; a review. En: Chem. Soc Vol. 9 N° 1, 199-210, 1998.
- 32)SEUNG KYU H. A. The crosslinking of polyurethane incorporated with starch granules and the rheological properties: Influences of starch content and reaction conditions. En: Macromolecules. Matter. Eng., 288, 569-577, 2003.
- 33)SKOOG, Douglas; HOLLER, James and NIEMAN, Timothy. Principios de Analisis instrumental, Mc graw Hill, quinta edición, Madrid, 1998
- 34)SPERLING L.H et al. Novel Plastics and Elastomers from Castor Oil Based IPN's: A Review of an International Program. En: Polymer Alloys, D. Klempner and K.C. Frisch, eds.,Plenum Press, New York, 1977.
- 35)TRAN, Buu; VIALLE, Jean and PHAM, Quang. Castor oil – based polyurethanes. Structural characterization of castor oil-nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups En: Polymer, Vol. 38, 2467, 1997.
- 36)URBANZKI, Jerzy. Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics. Sussex: Ellis Horwood, 1977. p. 48 - 55.
- 37)VAN EENAM, Donald, Styrene viscosity modifier of grafted starch polymer solutions. United States Patents. 1985.
- 38)WILEY, John. Encyclopedia of polymer science and technology. Vol. 1, p.586-607,1964.
- 39)WILEY, Ibid, Vol. 11, p. 506 – 563.
- 40)YENWO G.M et al. Castor oil based interpenetrating polymer networks: Synthesis and characterization. En: J. Appl. Polym. Sci. 21(6), 1531, 1977.

## **ANEXOS**

**ANEXO A.**

**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 µm). Con este equipo se lograron determinar los metilésteres de los ácidos grasos palmítico, linoleico, oleico y esteárico. Una vez conocida la naturaleza polar del ácido ricinoleico y su retención en la fase polar excesiva, se determinó cambiar de la columna equipo y del sistema de detección, para lograr su cuantificación. Para ello, se empleó un cromatógrafo de gases de alta resolución *Agilent Technologies* 6890 Plus con detector selectivo de masas Agilent 5273N dotado de una columna DB-1 (60 m x 0.30 mm x 0.30 µm) de naturaleza apolar. Con este equipo se determinó la presencia del metiléster del **ácido ricinoleico** y del **ácido 9,10,12-trihidroxiocadecanoico** 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 Higuierilla".

**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( $\mu\text{m}$ ): 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<sup>-</sup> (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):  $3.2 \times 10^{-5}$  (N<sub>2</sub>)  
Línea de transferencia (° C): 285

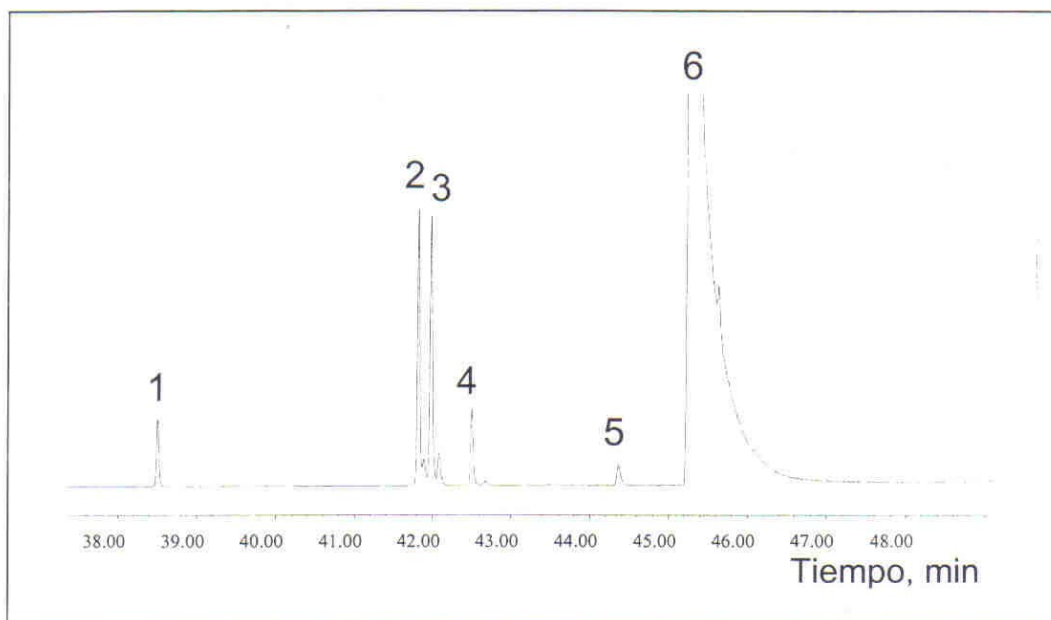
**Modo** Full scan: X SIM: -----

#### 4. RESULTADOS

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

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

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



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

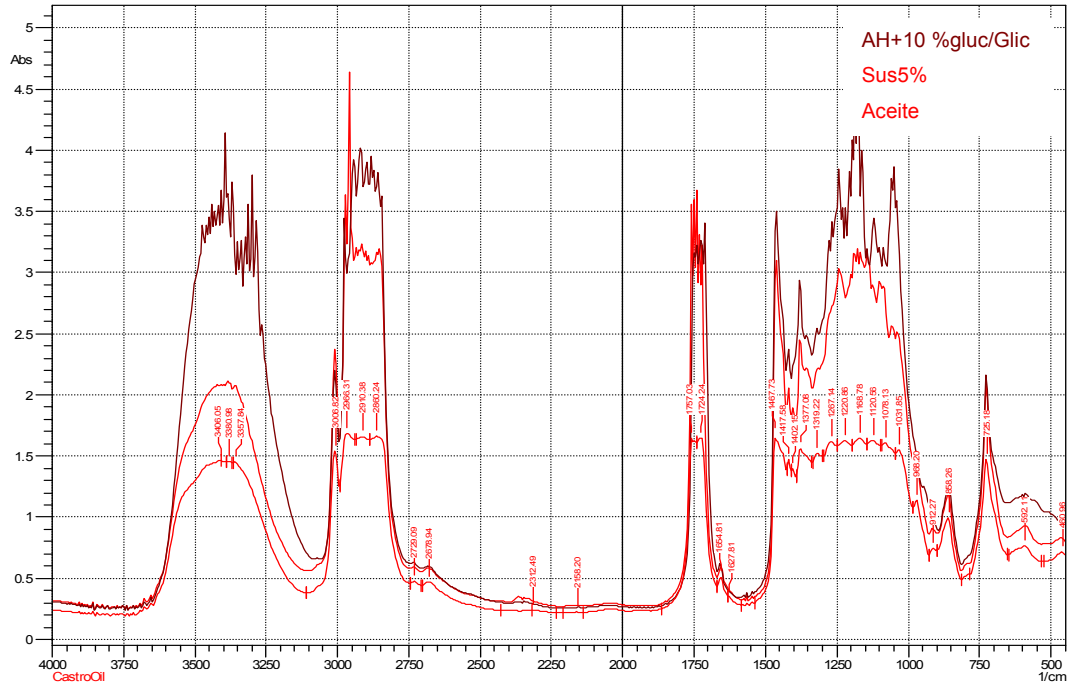
1- Ácido palmítico	0.77%
2- Ácido linoleico	3.22%
3- Ácido oleico	3.46%
4- Ácido esteárico	0.95%
5- Ácido 9,10,12 trihidroioctadecanoico	0.37%
6- <b>Ácido ricinoleico</b>	<b>90.36%</b>

Columna DB 1 (60 m). Inyección *split* (1:30, vol. 2  $\mu$ 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.

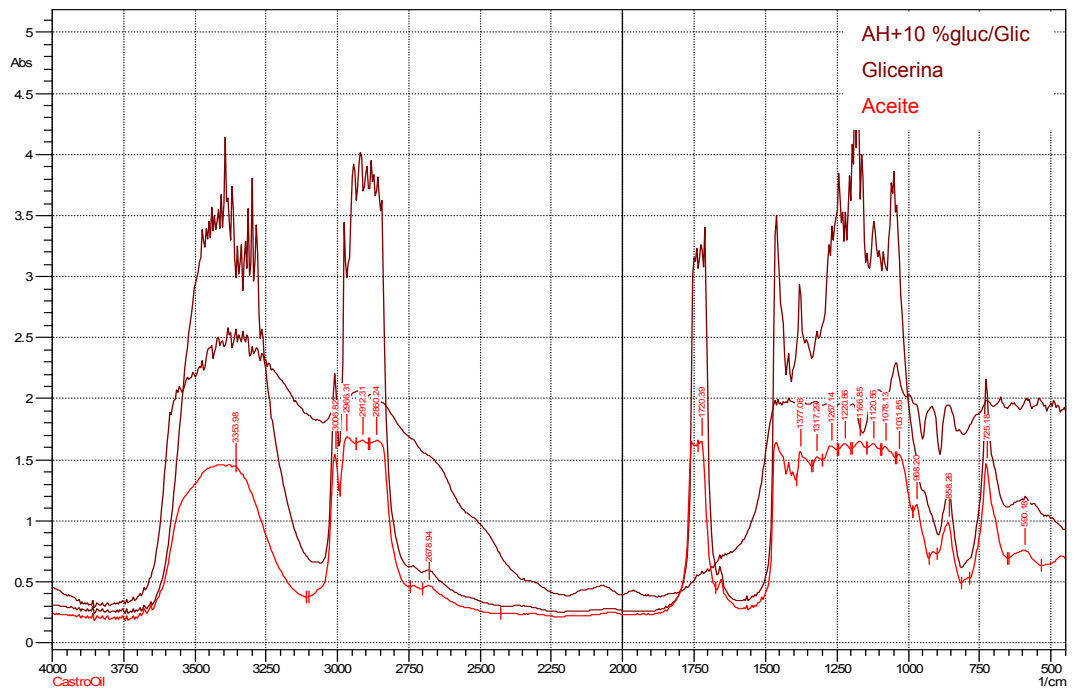
## **ANEXO B.**

### **COMPARACIÓN DE ESPECTROS INFRARROJO DE POLIOL-GLUCÓSIDOS**

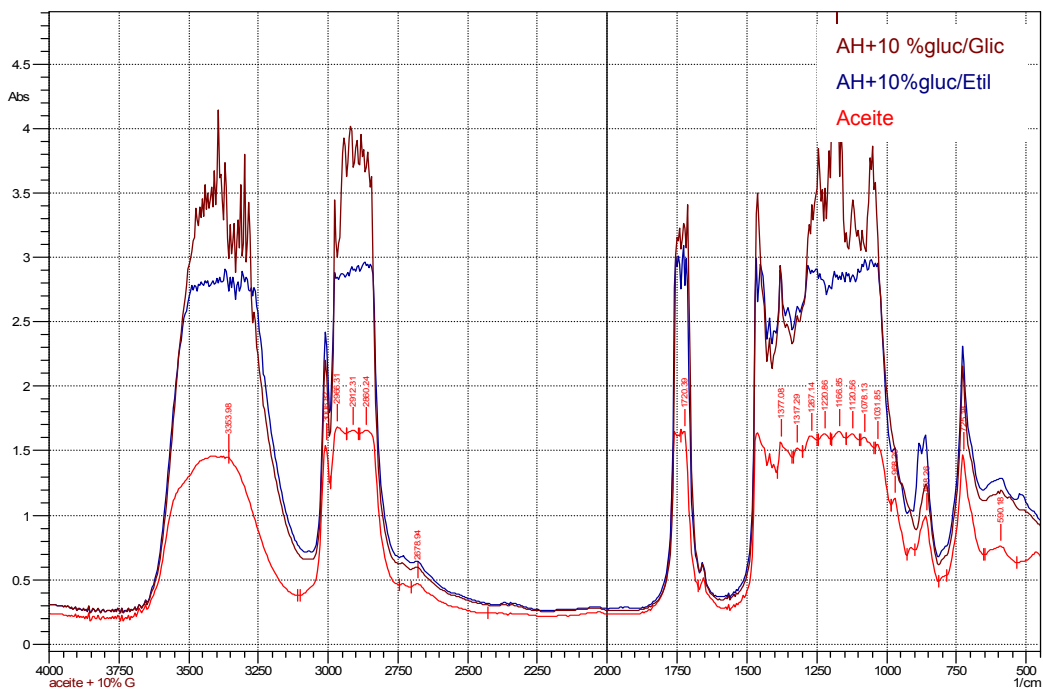
**INFRARROJO DE ACEITE, SUSPENSIÓN 5% ALMIDON, ACEITE+10%GLUC/GLICERINA**



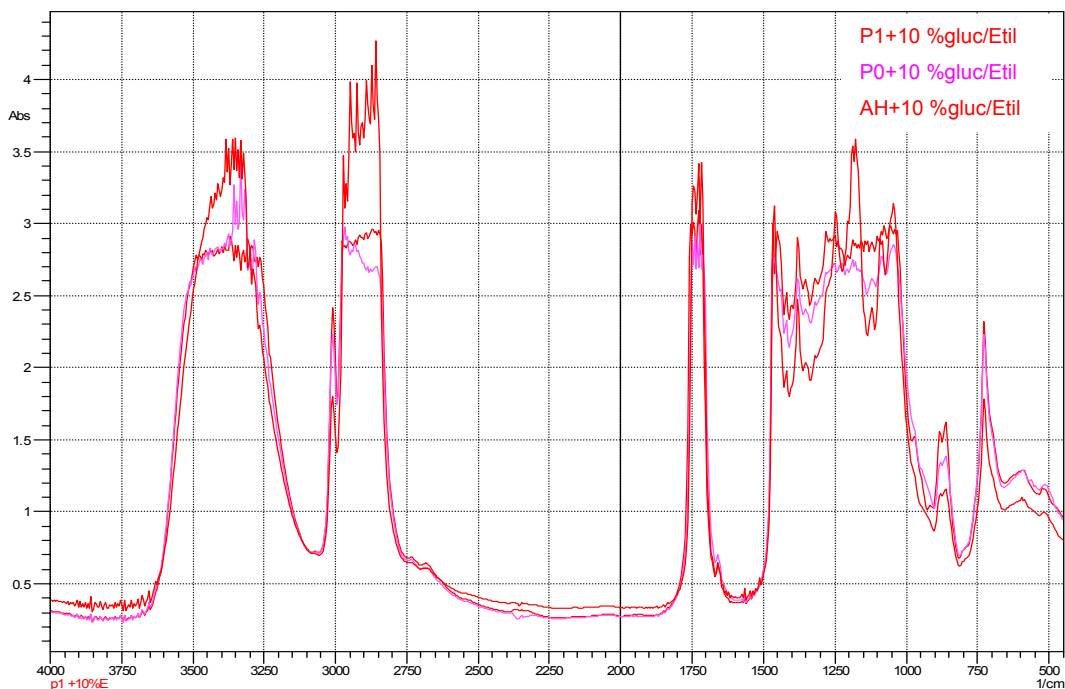
**INFRARROJO DE ACEITE, GLICERINA, ACEITE+10%GLUC/GLICERINA.**



### INFRARROJO DE ACEITE, ACEITE +10% E, ACEITE + 10% G.



### INFRARROJO DE ACEITE+10%GLUC/ETILENGLICOL, P0+10%GLUC/ETILENGLICOL, P1+10%GLUC/ETILENGLICOL



## **ANEXO C.**

### **CARACTERIZACIÓN DE POLIOL-GLUCÓSIDOS**

### C.1 DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE HIDROXILO SEGÚN NORMA ASTM D1957-86

Según la norma ASTM 1957-86, el índice de hidroxilo calculado como el número de miligramos de KOH equivalente al contenido de grupos OH presentes en un gramo de la muestra estudiada, se expresa así:

$$\text{Índice de hidroxilo} = [ [B + (S \cdot A/C) - V] / S ] N \cdot 56.1 \quad [ \text{mg KOH} / \text{g muestra} ]$$

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

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

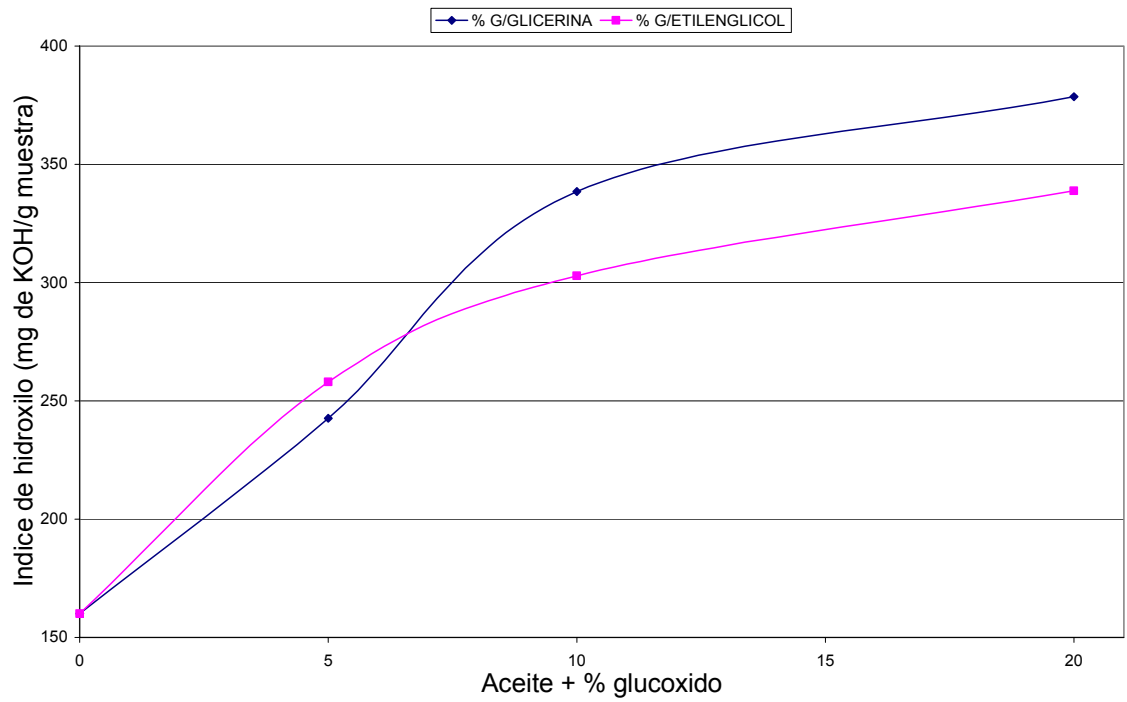
C = Muestra usada para el valor ácido (g).

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

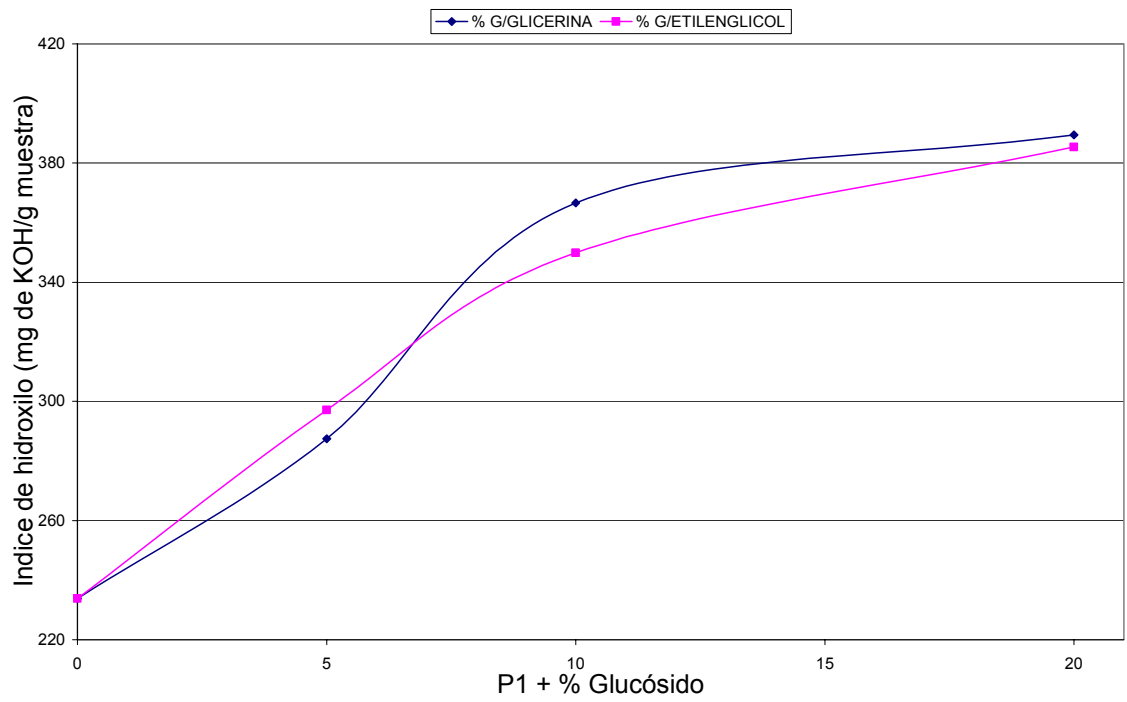
S = Muestra usada para la acetilación (g).

POLIOL-GLUCÓSIDO	INDICE DE HIDROXILO
ACEITE + 5% GLUCOX/ETILENGLICOL	257.97
POLIOL O + 5% GLUCOX/ETILENGLICOL	265.95
POLIOL 1 + 5% GLUCOX/ETILENGLICOL	297.09
ACEITE + 10% GLUCOX/ETILENGLICOL	302.81
POLIOL O + 10% GLUCOX/ETILENGLICOL	341.8
POLIOL 1 + 10% GLUCOX/ETILENGLICOL	349.9
ACEITE + 20% GLUCOX/ETILENGLICOL	338.74
POLIOL O + 20% GLUCOX/ETILENGLICOL	341.24
POLIOL 1 + 20% GLUCOX/ETILENGLICOL	385.42
ACEITE + 5% GLUCOX/GLICERINA	242.59
POLIOL O + 5% GLUCOX/GLICERINA	283.96
POLIOL 1 + 5% GLUCOX/GLICERINA	287.5
ACEITE + 10% GLUCOX/GLICERINA	338.45
POLIOL O + 10% GLUCOX/GLICERINA	348.94
POLIOL 1 + 10% GLUCOX/GLICERINA	366.63
ACEITE + 20% GLUCOX/GLICERINA	378.61
POLIOL O + 20% GLUCOX/GLICERINA	378.34
POLIOL 1 + 20% GLUCOX/GLICERINA	389.43

### INDICE DE HIDROXILO. ACEITE VS. PORCENTAJE DE GLUCÓSIDO



### INDICE DE HIDROXILO. POLIOL 1 VS. PORCENTAJE DE GLUCÓSIDO



## C.2 GRAVEDAD ESPECÍFICA DE POLIOL-GLUCÓSIDOS.

POLIOL-GLUCÓSIDO	GRAVEDAD ESPECIFICA	POLIOL-GLUCÓSIDO	GRAVEDAD ESPECIFICA
ACEITE +5%GLUC/ETILENGLICOL	1	ACEITE + 5%GLUC/GLICERINA	1,005
ACEITE +10%GLUC/ETILENGLICOL	1,005	ACEITE + 10%GLUC/GLICERINA	1,015
POLIOL 0 +5%GLUC/ETILENGLICOL	1	POLIOL 0 +5%%GLUC/GLICERINA	1,005
POLIOL 0 +10%GLUC/ETILENGLICOL	1,005	POLIOL 0 +10%%GLUC/GLICERINA	1,015
POLIOL 1 +5%GLUC/ETILENGLICOL	1,005	POLIOL 1 +5%%GLUC/GLICERINA	1,01
POLIOL 1 +10%GLUC/ETILENGLICOL	1,015	POLIOL 1 +10%%GLUC/GLICERINA	1,015
POLIOL 1 +20%GLUC/ETILENGLICOL	1,025	POLIOL 1 +20%%GLUC/GLICERINA	1,035

## C.3 VISCOSIDAD DE POLIOL-GLUCÓSIDOS.

POLIOL-GLUCÓSIDO	VISCOSIDAD (cP)	POLIOL-GLUCÓSIDO	VISCOSIDAD (cP)
AH5%E	444,8	AH5%G	849,6
P05%E	571,2	P05%G	912
P15%E	564,8	P15%G	923,2
P120%E	331,2	AH10%G	776
AH10%E	353,6	P010%G	868,8
P010%E	395,2	P110%G	963,2
P110%E	435,2	P120%G	977,6

**ANEXO D.**

**CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO**

## D.1 ATAQUE QUÍMICO DE ELASTOMEROS DE POLIURETANO.

<b>ATAQUE QUÍMICO en GASOLINA</b>	
ELASTOMERO	% DE VARIACIÓN EN PESO
IPUAH10%E0,9	50
IPUP05%E0,9	64
IPUP010%E0,9	50
IPUP15%E0,9	60
IPUP110%E0,9	40
IPUAH10%G0,9	42
IPUP05%G0,9	50
IPUP010%G0,9	47
IPUP15%G0,9	47
IPUP110%G0,9	47
<b>ATAQUE QUÍMICO en TOLUENO</b>	
ELASTOMERO	% DE VARIACIÓN EN PESO
IPUAH10%E0,9	135
IPUP05%E0,9	160
IPUP010%E0,9	140
IPUP15%E0,9	100
IPUP110%E0,9	81
IPUAH10%G0,9	81
IPUP05%G0,9	62
IPUP010%G0,9	63
IPUP15%G0,9	77
IPUP110%G0,9	75
<b>ATAQUE QUÍMICO en CCl4</b>	
ELASTOMERO	% DE VARIACIÓN EN PESO
IPUAH10%E0,9	171
IPUP05%E0,9	285
IPUP010%E0,9	246
IPUP15%E0,9	143
IPUP110%E0,9	163
IPUAH10%G0,9	126
IPUP05%G0,9	223
IPUP010%G0,9	115
IPUP15%G0,9	137
IPUP110%G0,9	116

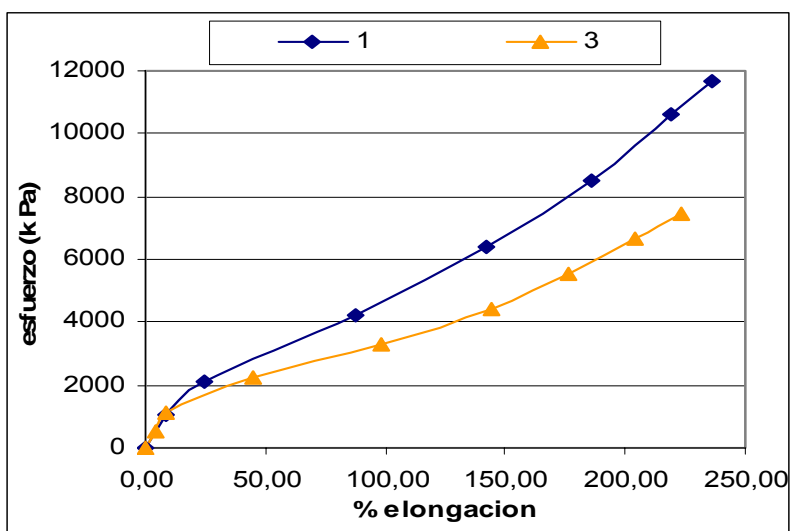
## D.2 DUREZA SHORE A DE LOS ELASTOMEROS DE POLIURETANO

POLIOL-GLUCÓSIDO DE GLICERINA	DUREZA SHORE A	POLIOL-GLUCÓSIDO DE ETILENGLICOL	DUREZA SHORE A
IPUAH5G0.7	32	IPUAH5E0.7	28
IPUAH5G0.8	53	IPUAH5E0.9	59
IPUAH5G0.9	71	IPUP05E0.7	44
IPUP05G0.7	63	IPUP05E0.9	74
IPUP05G0.9	87	IPUP15E0.7	54
IPUP15G0.7	65	IPUP15E0.9	83
IPUP15G0.9	90		
IPUAH10G0.7	75	IPUAH10E0.7	41
IPUAH10G0.8	89	IPUAH10E0.9	73
IPUAH10G0.9	96	IPUP010E0.7	62
IPUP010G0.7	83	IPUP010E0.9	90
IPUP010G0.9	96	IPUP110E0.7	67
IPUP110G0.7	86	IPUP110E0.9	93
IPUP110G0.9	97		
IPUP120G0,9	97	IPUP120E0,9	94

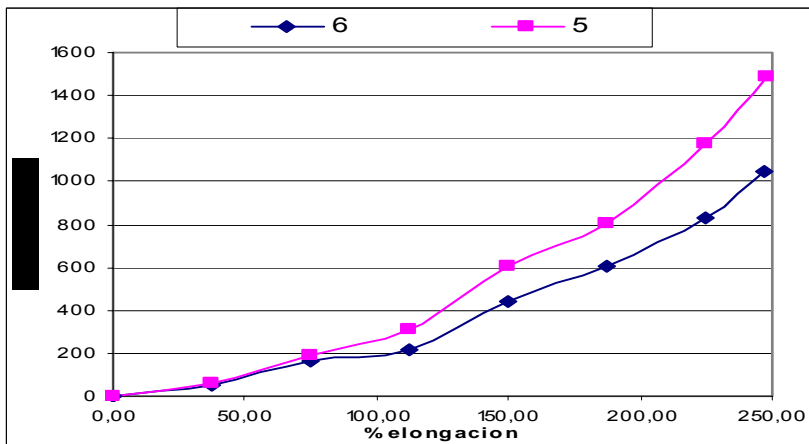
### D.3 CURVAS TENSIÓN-DEFORMACIÓN DE LOS ELASTOMEROS DE POLIURETANO.

Nº	Muestra	% Elongación	Esfuerzo (k Pa)
1	IPUP110%E0,9	0,00	0
		8,75	1063
		24,38	2125
		88,13	4250
		142,50	6375
		186,25	8500
		219,38	10625
		236,25	11688
2	IPUP110%E0,9	0,00	0
		45,00	636
		81,25	1272
		138,13	2545
		178,13	3817
		206,88	4835
3	IPUP110%E0,9	0,00	0
		3,75	555
		8,13	1110
		45,00	2219
		98,75	3329
		143,75	4438
		176,25	5548
		204,38	6658
		223,13	7434
		236,25	11688
5	IPUP110%E0,7	0,00	0
		37,50	62
		75,00	186
		112,50	310
		150,00	608
		187,50	806
		225,00	1178
6	IPUP110%E0,7	0,00	0
		37,50	55
		75,00	165
		112,50	220

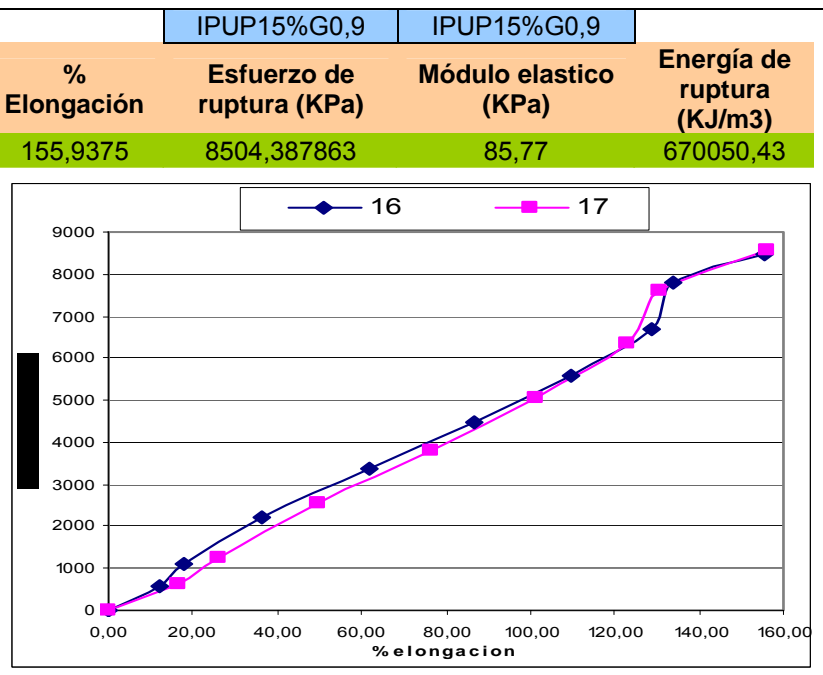
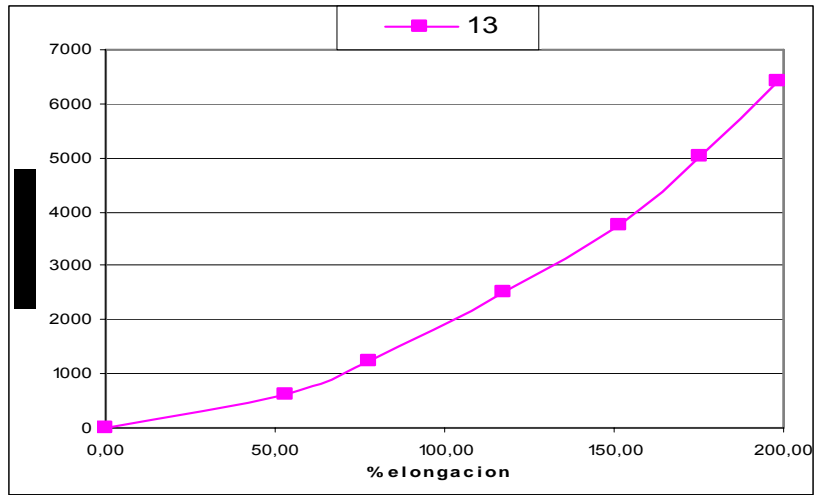
IPUP110%E0,9		IPUP110%E0,9	
% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
229,69	9560,93349	103,65	1355344,23



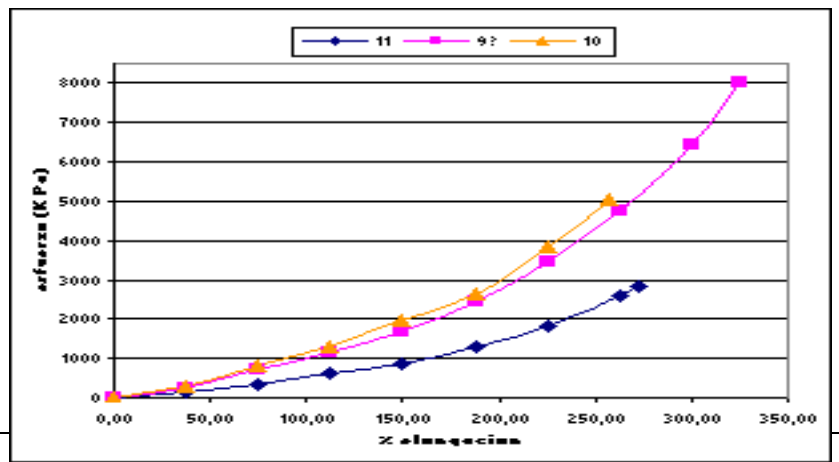
IPUP110%E0,7		IPUP110%E0,7	
% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
247,1875	1267,137196	2,29	124763,61



		150,00	441				
		187,50	606		IPUP15%E0,9	IPUP15%E0,9	
		225,00	826		<b>% Elongación</b>	<b>Esfuerzo de ruptura (KPa)</b>	<b>Módulo elástico (KPa)</b>
		246,88	1046		198,75	6401	12,52
12	IPUP15%E0,9	0,00	0				<b>Energía de ruptura (KJ/m3)</b>
		64,38	278				448694,26
		88,13	556				
		130,63	1112				
		163,75	1668				
		189,38	2223				
		196,88	2362				
13	IPUP15%E0,9	0,00	0				
		53,13	628				
		78,13	1255				
		117,50	2510				
		151,25	3765				
		175,63	5020				
		198,75	6401				
16	IPUP15%G0,9	0,00	0				
		11,88	558		IPUP15%G0,9	IPUP15%G0,9	
		18,13	1116		<b>% Elongación</b>	<b>Esfuerzo de ruptura (KPa)</b>	<b>Módulo elástico (KPa)</b>
		36,25	2231		155,9375	8504,387863	85,77
		61,88	3347				<b>Energía de ruptura (KJ/m3)</b>
		86,88	4463				670050,43
		109,38	5578				
		128,75	6694				
		133,75	7810				
		155,63	8457				
17	IPUP15%G0,9	0,00	0				
		16,88	633				
		26,25	1267				
		50,00	2534				
		76,25	3801				
		101,25	5068				
		123,13	6335				
		130,63	7602				
		156,25	8552				
11	IPUAH10E0,9	0,00	0		IPUAH10E0,9	IPUAH10E0,9	
		37,50	130		<b>% Elongación</b>	<b>Esfuerzo de ruptura (KPa)</b>	<b>Módulo elástico (KPa)</b>
		75,00	324		264,5	3945,925926	9,32
		112,50	635				<b>Energía de ruptura (KJ/m3)</b>
		150,00	843				473762,39

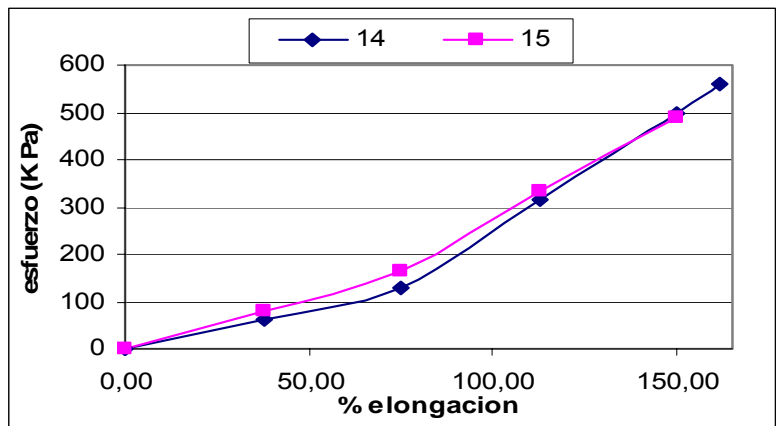


		187,50	1296
		225,00	1841
		262,50	2593
		272,13	2852
9	IPUAH10E0,9	0,00	0
		37,50	243
		75,00	730
		112,50	1157
		150,00	1704
		187,50	2435
		225,00	3470
		262,50	4748
		300,00	6452
		325,00	8035
10	IPUAH10E0,9	0,00	0
		37,50	280
		75,00	840
		112,50	1302
		150,00	1960
		187,50	2660
		225,00	3850
		256,88	5040
14	IPUP15%E0,7	0,00	0
		37,50	62
		75,00	129
		112,50	314
		150,00	498
		161,38	560
15	IPUP15%E0,7	0,00	0
		37,50	82
		75,00	163
		112,50	332
		149,88	490
21	IPUP15%G0,7	0,00	0
		37,50	126
		75,00	408
		112,50	704
		146,88	1131
22	IPUP15%G0,7	0,00	0
		37,50	227
		75,00	524
		112,50	874
		135,00	1165



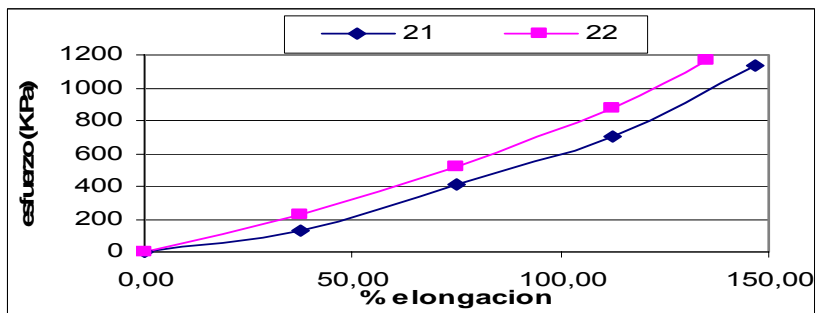
IPUP15%E0,7      IPUP15%E0,7

% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
80,6875	279,9121155	2,18	31000,59



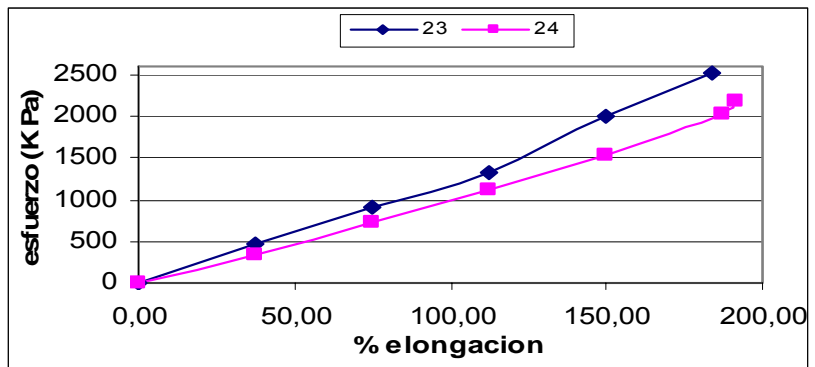
IPUP15%G0,7      IPUP15%G0,7

% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
140,9375	1147,868493	6,82	66495,66

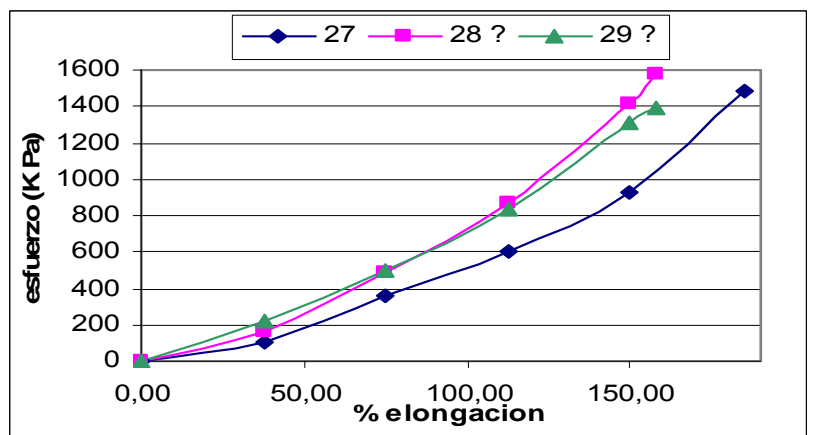


23	IPUAH5%G0,9	0,00	0
		37,50	475
		75,00	905
		112,50	1336
		150,00	1994
		183,75	2532
24	IPUAH5%G0,9	0,00	0
		37,50	339
		75,00	719
		112,50	1115
		150,00	1530
		187,50	2037
		191,88	2178
27	IPUP05%G0,7	0,00	0
		37,50	99
		75,00	364
		112,50	602
		150,00	927
		185,13	1489
28	IPUP05%G0,7	0,00	0
		37,50	157
		75,00	487
		112,50	864
		150,00	1414
		158,13	1571
29	IPUP05%G0,7	0,00	0
		37,50	223
		75,00	501
		112,50	834
		150,00	1307
		158,00	1391
30	IPUAH10%G0,7	0,00	0
		41,25	223
		73,75	447
		131,25	893
		169,38	1340
		199,75	1787
31	IPUAH10%G0,7	0,00	0
		41,25	362
		73,75	724
		131,25	1447

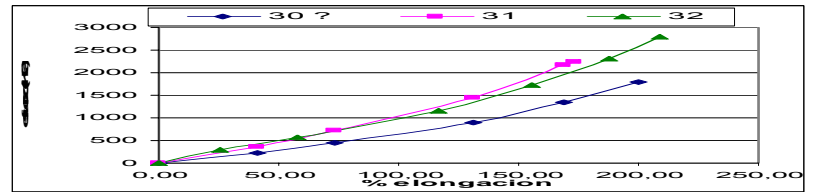
% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
187,8125	2355,376504	13,3	215846,179



% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
171,625	1530,31497	5,04	96795,7



% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
191,1875	2518,56637	9,91	239470,56



		169,38	2171
		173,63	2243
32	IPUAH10%G0,7	0,00	0
		25,00	288
		57,50	576
		116,25	1152
		155,63	1728
		188,13	2305
		208,75	2794

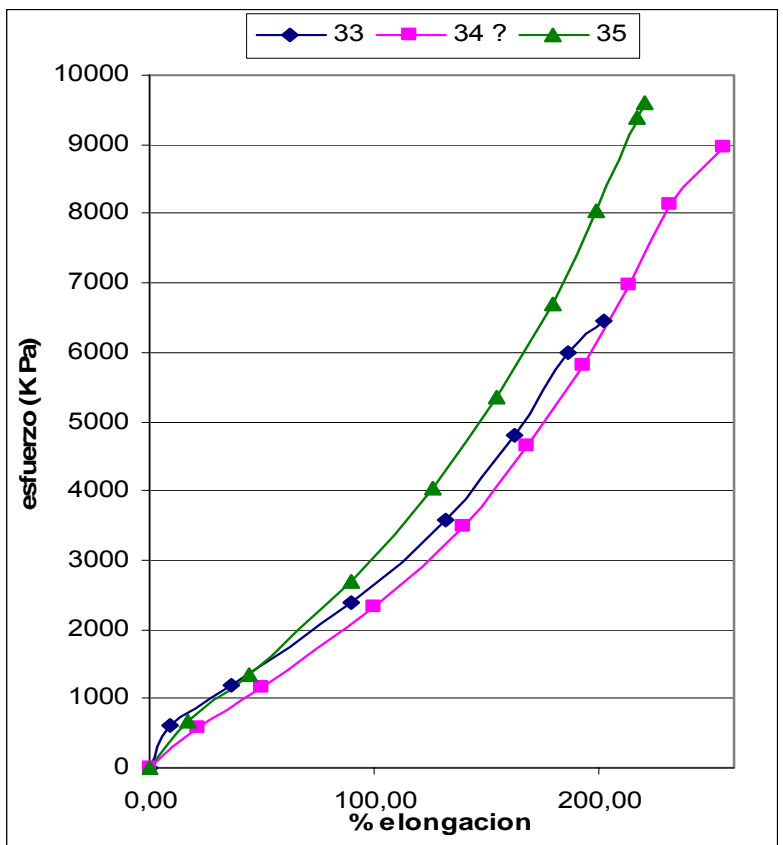
33	IPUAH10%G0,8	0,00	0
		9,38	598
		36,25	1197
		89,38	2393
		131,25	3590
		162,50	4786
		186,25	5983
		202,50	6462

34	IPUAH10%G0,8	0,00	0
		21,25	581
		50,00	1162
		100,00	2324
		140,00	3485
		168,13	4647
		193,13	5809
		214,00	6971
		231,88	8133
		255,63	8946

35	IPUAH10%G0,8	0,00	0
		17,50	670
		43,75	1341
		90,00	2682
		125,63	4023
		154,38	5364
		179,38	6705
		199,00	8046
		216,88	9387
		220,00	9588

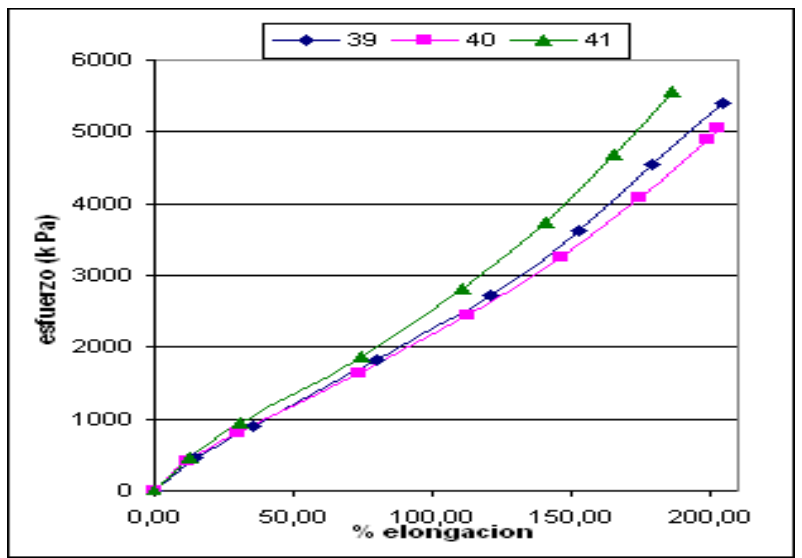
39	IPUP010%G0,7	0,00	0
		14,38	454
		35,00	907
		80,00	1814
		120,63	2721
		152,50	3628

	IPUP010%G0,7	IPUP010%G0,7	
	% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)
			Energía de ruptura (KJ/m3)
	211,25	8024,830533	29,53
			857681,29

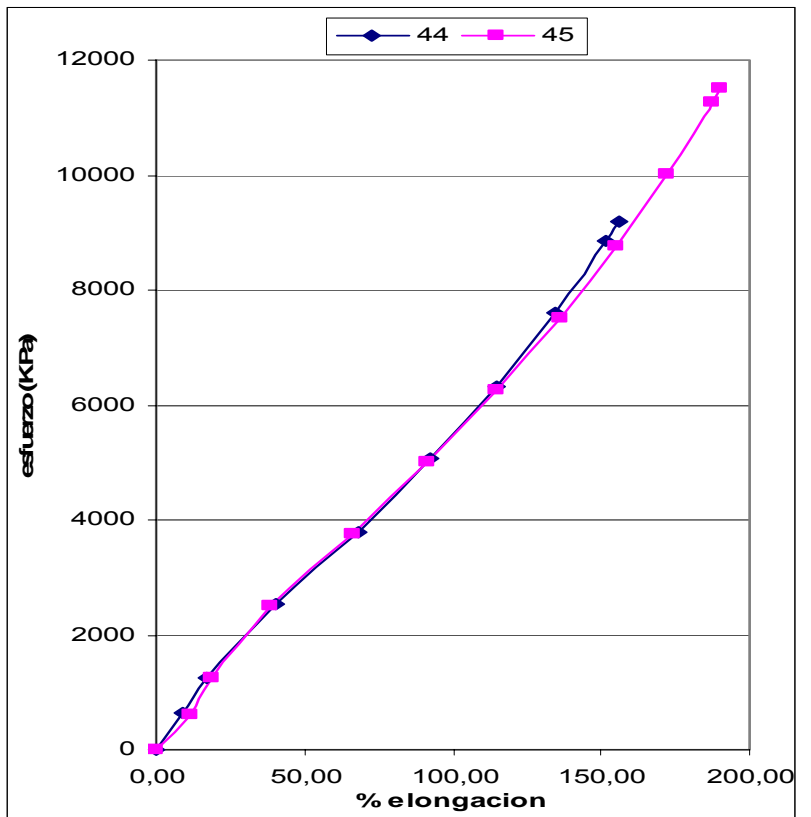


	IPUP010%G0,7	IPUP010%G0,7	
	% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)
			Energía de ruptura (KJ/m3)
	197,9166667	5341,449152	23,47
			504709,48

		179,38	4535
		204,38	5397
40	IPUP010%G0,7	0,00	0
		11,88	408
		30,00	816
		73,75	1633
		112,50	2449
		146,25	3265
		174,38	4082
		198,75	4898
		203,13	5061
41		0,00	0
		12,50	468
		30,63	935
		74,38	1871
		111,25	2806
		141,25	3742
		165,63	4677
		186,25	5566
44	IPUP05%G09	0,00	0
		8,75	633
		17,25	1266
		40,25	2532
		68,13	3798
		92,00	5065
		114,38	6331
		134,75	7597
		152,00	8863
		156,25	9192
45	IPUP05%G09	0,00	0
		11,25	626
		18,75	1251
		38,75	2502
		66,25	3754
		91,25	5005
		114,50	6256
		136,13	7507
		155,00	8758
		172,00	10010
		187,50	11261
		190,00	11511
46	IPUP05%G09	0,00	0
		5,63	675
		13,75	1350
		40,25	2700

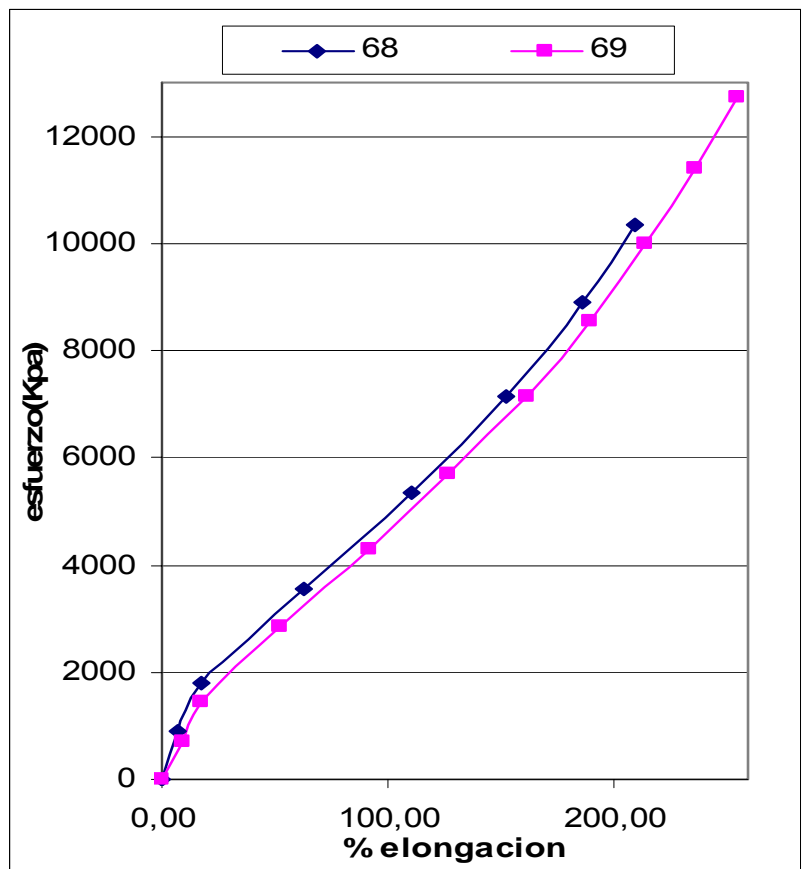


	IPUP05%G09	IPUP05%G09	
% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elastico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
	173,125	10351,62994	59,83
			1028910,38

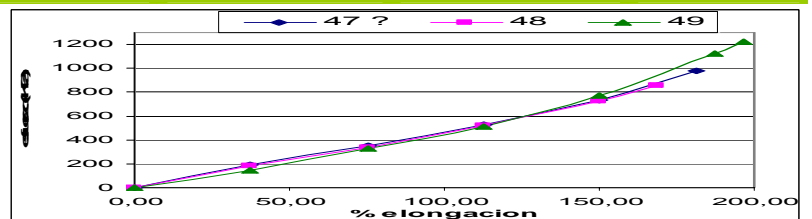


		70,25	4050
		94,38	5399
		116,63	6749
		130,63	7627
68	IPUP010%E0,9N	0,00	0
		7,00	892
		17,50	1784
		62,50	3568
		111,25	5351
		152,50	7135
		186,38	8919
		210,00	10346
69	IPUP010%E0,9N	0,00	0
		9,38	713
		17,50	1427
		52,50	2853
		92,50	4280
		127,50	5707
		161,88	7133
		190,00	8560
		214,00	9987
		236,50	11413
		255,63	12711
67	IPUP010%E0,9N	0,00	0
		2,13	478
		6,25	783
		12,50	1127
		50,00	2274
		87,50	3248
		125,00	4309
		162,50	5541
		200,00	6879
		237,50	8360
		248,13	8742
47	GLICE.3 (0,9)	0,00	0
		37,50	193
		75,00	350
		112,50	525
		150,00	735
		181,25	980
48	GLICE.3 (0,9)	0,00	0
		37,50	182
		75,00	334

IPUP010%E0,9N		IPUP010%E0,9N	
% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elastico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
232,8125	11528,6316	52,81	1531577,22



GLICE 3 0,9		GLICE 3 0,9	
% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elastico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
182,1666667	1019,890308	4,07	96407



		112,50	520
		150,00	725
		168,75	855
49	GLICE.3 (0,9)	0,00	0
		37,50	143
		75,00	327
		112,50	510
		150,00	772
		187,50	1123

		196,50	1225
50	IPUAH5%G0,8	0,00	0
		37,50	73
		75,00	177
		112,50	309
		150,00	444
		163,13	484

51	IPUAH5%G0,8	0,00	0
		37,50	137
		75,00	301
		112,50	514
		150,00	711
		151,88	716

54	IPUP05%E0,7	0,00	0
		25,00	39

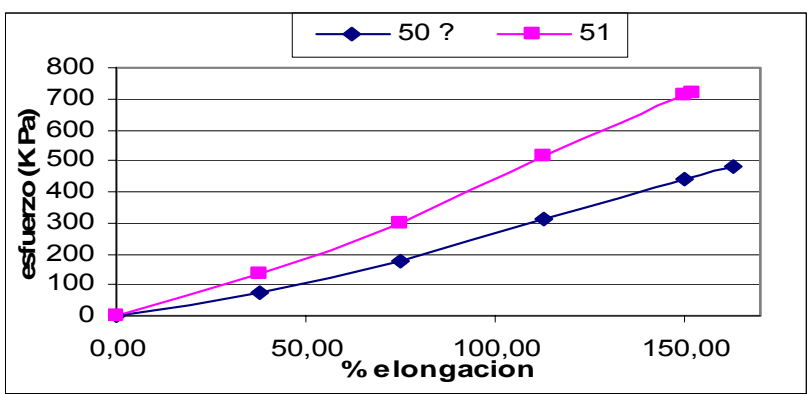
		37,50	78
		50,00	109
		62,50	125
		75,00	156

55	IPUP05%E0,7	0,00	0
		25,00	37
		37,50	74
		50,00	108
		62,50	145
		75,00	156
		78,13	160

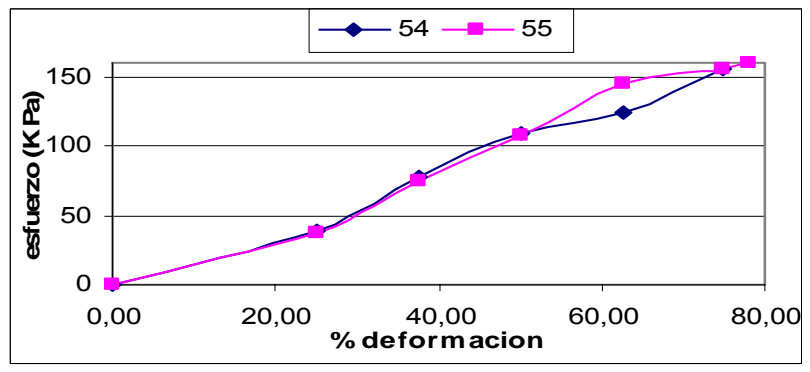
57	IPUAH5%E0,9	0,00	0
		37,50	47
		75,00	206

		112,50	415
		150,00	594
		187,50	906
		225,00	1266

	IPUAH5%G0,8	IPUAH5%G0,8	
	% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)
			Energía de ruptura (KJ/m3)
	151,875	716,40625	3,519
			50375,29

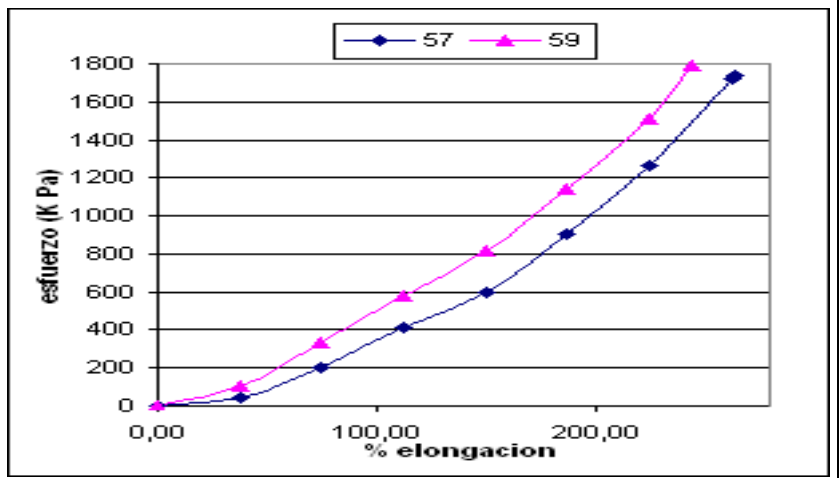


	IPUP05%E0,7	IPUP05%E0,7	
	% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)
			Energía de ruptura (KJ/m3)
	76,5625	157,7065949	2,52
			6170,88



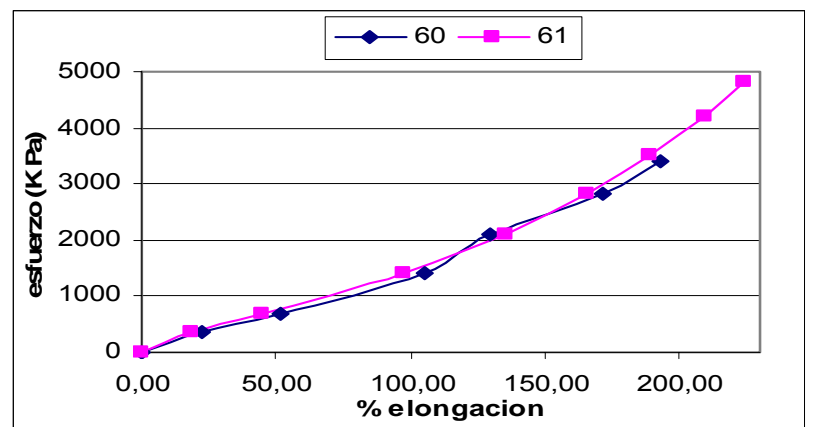
	IPUAH5%E0,9	IPUAH5%E0,9	
	% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)
			Energía de ruptura (KJ/m3)
	254,0625	1765,504445	2,14
			161575,08

		262,50	1721
		263,75	1741
58	IPUAH5%E0,9	0,00	0
		37,50	21
		75,00	168
		112,50	337
		150,00	505
		160,00	547
59	IPUAH5%E0,9	0,00	0
		37,50	108
		75,00	334
		112,50	582
		150,00	814
		187,50	1143
		225,00	1510
		244,38	1790
60	IPUP05%E0,9	0,00	0
		22,50	353
		51,25	706
		105,00	1411
		130,00	2117
		171,88	2823
		193,13	3422
61	IPUP05%E0,9	0,00	0
		18,75	351
		45,00	702
		97,50	1405
		135,63	2107
		165,63	2810
		189,38	3512
		209,38	4214
		223,75	4826
70	IPUP010%E0,7N	0,00	0
		75,00	51
		112,50	102
		150,00	176
		187,50	241
		225,00	325
		262,50	432
		300,00	604
		326,25	710
71	IPUP010%E0,7N	0,00	0
		75,00	34



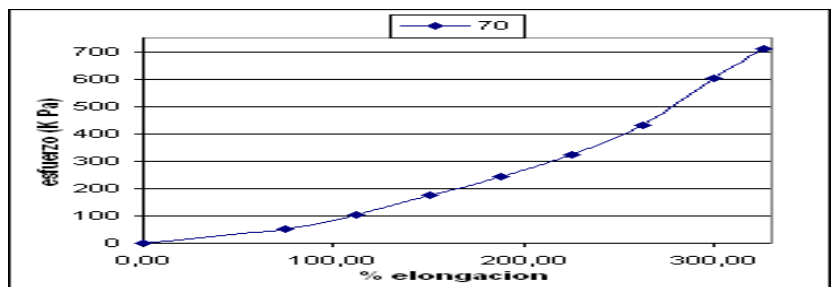
IPUP05%E0,9      IPUP05%E0,9

% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
208,4375	4123,961879	14,84	428759,4



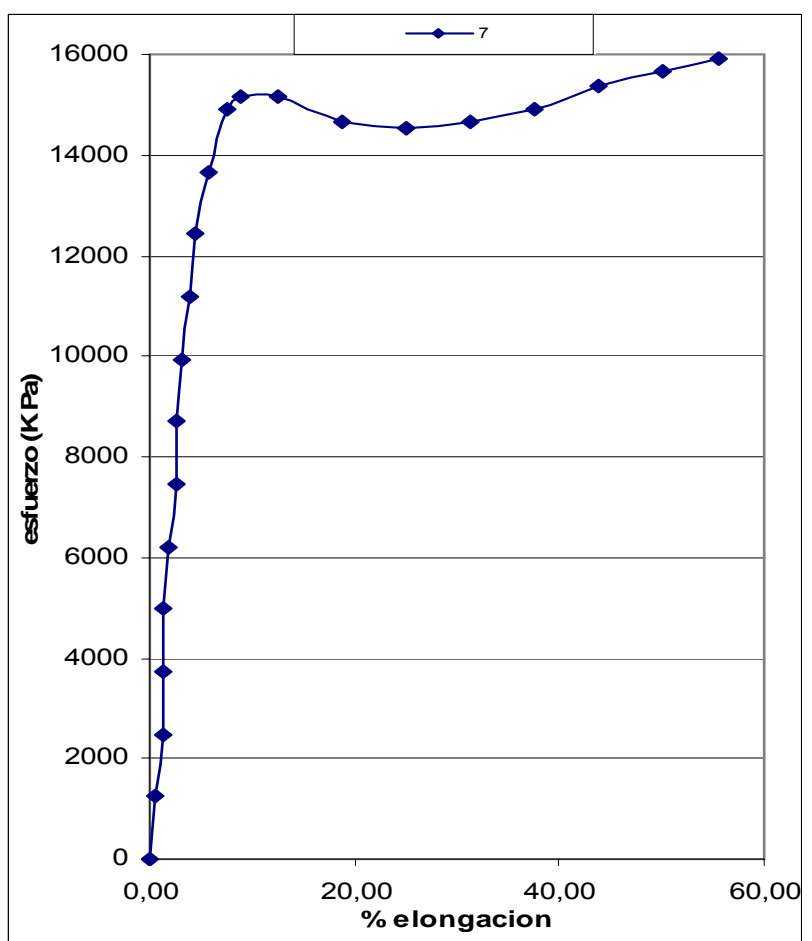
IPUP010%E0,7N      IPUP010%E0,7N

% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
284,375	630,761515	0,56579	78296,14

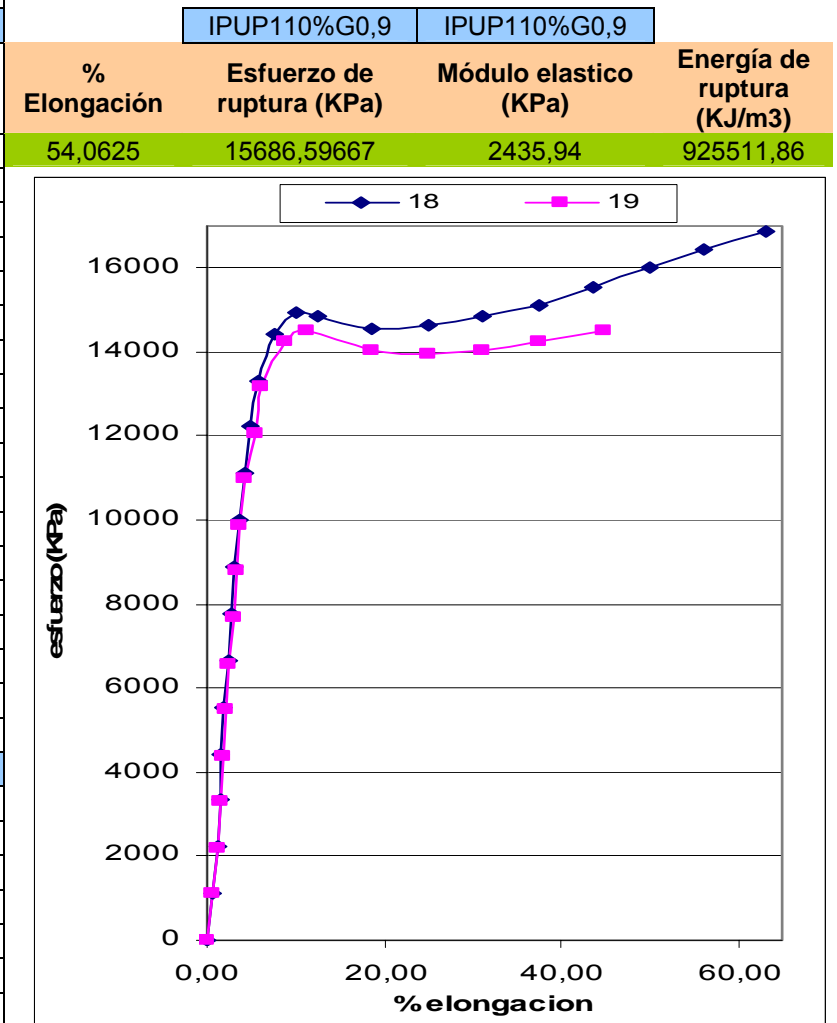


		112,50	74
		150,00	188
		187,50	336
		225,00	470
		242,50	551
7	IPUP110%G0,9	0,00	0
		0,63	1243
		1,25	2485
		1,31	3728
		1,38	4971
		1,88	6213
		2,50	7456
		2,63	8699
		3,25	9941
		3,88	11184
		4,38	12427
		5,63	13669
		7,50	14912
		8,75	15161
		12,50	15161
		18,75	14664
		25,00	14539
		31,25	14664
		37,50	14912
		43,75	15359
		50,00	15658
		55,63	15906
8	IPUP110%G0,9	0,00	0
		0,69	1632
		1,25	3263
		1,50	4895
		2,25	6527
		3,63	8159
		3,75	9790
		5,25	11422
		10,00	13054
		12,50	13054
18	IPUP110%G0,9	0,00	0
		0,63	1111
		1,25	2221
		1,38	3332
		1,63	4443
		1,88	5553
		2,50	6664
		2,63	7775

IPUP110%G0,9		IPUP110%G0,9	
% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
55,625	15906,26664	2536,94	800583,112

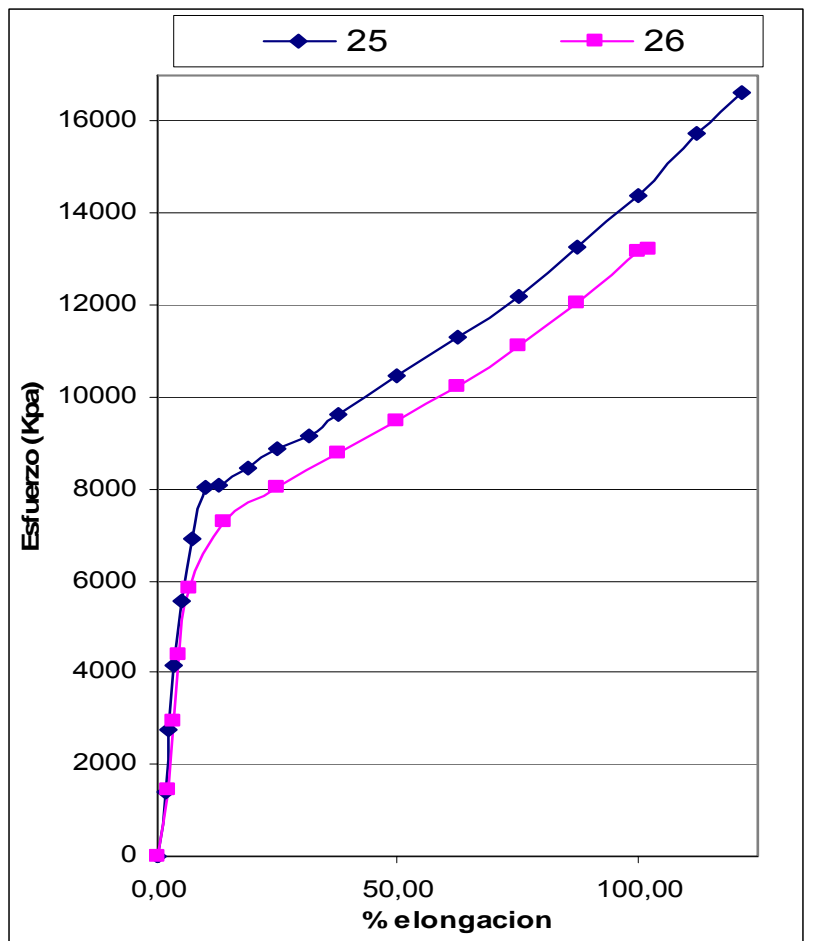


		3,13	8885
		3,75	9996
		4,38	11107
		5,00	12217
		5,75	13328
		7,50	14439
		10,00	14927
		12,50	14838
		18,75	14572
		25,00	14638
		31,25	14861
		37,50	15127
		43,75	15549
		50,00	15993
		56,25	16438
		63,13	16882
19	IPUP110%G0,9	0,00	0
		0,69	1098
		1,25	2196
		1,50	3293
		1,88	4391
		2,13	5489
		2,50	6587
		3,13	7685
		3,38	8783
		3,75	9880
		4,38	10978
		5,38	12076
		6,25	13174
		8,75	14272
		11,25	14491
		18,75	14052
		25,00	13942
		31,25	14052
		37,50	14272
		45,00	14491
20	IPUP110%G0,9	0,00	0
		0,63	1115
		1,25	2230
		1,63	3344
		1,88	4459
		2,13	5574
		2,50	6689
		3,13	7803
		3,88	8918



		4,63	10033
		5,75	11148
		7,50	12262
		10,00	12708
		12,50	12820
		18,75	12864
		25,00	13065
		31,25	13488
		37,50	13845
		43,75	14291
		46,88	14291
25	IPUP010%G0,9	0,00	0
		1,75	1385
		2,38	2770
		3,25	4155
		4,75	5540
		7,13	6926
		10,00	8034
		12,50	8089
		18,75	8449
		25,00	8865
		31,25	9169
		37,50	9640
		50,00	10472
		62,50	11303
		75,00	12189
		87,50	13242
		100,00	14405
		112,50	15735
		121,88	16621
26	IPUP010%G0,9	0,00	0
		2,13	1461
		3,13	2923
		4,38	4384
		6,88	5846
		13,75	7307
		25,00	8038
		37,50	8769
		50,00	9500
		62,50	10230
		75,00	11107
		87,50	12072
		100,00	13153
		102,50	13212
36	IPUAH10%G0,9	0,00	0

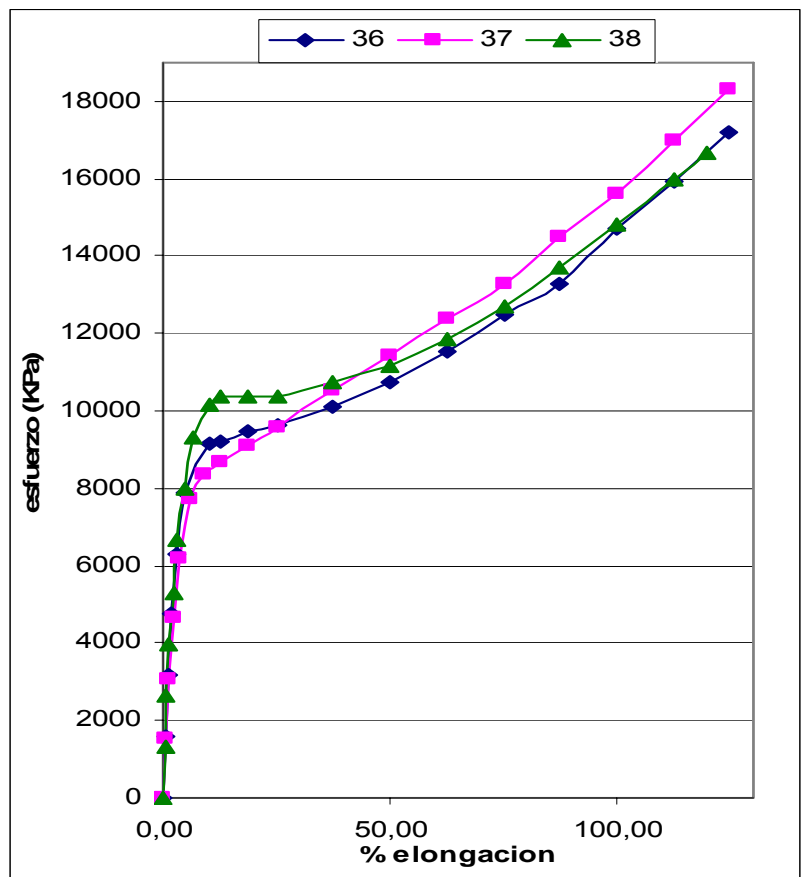
IPUP010%G0,9		IPUP010%G0,9	
% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elastico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
112,1875	14916,54113	1103,7714	1371711,6



		0,75	1580
		1,25	3159
		1,88	4739
		3,13	6319
		5,00	7898
		10,00	9162
		12,50	9225
		18,75	9478
		25,00	9636
		37,50	10110
		50,00	10741
		62,50	11531
		75,00	12479
		87,50	13269
		100,00	14691
		112,50	15954
		124,38	17218
37	IPUAH10%G0,9	0,00	0
		0,75	1547
		1,25	3093
		2,38	4640
		3,75	6187
		6,25	7734
		8,75	8352
		12,50	8662
		18,75	9126
		25,00	9590
		37,50	10518
		50,00	11446
		62,50	12374
		75,00	13302
		87,50	14477
		100,00	15622
		112,50	17014
		124,38	18313
38	IPUAH10%G0,9	0,00	0
		0,63	1330
		0,88	2659
		1,25	3989
		2,38	5319
		3,25	6649
		4,63	7978
		6,88	9308
		10,13	10159

IPUAH10%G0,9    IPUAH10%G0,9

% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
122,9166667	17393,02927	1442,66	1451268,484

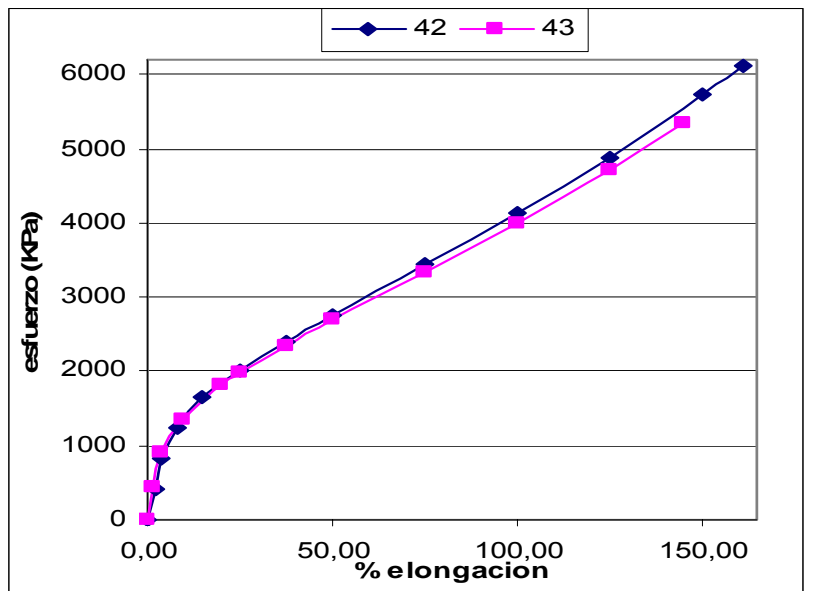


IPUP110%G0,7    IPUP110%G0,7

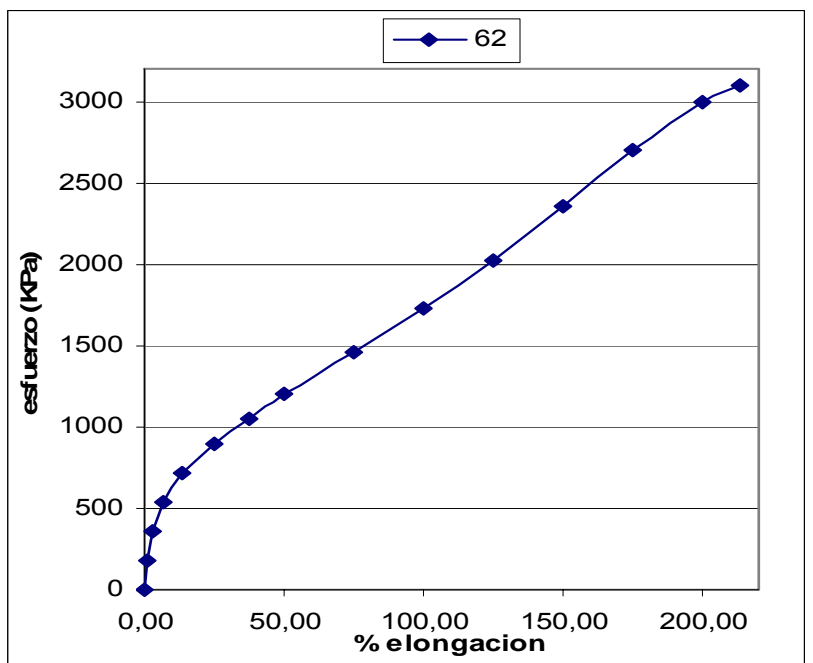
% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)	Energía de ruptura
--------------	---------------------------	-----------------------	--------------------

		12,50	10372
		18,75	10372
		25,00	10372
		37,50	10718
		50,00	11170
		62,50	11861
		75,00	12685
		87,50	13696
		100,00	14813
		112,50	15983
		120,00	16648
42	IPUP110%G0,7	0,00	0
		2,00	412
		4,00	825
		8,13	1237
		15,00	1650
		25,00	2021
		37,50	2392
		50,00	2763
		75,00	3448
		100,00	4125
		125,00	4867
		150,00	5733
		161,25	6104
43	IPUP110%G0,7	0,00	0
		1,25	452
		4,00	904
		9,75	1356
		20,00	1808
		25,00	1989
		37,50	2350
		50,00	2703
		75,00	3345
		100,00	3987
		125,00	4719
		145,00	5334
62	IPUP110%E0,9N	0,00	0
		1,25	180
		2,75	360
		6,25	540
		13,75	721
		25,00	901
		37,50	1045
		50,00	1207

(KJ/m3)			
153,125	5719,101216	140,86	569556,5288

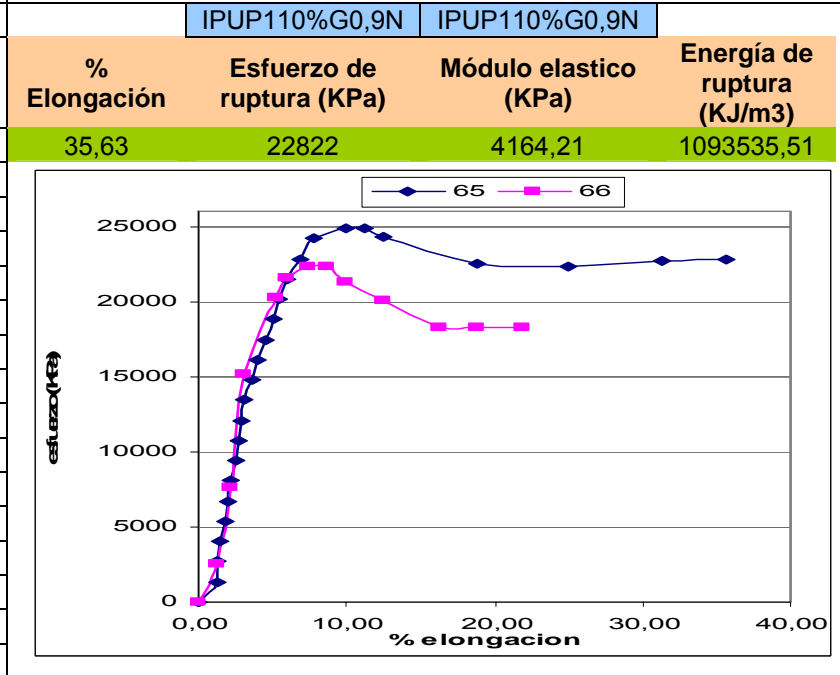
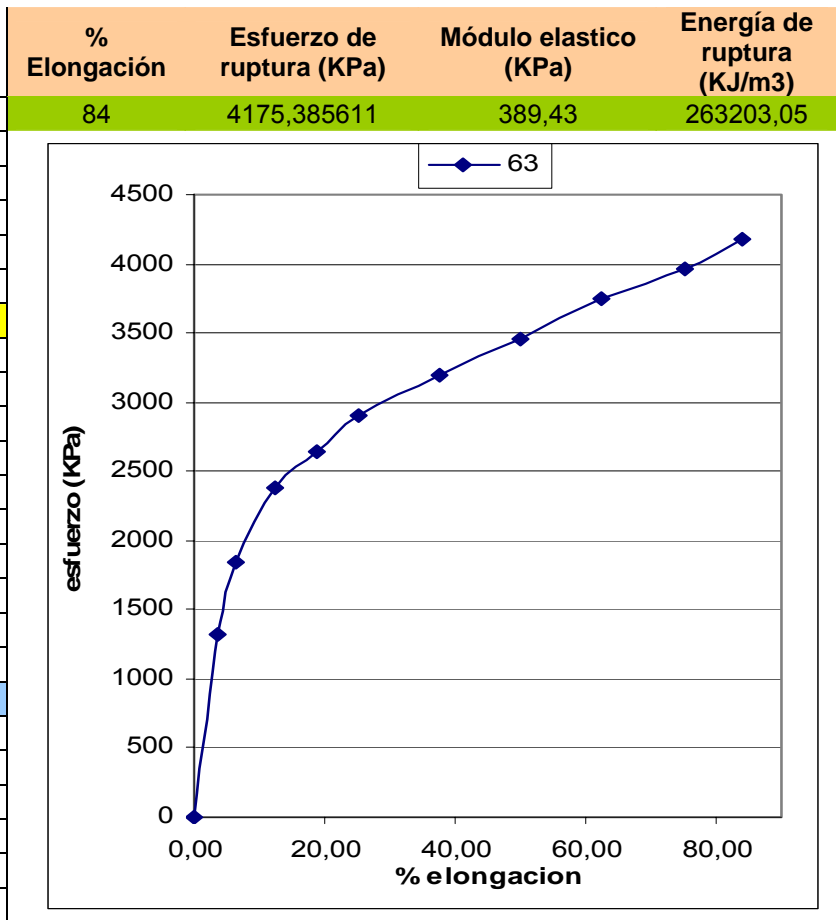


IPUP110%E0,9N		IPUP110%E0,9N	
% Elongación	Esfuerzo de ruptura (KPa)	Módulo elástico (KPa)	Energía de ruptura (KJ/m3)
213,75	3102,132353	53,5844	393251,51

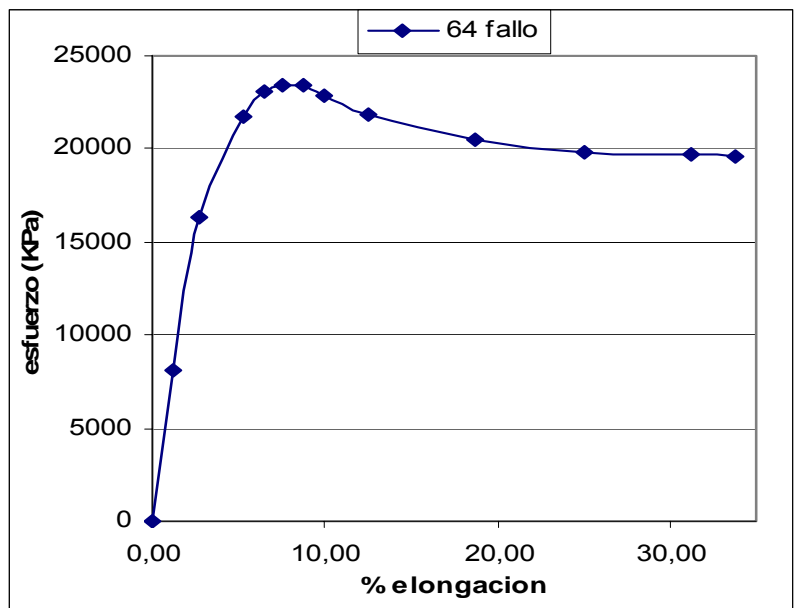


IPUP120%G0,9		IPUP120%G0,9	
--------------	--	--------------	--

		75,00	1463
		100,00	1729
		125,00	2025
		150,00	2349
		175,00	2702
		200,00	2990
		213,75	3102
63	IPUP120%G0,9	0,00	0
		3,75	1321
		6,25	1850
		12,50	2378
		18,75	2643
		25,00	2907
		37,50	3198
		50,00	3462
		62,50	3753
		75,00	3964
		84,00	4175
65	IPUP110%G0,9N	0,00	0
		1,25	1342
		1,25	2685
		1,38	4027
		1,88	5370
		2,00	6712
		2,25	8055
		2,50	9397
		2,63	10740
		2,88	12082
		3,13	13425
		3,63	14767
		4,00	16110
		4,50	17452
		5,00	18795
		5,50	20137
		6,00	21479
		6,88	22822
		7,75	24164
		10,00	24836
		11,25	24836
		12,50	24299
		18,75	22553
		25,00	22339
		31,25	22688

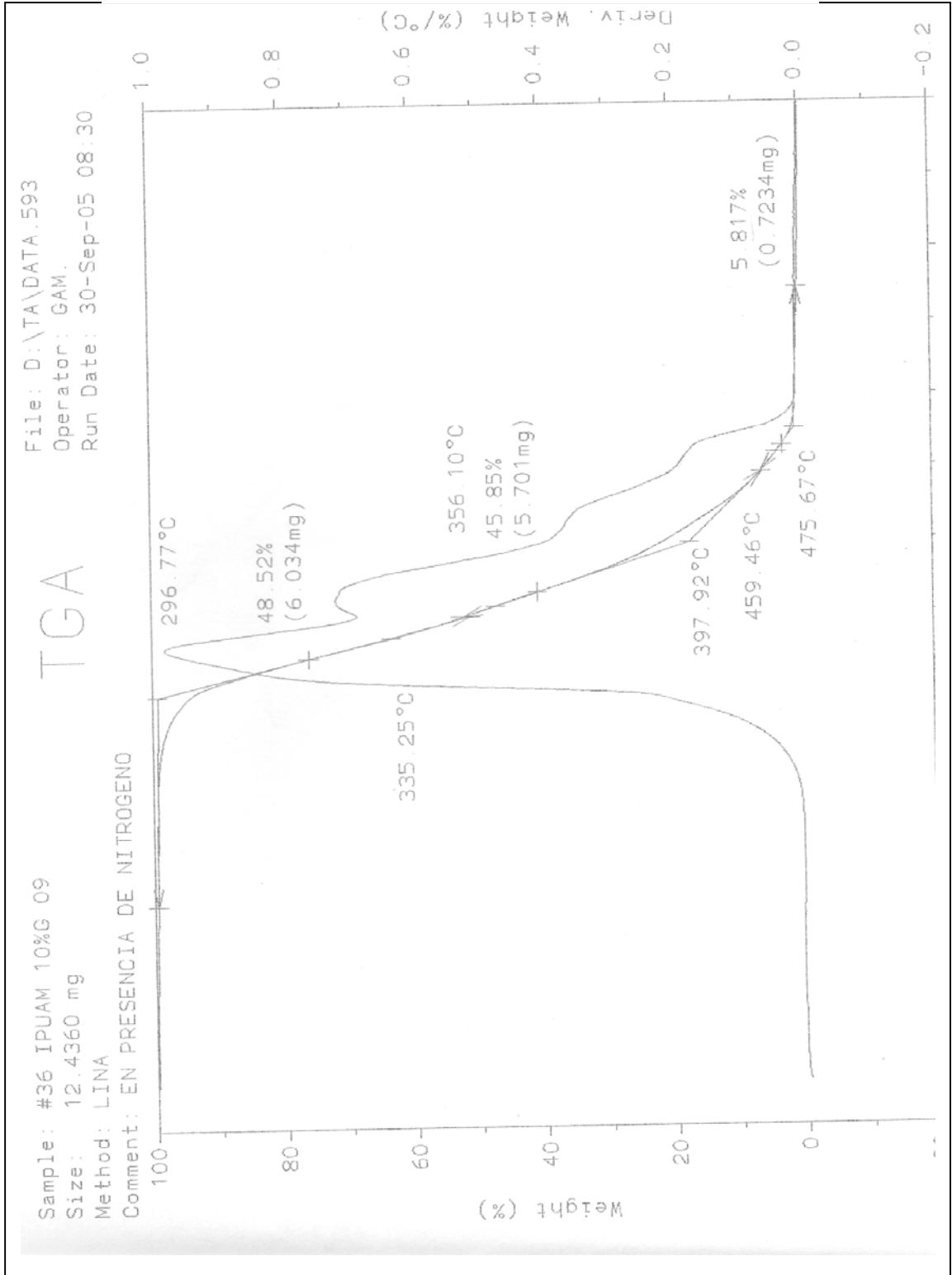


		35,63	22822			
66	IPUP110%G0,9N	0,00	0			
		1,25	2534			
		2,13	7602			
		3,13	15203			
		5,25	20271			
		6,00	21538			
		7,50	22298			
		8,75	22298	IPUP120%E0,9	IPUP120%E0,9	
		10,00	21285	<b>% Elongación</b>	<b>Esfuerzo de ruptura (KPa)</b>	<b>Módulo elástico (KPa)</b>
		12,50	20043	33,75	19580,41958	3245,86
		16,25	18295			<b>Energía de ruptura (KJ/m3)</b>
		18,75	18295			668911,76
		21,88	18244			
64	IPUP120%E0,9	0,00	0			
		1,25	8159			
		2,75	16317			
		5,25	21756			
		6,50	23116			
		7,50	23388			
		8,75	23388			
		10,00	22844			
		12,50	21892			
		18,75	20532			
		25,00	19852			
		31,25	19716			
		33,75	19580			

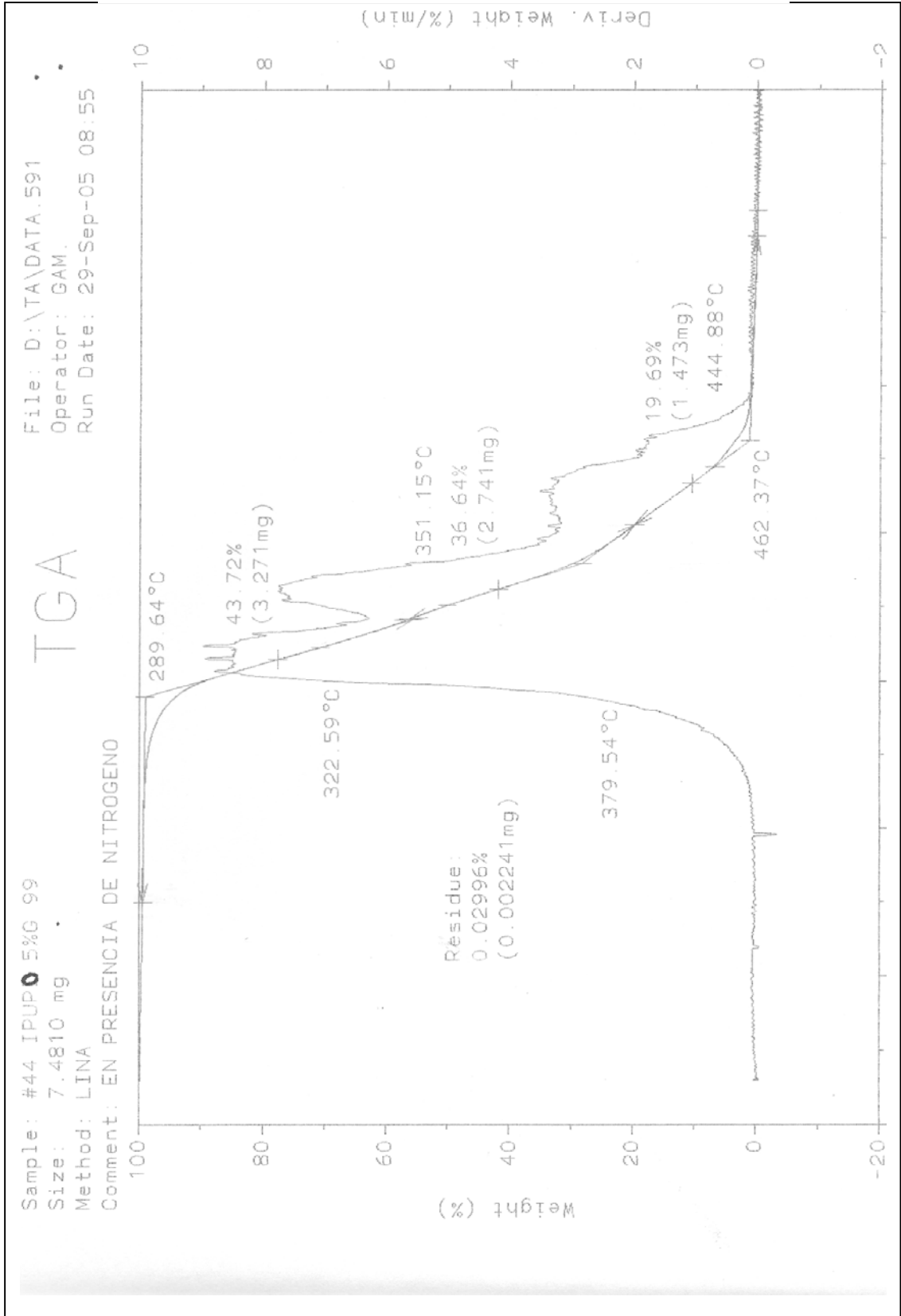


#### **D.4 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS ELASTÓMEROS DE POLIURETANO**

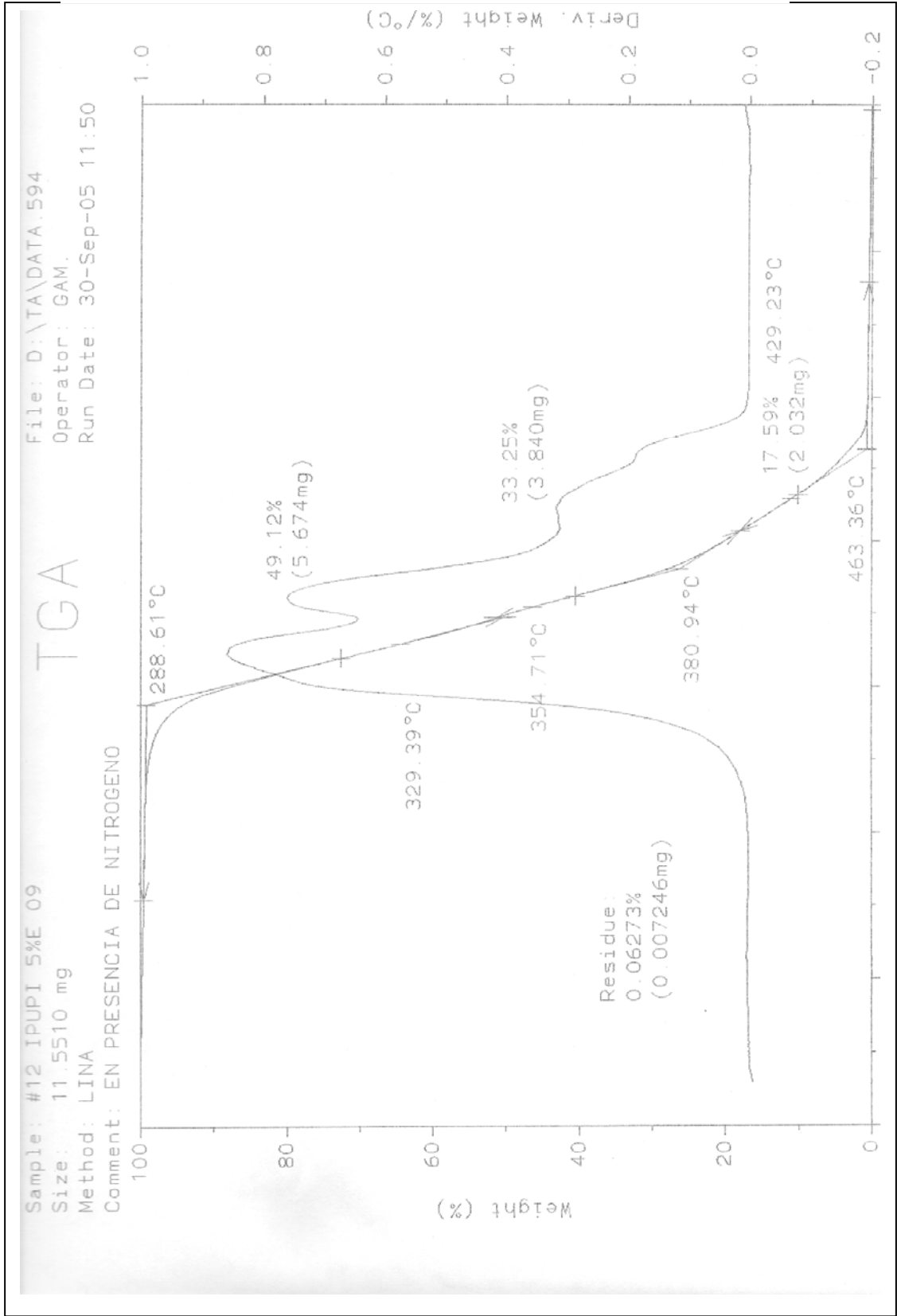
POLIURETANO/ ACEITE + 10 %GLUC/GLICERINA (0.9)



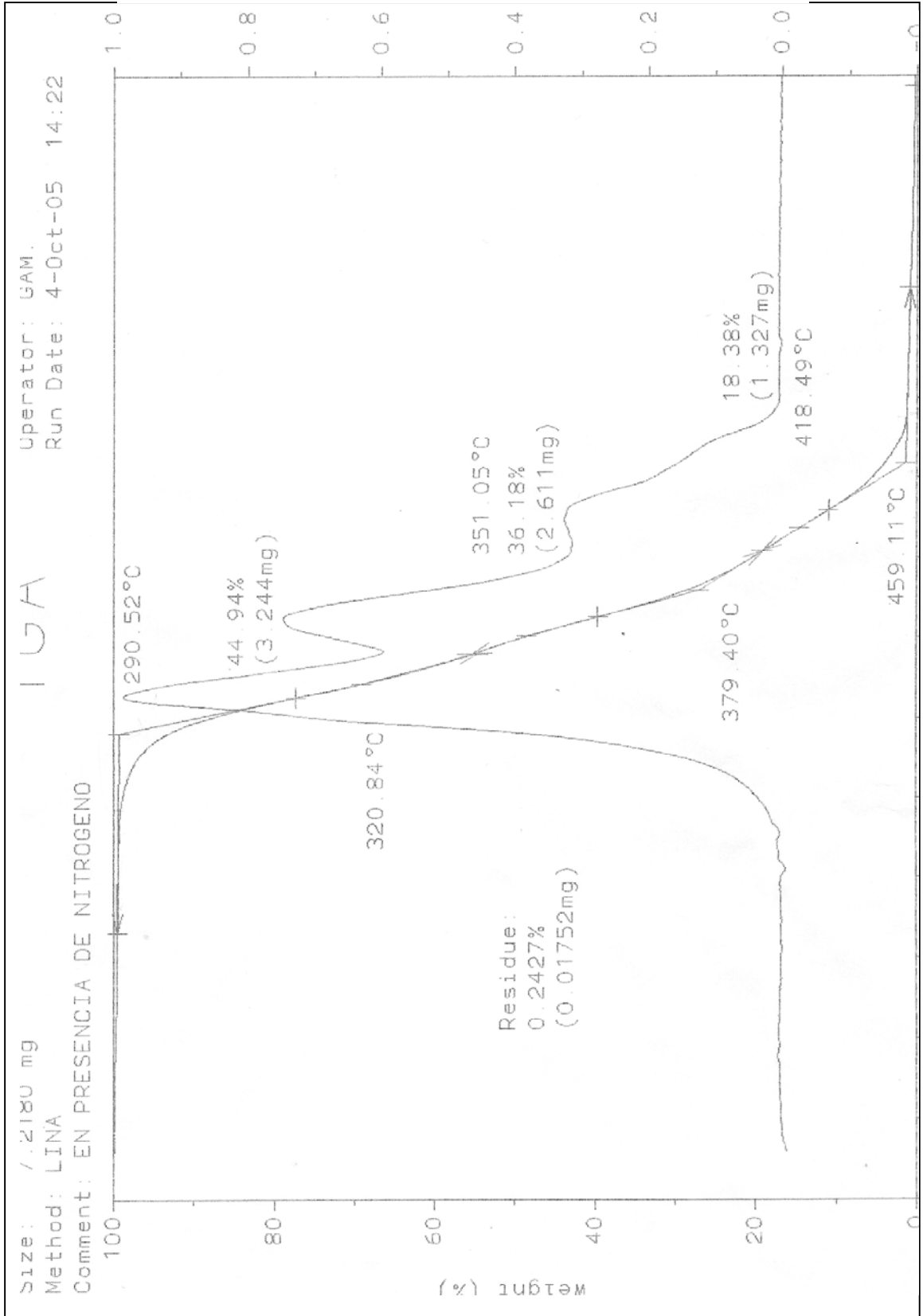
POLIURETANO/ POLIOL 0 + 5 %GLUC/GLICERINA (0.9)



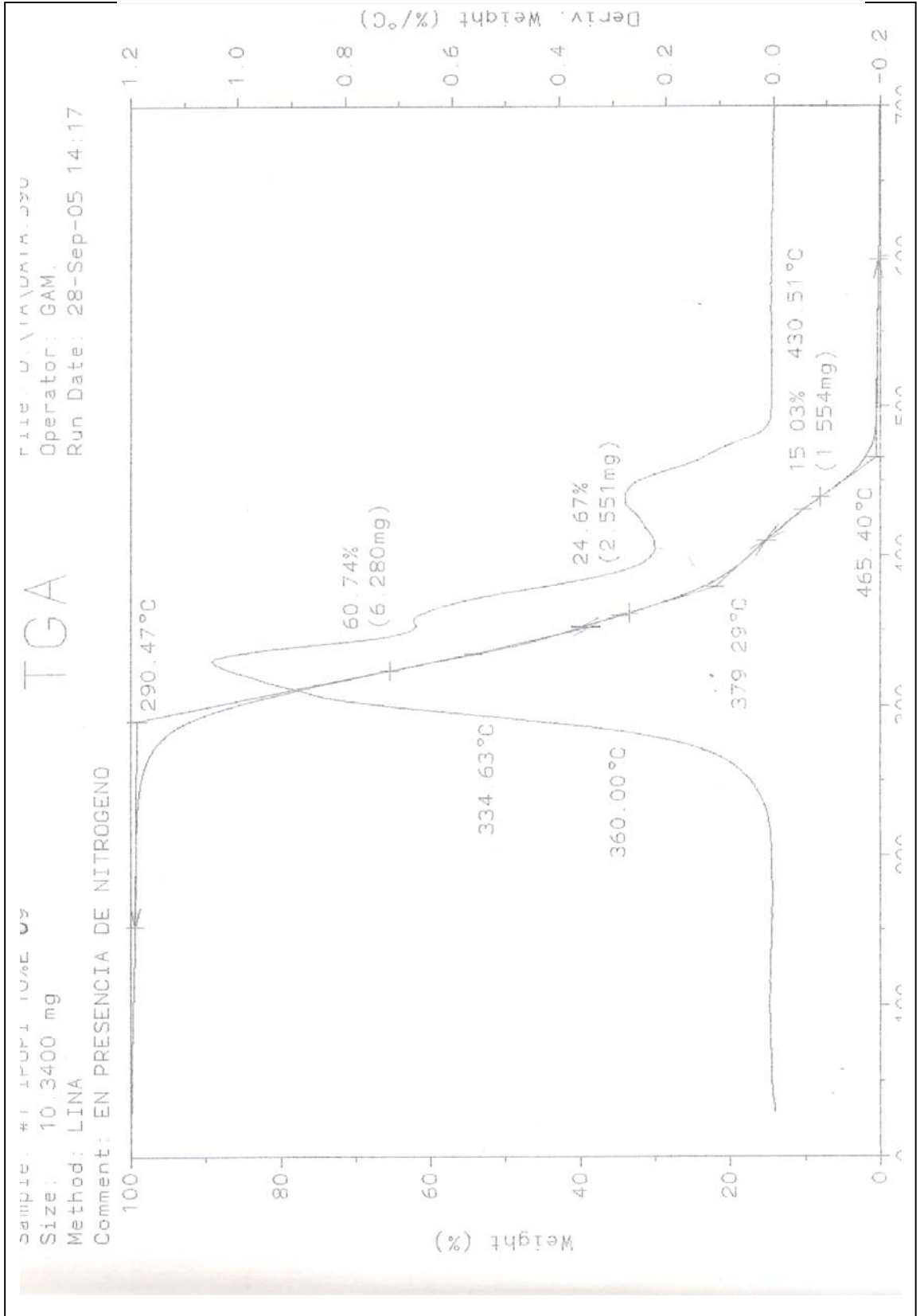
POLIURETANO/ POLIOL 1 + 5 %GLUC/ETILENGLICOL (0.9)



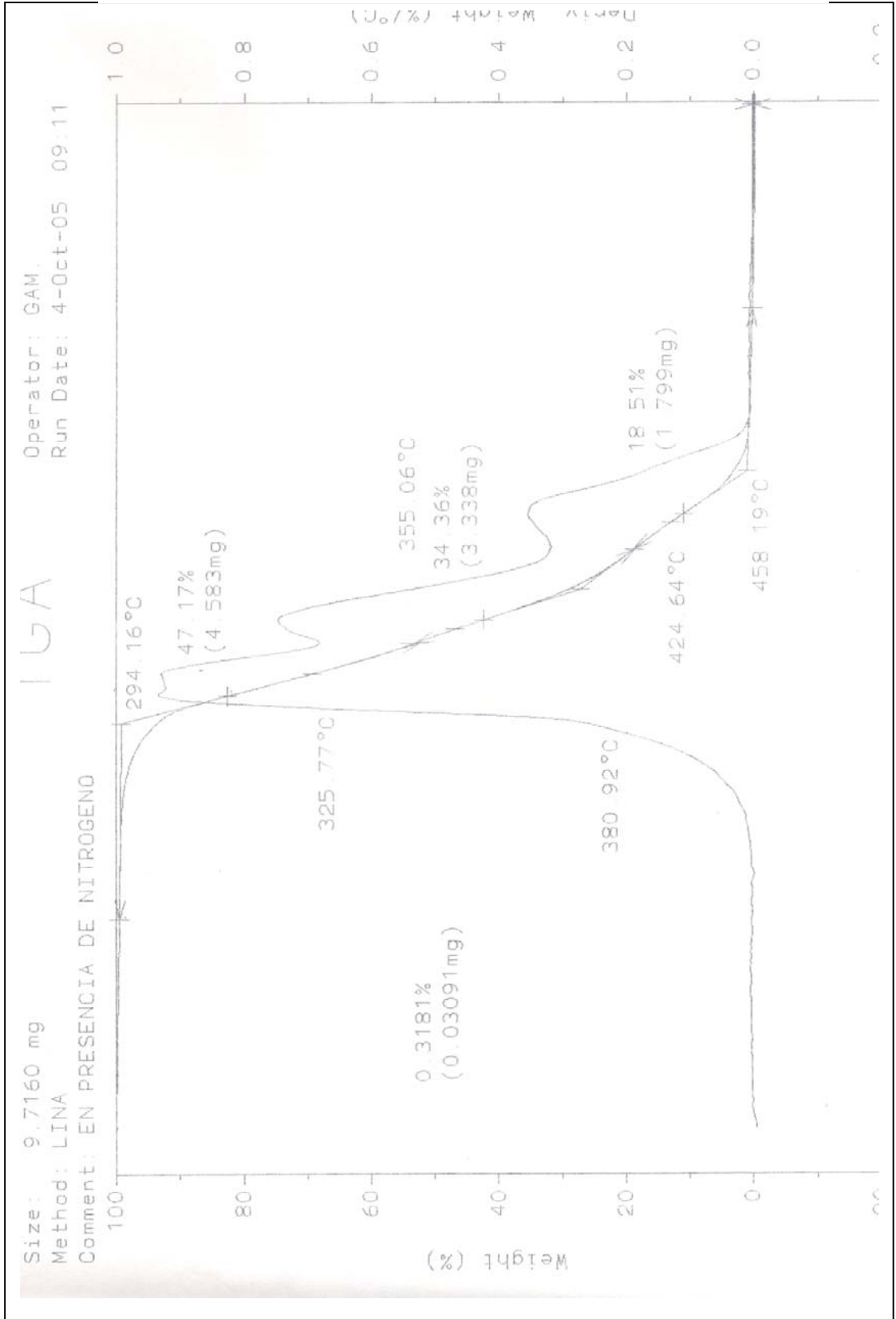
POLIURETANO/ POLIOL 1 + 5 %GLUC/GLICERINA (0.9)



POLIURETANO/ POLIOL 1 + 10 %GLUC/ETILENGLICOL (0.9)



POLIURETANO/ POLIOL 0 + 10 %GLUC/GLICERINA (0.9)



POLIURETANO /ACEITE + 10 %GLUC/ETILENGLICOL (0.9)

