

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO Y
REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS (IPNs) A PARTIR DE
POLIOL–SUSPENSIONES DE ACEITE DE HIGUERILLA Y ALMIDÓN DE YUCA,
Y ESTIRENO.**



**JUAN MANUEL CABRERA ANAYA
KELLY JOHANNA NAVAS GÓMEZ**

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2005

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO Y
REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS (IPNs) A PARTIR DE
POLIOL–SUSPENSIONES DE ACEITE DE HIGUERILLA Y ALMIDÓN DE YUCA,
Y ESTIRENO.**

**JUAN MANUEL CABRERA ANAYA
KELLY JOHANNA NAVAS GÓMEZ**

Trabajo presentado como requisito para
optar al título de Ingeniero Químico

Director

JORGE ENRIQUE PULIDO

Ingeniero Químico, M.Sc.

Codirector

ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA

Ingeniero Químico, PhD

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2005

Este logro no es sólo mío, sino de las personas sin las cuales esto no hubiese sido posible: a mi familia, muy especialmente a mis padres, tías y abuelos. Mi más sincero agradecimiento.

Juan Manuel

A ti, que de alguna forma hiciste que este proyecto se realizara:
Dios, papi y mami, Tati, Juanma y a mis amigos.

Kelly Johanna

AGRADECIMIENTOS

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

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

Luis Eduardo Carreño y Wilson Eduardo Carreño, técnicos del laboratorio de operaciones unitarias de Ingeniería Química.

A quienes nos antecedieron en el Grupo de Polímeros UIS.

A CIAT-CLAYUCA por las muestras analíticas de almidón de yuca suministradas.

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 elastómeros de poliuretano y redes interpenetradas de polímero (IPNs) poliuretano/ poliestireno a partir de poliol-suspensiones obtenidos de una doble modificación del aceite de higuera con pentaeritritol y almidón de yuca.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obtener y caracterizar polioles-suspensiones obtenidos a partir de la transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol y la posterior incorporación de almidón de yuca.
2. Relacionar la estructura de los materiales poliméricos sintetizados con sus propiedades fisicoquímicas, físico-mecánicas y térmicas.
3. Comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los de materiales producidos por vías independientes (transesterificación del aceite de higuera e incorporación del almidón de yuca) bajo las mismas condiciones de reacción.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1 CONCEPTOS TEÓRICOS	3
1.1 ACEITE DE HIGUERILLA	3
1.2 ALMIDÓN	4
1.3 POLIOLES	7
1.4 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	7
1.5 ISOCIANATOS	9
1.6 POLIURETANOS	10
1.6.1 Generalidades	10
1.6.2 Elastómeros de poliuretanos	11
1.7 POLIESTIRENO	11
1.8 RED INTERPENETRADA DE POLIMEROS (IPNs)	12
1.8.1 Generalidades	12
1.8.2 Vías de polimerización	12
1.8.3 Aplicaciones de los IPNs	13
1.9 ANALISIS Y ENSAYOS DE POLIMEROS	13
1.9.1 Solubilidad	13
1.9.2 Análisis termogravimétrico TGA	14
1.9.3 Deformación en tensión	14
1.9.3 Dureza	16
1.10 ANTECEDENTES	16
2. DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	18
2.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	18
2.2 REACTIVOS Y EQUIPOS	19
2.2.1 Reactivos de síntesis	19

2.2.2	Reactivos de análisis	19
2.2.3	Equipos	20
2.3	DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	21
2.3.1	Modificación del aceite de higuera con pentaeritritol	21
2.3.2	Incorporación del almidón de yuca al aceite modificado	22
2.3.3	Caracterización de los Polioles-Suspensiones	24
2.3.4	Síntesis de elastómeros de poliuretano	24
2.3.5	Síntesis de IPNs	25
2.3.6	Caracterización de elastómeros e IPNs	30
3.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	31
3.1	SÍNTESIS DE POLIOLES Y POLIOL-SUSPENSIONES	31
3.2	CARACTERIZACIÓN DE POLIOLES Y POLIOL-SUSPENSIONES	32
3.2.1	Gravedad específica	32
3.2.2	Viscosidad	32
3.2.3	Índice de hidroxilo	32
3.2.4	Análisis de Infrarrojo	33
3.3	SÍNTESIS DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO	34
3.4	CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO	34
3.4.1	Dureza	34
3.4.2	Pruebas de resistencia a la tensión	35
3.4.3	Resistencia al ataque químico	38
3.4.4	Análisis termogravimétrico	39
3.5	SÍNTESIS DE REDES INTERPENETRADAS DE POLÍMEROS (IPNs)	40
3.6	CARACTERIZACIÓN DE REDES INTERPENETRADAS DE POLÍMEROS (IPNs)	41
3.6.1	Dureza	41
3.6.2	Pruebas de resistencia a la tensión	43

3.6.3	Resistencia al ataque químico	47
3.6.4	Análisis termogravimétrico	47
3.6.5	Extracción Soxhlet con tolueno	47
3.7	COMPARACIÓN ENTRE MATERIALES OBTENIDOS A PARTIR DE POLIOL-SUSPENSIONES, POLIOLES Y SUSPENSIONES	49
3.7.1	Índice de hidroxilo	49
3.7.2	Dureza	50
3.7.3	Resistencia a la tensión	51
3.7.4	Resistencia al ataque químico	53
3.7.5	Extracción Soxhlet con tolueno	54
	CONCLUSIONES	56
	RECOMENDACIONES	57
	BIBLIOGRAFÍA	58
	ANEXOS	63

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Composición aproximada de ácidos grasos del aceite de higuera .	1
Tabla 2.	Composición del almidón de yuca comercial	3
Tabla 3.	Contenido porcentual de almidón para diferentes especies de plantas	3
Tabla 4.	Tabla comparativa amilosa y amilopectina	4
Tabla 5.	Rasgos característicos de las curvas de tensión-deformación en relación con las propiedades del polímero	7
Tabla 6.	Pesos reactivos reacción de transesterificación con pentaeritritol	7
Tabla 7.	Poliol-suspensiones preparados	9
Tabla 8.	Síntesis de poliuretanos y cantidad de reactivos empleados para 30 g de poliol-suspensión.	10
Tabla 9.	SINs sintetizados	10
Tabla 10.	Cantidad de reactivos empleados en la obtención de los IPNs para 25g de poliol-suspensión	11
Tabla 11.	Porcentajes de reactivos empleados en la obtención de IPNs	11
Tabla 12.	SEQs sintetizados	12
Tabla 13.	Análisis de TGA de los elastómeros de poliuretano.	12
Tabla 14	Valores del análisis termogravimétrico (TGA) de los IPNs	12

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico	4
Figura 2. Estructura de la amilosa y amilopectina	6
Figura 3. Reacción de formación de los poliuretanos	7
Figura 4. Reacción general de transesterificación	8
Figura 5. Estructura del pentaeritritol	9
Figura 6. Estructura del Metilén Difenil Diisocianato	9
Figura 7. Estructura general de los poliuretanos	10
Figura 8. Estructura del monómero de poliestireno	11
Figura 9. Red interpenetrada de polímero (IPN).	12
Figura 10. Obtención de IPNs vía secuencia (SEQ).	13
Figura 11. Obtención de IPNs vía simultánea (SIN).	13
Figura 12. Curva generalizada de tensión deformación para plásticos	14
Figura 13. Curvas típicas de tensión-deformación	15
Figura 14. Diagrama de la metodología experimental	18
Figura 15. Montaje para la reacción de transesterificación.	21
Figura 16. Montaje preparación de polioliol-suspensiones	23
Figura 17. Montaje para la síntesis del SIN.	27
Figura 18. Polioles preparados	31
Figura 19. Polioliol-suspensiones preparados	31
Figura 20. Precipitación del almidón en un polioliol-suspensión al cabo de una semana de preparado.	31
Figura 21. Gravedad específica de polioles y polioliol-suspensiones	32
Figura 22. Viscosidad de polioles y polioliol-suspensiones	33

Figura 23.	Índice de hidroxilo de polioles	33
Figura 24.	Dureza Shore A de elastómeros de poliuretano con 5% de almidón y relación NCO/OH = 0.7, 0.8 y 0.9 variando las especies de almidón (B, V, C).	34
Figura 25.	Dureza Shore A de elastómeros de poliuretano con 5% de almidón, relación NCO/OH=0.7, 0.8, 0.9 variando el polioliol para las tres especies de almidón.	35
Figura 26.	Curvas tensión deformación de elastómero de poliuretano NCO/OH=0.9, diferentes especies de almidón	36
Figura 27.	Curvas tensión deformación de elastómero de poliuretano a partir de polioliol-suspensiones, almidón venezolano, diferente relación NCO/OH.	37
Figura 28.	Curvas tensión deformación de elastómero con 5% de almidón brasilero variando polioliol.	38
Figura 29.	Prueba de ataque químico de los elastómeros de poliuretano.	39
Figura 30.	Dureza Shore A de IPNs con 5% de almidón, relación NCO/OH- PU/PS= 70/30-1, 80/20-1, 80/20-0.85 variando las especies de almidón (B, V, C).	41
Figura 31.	Dureza Shore A de IPNs con 5% de almidón, NCO/OH- PU/PS= 70/30-1, 80/20-1, 80/20-0.85 variando el polioliol para las tres especies de almidón.	42
Figura 32.	Dureza Shore A de IPNs con 5% de almidón variando tiempo de curado.	42
Figura 33.	Dureza de IPNs (P1S5B) variando vía de polimerización. Curvas tensión deformación IPNs NCO/OH=1, PU/PS=80/20, P1, diferentes especies de almidón.	43

- Figura 34. Curvas tensión deformación IPNs NCO/OH=1, 44
PU/PS=80/20, P1, diferentes especies de almidón.
- Figura 35. Curvas tensión deformación IPNs NCO/OH=1, 44
PU/PS=80/20, almidón venezolano, variando polioliol.
- Figura 36. Curvas tensión deformación PNs almidón venezolano 45
variando las relaciones NCO/OH y PU/PS.
- Figura 37. Curvas tensión deformación IPNs de P1, 5% de 46
almidón, con relación PU/PS=80/20 y relación
NCO/OH=1, almidón (V) variando tiempo de curado y
comparado con el elastómero de poliuretano
homólogo.
- Figura 38. Curvas tensión deformación IPNs de P1, 5% de 46
almidón, con relación PU/PS=80/20, NCO/OH=1,
almidón (B) variando vía de polimerización.
- Figura 39. Prueba de ataque químico. IPNs con relación 47
PU/PS=80/20.
- Figura 40. Variación de peso de los IPNs sometidos a extracción 48
con tolueno.
- Figura 41. Comparación en el índice de hidroxilo de polioles y 49
polioliol-suspensiones.
- Figura 42. Dureza Shore A. Comparación entre elastómeros de 50
poliuretano obtenidos a partir de polioles,
suspensiones y polioles-suspensiones. Relación
NCO/OH=0,7 y 0,8.
- Figura 43. Dureza Shore A. Comparación entre IPNs obtenidos a 50
partir de polioles, suspensiones y polioles-
suspensiones. Relación NCO/OH=1.

- Figura 44. Curvas tensión deformación de elastómeros de poliuretano con NCO/OH=0.7. Comparación entre materiales obtenidos a partir de polioles, suspensiones y polioliol-suspensiones. 51
- Figura 45. Curvas tensión deformación de IPNs con NCO/OH=1 y PU/PS=80/20. Comparación entre materiales obtenidos a partir de polioles, suspensiones y polioliol-suspensiones. 52
- Figura 46. Prueba de ataque químico con gasolina de elastómeros de poliuretano con NCO/OH=0,7 y 0,9. Comparación entre materiales obtenidos a partir de polioles, suspensiones y polioliol-suspensiones. 53
- Figura 47. Prueba de ataque químico con CCl₄ de IPNs con NCO/OH=1. Comparación entre materiales obtenidos a partir de polioles, suspensiones y polioliol-suspensiones. 53
- Figura 48. Variación de peso de los IPNs (P1, NCO/OH=1) sometidos a extracción con tolueno. Comparación entre materiales obtenidos a partir de polioles y polioliol-suspensiones. 54

LISTA DE ANEXOS

		Pág.
ANEXO A.	CARACTERIZACIÓN MATERIAS PRIMAS	64
ANEXO B	CÁLCULO DEL ÍNDICE DE HIDROXILO DE	72
ANEXO C	POLIOL-SUSPENSIONES	80
ANEXO D	CÁLCULO DE REACTIVOS EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE POLIOL-SUSPENSIONES.	82
ANEXO E	CÁLCULO DE REACTIVOS EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO E IPNs.	85
ANEXO F	CARACTERIZACIÓN DE POLIOLES Y	87
ANEXO G	POLIOL-SUSPENSIONES	90
ANEXO H	ESPECTROS INFRARROJO REALIZADOS A	95
ANEXO I	POLIOL-SUSPENSIONES	97
ANEXO J	FOTOGRAFÍAS DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO E IPNs SINTETIZADOS	101
ANEXO K	EXTRACCIÓN SOXHLET DE IPNs	105
ANEXO L	RESISTENCIA AL ATAQUE QUÍMICO DE LOS ELASTÓMEROS DE POLIURETANO E IPNs	109

RESUMEN

TITULO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO Y REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS (IPNs) A PARTIR DE POLIOL-SUSPENSIONES DE ACEITE DE HIGUERILLA Y ALMIDÓN DE YUCA, Y ESTIRENO. *

AUTORES

JUAN MANUEL CABRERA ANAYA
KELLY JOHANNA NAVAS GÓMEZ**

PALABRAS CLAVES

Aceite de higuera, doble modificación, almidón de yuca, poliol-suspensión, elastómero de poliuretano, IPN, pentaeritritol, SIN, SEQ.

CONTENIDO

Se llevó a cabo una doble modificación del aceite de higuera mediante transesterificación con pentaeritritol y posterior incorporación de almidón de yuca, obteniéndose los denominados poliol-suspensiones.

Estos poliol-suspensiones fueron caracterizados (índice de hidroxilo, viscosidad y gravedad específica) y a partir de ellos se sintetizaron elastómeros de poliuretano e IPNs; se utilizaron MDI (como diisocianato), DVB, anilina, peróxido de benzoilo y estireno. El tiempo y temperatura de curado fueron de 4h a temperatura ambiente y 4h a 90°C para los elastómeros, y de 18h a temperatura ambiente y de 24 a 48h a 90°C para IPNs. Estos materiales fueron también caracterizados (resistencia a la tensión, dureza, ataque químico y extracción Soxhlet).

Se utilizaron diferentes cantidades de pentaeritritol (P0, P1, P2) y tres especies de almidón (V, B, C) en la doble modificación del aceite con el fin de variar funcionalidad hidroxílica y porcentaje de amilopectina; la relación NCO/OH (0.7, 0.8, 0.85, 0.9, 1) y PU/PS (80/20, 70/30) en la síntesis de materiales; y la vía de polimerización (SIN, SEQ) en el caso de los IPNs.

Se encontró que la adición de un 5% de almidón a los polioles generó incrementos del índice de hidroxilo en los poliol-suspensiones y una mejora de las propiedades físico-mecánicas (dureza, esfuerzo de ruptura, módulo de Young) en los materiales sintetizados al compararlos con los sintetizados a partir de vías independientes de modificación del aceite. Esto, debido al papel que cumple el almidón dentro de las redes como agente entrecruzante y como relleno de refuerzo.

Se observó también que 24h como tiempo de curado de los IPNs sintetizados es insuficiente por lo que fue necesario aumentarlo. Esto se confirmó en diferentes pruebas realizadas que mostraron que los IPNs de 24h tuvieron propiedades físico-mecánicas inferiores a los elastómeros de poliuretano homólogos, a diferencia de los obtenidos con 48h.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Ingeniería Química, Ing. Químico M.Sc. Jorge E. Pulido F.

ABSTRACT

TITULO

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE ELASTOMERS AND INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS (IPNS) FROM POLYOL-SUSPENSIONS OF CASTOR OIL AND STARCH, AND STYRENE. *

AUTHORS

JUAN MANUEL CABRERA ANAYA
KELLY JOHANNA NAVAS GÓMEZ**

KEY WORDS

Castor oil, double modification, yucca starch, transesterification, polyol-suspensions, polyurethane elastomers, IPN, pentaerythritol, SIN, SEQ.

CONTAINED

It was carried out a double modification of the castor oil by means of transesterification with pentaerythritol and later yucca starch incorporation, obtaining itself the denominated polyol-suspensions.

These polyol-suspensions were characterized (hydroxyl value, viscosity and specific gravity) and from them, polyurethane elastomers and IPNs were synthesized; MDI (as diisocyanate), DVB, dibutylamine, benzoyl peroxide and styrene were used. The time of curing was 4h at room temperature and 4h at 90°C of temperature for elastomers and 18h at room temperature and 24 or 48h at 90°C for IPNs. These materials also were characterized (resistance to the tension, hardness, chemical attack and Soxhlet extraction).

Different amounts from pentaerythritol (P0, P1, P2) and three starch species were used (V, B, C) in the double modification of the oil with the purpose to grow up the functionality (hydroxyl value) and percentage of amylopectin; the NCO/OH (0,7, 0,8, 0,85, 0,9, 1) and PU/PS (80/20, 70/30) relation in the synthesis of materials; and the way of polymerization (SIN, SEQ) in the case of the IPNs.

It was found that the addition of a 5% of starch to polyols generated increases of the hydroxyl value in the polyol-suspensions and an improvement of the physical-mechanical properties (hardness, effort of rupture, Young modulus) in the materials synthesized when comparing them with the synthesized ones from independent ways of modification of the oil. This due to the function of the starch within the networks like crosslinking agent and stuffed of reinforcement.

It also was found that 24h as cured time of the IPNs synthesized is insufficient, for that reason it were necessary to improve it. This was confirmed in different tests and they showed that the IPNs of 24h had inferior physical-mechanical properties to homologous polyurethane elastomers, unlike the obtained with 48h.

* Degree project

** Faculty of Physical-Chemistry Engineerings, Chemical Engineer. Jorge Enrique Pulido F. (Chemical Engineer, M.Sc.).

INTRODUCCIÓN

Numerosas investigaciones ⁱ han sido realizadas utilizando el aceite de higuera con y sin modificación, en la síntesis de materiales poliméricos debido a su estructura química y funcionalidad.

En el Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander hay trabajos recientes en los que se utiliza aceite de higuera modificado por dos diferentes vías ^(8, 9, 13): *i*) reacción de transesterificación con pentaeritritol y *ii*) incorporación de almidón de yuca. Con estas modificaciones se obtuvieron polioles de mayor índice de hidroxilo que fueron utilizados en la síntesis de elastómeros y redes interpenetradas de polímeros (IPNs); los materiales obtenidos presentaron una estructura más compleja debido a la formación de elastómeros compuestos por varias redes de poliuretano, dada la estructura hidroxílica del almidón.

La novedad de este proyecto consiste en combinar las dos anteriores rutas al hacer una doble modificación del aceite para obtener poliol-suspensiones. Éstos se emplearán en la síntesis de elastómeros e IPNs poliuretano/ poliestireno; además, se estudiará el efecto que tiene la doble modificación sobre las propiedades físico-mecánicas, térmicas y fisicoquímicas de los materiales obtenidos.

Este trabajo está enmarcado en el proyecto de investigación del Grupo de Investigación en Polímeros adscrito a la Escuela de Ingeniería Química y patrocinado por COLCIENCIAS, titulado: "Preparación y evaluación de nuevos

ⁱ Referencias 1, 3, 7, 10-12, 15-18, 20, 22, 23, 25-30 y 33

materiales poliméricos tipo IPN a partir de aceite de higuera modificados, estireno y almidón de yuca.”

Este documento comenzará aclarando algunos conceptos teóricos claves en el desarrollo de la investigación, referentes a los materiales usados en la síntesis, las reacciones desarrolladas y los materiales poliméricos obtenidos, así como a los ensayos a que están sujetos. Posteriormente se describirá el procedimiento experimental desarrollado en la investigación, tanto en la obtención de poliolsuspensiones y materiales poliméricos, como en su caracterización, además de los pasos llevados a cabo y las variables estudiadas.

Se presentarán también los resultados obtenidos en la caracterización de poliolsuspensiones, poliuretanos e IPNs, con su correspondiente análisis. Finalmente se plantearán las conclusiones arrojadas por el trabajo, así como las recomendaciones que se consideren pertinentes. En los anexos puede encontrarse información detallada sobre materia prima utilizada en el proyecto, protocolos de síntesis y caracterización de los materiales, y datos completos de las diferentes pruebas realizadas a los materiales.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1. ACEITE DE HIGUERILLA ^(7, 14, 19)

El aceite de higuera, también llamado aceite de ricino o castor oil, es un triglicérido vegetal que se extrae de la semilla de la planta de higuera (*Ricinus communis*) que se puede encontrar en muchas áreas tropicales y subtropicales. Es un líquido viscoso con olor desagradable característico y alta gravedad específica, que lo distingue de otros aceites; es soluble en solventes orgánicos y es relativamente menos soluble en hidrocarburos alifáticos.

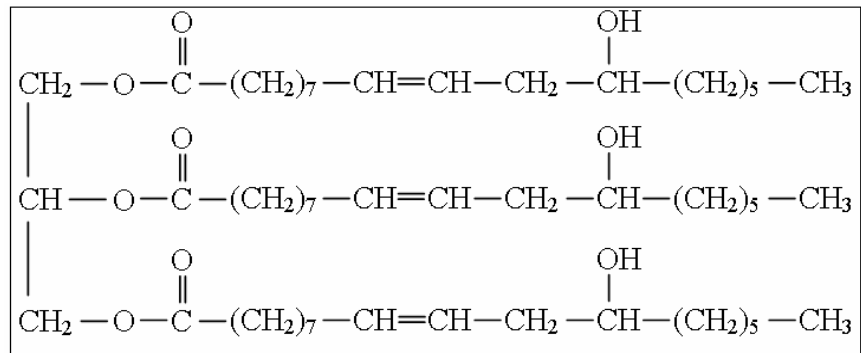
El ácido ricinoléico (ricinoleína) forma aproximadamente el 89.5% del aceite de higuera (ver tabla 1), siendo este último uno de los pocos glicéridos naturales casi puros; el 10.5% restante incluye ácidos grasos no hidroxilados. Cerca del 70% del aceite está en forma de triglicérido y el restante en forma de diglicéridos y monoglicéridos.

Tabla 1. Composición aproximada de ácidos grasos del aceite de higuera. ⁽¹⁴⁾

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

El ácido ricinoléico contiene un doble enlace en la posición 9,10 y un grupo hidroxilo en el carbono número 12, como se observa en la figura 1. Su estructura trihidroxílica permite la producción de sistemas de uretano altamente entrecruzados. Debido a las largas cadenas del ácido graso, el aceite de higuera imparte características no polares a los polímeros de uretano, dándole a éstos flexibilidad y buena resistencia al agua. Sin embargo, una desventaja del uso del aceite de higuera es el bajo número de hidroxilo (aproximadamente 2.7), lo cual origina materiales con bajo módulo, baja velocidad de curado de los grupos hidroxilo secundarios y una estructura irregular que conlleva una baja resistencia a la tensión.

Figura 1. Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico. ⁽⁷⁾



1.2. ALMIDÓN ⁽⁴⁾

El almidón representa la reserva de carbohidratos de las plantas y se forma en las hojas verdes por medio de la fotosíntesis. La composición del almidón de yuca comercial se muestra a continuación en la tabla 2.

El almidón es un polvo blanco, inodoro, con densidad aproximada de 1.6 g/cm³, pH de 6.0, insoluble en agua fría, alcohol y éter. Este carbohidrato es obtenido de

diferentes plantas, cada una de ellas con diferente contenido porcentual de almidón como se observa en la tabla 3.

Tabla 2. Composición del almidón de yuca comercial. ⁽⁴⁾

Componente	Valor promedio (%)
Agua	11.3
Proteína	0.5
Compuestos grasos	0.1
Cenizas	0.09
Almidón	88.01

Tabla 3. Contenido porcentual de almidón para diferentes especies de plantas. ⁽²⁶⁾

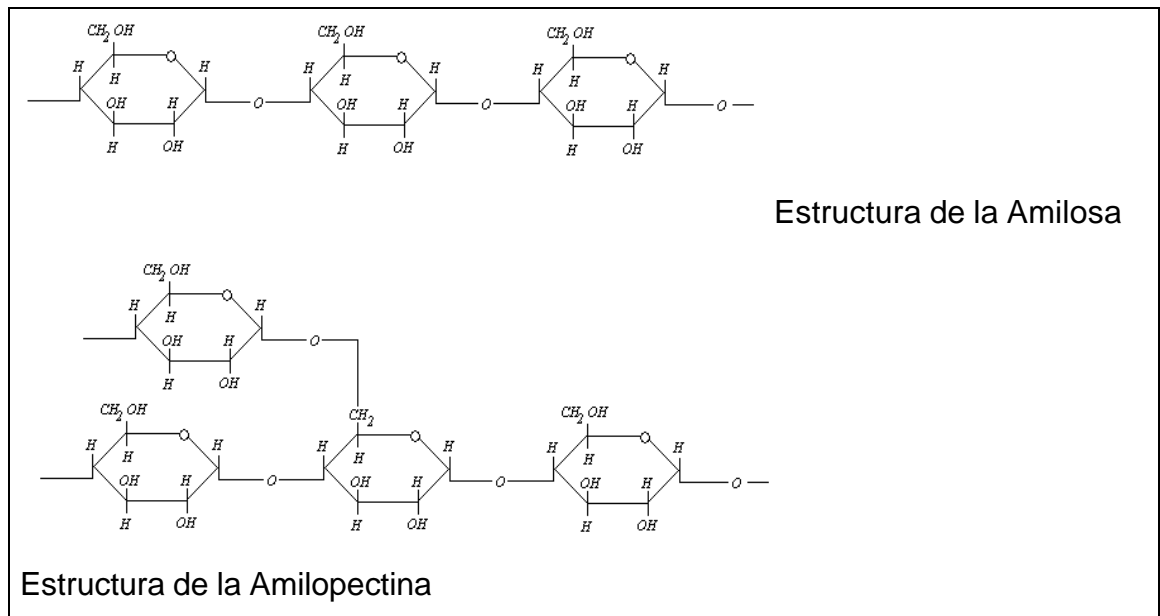
Fuente	Mínimo (%)	Máximo (%)
Maíz	65	78
Arroz	50	69
Trigo	55	78
Centeno	54	69
Papa	8.0	29
Batata	15	29
Yuca	30	60

Los gránulos de almidón son redondos u ovalados con una sección aplanada, los cuales oscilan entre 5 y 15 μm de diámetro; presentan ruptura sobre los 80 °C. Su fórmula empírica es $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, con $n \sim 4$. Está constituido principalmente por dos polímeros estructuralmente diferentes, formados por unidades repetitivas de D-glucopiranosil unidas entre sí por enlaces glucosídicos, ellos son la amilosa y la amilopectina (fig. 2), con características mencionadas a continuación en la tabla 4.

Tabla 4. Tabla comparativa de amilosa y amilopectina. ⁽⁴⁾

	Amilosa	Amilopectina
Estructura	Lineal	Ramificado
Enlace glucosídico	$\alpha(1,4)$	$\alpha(1,6)$
Peso molecular promedio	1.5 millones g/mol.	10 millones g/mol.
Aplicaciones	Tiende a formar películas flexibles y tiene valor como agente de revestimiento	Amplio uso como agente espesante en la industria de alimentos.

Figura 2. Estructura de la amilosa y amilopectina. ⁽⁴⁾



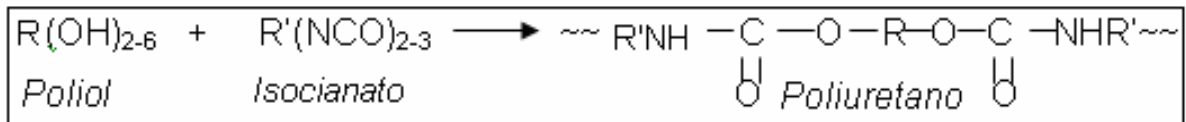
Dentro de las más recientes aplicaciones del almidón en la industria de los plásticos, se encuentran las mezclas de almidón con polímeros sintéticos.

1.3. POLIOLES ⁽³¹⁾

Los polioles son alcoholes que contienen en su estructura varios grupos hidroxilo. Sus propiedades son modificadas por el número de hidroxilos presentes y por otros grupos activos que pueden estar en la molécula. Por su habilidad para formar enlaces de hidrógeno, los polioles presentan mayores puntos de ebullición y son mejores solventes para muchas sustancias de lo que lo son sus hidrocarburos equivalentes.

Estos compuestos llevan a cabo reacciones que son características del grupo hidroxilo, como esterificación, oxidación, deshidratación, desplazamiento y adición, siendo las dos primeras las más importantes en el campo de los polímeros, pues son usadas para obtener diferentes clases de materiales, entre los que se encuentran los poliuretanos, cuya reacción de formación se muestra a continuación en la figura 3.

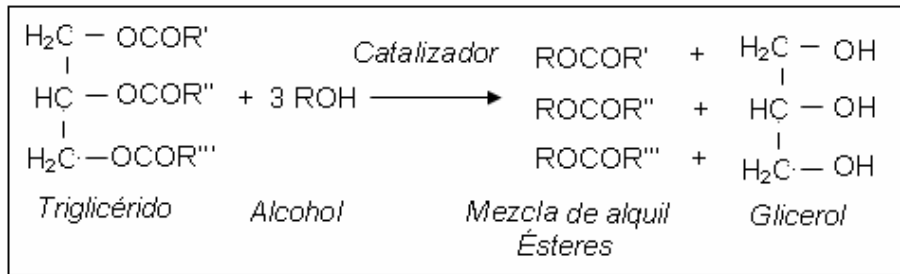
Figura 3. Reacción de formación de los poliuretanos. ⁽³¹⁾



1.4. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN ^(8, 18, 20)

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. Esta reacción ocurre por simple mezcla de reactivos, aunque la presencia de un catalizador (típicamente un ácido o una base fuerte) aumenta considerablemente su velocidad. La transesterificación de aceites vegetales se muestra en la figura 4.

Figura 4. Reacción general de transesterificación. ⁽²⁰⁾



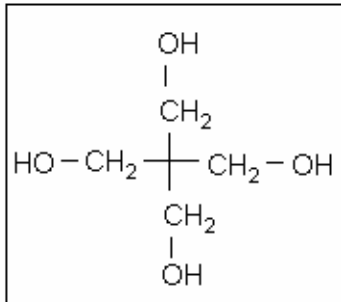
El proceso total es una secuencia de tres reacciones consecutivas irreversibles en el cual di y monoglicéridos son formados como productos intermedios. La estequiometría de la reacción requiere un mol de triglicérido y tres moles de alcohol, sin embargo un exceso de alcohol es usado para incrementar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

A diferencia de la hidrogenación, la transesterificación mantiene inmodificable la composición de los ácidos grasos y sólo altera su distribución de triglicéridos. La estabilidad térmica frente a la oxidación del aceite se mantiene esencialmente inmodificada.

El aceite de higuera puede ser modificado con sustancias que presenten grupos hidroxilo en su estructura mediante una reacción de transesterificación con pentaeritritol (ver figura 5) o glicerina, o por la incorporación de almidón de yuca.

Factores tales como catalizador, relación molar alcohol / aceite vegetal, temperatura, pureza de los reactivos (principalmente humedad) y contenido de ácidos grasos libres, influyen en el curso de la transesterificación.

Figura 5. Estructura del pentaeritritol. ⁽⁸⁾

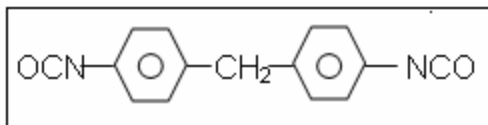


1.5 ISOCIANATOS ^(8, 9, 32)

Son compuestos que se obtienen industrialmente a través de la fosgenación (reacción con grupo fosgeno: COCl₂) de aminas primarias. Su grupo funcional es (-N=C=O), el cual es de elevada reactividad dado el gran contenido de insaturaciones. Estos compuestos poseen en su estructura uno o dos grupos funcionales; reaccionan con aminas, amidas y ácidos carboxílicos para formar úrea y con ésteres, éteres y alcoholes para formar uretanos ⁽¹⁹⁾. Los isocianatos más utilizados en la industria son los diisocianatos, de los cuales los más comunes son TDI, MDI, HDI, NDI e IPDI.

El Metilén Difenil Diisocianato (MDI) es un sólido blanco o ligeramente amarillento a temperatura ambiente y funde a temperaturas entre 40 y 45 °C ⁽³²⁾. La figura 6 presenta la estructura del MDI.

Figura 6. Estructura del Metilén Difenil Diisocianato. ⁽⁸⁾

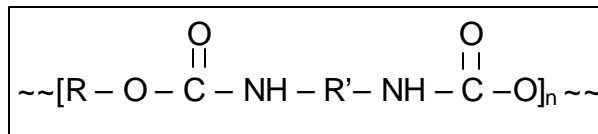


1.6. POLIURETANOS ⁽⁸⁾

1.6.1. Generalidades. El nombre poliuretano se deriva del uso de la palabra *uretano*, usada genéricamente para describir los ésteres del ácido carbámico (H₂N-COOH).

El método comercial más común para formar poliuretanos es la reacción de compuestos hidroxil di o polifuncionales, como los poliésteres o poliéteres con terminación hidroxil, con isocianatos di o polifuncionales. La estructura general de un poliuretano derivado de un compuesto dihidroxil (HO-R-OH) y un diisocianato (OCN-R'-NCO) se presenta en la figura 7.

Figura 7. Estructura general de los poliuretanos.



Dependiendo del tipo de polioliol, isocianato, catalizador, estabilizador y aditivo se puede obtener un número muy amplio de estructuras y propiedades del material, los cuales han visto incrementadas sus aplicaciones y usos en muchas industrias debido a la diversidad de las propiedades físicas obtenidas.

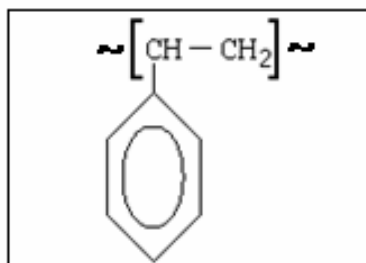
Entre las aplicaciones más comunes de los poliuretanos se incluyen espumas flexibles para sellantes, cojines y colchones; espumas de recubrimiento en volantes, tablero de instrumentos e interiores para automóviles. Las espumas semi-rígidas se usan para paneles industriales, espumas de absorción de energía y como material termoaislante. Mediante el uso de aditivos y catalizadores, los poliuretanos pueden también ser usados como recubrimientos, adhesivos, sellantes y elastómeros.

1.6.2. Elastómeros de poliuretano. Para su obtención, además de poliésteres, se han usado poliéteres, glicoles y otros polioles de mayor peso molecular. En general, los elastómeros de poliuretano presentan una elevada resistencia a una amplia variedad de solventes, incluyendo gasolina, hidrocarburos alifáticos y en menor grado, hidrocarburos aromáticos; además, tienen una alta resistencia a la abrasión y a la ruptura, razón por la cual son utilizados en la elaboración de neumáticos, bandas transportadoras, sellos de válvulas, defensas de autos, maquinaria agrícola, entre otras aplicaciones.

1.7. POLIESTIRENO^(7, 13)

El poliestireno es una resina termoplástica sintética, de peso molecular variable que depende del grado de polimerización. Es un sólido vítreo por debajo de 100°C; por encima de esta temperatura es procesable y puede dársele múltiples formas. Se obtiene a partir del monómero estireno (ver figura 8). Generalmente el estireno posee elasticidad, cierta resistencia al ataque químico, buena resistencia mecánica, térmica y eléctrica, así como baja densidad.

Figura 8. Estructura del monómero de poliestireno. ⁽¹³⁾



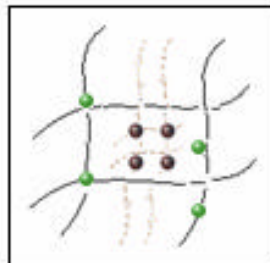
Una de las formas de polimerizar el estireno es con la presencia de una pequeña cantidad de iniciador, entre los que se encuentran los peróxidos, que operan rompiéndose para generar un radical libre. Éste se une a una molécula de monómero, formando así otro radical libre más grande, que a su vez se une a otra

molécula de monómero y así sucesivamente. Finalmente, se termina la cadena por reacciones tales como la unión de dos radicales, las cuales consumen pero no generan radicales.

1.8. RED INTERPENETRADA DE POLÍMERO (IPN)^(7, 27)

1.8.1. Generalidades⁽⁷⁾. Una red interpenetrada de polímero o IPN (*Interpenetrating Polymer Network*) es una combinación de dos o más polímeros que forman una red (figura 9), en la que al menos uno ha sido sintetizado o entrecruzado en la presencia del otro. Esta clase de polímero es de tipo termoestable y no puede fluir sin el rompimiento de sus enlaces químicos.

Figura 9. Red interpenetrada de polímero (IPN).⁽²⁷⁾



1.8.2. Vías de polimerización de IPN⁽²⁷⁾

- **Vía Secuencial (SEQ).** A partir del monómero I y el entrecruzante I, es sintetizada la red polimérica I. Ahora el monómero II y el entrecruzante II hinchan esta red y polimerizan en ella, obteniéndose el IPN. Ver figura 10.
- **Vía Simultánea (SIN).** Los monómeros y/o prepolímeros, más entrecruzantes y activadores de ambas redes son mezclados, seguido por las polimerizaciones simultáneas vía reacciones no interferidas. Ver figura 11.

Figura 10. Obtención de IPNs vía secuencia (SEQ).⁽²⁷⁾

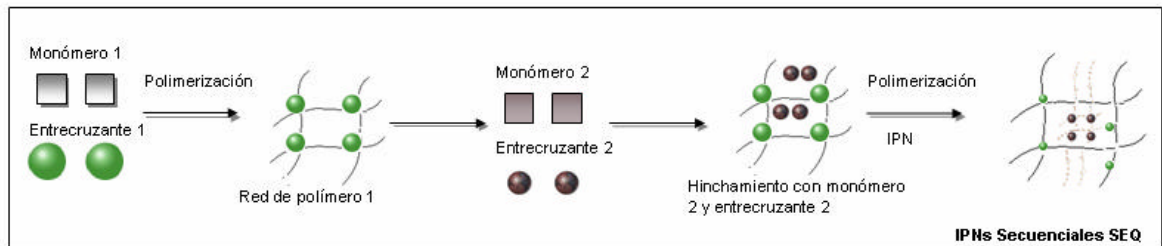
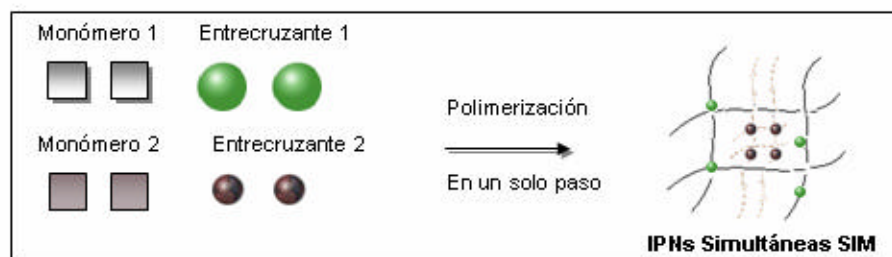


Figura 11. Obtención de IPNs vía simultánea (SIN).⁽²⁷⁾



1.8.3. Aplicaciones de los IPNs⁽²⁷⁾. Los IPNs tienen propiedades termoestables, flexibilidad y alta capacidad de absorción de energía. Así, estos materiales poseen aplicaciones en numerosos campos, entre los cuales se destacan partes automotrices, medicina (piel artificial en heridas causadas por quemaduras), piezas dentales (con resistencia al hinchamiento por triglicéridos comestibles y materiales relacionados), láminas para moldeo de componentes, resinas de intercambio iónico, secadores, aislamiento para tuberías, guarniciones, líneas, alambres y cables.

1.9. ANÁLISIS Y ENSAYOS DE POLÍMEROS⁽⁵⁾

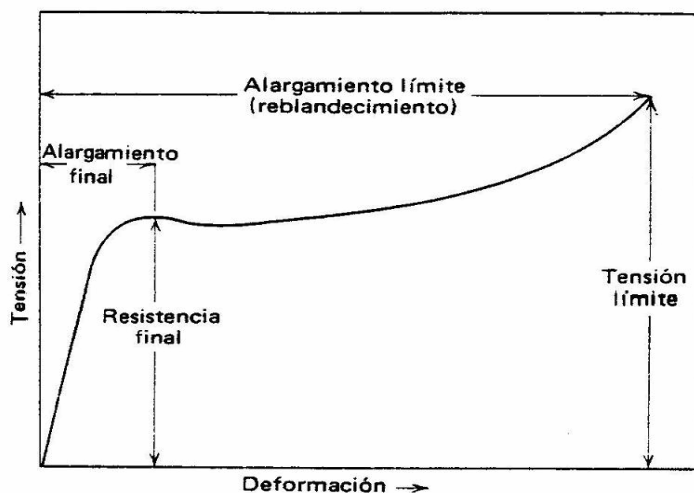
1.9.1. Solubilidad. La disolución de un polímero es un proceso lento que se da en dos fases. En la primera fase, las moléculas de disolvente se difunden lentamente dentro del polímero produciendo un gel hinchado. En la segunda, el

gel se desintegra gradualmente en una verdadera disolución. Solamente 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.

1.9.2. Análisis termogravimétrico TGA. En este ensayo se utiliza una balanza sensible que sigue el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura. Aplicaciones características incluyen la evaluación de la estabilidad térmica y temperatura de descomposición, extensión del curado en polímero de condensación, composición y alguna información sobre la distribución de secuencias en los copolímeros y composición de polímeros con relleno.

1.9.3. Deformación en tensión. Ésta se realiza generalmente por medición continua de la fuerza que se desarrolla a medida que la muestra es alargada a velocidad constante de tensión. La curva generalizada de tensión-deformación para plásticos se muestra en la figura 12 y sirve para definir algunas magnitudes útiles tales como módulos o rigidez (pendiente de la curva), tensión límite, resistencia y elongación en ruptura.

Figura 12. Curva generalizada de tensión deformación para plásticos. ⁽⁵⁾



En la figura 13 se muestran curvas de tensión-deformación para varios tipos de materiales poliméricos y en la tabla 5, los rasgos característicos de éstas.

Figura 13. Curvas típicas de tensión-deformación. ⁽⁵⁾

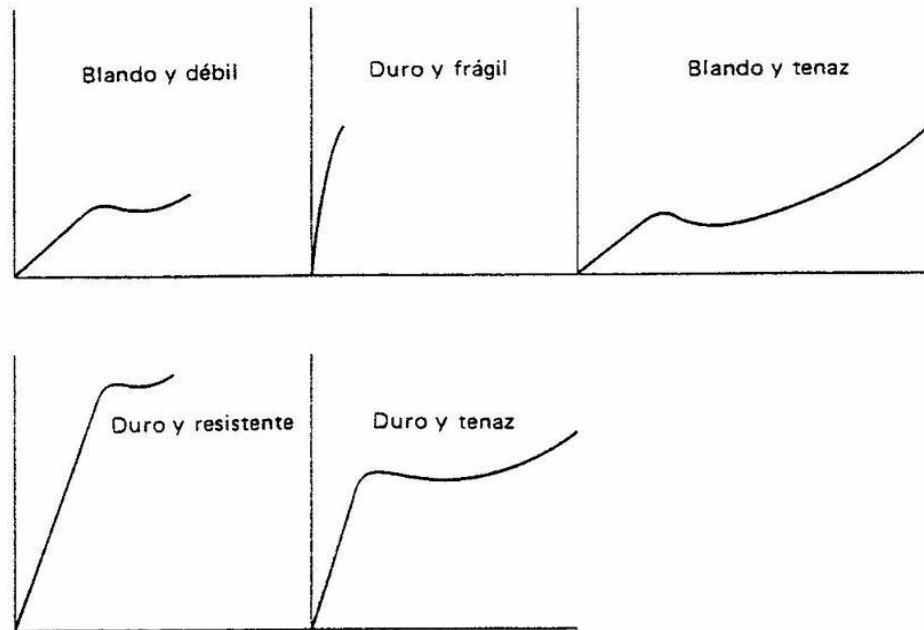


Tabla 5. Rasgos característicos de las curvas de tensión-deformación en relación con las propiedades del polímero. ⁽⁵⁾

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

1.9.4. Dureza. Ésta 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.

1.10. ANTECEDENTES

Numerosos estudios se han realizado empleando el aceite de higuera como materia prima para la obtención de elastómeros debido a su estructura química y funcionalidad. (1, 7, 10, 12, 15-17, 22, 23, 25-30, 33)

En la búsqueda de nuevas aplicaciones industriales a productos renovables, en el campo de los materiales poliméricos con el fin de reemplazar polioles sintéticos en la producción de poliuretanos entrecruzados con alta resistencia al impacto, se han realizado algunas investigaciones con aceite de higuera modificado. Entre estas investigaciones se encuentra la realizada por Prashantha, que sintetizó IPNs a partir de aceite de higuera modificado con glicerol y PHEMA (polihidroximetilmetacrilato); y la de Athawale donde también utiliza el aceite de higuera modificado con glicerol, pero con el sistema poliuretano / polimetilmetacrilato. Ambos autores encontraron que los IPNs sintetizados mostraron mejores propiedades mecánicas y químicas con relación a los materiales obtenidos con el aceite sin modificación alguna. Kabasakal utilizó en su trabajo el aceite de higuera sujeto a una reacción de interesterificación con aceite de linaza en la preparación de varias mezclas poliméricas (3, 11, 18, 20).

En el campo de los poliuretanos se encuentran algunos trabajos de gran interés, como el elaborado por Cunningham, 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

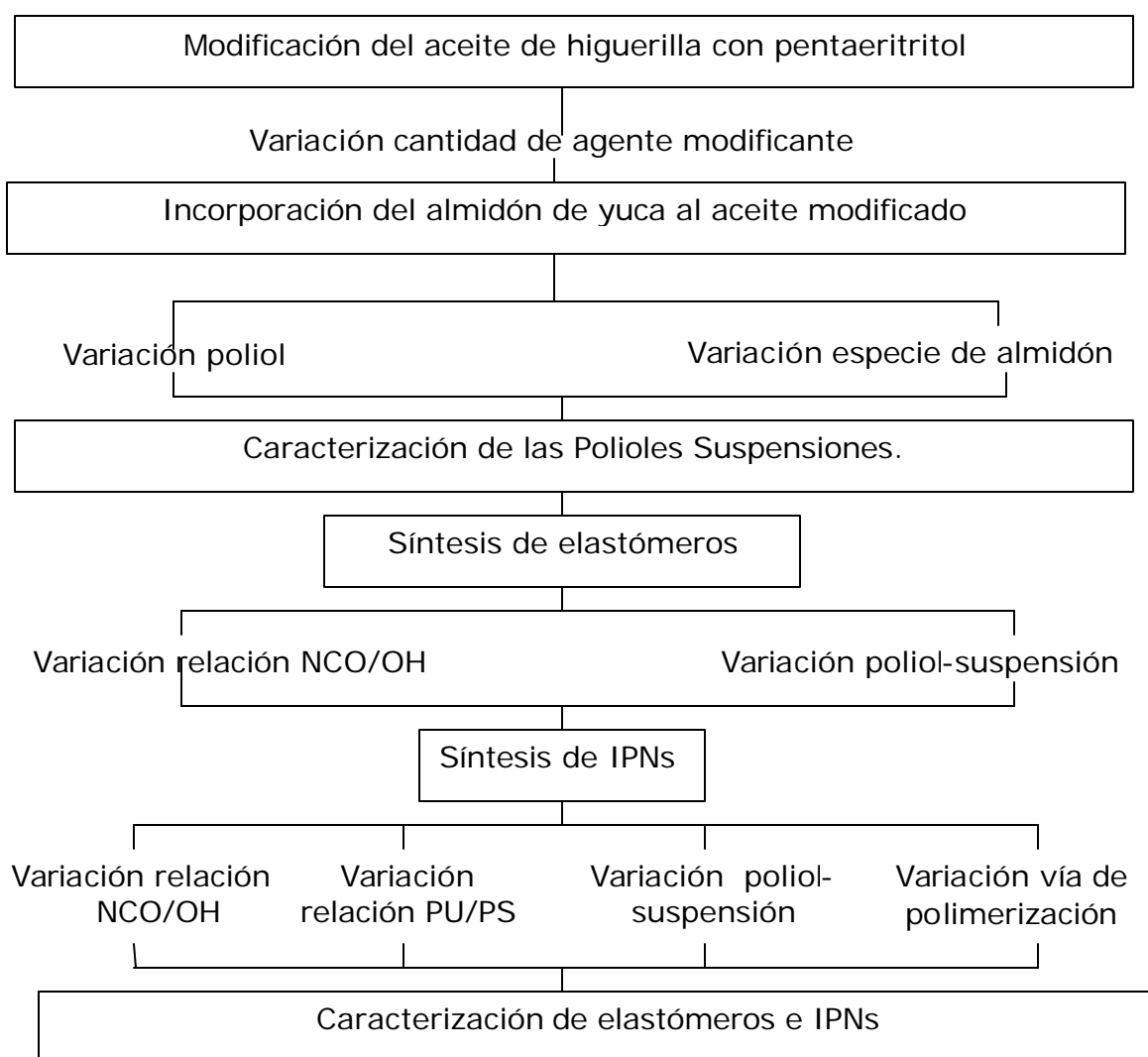
modificación y se encontró que el adicionar almidón en las formulaciones aumentaba la estabilidad térmica de los productos; Kenndaganna estableció relaciones entre la estructura y las propiedades de poliuretanos con relleno de almidón; Desai utilizó el almidón como entrecruzante en elastómeros de poliuretano; Seung-Kyu incorporó gránulos de almidón en un sistema de poliuretano. Tanto Desai como Seung-Kyu encontraron que cuando el contenido de almidón aumenta, la elongación de ruptura disminuye y la fuerza tensil aumenta. El principal problema que encontraron estos autores al manipular el almidón es el carácter hidrofílico del almidón en contraste con el carácter hidrofóbico del poliuretano, lo que genera separación entre las fases presentes. Esta segregación de fases, causada por el desorden entre los segmentos en dominios diferentes, es un problema que aún no se ha podido resolver. ^(6, 21, 24)

El Grupo en Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander realizó modificaciones del aceite de higuera por dos diferentes vías: transesterificación con pentaeritritol y con glicerina, e incorporación de almidón de yuca; se sintetizaron elastómeros de poliuretanos e IPNs poliuretano/ poliestireno a partir del aceite modificado. Las modificaciones del aceite aumentaron el índice de hidroxilo del mismo, así como la resistencia final a la tensión y el módulo de los materiales producidos. ^(8, 9, 13)

2. DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Figura 14. Diagrama de la metodología experimental.



2.2 REACTIVOS Y EQUIPOS

2.2.1 Reactivos de síntesis

- Aceite de higuera grado USP. Distribuido por laboratorios León, Bucaramanga.
- Almidón de yuca comercial, marca Yucarina. Fabricado por DISA S.A., Cali.
- Almidón de yuca analítico, nombre regional venezolano (MCOL 2215) y brasilero (MCOL 2737). Suministrado por CIAT-CLAYUCA.
- Pentaeritritol, marca Fisher. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Oxido de plomo, marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Nitrógeno inerte.
- MDI (Metileno difenil diisocianato), marca Aldrich. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- Estireno monómero, marca Merck. Grado reactivo analítico. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- DVB (Divinyl benceno), marca Merck. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- Dibutilamina, marca Merck. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- Peróxido de benzoilo, marca Merck. Distribuido por Arquilab Ltda. Bucaramanga.
- Dibutil Dilaureato de Estaño, marca Merck. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.

2.2.2 Reactivos de análisis

- Anhídrido acético, marca Merck. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.
- Piridina, marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Alcohol n-butílico, marca Mallinckrodt. Distribuido por Prolar. Ltda., Bucaramanga.

- Agua destilada.
- Etanol, marca Carlo Erba. Grado reactivo analítico. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga
- Hidróxido de potasio, marca Carlo Erba. Grado reactivo analítico. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga
- Fenolftaleína.
- Tolueno, marca Mallinckrodt. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- Ácido clorhídrico, marca Mallinckrodt. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.
- Acetona, marca Merck. Grado reactivo analítico. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- Gasolina corriente comercial.
- Hidróxido de sodio, marca Carlo Erba. Grado reactivo analítico. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.
- Ácido acético comercial.
- Sulfato de sodio anhidro, marca Carlo Erba. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga

2.2.3 Equipos

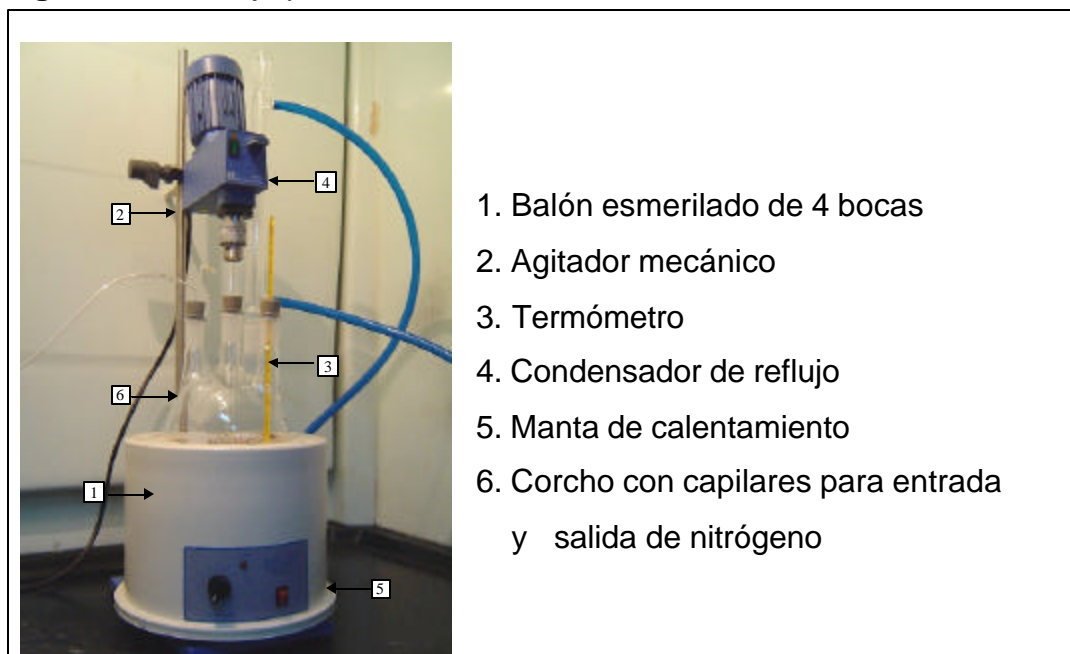
- Manta de Calentamiento, marca Vilab.
- Agitador mecánico, marca IKA.
- Viscosímetro, marca Brookfield.
- Bomba de vacío, marca Büchi.
- Horno, marca Memmert.
- Placa de calentamiento, marcas Thermolyne, MLW y IKA.
- Balanza digital, marca OHAUS.
- Moldes de acero inoxidable.
- Rotoevaporador, marca Büchi.
- Condensadores.

2.3. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.3.1 Modificación del aceite de higuera con pentaeritritol. Esta primera modificación consistió en una reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol como agente modificador y óxido de plomo como catalizador, para obtener un polioli de mayor funcionalidad. Para ello se usó un balón de cuatro bocas esmeriladas (figura 15) con capacidad de dos litros, en las cuales fueron ubicados:

- a) Un termómetro para medir la temperatura de reacción.
- b) Un agitador mecánico (220 rpm) para garantizar homogeneidad de la mezcla.
- c) Un corcho con dos capilares para adicionar y retirar nitrógeno inerte a la reacción.
- d) Un condensador de reflujo total para evitar el escape de los reactivos y productos.

Figura 15. Montaje para la reacción de transesterificación.



Las siguientes fueron las condiciones de reacción ⁽⁸⁾:

- Temperatura: 210 +/- 5° C
- Tiempo: 30 minutos hasta llegar a 210° C (sin el corcho para nitrógeno con el fin de eliminar la humedad) y 2h a 210° C (con entrada y salida de nitrógeno).
- Cantidad de catalizador: 0.5% con relación al peso de aceite.

De esta manera fueron preparados tres clases de polioles, como se muestra a continuación.

Tabla 6. Pesos de los reactivos para la reacción de transesterificación.

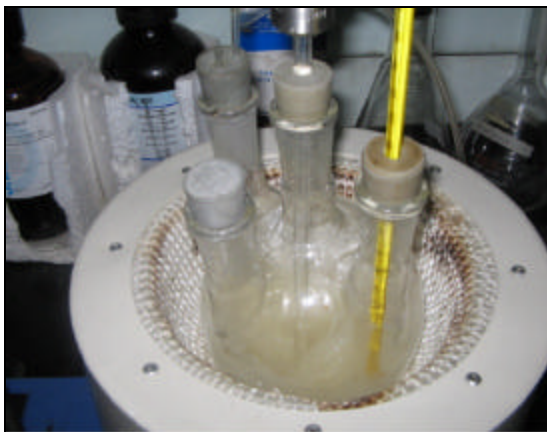
Nombre		Peso aceite de higuera (g)	Peso catalizador (g)	Pentaeritritol (g)
Poliol 0	P0	400	0.200	5.28
Poliol 1	P1	400	0.200	10.57
Poliol 2	P2	400	0.200	21.13

2.3.2 Incorporación del almidón de yuca al aceite modificado. En esta segunda modificación, a cada uno de los polioles preparados en la etapa anterior se les incorporó almidón de yuca, obteniéndose poliol-suspensiones (polioles modificados con almidón). Se utilizó un montaje similar al de la etapa anterior, con la diferencia en que se usó un balón de tres bocas esmeriladas, eliminándose el condensador de reflujo total, tal como se muestra en la figura 16. Una vez pesado el poliol, se agregó al balón junto con el almidón. Se agitó manualmente la mezcla con el fin de eliminar grumos de almidón.

Las siguientes fueron las condiciones de reacción ⁽⁹⁾:

- Temperatura: 130 +/- 5° C
- Tiempo: 20 minutos hasta llegar a 130° C (sin el corcho para nitrógeno con el fin de eliminar la humedad) y 2h a 130° C (con entrada y salida de nitrógeno).

Figura 16. Montaje para la preparación de poliol-suspensiones.



Se emplearon tres diferentes especies de almidón de yuca, uno comercial (C) y dos analíticos (venezolano (V) y brasilero (B)), éstos últimos suministrados por CIAT-CLAYUCA y caracterizados en el anexo A2. Así, se obtienen los polioles-suspensiones representados en la tabla 7. Se empleó 194g de poliol y 10g de almidón para cada 200 mL de poliol-suspensión de 5%

Tabla 7. Poliol-suspensiones preparados.

Nombre	Poliol	Especie de almidón	%(p/v) almidón
P0S5B	P0	Brasilero	5
P0S5V	P0	Venezolano	5
P0S5C	P0	Comercial	5
P1S5B	P1	Brasilero	5
P1S5V	P1	Venezolano	5
P1S5C	P1	Comercial	5
P2S5B	P2	Brasilero	5

El porcentaje (p/v) relaciona la masa de almidón y el volumen total de poliol-suspensión.

2.3.3 Caracterización de polioles y poliol-suspensiones. Se realizaron mediciones de las siguientes propiedades físicas y químicas de los polioles y poliol-suspensiones:

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

2.3.4 Síntesis de elastómeros de poliuretano. Esta etapa se llevó a cabo en reactores de vidrio de 250 mL, desarrollándose los siguientes pasos:

1. Se agita el poliol-suspensión para lograr homogeneización y posteriormente se rotoevapora (calentamiento a 70°C y 70mbar) para eliminar humedad durante 1h.
2. Se funde el MDI en un vaso de precipitados a una temperatura de 60 °C. Éste, que en su estado sólido es blanco, al fundirse se torna transparente.
3. Se transvasa el poliol-suspensión al reactor.
4. Se forma el prepolímero al mezclar MDI fundido y poliol-suspensión en el reactor. Esta mezcla se agita entre 10 y 20 segundos a 400 rpm.
5. Se eliminan las burbujas del prepolímero mediante aplicación de vacío, manteniendo el reactor en un baño de agua a temperatura ambiente para disminuir la velocidad de reacción dado que ésta es exotérmica.
6. Se vierte el prepolímero al molde una vez alcanzada cierta viscosidad. Estos moldes son de aluminio tiene 15 x 15 cm de largo y 3 mm de profundidad. Se deja solidificar a temperatura ambiente durante aproximadamente 4h.
7. Finalmente, se cura el prepolímero durante 4h y a 90°C.

La cantidad de reactivos utilizados dependió de la relación NCO/OH empleada, como se puede ver en la tabla 8.

Tabla 8. Síntesis de poliuretanos y cantidad de reactivos empleados para 30 g de polioliol-suspensión.

Nombre			Relación NCO/OH	Peso de MDI (g)
P0S5V-0.7	P0S5B-0.7	P0S5C-0.7	0.7	9.79
P0S5V-0.8	P0S5B-0.8	P0S5C-0.8	0.8	11.19
P0S5V-0.9	P0S5B-0.9	P0S5C-0.9	0.9	12.59
P1S5V-0.7	P1S5B-0.7	P1S5C-0.7	0.7	11.80
P1S5V-0.8	P1S5B-0.8	P1S5C-0.8	0.8	13.48
P1S5V-0.9	P1S5B-0.9	P1S5C-0.9	0.9	15.17
P2S5B			0.7	12.43

2.3.5 Síntesis de IPNs

- **Lavado del estireno para remover el inhibidor.** ^(26,33) Antes de proceder a sintetizar IPNs, es necesario preparar el estireno; éste es una sustancia que polimeriza fácilmente al ser expuesta a la luz o a un incremento de temperatura, por esta razón se inhibe con terbutilcatecol o algún tipo de quinona para facilita su transporte y comercialización. Bajo esta condición, el estireno debe ser desinhibido antes de su utilización mediante lavado con solución de hidróxido de sodio al 10% hasta obtener una fase pesada básica. Posteriormente, la fase liviana, que corresponde al estireno, se lava con agua destilada para arrastrar el hidróxido remanente hasta obtener un estireno neutro. El agua presente en el estireno se separa mediante rotoevaporación al vacío y finalmente el estireno se deja en presencia de sulfato de sodio anhidro para eliminar las últimas trazas de agua.

• **Vía simultánea (SIN) de obtención de IPN.** Al igual que en la síntesis de poliuretanos, esta etapa se llevó a cabo en reactores de vidrio de 250 mL.; se desarrollaron los siguientes pasos:

1. Se agita el poliol-suspensión para lograr homogeneización y posteriormente se rotoevapora (calentamiento a 70°C y 70 mbar) para eliminar humedad durante 1h.
2. Se funde el MDI en un vaso de precipitados a una temperatura de 60 °C. Éste, que en su estado sólido es blanco, al fundirse se torna transparente.
3. Se adiciona el estireno, el DVB (agente entrecruzante), peróxido de benzoilo (iniciador) y dibutilamina (iniciador redox) al reactor, agitando manualmente. Se adiciona a la mezcla el poliol-suspensión rotoevaporado.
4. Se adiciona MDI y Dibutil Estaño Dilaureato (catalizador) a la mezcla, la cual es agitada a 400 rpm durante 10 segundos.
5. Se eliminan las burbujas de la mezcla mediante aplicación de vacío y se lleva a un baño de agua a temperatura ambiente para disminuir la velocidad de reacción de polimerización dado que ésta es exotérmica.
6. Se vierte la mezcla al molde una vez alcanzada cierta viscosidad. Se somete a curado a temperatura ambiente durante 18h, tiempo necesario para la polimerización de la red uretano. Es importante que una vez solidificado el material, éste se debe tapar para evitar la volatilización del estireno.
7. Finalmente, se somete a curado durante 24 o 48 h según lo requerido, a 90°C. La figura 18 muestra el procedimiento anteriormente descrito. La tabla 9 relaciona los SINs sintetizados y la tabla 10 la cantidad de reactivos empleados.

Figura 17. Montaje para la síntesis de los SIN. **a)** rotoevaporación del poliolsuspensión, **b)** fusión del MDI. **c)** formación del prepolímero, **d)** adición del catalizador, **e)** eliminación de burbujas, **f)** vertimiento del prepolímero al molde.

Fig. 17a



Fig. 17b



Fig. 17c



Fig. 17d



Fig. 17e

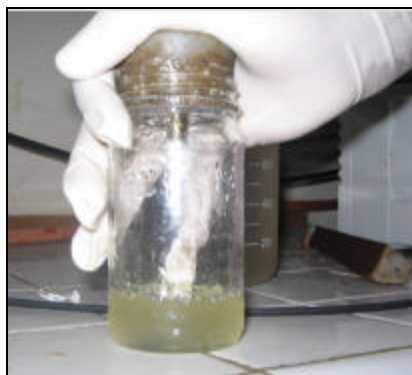


Fig. 17f

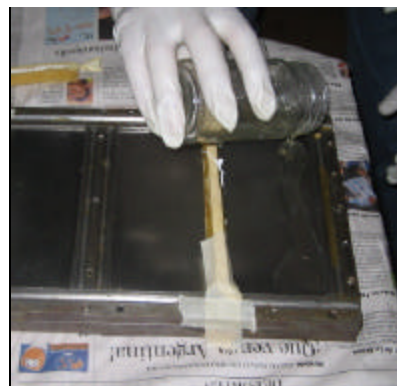


Tabla 9. SINs sintetizados.

Nombre SIN			Rel. PU/PS	Rel. NCO/OH
P0S5V-80/20-1	P0S5B-80/20-1	P0S5C-80/20-1	80/20	1
P0S5V-80/20-.85	P0S5B-80/20-.85	P0S5C-80/20-.85	80/20	0.85
P0S5V-70/30-1	P0S5B-70/30-1	P0S5C-70/30-1	70/30	1
P1S5V-80/20-1	P1S5B-80/20-1	P1S5C-80/20-1	80/20	1
P1S5V-80/20-.85	P1S5B-80/20-.85	P1S5C-80/20-.85	80/20	0.85
P1S5V-70/30-1	P1S5B-70/30-1	P1S5C-70/30-1	70/30	1
P2S5B-80/20-1			80/20	1

Tabla 10. Cantidad de reactivos empleados en la obtención de los IPNs para 25g de polirol-suspensión.

Nombre SIN			MDI (g)	Estireno (g)
P0S5V-80/20-1	P0S5B-80/20-1	P0S5C-80/20-1	11.66	6.25
P0S5V-80/20-.85	P0S5B-80/20-.85	P0S5C-80/20-.85	9.91	6.25
P0S5V-70/30-1	P0S5B-70/30-1	P0S5C-70/30-1	11.66	10.71
P1S5V-80/20-1	P1S5B-80/20-1	P1S5C-80/20-1	14.046	6.25
P1S5V-80/20-.85	P1S5B-80/20-.85	P1S5C-80/20-.85	11.82	6.25
P1S5V-70/30-1	P1S5B-70/30-1	P1S5C-70/30-1	14.046	10.71
P2S5B-80/20-1			14.78	6.25

Las cantidades de reactivos son independientes de la especie de almidón, éstas son porcentajes del peso del estireno empleado, según tabla 11.

Tabla 11. Porcentajes de reactivos empleados en la obtención de IPNs.

Reactivo	Porcentaje
DVB	2 %
Peróxido de benzoilo	1.4%
Dibutilamina	0.7%

- **Vía secuencial (SEQ) de obtención de IPN.** Inicialmente se prepara el prepolímero según los siguientes pasos:
 1. En un balón de tres bocas esmeriladas (termómetro, condensador total tapón con entrada y salida de nitrógeno), se agregan el estireno, el DVB, peróxido de benzoilo y dibutilamina en las cantidades indicadas en la tabla 11.
 2. Se lleva a temperatura constante de 50°C la mezcla durante 3 h con agitación magnética.
 3. Se deja enfriar la mezcla y se mantienen refrigerado. Posteriormente, se realiza el mismo procedimiento de la vía SIN excepto el tercer paso, es decir, en lugar de agregar estireno, DVB, peróxido y dibutilamina, se agregó el prepolímero anteriormente preparado. La tabla 12 relaciona los SEQs sintetizados.

Tabla 12. SEQs sintetizados.

Nombre SEQ			Rel. PU/PS	Rel. NCO/OH
P1S5V-80/20-1	P1S5B-80/20-1	P1S5C-80/20-1	80/20	1
P1S5B-80/20-.85			80/20	0.85
P1S5B-70/30-1			70/30	1
P2S5B-80/20-1			80/20	1

Las cantidades de reactivos utilizados en la síntesis de SEQs son las mismas utilizadas para sintetizar los SINS correspondientes (ver tabla 10).

2.3.6 Caracterización de elastómeros e IPNs. Los elastómeros de poliuretano e IPNs fueron sometidos a mediciones de las siguientes propiedades fisicoquímicas, físico-mecánicas y térmicas.

Propiedades fisicoquímicas

- Resistencia al ataque químico, según norma ASTM D543-87. Las muestras tomadas fueron circunferencias de 1.6 cm de diámetro. Los reactivos usados para tal fin fueron: agua destilada (a temperatura ambiente y a 70°C), tolueno, amoniaco comercial, ácido clorhídrico al 10%, gasolina y tetracloruro de carbono.
- Extracción Soxhlet, realizada a algunas muestras de SIN y SEQ tomando probetas rectangulares de 4 x 2 cm, sometidas a extracción con tolueno por un periodo de 24 horas, y luego sometidas a una temperatura de 90°C durante 24 horas en el horno.

Propiedades físico-mecánicas

- Dureza Shore A, según la norma ASTM D785. Medida con un durómetro calibrado para tal fin.
- Resistencia a la tensión, según la norma ASTM D638. Pruebas realizadas en el Laboratorio de Resistencia de materiales de la Escuela de Ingeniería Civil de la UIS con una máquina INSTRON con mordazas cilíndricas que sostienen la muestra. La energía de ruptura se determinó calculando el área bajo la curva esfuerzo-deformación.

Propiedades térmicas

- Análisis Termogravimétrico. Llevado a cabo en una balanza termogravimétrica TA 2050. La velocidad de prueba fue de 10°C/min en un rango de temperatura de 25-700°C, bajo una atmósfera de nitrógeno.

3. ANALISIS DE RESULTADOS

3.1 SÍNTESIS DE POLIOLES Y POLIOL-SUSPENSIONES

Se modificó el aceite de higuera con pentaeritritol y se obtuvieron los polioles que se muestran en la figura 18.

Figura 18. Polioles preparados.



A los polioles anteriores se les incorporó almidón de yuca de diferentes especies (B, V, C) para obtener los denominados polirol-suspensiones (figura 19).

Figura 19. Polirol-suspensiones preparados.



Figura 20. Precipitación del almidón en un polirol-suspensión al cabo de una semana de preparado.



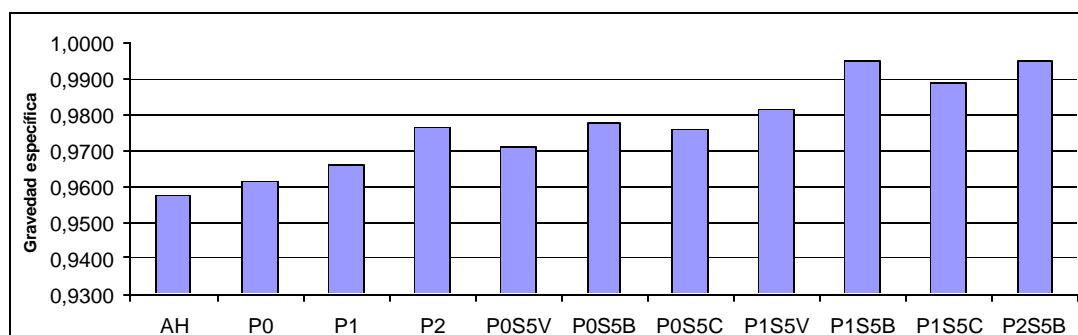
Se observó que los poliol-suspensiones presentaron precipitación del almidón al cabo de un tiempo (figura 20), comportamiento similar al de las suspensiones (aceite de higuerrilla sin modificar y almidón) ⁽⁹⁾.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE POLIOLES Y POLIOL-SUSPENSIONES

3.2.1 Gravedad específica. Se observa en la figura 21 un aumento en la gravedad específica a medida que se incrementa la cantidad de pentaeritritol. Los poliol-suspensiones obtenidos con almidón brasilero presentaron mayor gravedad específica; esto debido a que esta especie contiene en su estructura un mayor porcentaje de amilopectina, ramificada de mayor densidad, en comparación a la amilosa.

En general, la gravedad específica de los poliol-suspensiones es mayor que la de las suspensiones ⁽⁹⁾, así como de la de los polioles a partir de los cuales se prepararon; es decir, ésta aumenta cuando se combinan las vías de modificación del aceite.

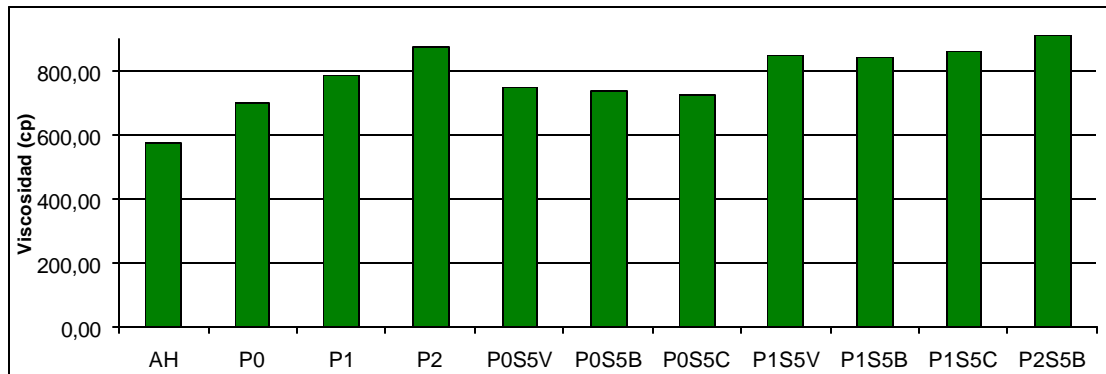
Figura 21. Gravedad específica de polioles y poliol-suspensiones.



3.2.2 Viscosidad. Según lo indica la figura 22, al aumentar la cantidad de modificador del aceite (pentaeritritol) se incrementó la viscosidad del poliol. Por

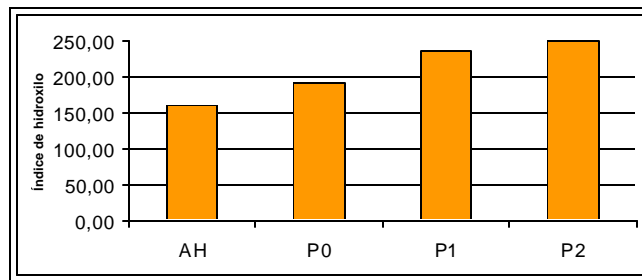
otro lado, la variación de la especie de almidón no afectó la viscosidad de los polioliol-suspensiones.

Figura 22. Viscosidad de polioles y polioliol-suspensiones.



3.2.3 Índice de hidroxilo. En la figura 23 se observa un aumento en el índice de hidroxilo a medida que se incrementa la cantidad de pentaeritritol; este resultado es de esperarse ya que de esta forma se aumentó la funcionalidad del aceite.

Figura 23. Índice de hidroxilo de polioles.



No fue posible medir el índice de hidroxilo de los polioliol-suspensiones con la norma ASTM 1957-86, al ser ésta inapropiada debido a la precipitación del almidón dado su carácter hidrofílico; por lo que se calculó por medio de un desarrollo teórico y a partir de datos experimentales del índice de polioles y suspensiones (anexo B).

3.2.4. Análisis de infrarrojo. Este análisis se realizó a dos poliol-suspensiones (P0S5C y P1S5C). Se observa un aumento en el área de la banda correspondiente al grupo OH (número de onda 3400 cm^{-1}) al aumentar la cantidad de pentaeritritol, es decir al pasar de P0S5C a P1S5C. Las demás bandas características (C = O (1740 cm^{-1}), C – CH₃ (1370 cm^{-1}) y C – O (1240 cm^{-1})) se mantuvieron constantes. Ver anexo F.

3.3 SÍNTESIS DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO

Se realizó la síntesis de elastómeros de poliuretano a partir de los poliol-suspensiones preparados, obteniéndose los materiales mostrados en el anexo L.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO

3.4.1 Dureza. De acuerdo a la figura 24, para los materiales sintetizados a partir de P0 y P1, independiente de la relación NCO/OH, se observa que prácticamente no existe diferencia en la dureza al variar la especie de almidón.

Figura 24. Dureza Shore A de elastómeros de poliuretano con 5% de almidón y relación NCO/OH = 0.7-0.9 variando especies de almidón (B, V, C). **a) P0 b) P1**

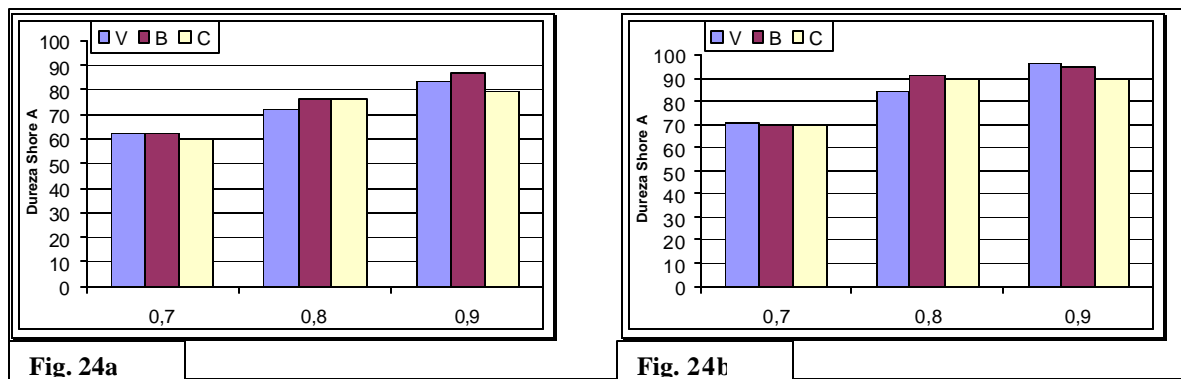
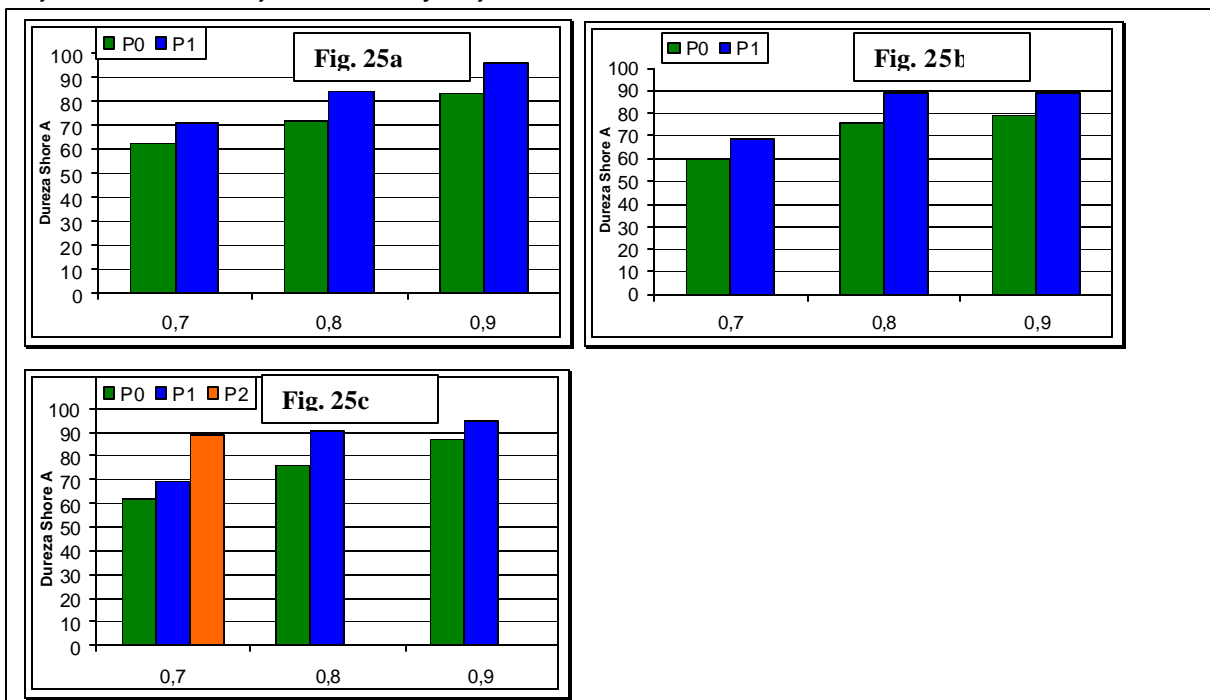


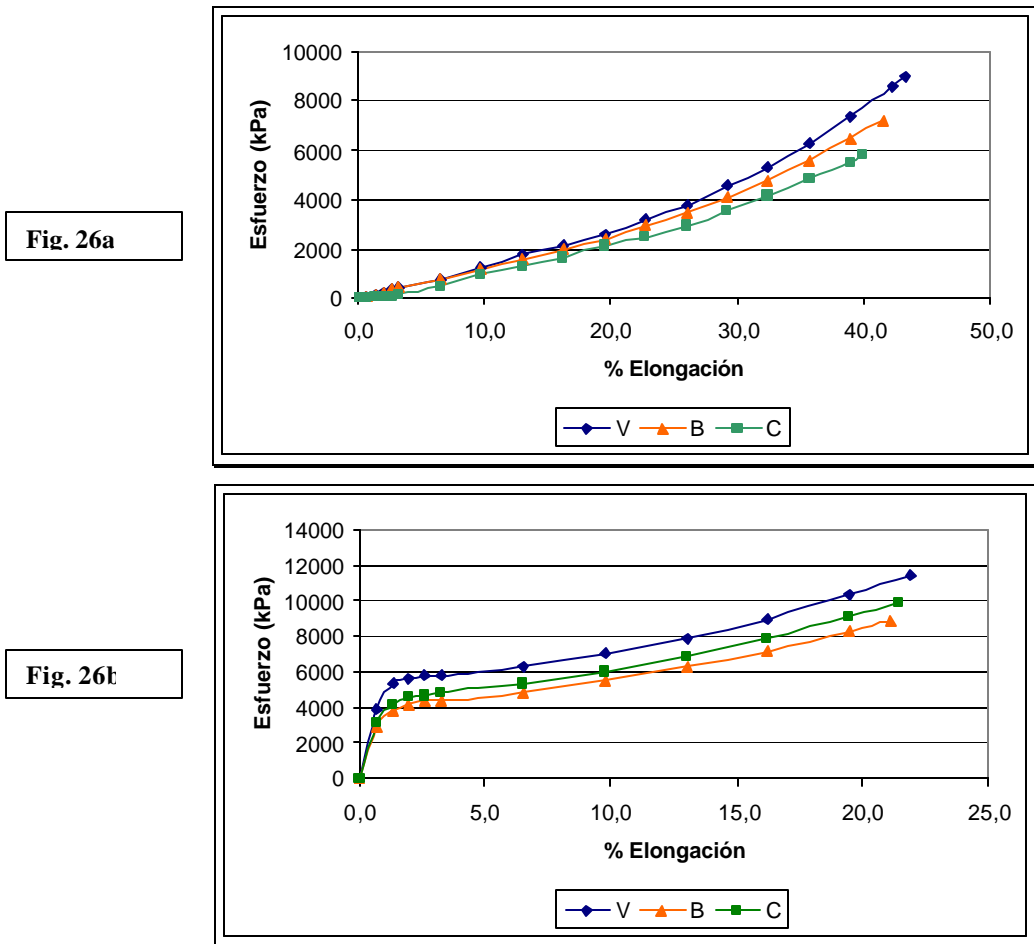
Figura 25. Dureza Shore A de elastómeros de poliuretano con 5% de almidón, relación NCO/OH=0.7, 0.8, 0.9 variando el polioli para las tres especies de almidón **a)** venezolano, **b)** comercial y **c)** brasilero.



En la figura 25 se observa un aumento considerable en la dureza del material al utilizar polioli con mayor cantidad de pentaeritritol, debido al incremento del número de grupos hidroxilo y a su vez, la densidad de entrecruzamiento. Al aumentar la relación NCO/OH se observa un incremento en la dureza del elastómero, debido a que al aumentar dicha relación, aumentan también los enlaces uretano.

3.4.2 Pruebas de resistencia a la tensión. Se encontró que para relaciones NCO/OH de 0.7 y 0.8 a partir de P0 y P1 con 5% de almidón, la resistencia a la tensión, elongación y módulo, al variar la especie de almidón, permanecieron prácticamente invariables. En la figura 26 se observa como el almidón de variedad venezolana fomentó una mayor elongación y resistencia a la tensión; en las láminas de P1 esta diferencia es más notoria que en las de P0, especialmente en el módulo.

Figura 26. Curvas tensión deformación de elastómero de poliuretano NCO/OH=0.9, diferentes especies de almidón para **a) P0** y **b) P1**.



Se observó en la figura 27a que a medida que se incrementa la relación NCO/OH para láminas de P0, aumenta la resistencia a la tensión, la elongación y el módulo.

La figura 27b muestra un incremento en el módulo y en la resistencia a la tensión, y un decremento en la elongación, conforme aumenta la relación NCO/OH para un material sintetizado a partir de P1.

Figura 27. Curvas tensión deformación de elastómero de poliuretano, almidón venezolano, diferente relación NCO/OH para **a) P0** y **b) P1**

Fig. 27a

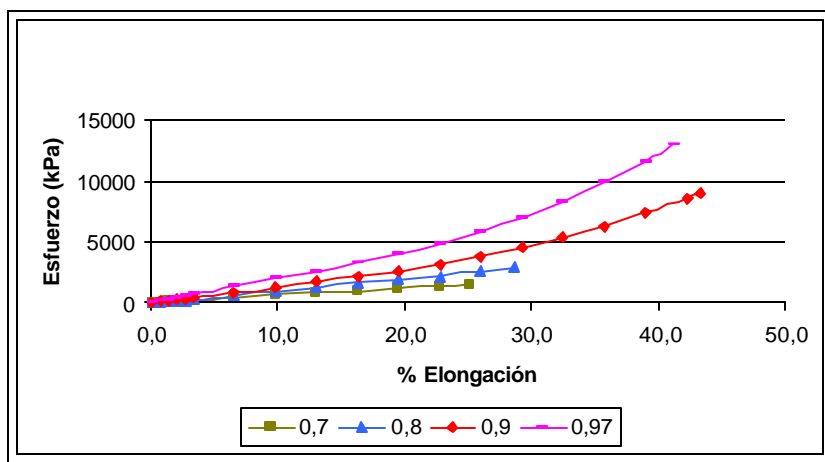
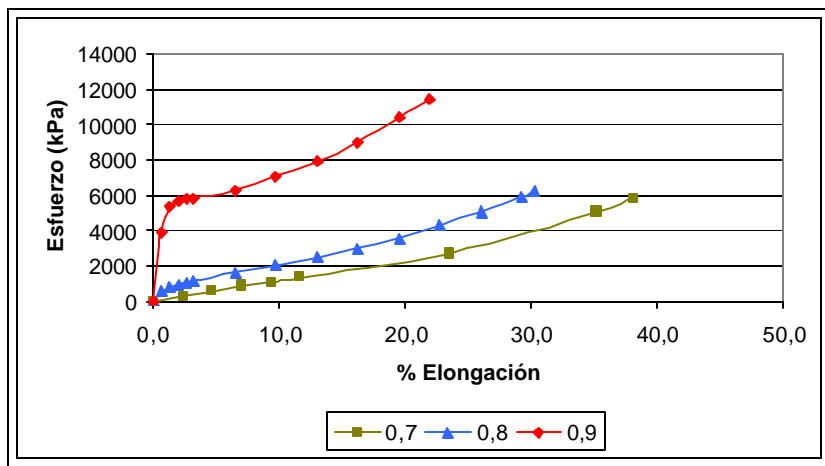


Fig. 27b



Se observa que a medida que aumenta la relación NCO/OH el material pierde su carácter elástico y adquiere el comportamiento de un material plástico, debido al aumento de la densidad de entrecruzamiento del material. Este entrecruzamiento aumenta también la resistencia a la deformación, lo cual se ve también al observar el corte del cuello de la probeta después del rompimiento, presentándose una curvatura en lugar de un corte recto. La resistencia a deformarse es tal, que la energía que recibe el material es liberada no en rompimiento, sino en generación de mayor superficie.

Figura 28. Curvas tensión deformación de elastómero con 5% de almidón brasilero variando polioliol **a)** NCO/OH=0.7, **b)** NCO/OH=0.8 y **c)** NCO/OH=0.9.

Fig. 28a

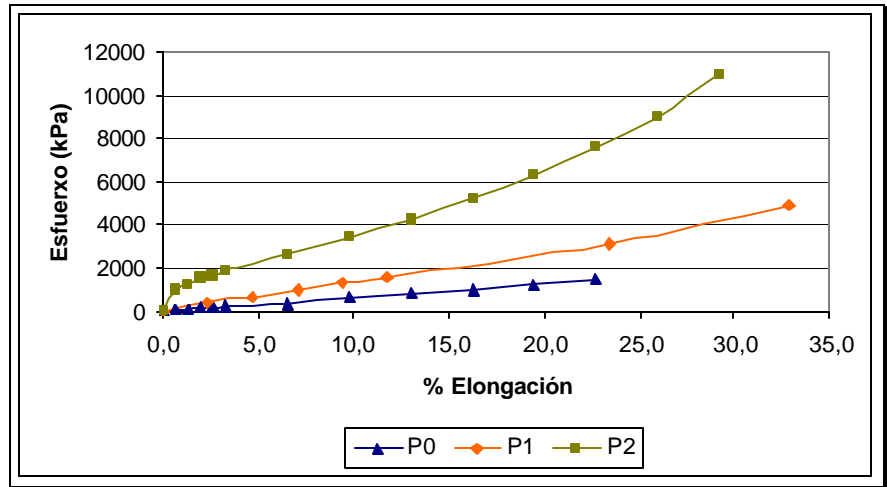


Fig. 28b

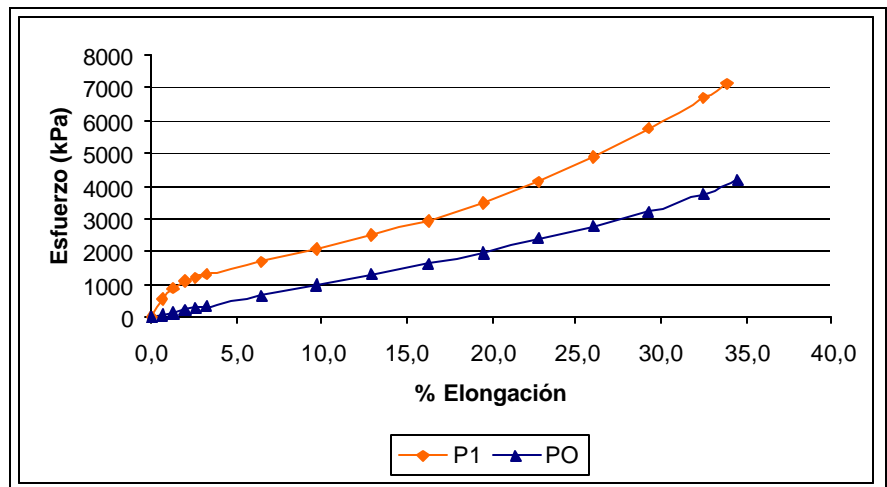
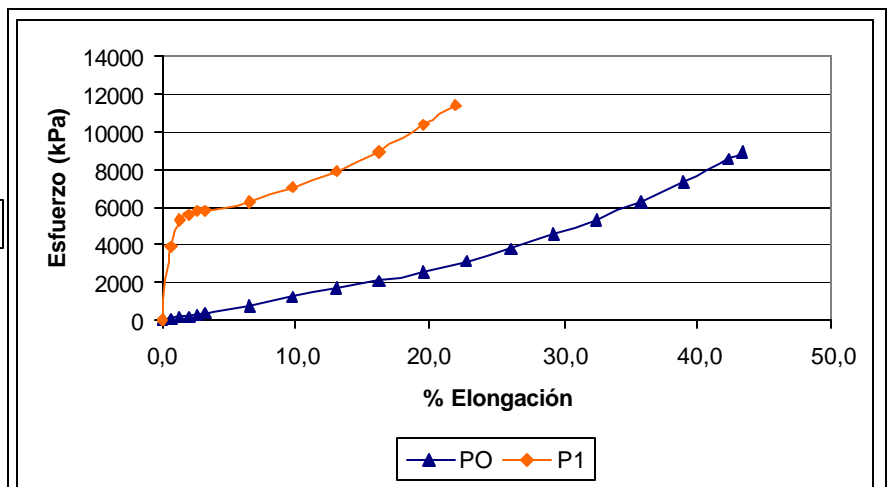


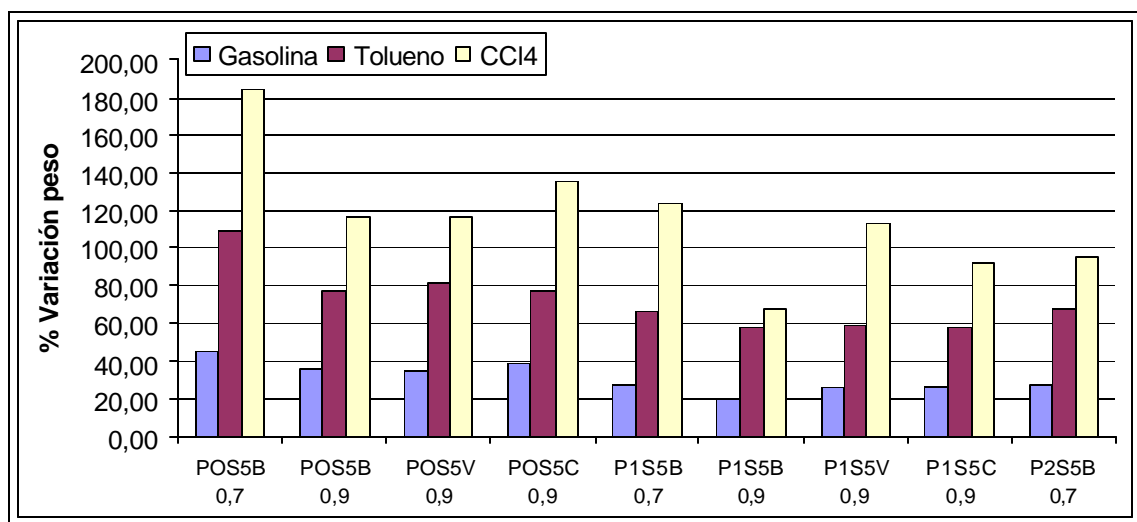
Fig. 28c



La figura 28 muestra que un aumento progresivo de la cantidad de pentaeritritol aumenta la tensión y el módulo del material, es decir, adquiere un comportamiento plástico, debido al incremento en la densidad de entrecruzamiento.

3.4.3 Resistencia al ataque químico. Se observa en la figura 29 un incremento progresivo de hinchamiento en gasolina, tolueno y CCl₄. También, que a medida que aumenta la cantidad de pentaeritritol, es decir, al pasar de P0 a P1 y a P2, el hinchamiento disminuye para los tres solventes; lo mismo ocurre al aumentar la relación NCO/OH. Este resultado es de esperarse ya que un aumento de la densidad de entrecruzamiento en el material dificulta el ataque de la red de poliuretano por parte de los solventes.

Figura 29. Prueba de ataque químico de los elastómeros de poliuretano.



En general, la especie de almidón no afectó considerablemente el grado de hinchamiento de los elastómeros de poliuretano.

No hubo ninguna variación en el peso de las muestras al someterlos al ataque con amoniaco comercial, ácido clorhídrico al 10% y agua (a temperatura ambiente y a 70°C).

3.4.4 Análisis termogravimétrico. La curva de TGA para elastómeros de poliuretano presenta tres zonas. En la primera, de 160 a 330°C, hay una pérdida de 30% en peso del material que corresponde a pérdida de humedad, hidrocarburos alifáticos lineales del aceite de higuera, almidón y oligómeros. La segunda zona comprendida entre 340 y 450 °C, representa la volatilización de las ramificaciones presentes en las moléculas que se encuentran formando los enlaces uretano (secciones de ácidos, ésteres o isocianato que están unidos a la red principal, pero que no alcanzaron a reaccionar), así como compuestos de peso molecular promedio o almidón presente en los elastómeros. Finalmente, en la tercera zona se da la descomposición de las redes uretano.

Tabla 13. Análisis de TGA de los elastómeros de poliuretano.

Nombre	Temperatura	% Peso perdido	Residuo %
P0S5B 0.9	279.96	1.38	2.790
	308.47	23.62	
	358.63	81.37	
	468.82	97.33	
P1S5C 0.9	284.5	18.664	3.036
	326.77	42.34	
	360.42	79.214	
	491.49	96.964	
P1S5V0.9	270.07	13.93	1.049
	299.47	29.62	
	361.62	76.99	
	462.16	98.51	

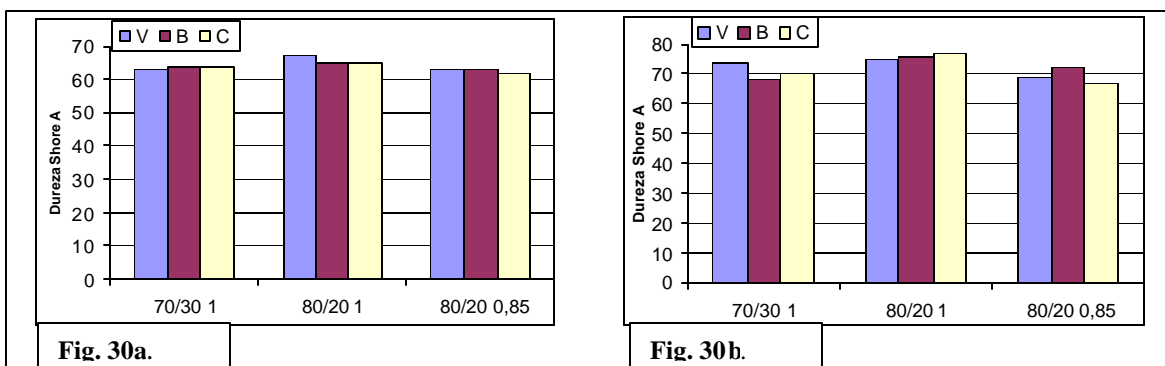
3.5 SÍNTESIS DE REDES INTERPENETRADAS DE POLÍMEROS (IPN)

Se realizó la síntesis de IPNs a partir de poliols-suspensiones, por vía simultánea y semi-secuencial; estos materiales se muestran en el anexo L.

3.6 CARACTERIZACIÓN REDES INTERPENETRADAS DE POLÍMEROS (IPN)

3.6.1 Dureza. La figura 30 muestra que la dureza Shore A de los IPNs es independiente de la especie de almidón utilizada.

Figura 30. Dureza de IPN con 5% de almidón, relación NCO/OH- PU/PS= 70/30-1, 80/20-1, 80/20-0.85 variando las especies de almidón (B, V, C). **a) P0 y b) P1**



En la figura 31 se observa que una mayor cantidad de pentaeritritol implica un incremento en la dureza; este efecto también resulta de incrementar la relación NCO/OH. Es decir, se tiene el mismo comportamiento observado en los elastómeros de poliuretano.

Por otro parte, la cantidad de estireno (relación PU/PS) no afecta considerablemente la dureza de los materiales. Este resultado sugiere que el tiempo de curado empleado (24h) no fue suficiente y fue necesario llevarlo a 48h.

Figura 31. Dureza Shore A de IPNs con 5% de almidón, NCO/OH- PU/PS= 70/30-1, 80/20-1, 80/20-0.85 variando el poliol para las tres especies de almidón **a)** venezolano, **b)** comercial y **c)** brasilero.

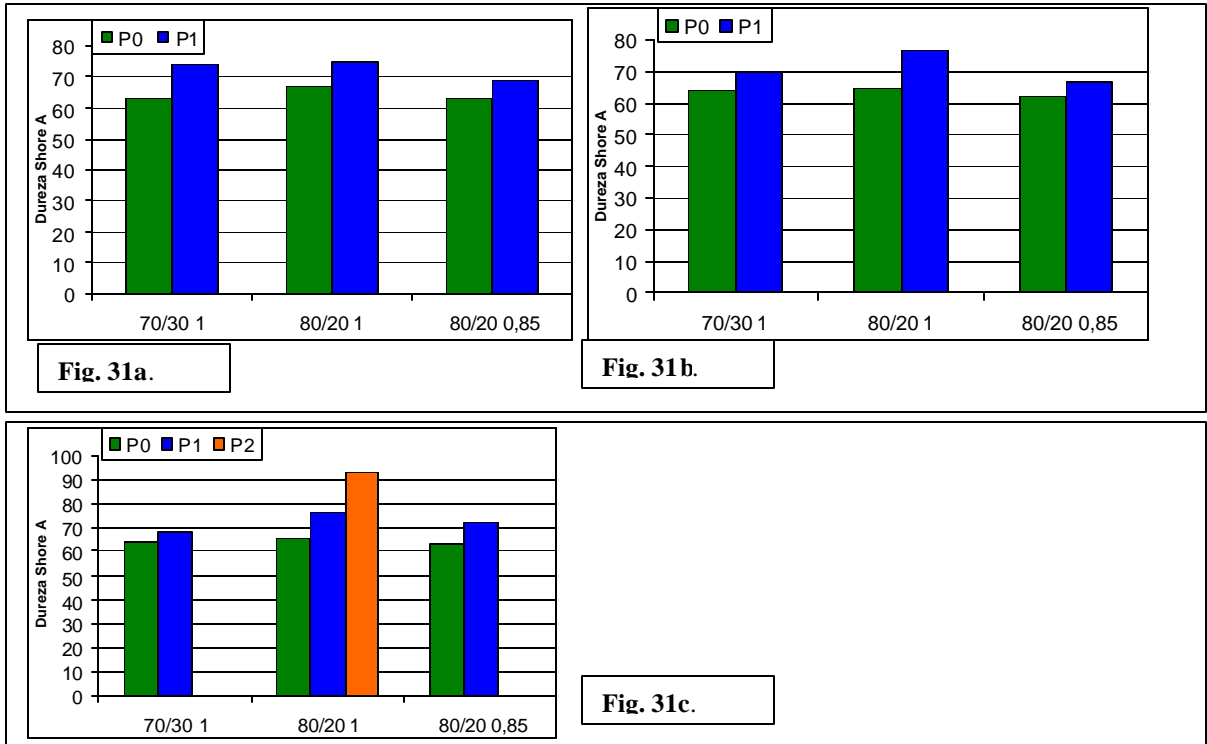
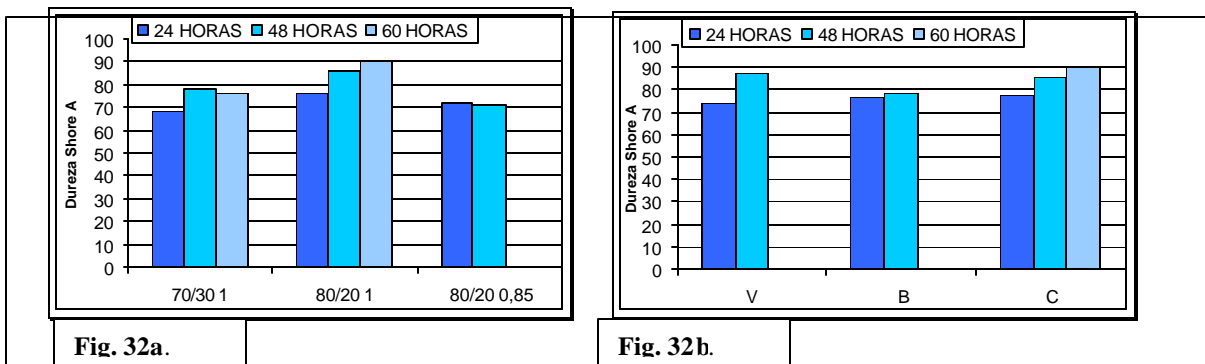
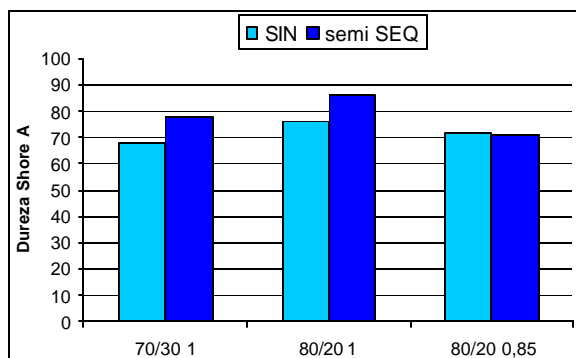


Figura 32. Dureza de IPNs con 5% de almidón variando tiempo de curado **a)** P1S5 80/20-1, 80/20-0.85 y 70/30-1 y **b)** P1S5 80/20-1 con las tres especies de almidón.



La figura 32 indica un aumento notable de la dureza de los IPNs obtenidos con polirol P1 al incrementar el tiempo de curado de 24 a 48h (hasta 20% en el caso de relación 70/30 1). Se observa también que para las muestras con relación PU/PS 80/20, 48h de curado tampoco son suficientes, no obstante, el incremento en la dureza al pasar de 24 a 48h fue mayor que al pasar de 48 a 60h.

Figura 33. Dureza de IPNs (P1S5B) variando vía de polimerización.



En la figura 33 se observa que los IPNs obtenidos por la vía semi secuencial presentaron mayor dureza que los obtenidos por la vía simultánea; esto debido al tratamiento previo al que es sometido el estireno, facilitando la formación de la red.

3.6.2 Resultados de las pruebas de resistencia a la tensión. En la figura 34 no se observa diferencia en tensión, elongación y módulo al variar la especie de almidón. Esta independencia respecto a la especie de almidón se da también con las otras relaciones NCO/OH y PU/PS utilizadas.

Se observa en la figura 35 que al aumentar la cantidad de pentaeritritol, el IPN adquiere un comportamiento plástico, incrementándose su módulo y resistencia a la tensión, y disminuyendo su elongación. Este comportamiento es similar al presentado por los elastómeros de poliuretano.

Figura 34. Curvas tensión deformación IPNs NCO/OH=1, PU/PS=80/20, P1, diferentes especies de almidón.

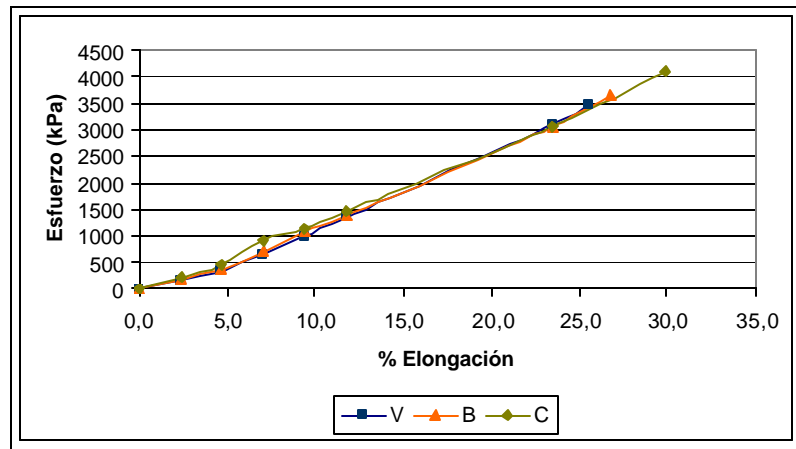
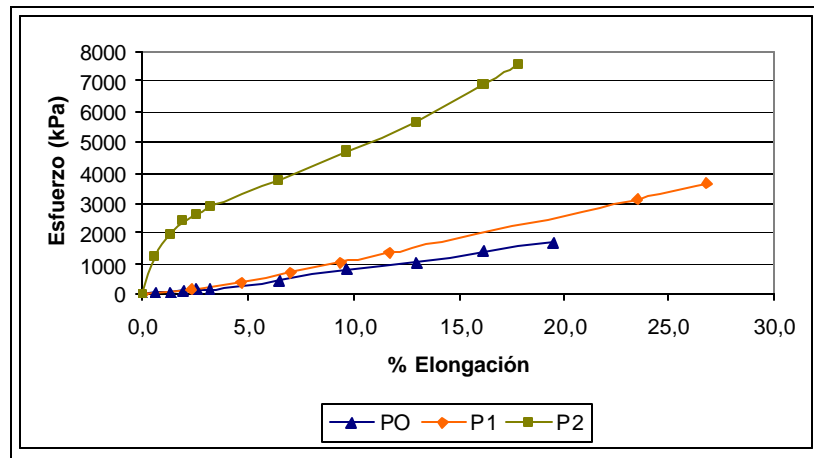


Figura 35. Curvas tensión deformación IPNs NCO/OH=1, PU/PS=80/20, almidón venezolano, variando polioli.



La figura 36 muestra un aumento en la elongación y la resistencia a la tensión al incrementar la relación PU/PS y un aumento en la resistencia a la tensión al incrementar la relación NCO/OH. Los módulos permanecen prácticamente constantes.

Figura 36. Curvas tensión deformación IPNs almidón venezolano variando las relaciones NCO/OH y PU/PS. a) P1 b) P1.

Fig. 36a.

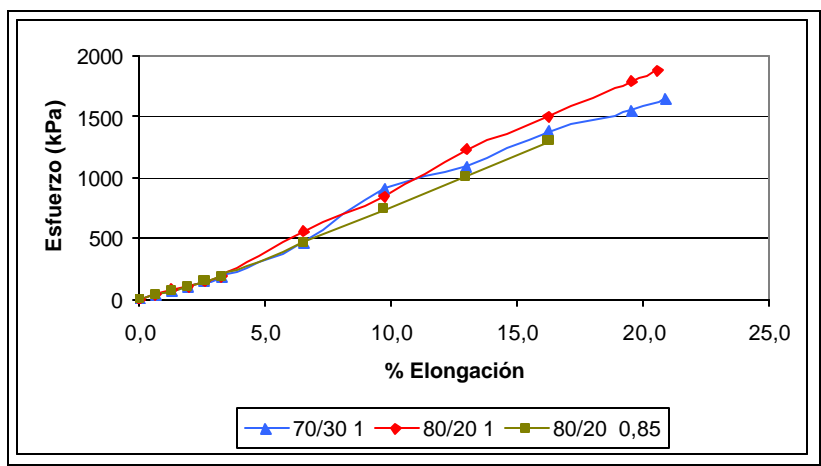
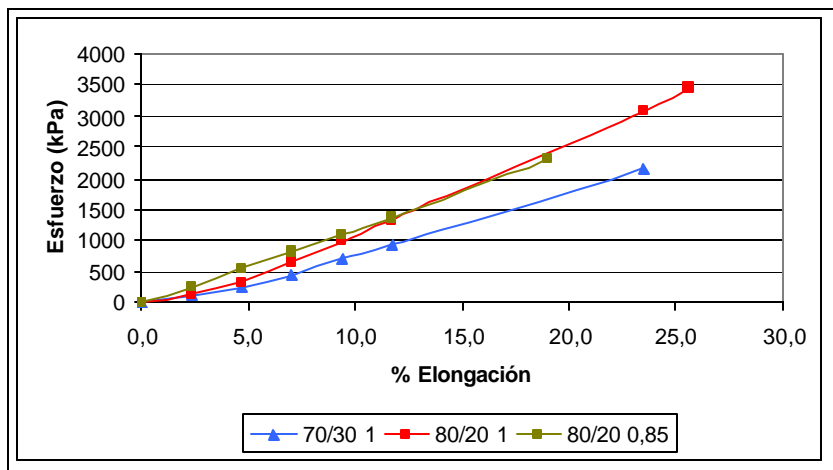
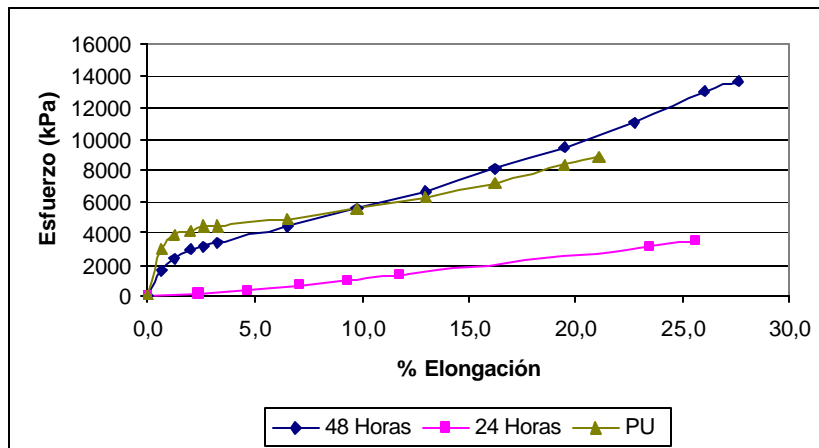


Fig. 36b.



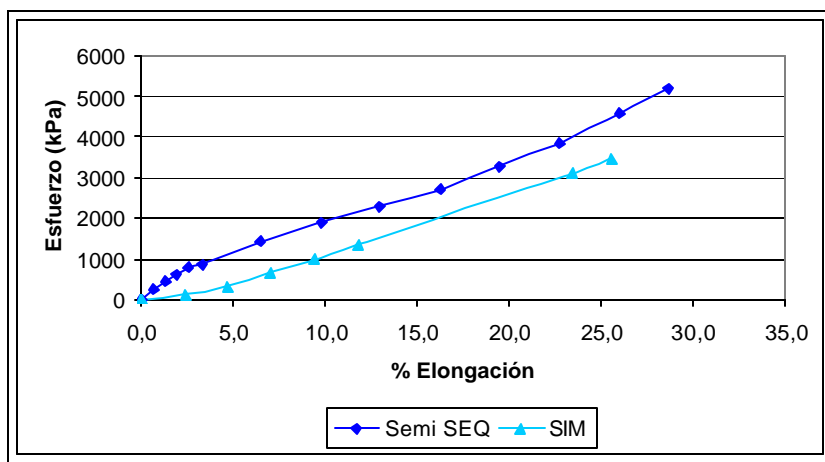
En la figura 37 se observa que un aumento en el tiempo de curado implicó una mejora en las propiedades mecánicas (mayor tensión, porcentaje de elongación y pendiente); esto demuestra que el tiempo de curado de 24 horas empleado fue insuficiente y es necesario establecer un tiempo mayor. Los IPNs curados con 24h tuvieron propiedades físico-mecánicas inferiores a la de poliuretanos homólogos (especialmente módulo y resistencia a la tensión), mientras los curados con 48h presentaron mayor resistencia a la tensión que los poliuretanos, aunque el módulo no varió considerablemente.

Figura 37. Curvas tensión deformación IPNs de P1, 5% de almidón, con relación PU/PS=80/20 y relación NCO/OH=1, almidón (V) variando tiempo de curado y comparado con el elastómero de poliuretano homólogo.



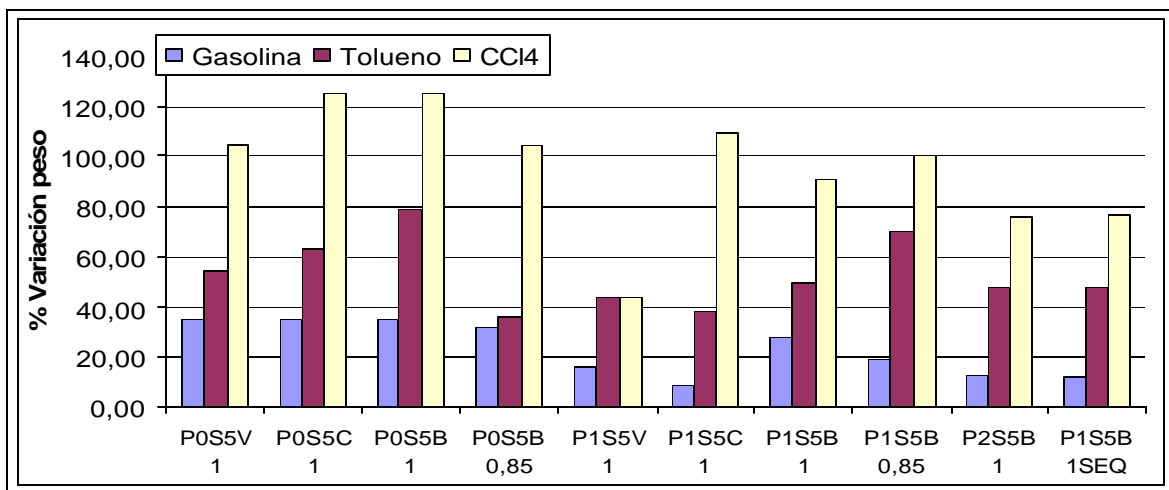
Se observa en la figura 38 que los materiales sintetizados por la vía semi-secuencial tienen mayor módulo, elongación y resistencia a la tensión que los obtenidos por vía simultánea. Este comportamiento se da también con las otras relaciones PU/PS y NCO/OH empleadas.

Figura 38. Curvas tensión deformación IPNs de P1, 5% de almidón, con relación PU/PS=80/20, NCO/OH=1, almidón (B) variando vía de polimerización.



3.6.3 Resistencia al ataque químico. Como lo indica la figura 39, y al igual que los elastómeros de poliuretano, las muestras presentan un grado de hinchamiento progresivo en gasolina, tolueno y CCl_4 . Éste también aumenta al incrementarse el grado de modificación y la relación NCO/OH.

Figura 39. Prueba de ataque químico. IPNs con relación PU/PS=80/20.



Al igual que en los elastómeros de poliuretano, no hubo ninguna variación en el peso de las muestras al someterlos al ataque con amoniaco comercial, ácido clorhídrico al 10% y agua (a temperatura ambiente y a 70°C).

3.6.4 Análisis termogravimétrico. Además de las etapas presentadas en los poliuretanos, en los IPNs se presenta otra etapa, que corresponde a un rango de temperatura de $318\text{-}388^\circ\text{C}$ con un intervalo de pérdida de peso de 40.00-55.33% y se atribuye a la degradación del poliestireno lineal y/o a los pseudo IPNs.

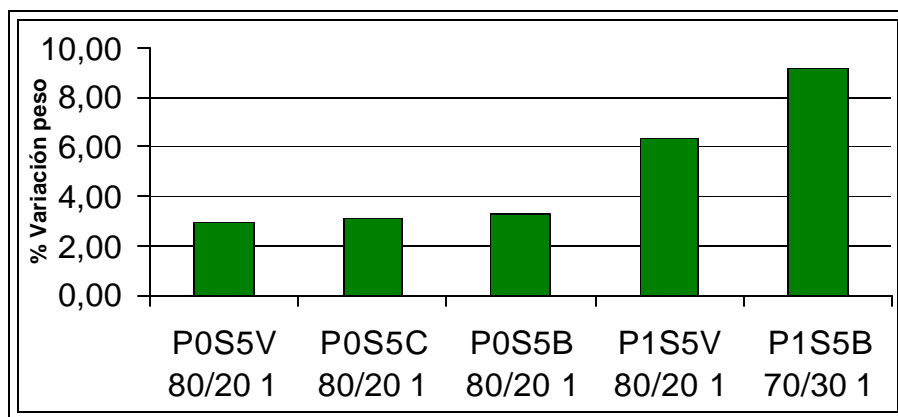
3.6.5 Extracción Soxhlet con tolueno. La extracción Soxhlet con tolueno se realiza para determinar el porcentaje de homopolímero poliestireno lineal presente en los IPNs; este valor corresponde al porcentaje de variación en peso y el porcentaje restante representa el poliestireno ramificado, como se observa en la figura 40. Los IPNs sintetizados a partir de P0 y relación PU/PS=80/20, presentan

un porcentaje de 3% y es independiente de la especie de almidón. Las muestras sintetizadas a partir de P1 presentan un aumento en el porcentaje de poliestireno lineal, éste es aún mayor al aumentar la cantidad de estireno (relación PU/PS). Esto indica que 24h es un tiempo de curado insuficiente para la ramificación del estireno.

Tabla 14. Análisis de TGA de los IPNs.

Nombre	Temperatura	% Peso perdido	Residuo %
P1S5V80/20182	269.79	2.241	3.511
	330.04	9.729	
	358.81	26.489	
	490.23	96.489	
P1S5B 80/20 1	282.08	0.109	3.531
	312.92	26.259	
	358.81	63.939	
	490.77	96.469	
P1S5B 80/20 1SEMI	274.04	8.476	3.294
	306.07	26.226	
	359.56	61.186	
	491.67	96.706	

Figura 40. Variación de peso de los IPNs sometidos a extracción con tolueno.

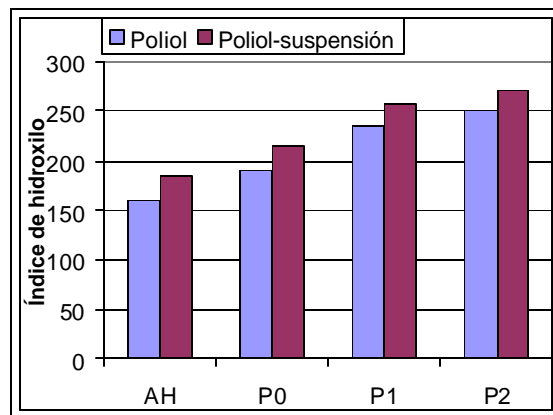


3.7 COMPARACIÓN ENTRE MATERIALES OBTENIDOS A PARTIR DE POLIOL-SUSPENSIONES, POLIOLES Y SUSPENSIONES

Se compararon los materiales obtenidos en este trabajo a partir de una doble modificación, es decir, poliol-suspensiones, con los obtenidos en trabajos previos del Grupo de Investigación en Polímeros a partir de vías independientes de modificación, es decir, polioles (aceite modificado sólo con pentaeritritol) y suspensiones (aceite modificado sólo con almidón). La comparación se hizo con poliol-suspensiones de almidón brasilero.

3.7.1 Índice de hidroxilo. La adición de un 5% de almidón a los polioles generó incrementos del índice de hidroxilo que van desde un 16% en el caso del aceite sin modificar hasta 8% en el de poliol P2 como se observa en la figura 41. Se observa como el aporte del almidón va disminuyendo a medida que se aumenta la funcionalidad hidroxílica del poliol.

Figura 41. Comparación del índice de hidroxilo de polioles y poliol-suspensiones.

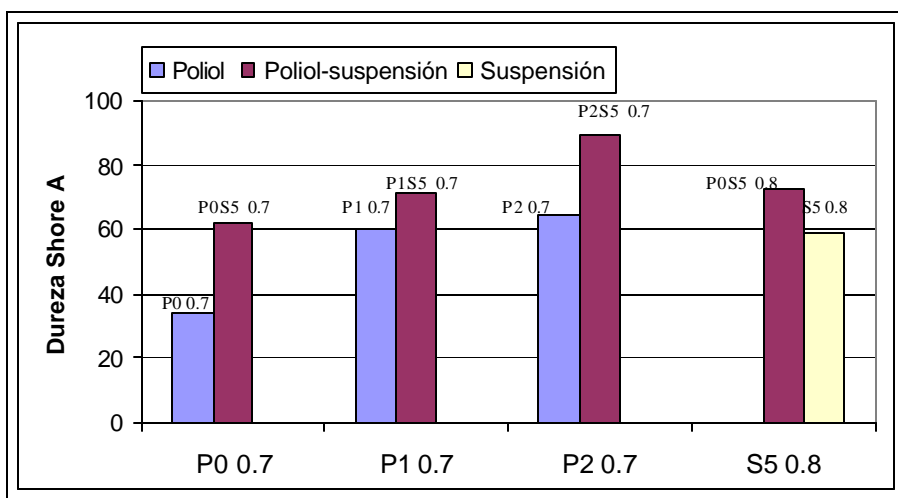


Vale aclarar además que el almidón está en suspensión en forma de gránulo que oscila entre 5 y 15 μm ⁽⁴⁾. De esta forma, los grupos hidroxilo que podrían ser detectados en el índice de hidroxilo son los que forman la superficie del gránulo, más no los que están dentro.

Se podría pensar en una transesterificación de parte del almidón en el polioli; sin embargo, esto no es muy probable, dado que las condiciones de la incorporación del almidón al polioli distan mucho de las necesarias para una reacción de transesterificación.

3.7.2 Dureza. La dureza de los materiales obtenidos a partir de polioli-suspensiones es mayor que la de los obtenidos en trabajos anteriores ^(8, 9, 13) por vías independientes, es decir, a partir de polioles y de suspensiones.

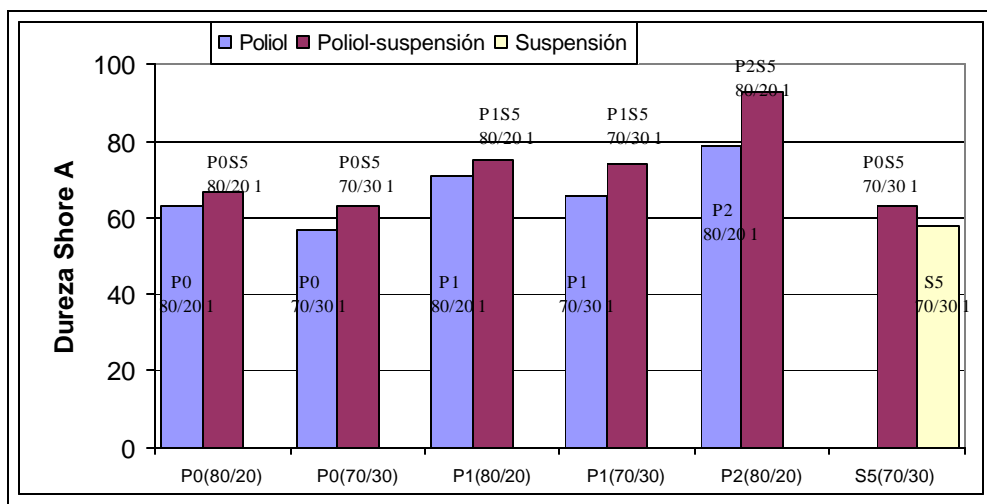
Figura 42. Dureza Shore A. Comparación entre elastómeros de poliuretano obtenidos a partir de polioles, suspensiones y polioles-suspensiones. Relación NCO/OH=0,7 y 0,8.



En la figura 42 es evidente la mejora en la dureza del elastómero de poliuretano obtenido al incorporársele almidón al polioli, incrementándose desde un 80% en el polioli P0 hasta un 40% en el polioli P2. Esto es acorde con la tendencia observada en el índice de hidroxilo de los polioli-suspensiones y con investigaciones reportadas por Desai ⁽⁶⁾.

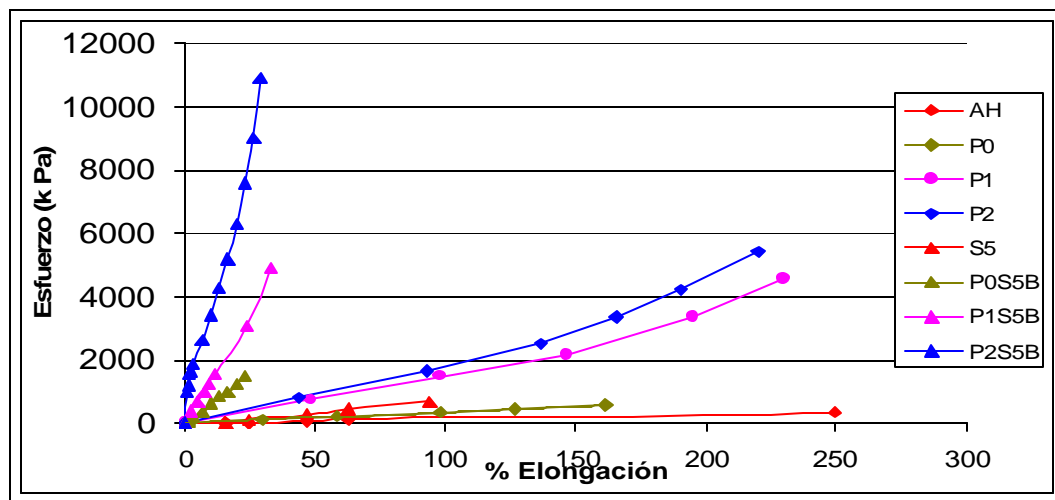
En los IPNs, aunque algo menor, el incremento en la dureza también se da al incorporar el almidón (figura 43).

Figura 43. Dureza Shore A. Comparación entre IPNs obtenidos a partir de poliols, suspensiones y poliols-suspensiones. Relación NCO/OH=1.



3.7.3 Resistencia a la tensión

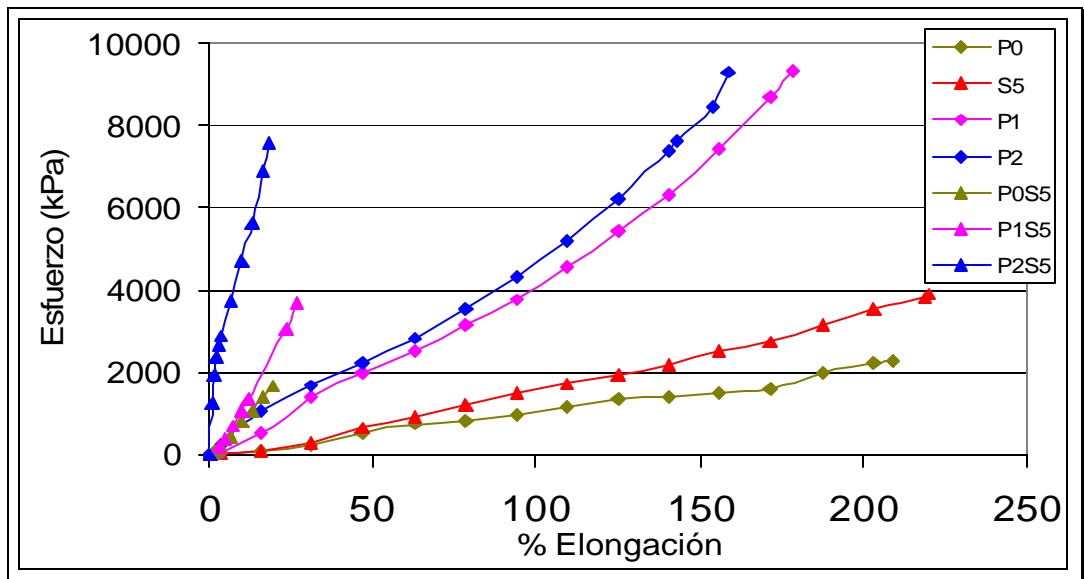
Figura 44. Curvas tensión deformación de elastómeros de poliuretano con NCO/OH=0.7. Comparación entre materiales obtenidos a partir de poliols, suspensiones y poliols-suspensiones.



El elastómero de poliuretano a partir de aceite sin modificar de la figura 44 se hizo con relación NCO/OH=0.8.

La figura 44 muestra que a medida que aumenta la cantidad de pentaeritritol en el polioliol, el incremento en el módulo al incorporar 5% de almidón aumenta desde dos veces en el aceite sin modificar (índice de hidroxilo 160) y hasta casi 50 veces en el polioliol P2 (índice de hidroxilo 250); por el contrario, la elongación disminuye desde un 50% en el aceite sin modificar hasta 90% en el polioliol P2. Es decir, la diferencia en las propiedades crece a medida que se aumenta la funcionalidad del polioliol original.

Figura 45. Curvas tensión deformación de IPNs con NCO/OH=1 y PU/PS=80/20. Comparación entre materiales obtenidos a partir de polioliol, suspensiones y polioliol-suspensiones.



En la figura 45 el polioliol P0 está con una relación PU/PS=70/30. La figura 45 indica que el comportamiento anteriormente descrito para los elastómeros de poliuretano se da también en los IPNs. El incremento en el módulo al incorporar 5% de almidón aumenta desde ocho veces para el polioliol P0 hasta más de veinte veces para el P2. La elongación se reduce aproximadamente en un 90% independientemente del polioliol. La resistencia a la tensión se ve disminuida al incorporar el almidón; no obstante hay que tener en cuenta que el tiempo de

curado de los IPNs sintetizados a partir de poliolsuspensiones (24h) no fue suficiente.

3.7.4 Resistencia al ataque químico

Figura 46. Prueba de ataque químico con gasolina de elastómeros de poliuretano con NCO/OH=0,7 y 0,9. Comparación entre materiales obtenidos a partir de poliols, suspensiones y poliolsuspensiones.

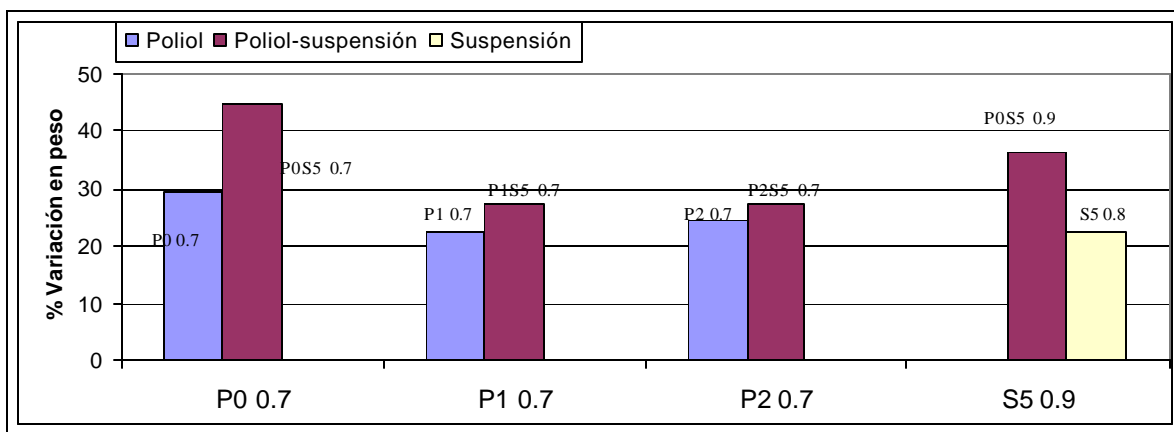
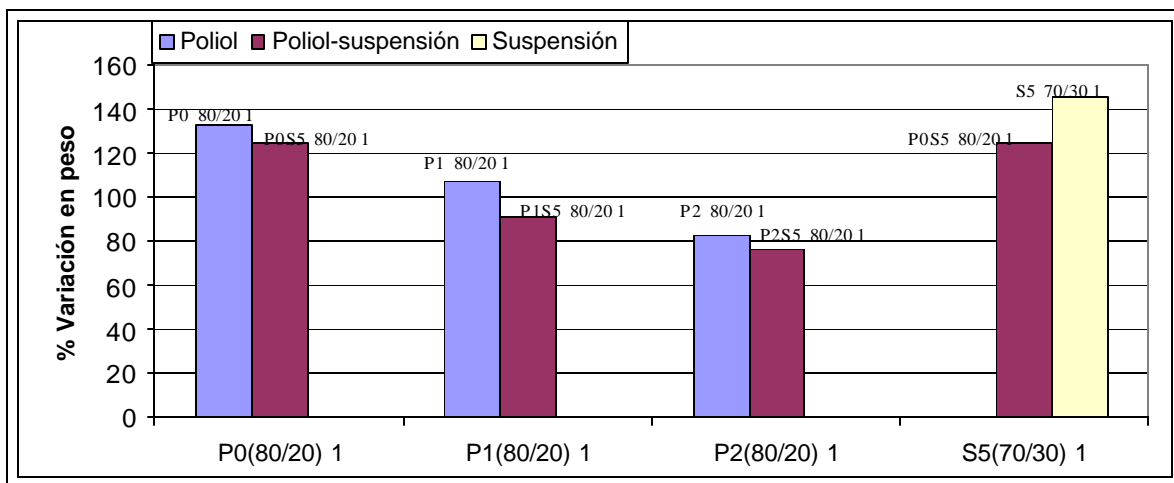


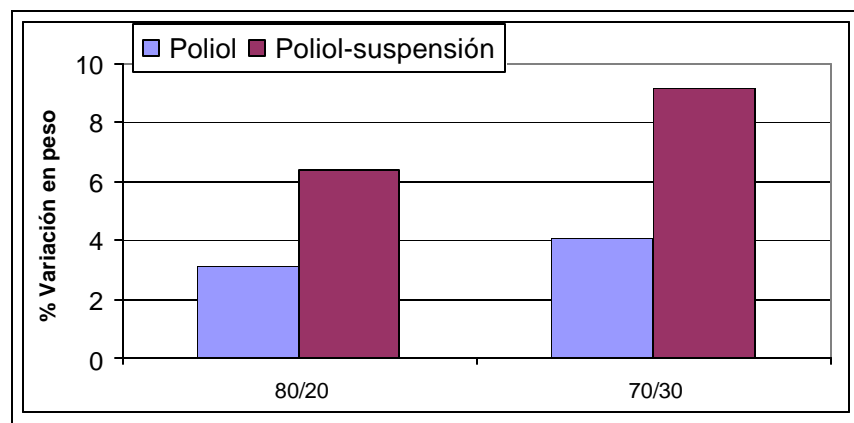
Figura 47. Prueba de ataque químico con CCl_4 de IPNs con NCO/OH=1. Comparación entre materiales obtenidos a partir de poliols, suspensiones y poliolsuspensiones



La figura 46 indica que los poliuretanos obtenidos a partir de polioliol-suspensiones se hinchan más en gasolina que los obtenidos de polioliol y suspensiones, a pesar del aumento de la densidad de entrecruzamiento que presentan los primeros. Por el contrario, los IPNs de polioliol-suspensiones (figura 47) presentan menor hinchamiento en tetracloruro de carbono que los de polioliol y suspensiones ⁽¹³⁾ al aumentar el entrecruzamiento del material.

3.7.5 Extracción Soxhlet con tolueno. Según lo indica la figura 48, los IPNs a partir de polioliol-suspensiones presentan un mayor contenido de poliestireno lineal que los de polioliol, es decir, se ramificó menos estireno. Esto sugiere que si bien 24h podía ser suficiente tiempo de curado para los IPNs de polioliol, no lo es para los de polioliol-suspensiones, pues se ramifica menos estireno.

Figura 48. Variación de peso de los IPNs (P1, NCO/OH=1) sometidos a extracción con tolueno. Comparación entre materiales obtenidos a partir de polioliol y polioliol-suspensiones.



Es evidente que la incorporación de almidón está mejorando las propiedades del material, tanto elastómeros de poliuretano como IPNs. Existen dos posibles papeles del almidón dentro de la red poliuretano: como agente entrecruzante ⁽²¹⁾ y como relleno de refuerzo ⁽²⁴⁾. Ambos papeles van a aumentar la propiedades físico-mecánicas del material (le confiere rigidez) y la resistencia química del IPN;

el problema radica en saber qué tanto el almidón es relleno, y qué tanto entrecruzante.

El almidón está en forma de gránulos, pues éste no se somete a tratamiento previo, así que los gránulos están presentes en la red de poliuretano. Entonces no todos los grupos hidroxilo del almidón están reaccionando con el MDI para formar enlaces uretano, pues existe almidón que está dentro del gránulo y sin contacto con el MDI. En otras palabras, muy probablemente el componente reactivo del almidón es sólo su superficie. Este reactivo forma enlaces uretano con el MDI, construyendo a su vez, la red poliuretano. Es decir, los gránulos de almidón forman enlaces uretano en su superficie, mientras que su interior forma un relleno de refuerzo dentro de la red.

CONCLUSIONES

- Los polirol-suspensiones obtenidos presentaron una funcionalidad hidroxílica mayor que la de polioles y suspensiones correspondientes.
- Los materiales sintetizados a partir de polirol-suspensiones tienen propiedades físico-mecánicas mayores que las obtenidas con los polioles y suspensiones homólogos debido a la presencia del almidón como relleno o como agente de entrecruzamiento en la red.
- La variación de la especie de almidón no afecta considerablemente las propiedades de los materiales sintetizados.
- El tiempo de curado para los IPNs a partir de polirol-suspensiones (24h) no fue suficiente .

RECOMENDACIONES

- Estudiar el tiempo de curado de los SINs, necesario para que se de la ramificación del estireno.
- Realizar pruebas de microscopia electrónica de barrido (SEM) que permitan observar los dominios de fases en los materiales sintetizados a partir de polirol-suspensiones para analizar el papel que juega el almidón en la estructura de la red.
- Estudiar nuevas vías para la incorporación del almidón en polioles, tales como tratamientos previos del almidón para el rompimiento de sus gránulos.

BIBLIOGRAFÍA

1. ACHAYA, K.T. Chemical derivatives of castor oil En Journal of the American oil chemists' society, Vol. 48, 758-763, Nov. 1971.
2. ARRUBLA, J.P. Transesterificación del aceite de palma y análisis de triglicéridos por cromatografía de gases capilar de alta temperatura. Bucaramanga, 2002, Proyecto de maestría, Universidad Industrial de Santander, escuela de Química.
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. Ríos, J. Estudio técnico para la producción y aplicaciones de copolímeros 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. p. 129 - 136.
6. DESAI, SonaL. THAKORE, I.M. SARAWADE, B.D. DEVI, Surekha. Structure-Property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker. En Polym. Eng. Sci. 40(5), 1200, 2000.

7. DEVIA, N. MANSON, J.A. SPERLING, H. CONDE, A. Simultaneous interpenetrating networks based on castor oil elastomers and polystyrene. V. Behavioral trends and analysis En Journal of applied polymer science, Vol.24, 559-582, 1979.
8. DUARTE, Diana y VALDIVIESO, María. Obtención y Caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de Aceite de higuera modificado. Bucaramanga, 2004, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. escuela de Ingeniería Química.
9. 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, Universidad Industrial de Santander. escuela de Ingeniería Química.
10. FRISCH, H.L. FRISCH K.C. KLEMPNER, D. Interpenetrating polymer networks: Chemical properties of crosslinked polymers En Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers, New York, S.S. Labana, ed., Academic Press, 1977.
11. KABASAKAI, Gunner. Use of castor Oil in the preparation of various Oils-based binders En Journal of Coatings Technology, Vol 68, 860, Sep. 1996.
12. KUMAR, V.G. RAMA RAO, M. GURUPRASAD, T.R. RAO, K.V.C. Correlation of mechanical property crosslink density and thermogravimetric behavior of castor oil polyurethane – polystyrene divinyl benzene simultaneous IPN networks En Journal of applied polymer science, Vol.34, 1803-1815, 1987.

13. MARTÍNEZ, Maria. RAMÍREZ, H Patricia. Síntesis y caracterización de redes interpenetradas de polímetro simultáneamente formadas (SIN) a partir de aceite de higuera modificado y estireno. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. escuela de Ingeniería Química.
14. MEJÍA, Sandra I., La Higuera (Ricinus communis), Universidad Nacional. Bogotá.
15. PANDIT, S.B. KULKARNI, S.S. NADKARNI, V.M. Interconnected interpenetrating polymer networks of polyurethane and polystyrene. 2. structure-property relationships En *Macromolecules*, Vol.27, #16, 4595-4604, 1994.
16. PATEL, P. Y SUTHAR, B. Interpenetrating polymer Networks form castor Oil-based polyurethane and poly (Methyl methacrylate) En *Polymer Journal*, Vol. 23, 399-402, 1987.
17. PATEL, P. Y SUTHAR, B. Interpenetrating polymer Networks form castor Oil-based polyurethane and poly (ethyl methacrylate) En *Polymer*, Vol. 31, Feb 1990.
18. PRASHANTHA, K. VASANTH KUMAR PAI, K. SHERIGARA, B.S. PRASANNAKUMAR, S. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly (2- hydroxyethylmethacrylate) Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties En *Polymer*, Vol. 40, 3153-3163, 1999.
19. SAUNDERS, J. FRISCH, K. Polyurethanes En *Chemistry and technology*. Parte I, Volumen XVI, p. 49-53, 1964.

20. SCHURCHARDI, U. SERCHELI, R. MATHEUS VARGAS. Transesterification of vegetable oils; a review En Chem. Soc Vol. 9 N° 1, 199-210, 1998.
21. 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.
22. SIDDARAMAIAH. Characterization of castor based interpenetrating polymer networks of PU/PS En J. Appl. Polym. Sci., Vol 68, 1739-1743, 1998.
23. SIDDARAMAIAH. Interpenetrating polymer Networks from castor Oil-based polyurethane and polystyrene En Polymer, Vol. 63, 305-309, 1999.
24. SIDDARAMAIAH J. Structure property relationship of the starch-filled chain-extended polyurethane En J. Appl. Polym. Sci., Vol 90, 2945-2954, 2003.
25. SPERLING L.H. Interpenetrating polymer networks and related materials, En Plenum Press, New York 1981.
26. SPERLING L.H., MANSON J.A., YENWO G.M, DEVIA N., PULIDO J., CONDE A. 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.
27. SPERLING L. H y MISHRA V.. The current Status of Interpenetrating Polymer Networks En Polymers for advanced technologies, Volume 7, pp 197-208, 1998.

28. SUSHEELA BAI, S.V. KHAKHAR, V.M. NADKARNI. Mechanical properties of simultaneous interpenetrating polymer networks of castor oil based polyurethane and polystyrene En Polymer, Vol. 38, #17, 4319-4323, 1997.
29. SUTHAR. Thermal stability of castor Oil based interpenetrating polymer networks En Termochimica Acta, 228, 213-218, 1993.
30. TRAN NGOC, Buu. VIALLE, Jean. PHAM, Quang Tho. Castor oil – based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil-nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups En Polymer, Vol. 38, #10, 2467, 1997.
31. WILEY, John. Encyclopedia of polymer science and technology. Vol. 1, p.586-607, 1964.
32. WILEY, Op. cit., Vol. 11, p. 506 – 563.
33. YENWO G.M., MANSON J.A., PULIDO J., SPERLING L.H, CONDE A., DEVIA N. Castor oil based interpenetrating polymer networks: Synthesis and characterization En J. Appl. Polym. Sci. 21(6), 1531, 1977.

ANEXOS

ANEXO A

CARACTERIZACIÓN MATERIAS PRIMAS

A1. COPIA ANÁLISIS DE CROMATOGRFÍA DE GASES REALIZADA AL ACEITE DE HIGUERILLA

LABORATORIO DE CROMATOGRFÍA- UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

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-trihidroxi octadecanoico** en cantidades relativas de 90.36 y 0.37%, respectivamente.

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

Muy cordialmente,


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

Carrera 27 – Calle 9, Ciudad Universitaria, Edificio Camilo Torres: 202-204, Teléfonos: (0X7) 6344000 ext. 2471.
Línea directa: (0X7) 6456737. Celular: (315) 784 2972. Fax: (0X7) 6358210. A.A. 678 Bucaramanga, Colombia.
E-mail: elena@tucan.uis.edu.co, rene@tucan.uis.edu.co

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

1. DATOS GENERALES

ENTIDAD SOLICITANTE: GRUPO DE INVESTIGACIONES EN POLÍMEROS

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

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

FECHA: Octubre 17/2003

No DE SERVICIO(S): 981055

2. DESCRIPCIÓN DEL ANÁLISIS

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

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de la muestra

3.1.1. Reactivos y materiales

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

3.1.2. Derivación y extracción

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

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

3.2 Parámetros analíticos

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

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

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

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

Gases *Carrier*: Helio (99.995%)

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

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

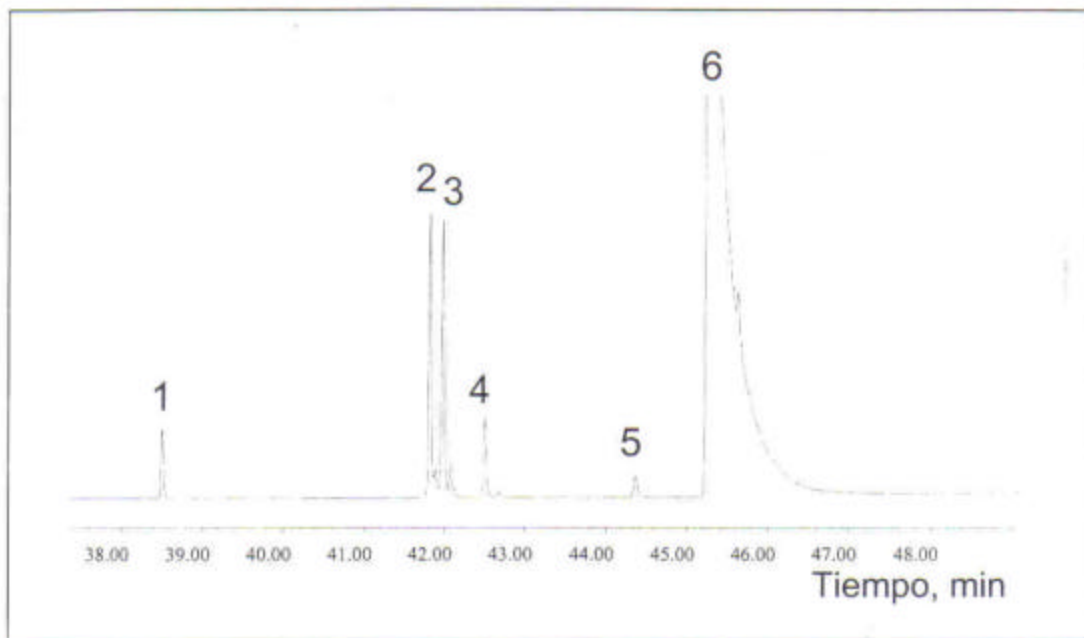
Modo Full scan: X SIM: -----

4. RESULTADOS

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

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

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



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

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

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

A2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ALMIDONES ANALITICOS UTILIZADOS

Estas especies de almidón fueron suministradas por CIAT-CLAYUCA, así como la caracterización mostrada en la tabla A2.1.

Tabla A2.1 . Caracterización de las especies de almidón venezolana y brasilera.

Característica	Variedad de almidón	
	Brasileira	Venezolana
Nombre regional	Brasileira	Venezolana
Genotipo CIAT	MCOL 2737	MCOL 2215
Humedad (%)	6,18	5,34
Densidad aparente (g/mL)	0,73	0,71
Contenido de amilosa (%)	11,9	19,3
Proteína (%)	0,41	0,58
Fibra cruda (%)	0,16	0,26
Cenizas (%)	0,34	0,34
Tg, Temperatura de gelatinización °C	65.12	70,75
tg, Tiempo de Tg (min)	26,75	30,5
V máx. Viscosidad máxima (UB)	425	255
t Vmáx. Tiempo de Vmáx	41	42
V90/20 Viscosidad (UB) a 90°C	407	255
V90/20 Viscosidad (UB) a 90°C	265	220
V50 Viscosidad (UB) a 50°C	394	307
Facilidad de cocimiento (min)	14,25	11,2
Inestabilidad del gel (UB)	160	35
Índice de gelificación	129	87

ANEXO B

CÁLCULO DEL ÍNDICE DE HIDROXILO DE POLIOL-SUSPENSIONES

B1. 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:

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

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

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

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

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

S = Muestra usada para la acetilación (g).

B2. CÁLCULO DEL ÍNDICE DE HIDROXILO DE POLIOL-SUSPENSIONES (TEÓRICO)

La norma anteriormente nombrada usada para la medición de índice de hidroxilo es especificada para aceite de higuera, aceite de higuera deshidratado y derivados, y menciona suspensiones.

Al aplicar esta norma a poliol-suspensiones se presenta una precipitación del almidón con el agua, impidiendo la medición. No obstante, si fue posible su aplicación en polioles (sin almidón), así como para suspensiones (almidón y aceite no modificado). De tal manera, a partir de los índices de hidroxilo experimentales de suspensiones y polioles, y por medio del desarrollo teórico que se presenta a continuación, se determinó el índice de hidroxilo de los poliol-suspensiones.

- Base de cálculo: 1g de poliol-suspensión.
- Sea P porcentaje, W masa, V volumen, ρ densidad e IOH índice de hidroxilo; y los subíndices P poliol, A almidón y PS poliol-suspensión.
- Todos los datos en sistema internacional (g para masa y mL para volumen).
- Densidad del almidón (ρ_A): 1.667 g/mL.
- Densidad del aceite (ρ_P): 1 g/mL (los diferentes polioles tiene aproximadamente la misma densidad del aceite).

B2.1. Índice de hidroxilo del almidón (calculado)

Masa de almidón. El porcentaje de almidón (P) está dado en peso/volumen así:

$$P = 100 W_A / V_{PS} \quad \text{Ecuación 1}$$

Ahora bien,

$$V_{PS} = V_P + V_A = W_P / \rho_P + W_A / \rho_A$$

Como se toma una base de cálculo de $W_{PS} = 1$ y $W_{PS} = W_P + W_A$, entonces:

$$W_P = 1 - W_A \quad \text{Ecuación 2}$$

Reemplazando la ecuación 2 en la 1:

$$P = 100 W_A / ((1 - W_A) / \rho_P + W_A / \rho_A)$$

Reemplazando los datos conocidos de ρ_A y ρ_P se tiene:

$$P = 100 W_A / ((1 - W_A) + W_A / 1.667)$$

Despejando W_A :

$$W_A = P / (100 + P (1 - 1.667^{-1})) \quad \text{Ecuación 3}$$

La ecuación 3 expresa W_A como función de P.

Moles de monómero de almidón. El peso molecular del monómero del almidón M_A es 932 g/mol.

$$n_A = W_A / M_A$$

Ecuación 4

Moles de OH. Dada la estructura trihidroxílica del almidón, existen tres grupos OH por monómero de almidón.

$$n_{OH} = 3 n_A$$

Ecuación 5

Índice de hidroxilo (calculado). El índice de hidroxilo se refiere al número de miligramos de KOH equivalente al contenido de grupos OH presentes en un gramo de la muestra estudiada.

Siendo el peso molecular del KOH (M_{KOH}) 56.1 g/mol, se tiene que una unidad de este índice (unidad OH) es:

$$1 \text{ unidad OH} = 1 \text{ mg KOH} / M_{KOH} = 1.783 \cdot 10^{-5} \text{ mol KOH.}$$

Dado que una molécula de KOH contiene un solo grupo OH, entonces:

$$1 \text{ unidad OH} = 1.783 \cdot 10^{-5} \text{ mol KOH} = 1.783 \cdot 10^{-5} \text{ mol OH.}$$

De tal forma:

$$IOH = n_{OH} / 1.783 \cdot 10^{-5}$$

Ecuación 6

Con las ecuaciones 3 y 6 se construye la siguiente tabla B1.

Tabla B1. Índice de hidroxilo (calculado) aportado por el almidón a 1g de poliolsuspensión.

% almidón	W_A g	ÍOH mg_{KOH} / g_{mta}
0	0	0
1	0,00996	10,35
2	0,01984	20,61
3	0,02964	30,80
4	0,03937	40,90
5	0,04902	50,93
6	0,05859	60,87
7	0,06809	70,74
8	0,07752	80,53
9	0,08687	90,25

B2.2. Índice de hidroxilo de polioles y aceite. Se parte de datos experimentales del índice de hidroxilo tomados a diferentes polioles ⁽²³⁾ tal como se muestra en la tabla B2.

Tabla B2. Índice de hidroxilo medido para aceite y diferentes polioles.

Poliol o aceite	ÍOH mg_{KOH} / g_{mta}
Aceite puro	160.00
PO	191.23
P1	236.28
P2	250.20

A partir de datos de la tabla anterior se puede determinar la masa de poliolsuspensión o aceite usado por gramo de poliolsuspensión o suspensión.

$$W_p = 1 - W_A$$

Ecuación 7

Así, a partir de la ecuación 7 se puede conocer los grupos OH (expresado en índice de hidroxilo) que aporta el poliol o el aceite a un gramo de poliol suspensión o suspensión para diferentes porcentajes.

$$IOH_{P, \text{ para un porcentaje } X} = IOH_{P, \text{ para un porcentaje } 0} * W_p$$

Ecuación 8

Con la ecuación 8 se construye la tabla B3.

Tabla B3. Índice de hidroxilo (calculado) aportado por el poliol o aceite a 1g de poliol-suspensión.

% almidón	W _P (g)	ÍOH mg _{KOH} / g _{mta}			
		Aceite	P0	P1	P2
0	1,000	160	191,23	236,28	250,2
1	0,990	158,41	189,33	233,93	247,71
2	0,980	156,83	187,44	231,59	245,24
3	0,970	155,26	185,56	229,28	242,78
4	0,961	153,70	183,70	226,98	240,35
5	0,951	152,16	181,86	224,70	237,94
6	0,941	150,63	180,03	222,44	235,54
7	0,932	149,11	178,21	220,19	233,16
8	0,922	147,60	176,41	217,96	230,80
9	0,913	146,10	174,62	215,75	228,46

B2.3. Índice de hidroxilo de suspensiones (experimental y calculado). Este índice calculado (IOH_{PS}) no es más que la suma de los aportes del almidón y del poliol, como se indica en la tabla B4, en la cual también se tienen datos experimentales del índice de hidroxilo de diferentes suspensiones ⁽²²⁾.

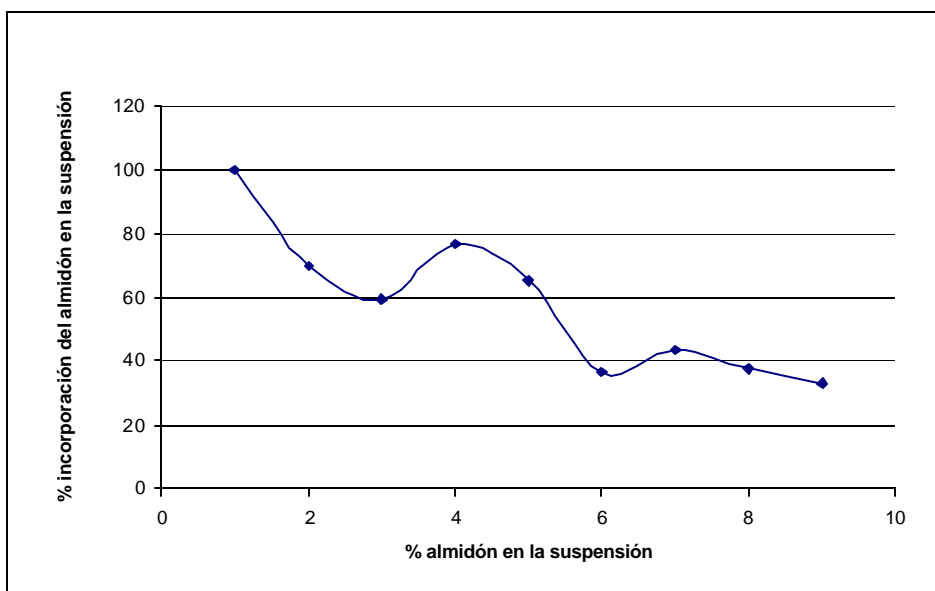
$$IOH_{PS} = IOH_A + IOH_P$$

Ecuación 9

Tabla B4. Índice de hidroxilo (calculado y experimental) de las suspensiones y del almidón presente en las mismas, porcentaje de incorporación del almidón.

% almidón	IOH experim.	IOH calculado	IOH _A experim.	IOH _A calculado	% incorporación del almidón
1	168,75	158,41	10,34	10,35	99,96
2	171,23	156,83	14,40	20,61	69,88
3	173,63	155,26	18,37	30,80	59,66
4	185,05	153,70	31,35	40,90	76,65
5	185,53	152,16	33,37	50,93	65,53
6	172,97	150,63	22,34	60,87	36,71
7	179,95	149,11	30,84	70,74	43,60
8	178,00	147,60	30,40	80,53	37,75
9	176,06	146,10	29,96	90,25	33,20

Figura B1. Relación de incorporación del almidón en la suspensión para diferentes porcentajes del mismo.



Se puede observar que los índices experimentales son menores que los calculados. Si se supone que todos los grupos OH que aporta el aceite son incorporados en la suspensión, entonces es evidente que no todos los grupos OH del almidón son incorporados. Es así como es necesario determinar una relación de incorporación del almidón en la suspensión como se indica en la tabla B4 y en la figura B1. Se observa que en líneas generales, el porcentaje de incorporación de almidón desciende al aumentar el porcentaje de almidón en la suspensión.

B2.4. Índice de hidroxilo de poliol-suspensiones recalculados. Suponiendo que la relación de incorporación del almidón encontrada es independiente del grado de modificación del aceite, se pueden recalcular los índices de hidroxilo de los diferentes poliol-suspensiones y suspensiones, reportados en la tabla B5.

Tabla B5. Índice de hidroxilo de los poliol-suspensiones recalculados.

% almidón	ÍOH mg _{KOH} / g _{mta}			
	Aceite	P0	P1	P2
0	160,00	191,23	236,28	250,20
1	168,75	199,67	244,27	258,05
2	171,23	201,84	246,00	259,64
3	173,63	203,93	247,65	261,16
4	185,05	215,05	258,33	271,70
5	185,53	215,23	258,07	271,31
6	172,97	202,37	244,78	257,88
7	179,95	209,05	251,04	264,01
8	178,00	206,81	248,37	261,21
9	176,06	204,58	245,71	258,42

ANEXO C

CÁLCULO DE REACTIVOS EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE POLIOL-SUSPENSIONES

C1. CÁLCULO MASA DE ALMIDÓN

Dado un volumen de poliol-suspensión (V_{PS}) y un porcentaje peso/volumen de almidón (P) en la misma, entonces la cantidad de almidón (W_A) requerida es:

$$W_A = P * V_{PS}$$

C2. CÁLCULO MASA DE POLIOL

Establecido el volumen de poliol-suspensión (V_{PS}) y la cantidad de almidón (W_A), se tiene que la masa de poliol requerida es:

$$W_P = \rho_P * (V_{PS} - W_P / \rho_A)$$

Según los datos de densidad reportados en el anexo B2, se tiene:

$$W_P = (V_{PS} - W_P / 1.667)$$

ANEXO D

CÁLCULO DE REACTIVOS EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO E IPNs

D1. CÁLCULO DE MOLES DE OH DE UN POLIOL-SUSPENSIÓN

Tal como se indica en la ecuación 6 del anexo B2.1., el índice de hidroxilo (IOH) en función del número de moles OH (n_{OH}) en un gramo de muestra está dado de la siguiente forma:

$$IOH = n_{OH} / 1.783 * 10^{-5} \quad (\text{en un gramo de muestra})$$

Es decir, el número de moles presentes en una muestra de determinada masa (W) es:

$$n_{OH} = 1.783 * 10^5 * IOH * W$$

D2. CÁLCULO DE MASA DE MDI

$$\text{Relación NCO/OH} = n_{NCO} / n_{OH}$$

Según lo anterior, para determinada cantidad de moles OH y determinada relación NCO/OH se puede calcular el número de moles NCO requerido así:

$$n_{NCO} = n_{OH} * (\text{Relación NCO/OH})$$

Ahora bien, dada la estructura del MDI en particular, se tiene que su molécula contiene dos grupos NCO y su peso molecular 250 g/mol. Por tanto, la masa W_{MDI} en g de MDI requerida para determinado número de moles NCO es:

$$W_{MDI} = n_{NCO} * (250 \text{ g/mol}) / 2$$

D3. CÁLCULO DE MASA DEL ESTIRENO

La relación PU/PS indica la relación másica de poliuretano y poliestireno. Es decir, es la relación entre polirol-suspensión empleada y el estireno requerido.

Relación PU/PS = $W_{PS} / W_{estireno}$

Así, para una masa de poliol-suspensión dada, se tiene que:

$W_{estireno} = W_{PS} * \text{Relación PU/PS}$.

ANEXO E

CARACTERIZACIÓN DE POLIOLES Y POLIOL-SUSPENSIONES

Tabla E1. Caracterización de polioles y polirol-suspensiones.

Muestra	Gravedad específica	Viscosidad	Índice de hidroxilo
Aceite H	0,9575	574,4 ⁽²⁵⁾	160,00
P0	0,9660	699,2 ⁽²⁵⁾	191,23
P1	0,9661	782,4 ^(23,5)	236,28
P2	0,9766	875,2 ^(24,6)	250,20
P0S5V	0,9712	744,0 ⁽²⁵⁾	181,57
P0S5B	0,9779	739,2 ⁽²⁵⁾	181,57
P0S5C	0,9760	726,4 ⁽²⁵⁾	181,57
P1S5V	0,9526	845,3 ^(23,7)	224,35
P1S5B	0,9953	843,2 ^(23,7)	224,35
P1S5C	0,9763	857,6 ^(23,6)	224,35
P2S5B	0,9953	908,8 ⁽²⁵⁾	295,68

Los valores registrados en los superíndices de la columna de viscosidad indican la temperatura a la cual fue medida.

ANEXO F

ESPECTROS INFRARROJO REALIZADOS A POLIOL-SUSPENSIONES

Figura F1. Poliol-suspensión P0S5 C.

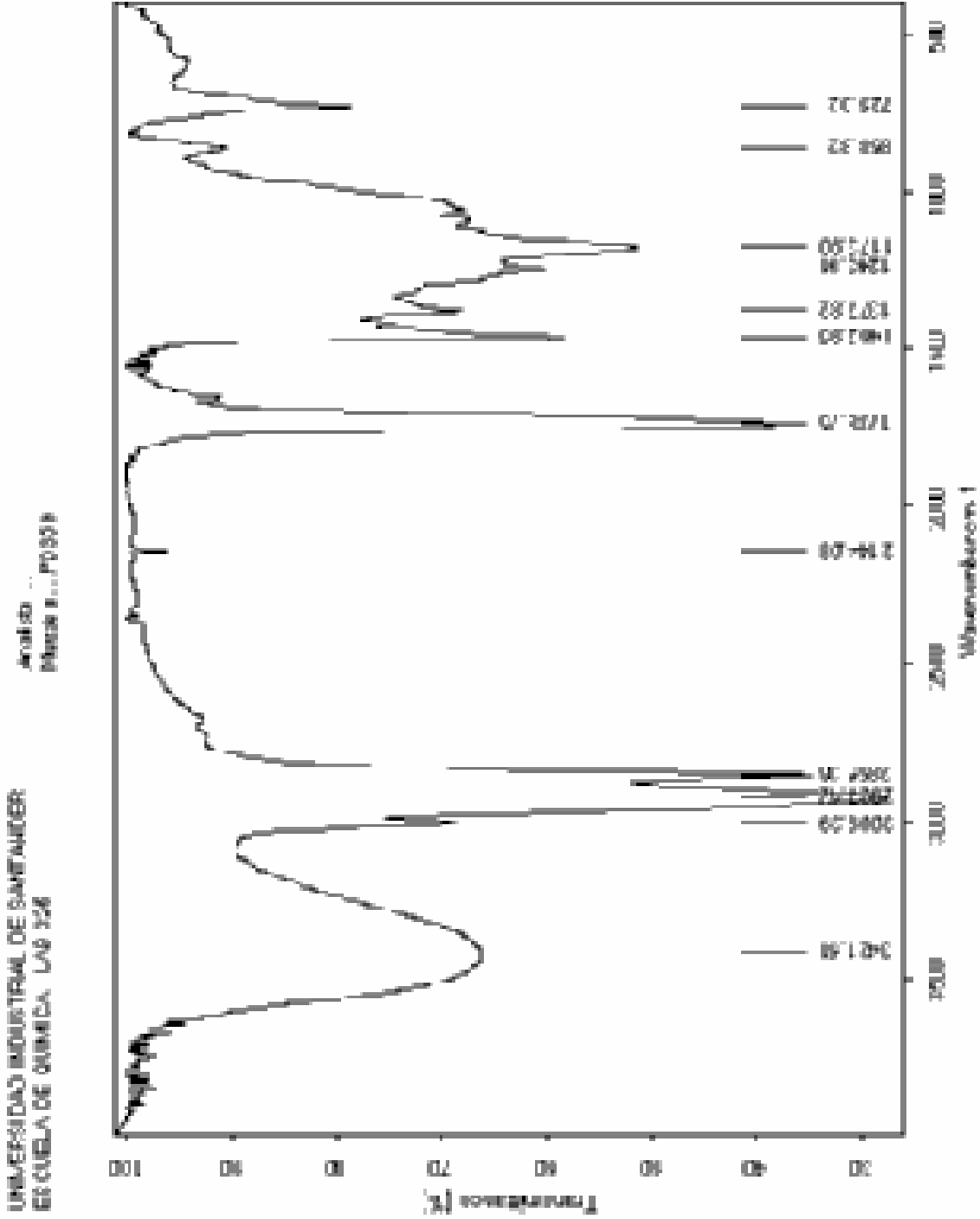
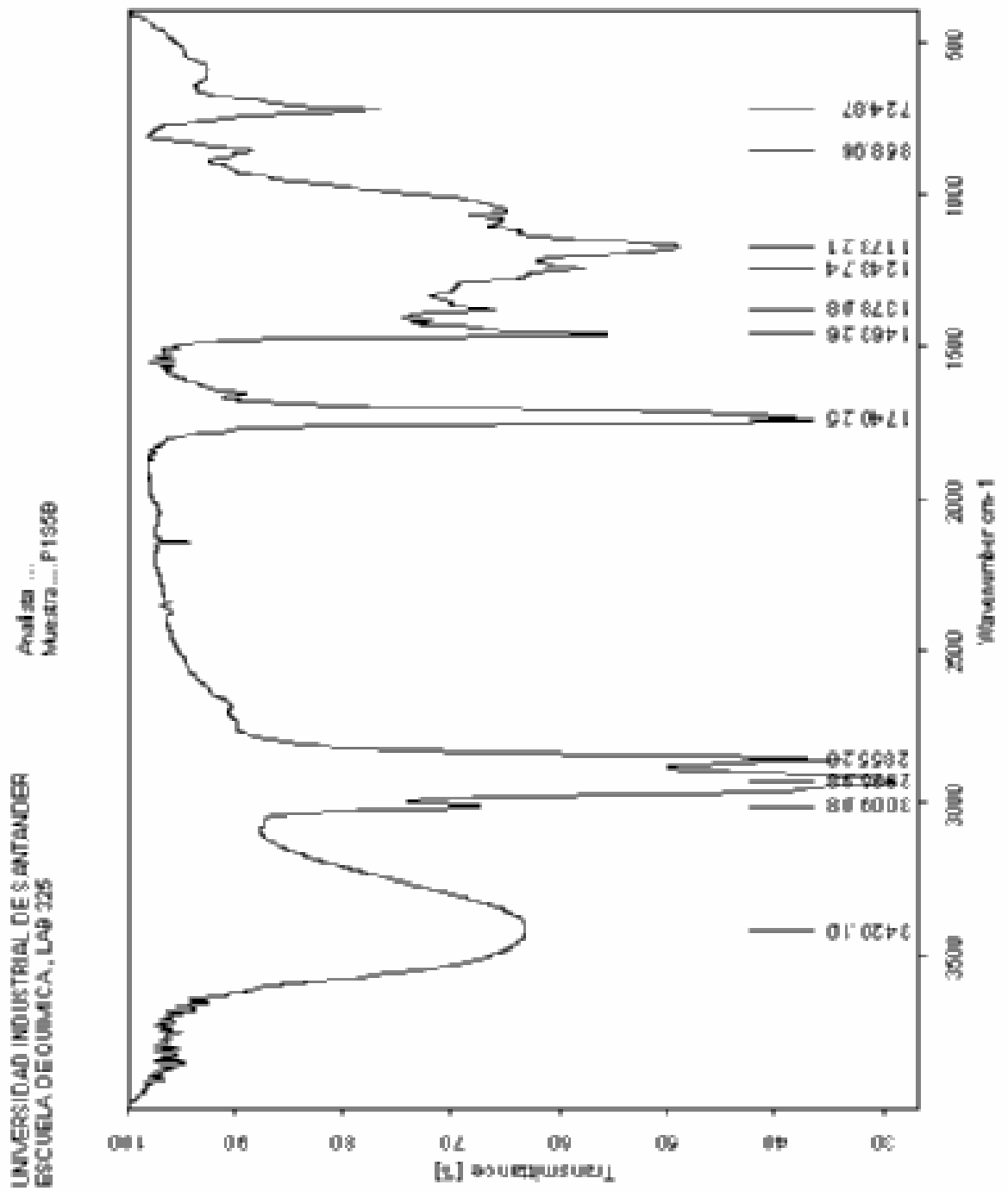


Figura F2. Poliol-suspensión P1S5 C.



ANEXO G

**FOTOGRAFÍAS DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO E IPNs
SINTETIZADOS**

Figura G1. Elastómeros de poliuretano sintetizados.

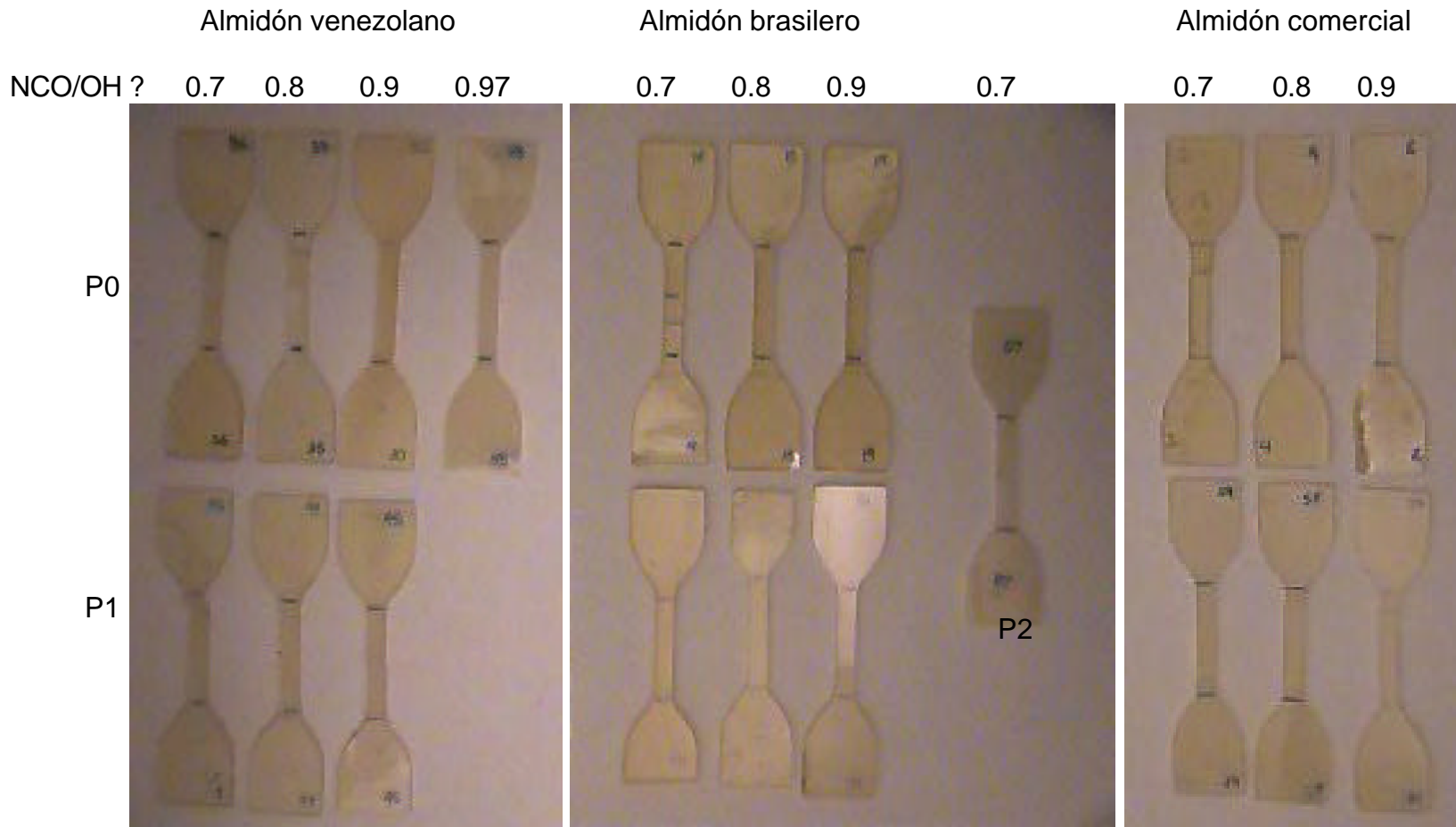


Figura G2. SInS sintetizados con 24h.

	Almidón venezolano			Almidón brasilero			Almidón comercial		
NCO/OH ?	1	1	0.85	1	1	0.85	1	1	0.85
PU/PS ?	70/30	80/20	80/20	70/30	80/20	80/20	70/30	80/20	80/20



Figura G3. SInS sintetizados con 48h de curado (poliol P1).

Almidón	V		B		C
NCO/OH ?	1	1	1	0.85	1
PU/PS ?	80/20	70/30	80/20	80/20	80/20



Figura G4. SEQs sintetizados con 24h de curado.

Almidón	V		B		C	B
NCO/OH ?	1	1	1	0.85	1	1
PU/PS ?	80/20	70/30	80/20	80/20	80/20	80/20



ANEXO H

EXTRACCIÓN SOXHLET DE IPNs

Tabla H1. Extracción Soxhlet con tolueno de IPNs.

Muestra	NCO/OH	PU/PS	Peso inicial g	Peso final g	% Variación
P0S5V	1	80/20	1,35	1,31	2,96
P0S5B	1	80/20	1,5	1,45	3,33
P0S5C	1	80/20	1,93	1,87	3,11
P1S5V	1	80/20	1,57	1,47	6,37
P1S5B	1	70/30	1,53	1,39	9,15

ANEXO I

RESISTENCIA AL ATAQUE QUÍMICO DE LOS ELASTÓMEROS DE POLIURETANO E IPNs

Tabla I1. Elastómero de poliuretano , variación peso con gasolina.

Muestra	NCO/OH	Peso inicial g	Peso final g	Variación peso %
POS5B	0,7	0,2	0,29	45,00
POS5C	0,9	0,18	0,25	38,89
POS5B	0,9	0,22	0,3	36,36
P0S5V	0,9	0,23	0,31	34,78
P1S5C	0,9	0,26	0,33	26,92
P1S5V	0,9	0,23	0,29	26,09
P1S5B	0,9	0,25	0,3	20,00
P1S5B	0,7	0,22	0,28	27,27
P2S5B	0,7	0,22	0,28	27,27

Tabla I2. Elastómero de poliuretano , variación peso con tolueno

Muestra	NCO/OH	Peso inicial g	Peso final g	Variación peso %
POS5B	0,7	0,2	0,42	110,00
POS5C	0,9	0,18	0,32	77,78
POS5B	0,9	0,22	0,39	77,27
P0S5V	0,9	0,22	0,4	81,82
P1S5C	0,9	0,24	0,38	58,33
P1S5V	0,9	0,22	0,35	59,09
P1S5B	0,9	0,24	0,38	58,33
P1S5B	0,7	0,21	0,35	66,67
P2S5B	0,7	0,22	0,37	68,18

Tabla I3. Elastómero de poliuretano , variación peso con CCl₄.

Muestra	NCO/OH	Peso inicial g	Peso final g	Variación peso%
POS5B	0,7	0,19	0,54	184,21
POS5C	0,9	0,17	0,4	135,29
POS5B	0,9	0,23	0,5	117,39
POS5V	0,9	0,24	0,52	116,67
P1S5C	0,9	0,26	0,5	92,31
P1S5V	0,9	0,23	0,49	113,04
P1S5B	0,9	0,25	0,42	68,00
P1S5B	0,7	0,21	0,47	123,81
P2S5B	0,7	0,23	0,45	95,65

Tabla I4. IPNs , variación peso con gasolina.

Muestra	PU/PS	NCO/OH	Peso inicial g	Peso final g	Variación %
POS5C	8020	1	0,2	0,27	35,00
POS5B	8020	0,85	0,22	0,29	31,82
POS5V	8020	1	0,2	0,27	35,00
POS5B	8020	1	0,2	0,27	35,00
P1S5C	8020	1	0,23	0,25	8,70
P1S5V	8020	1	0,25	0,29	16,00
P1S5B	8020	1	0,22	0,28	27,27
P1S5B	8020	0,85	0,21	0,25	19,05
P2S5B	8020	1	0,24	0,27	12,50
P1S5B	8020	1 semisec	0,25	0,28	12,00

Tabla I5. IPNs, variación peso con tolueno.

Muestra	PU/PS	NCO/OH	Peso inicial g	Peso final g	Variación %
POS5C	8020	1	0,19	0,31	63,16
POS5B	8020	0,85	0,22	0,3	36,36
POS5V	8020	1	0,22	0,34	54,55
POS5B	8020	1	0,19	0,34	78,95
P1S5C	8020	1	0,21	0,29	38,10
P1S5V	8020	1	0,25	0,36	44,00
P1S5B	8020	1	0,22	0,33	50,00
P1S5B	8020	0,85	0,2	0,34	70,00
P2S5B	8020	1	0,25	0,37	48,00
P1S5B	8020	1 semisec	0,25	0,37	48,00

Tabla I6. IPNs, variación peso con CCl₄.

Muestra	PU/PS	NCO/OH	Peso inicial g	Peso final g	Variación %
POS5C	8020	1	0,2	0,45	125,00
POS5B	8020	0,85	0,22	0,45	104,55
POS5V	8020	1	0,2	0,41	105,00
POS5B	8020	1	0,2	0,45	125,00
P1S5C	8020	1	0,21	0,44	109,52
P1S5V	8020	1	0,25	0,36	44,00
P1S5B	8020	1	0,22	0,42	90,91
P1S5B	8020	0,85	0,2	0,4	100,00
P2S5B	8020	1	0,25	0,44	76,00

ANEXO J

DUREZA DE LOS ELASTÓMEROS DE POLIURETANO E IPNs

Tabla J1. Dureza Shore A para elastómero de poliuretano.

Muestra	NCO/OH	Dureza Shore A
POS5V	0,7	62
POS5V	0,8	72
POS5V	0,9	83
POS5V	0,97	82
POS5B	0,7	62
POS5B	0,8	76
POS5B	0,9	87
POS5C	0,7	60
POS5C	0,8	76
POS5C	0,9	79
P1S5V	0,7	71
P1S5V	0,8	84
P1S5V	0,9	96
P1S5B	0,7	69
P1S5B	0,8	91
P1S5B	0,9	95
P1S5C	0,7	69
P1S5C	0,8	89
P1S5C	0,9	89
P2S5B	0,7	89

Tabla J2. Dureza Shore A para IPNs (vía simultánea).

Muestra	PU/PS	NCO/OH	Dureza Shore A
POS5V	70/30	1	63
POS5V	80/20	1	67
POS5V	80/20	0,85	63
POS5B	70/30	1	64
POS5B	80/20	1	65
POS5B	80/20	0,85	63
POS5C	70/30	1	64
POS5C	80/20	1	65
POS5C	80/20	0,85	62
P1S5V	70/30	1	74
P1S5V	80/20	1	75
P1S5V	80/20	0,85	69
P1S5B	70/30	1	68
P1S5B	80/20	1	76
P1S5B	80/20	0,85	72
P1S5C	70/30	1	70
P1S5C	80/20	1	77
P1S5C	80/20	0,85	67
P2S5B	80/20	1	93

Tabla J3. Dureza Shore A para IPNs (vía secuencial).

Muestra	PU/PS	NCO/OH	Dureza Shore A
P1S5V	80/20	1	79
P1S5B	70/30	1	82
P1S5B	80/20	1	88
P1S5B	80/20	0,85	77
P1S5C	80/20	1	87
P2S5B	80/20	1	90

Tabla J4. Dureza Shore A para SINs (tiempo de curado 48 horas).

Muestra	PU/PS	NCO/OH	Dureza Shore A
P1S5V	80/20	1	87
P1S5B	70/30	1	78
P1S5B	80/20	1	86
P1S5B	80/20	0,85	71
P1S5C	80/20	1	92

ANEXO K

RESISTENCIA A LA TENSIÓN DE LOS ELASTÓMEROS DE POLIURETANO E IPNs

Tabla K1. Prueba de tensión para elastómeros de poliuretano.

Muestra	NCO/OH	Energía de ruptura kJ/m³	Módulo elástico kPa	% Elongación	Esfuerzo de ruptura kPa
P0S5V	0,7	20417,53	66,68	25,2	1517
P0S5V	0,8	40435,40	68,39	28,7	2914
P0S5V	0,9	161587,09	118,90	43,3	8985
P0S5V	0,97	213478,85	203,03	41,3	12933
P0S5B	0,7	16055,67	64,68	22,8	1472
P0S5B	0,8	66013,91	100,90	34,5	4190
P0S5B	0,9	125224,50	118,97	41,7	7189
P0S5C	0,7	19601,26	62,36	22,6	1711
P0S5C	0,8	73767,54	68,07	39,0	4490
P0S5C	0,9	73767,54	68,07	39,0	4490
P1S5V	0,7	49830,93	122,35	38,2	5846
P1S5V	0,8	97059,45	915,42	30,4	6248
P1S5V	0,9	162684,38	4069,68	21,9	11442
P1S5B	0,7	76038,00	178,93	32,9	4905
P1S5B	0,8	119133,98	833,53	33,8	7152
P1S5B	0,9	84728,40	2960,54	21,1	8842
P1S5C	0,7	72640,40	100,41	35,3	4719
P1S5C	0,8	58692,90	1151,19	33,2	6884
P1S5C	0,9	137279,01	3254,17	21,5	9911
P2S5B	0,7	148686,34	911,71	29,3	10904

Tabla K2. Prueba de tensión para IPNs vía simultánea.

Muestra	PU/PS	NCO/OH	Energía de ruptura kJ/m ³	Módulo elástico kPa	% Elongación	Esfuerzo de ruptura kPa
P0S5V	70/30	1	18781,44	56,15	20,865	1642,51
P0S5V	80/20	1	20321,65	57,66	20,5725	1873,88
P0S5V	80/20	0,85	9877,73	9877,73	56,68	16,25
P0S5B	70/30	1	23642,38	48,91	24,375	1827,87
P0S5B	80/20	1	15280,92	54,08	19,5	1669,81
P0S5B	80/20	0,85	13507,84	13507,85	57,81	18,2
P0S5C	70/30	1	24339,09	69,30	24,375	1905,81
P0S5C	80/20	1	11970,24	113,07	15,275	1413,38
P0S5C	80/20	0,85	6547,58	6547,58	72,93	13
P1S5V	70/30	1	13704,61	49,91	23,5	2150,25
P1S5V	80/20	1	30091,38	58,81	25,615	3455,17
P1S5V	80/20	0,85	16525,72	16525,73	106,01	19,035
P1S5B	70/30	1	15815,04	86,54	21,5025	2196,32
P1S5B	80/20	1	32925,11	79,58	26,79	3657,34
P1S5B	80/20	0,85	38916,99	38916,99	75,57	31,96
P1S5C	70/30	1	14602,95	89,39	17,0375	1722,62
P1S5C	80/20	1	39714,00	96,68	29,845	4089,39
P1S5C	80/20	0,85	15120,98	15120,99	82,86	19,505
P2S5B	80/20	1	81246,67	1227,26	17,875	7562,39

Tabla K3. Prueba de tensión para IPNs vía secuencial.

Muestra	PU/PS	NCO/OH	Energía de ruptura kJ/m³	Módulo elástico kPa	% Elongación	Esfuerzo de ruptura kPa
P1S5V	80/20	1	74407,82	293,10	28,665	5165,03
P1S5B	70/30	1	53457,45	262,30	25,61	3931,36
P1S5B	80/20	1	94796,75	589,56	26	6832,20
P1S5B	80/20	0,85	84410,40	226,41	31,72	5334,78
P1S5C	80/20	1	76569,48	438,72	24,375	5840,26
P2S5B	80/20	1	88739,05	931,31	20,41	7445,81

Tabla K4. Prueba de tensión para IPNs vía simultánea, tiempo de curado 48 horas.

Muestra	PU/PS	NCO/OH	Energía de ruptura kJ/m³	Módulo elástico kPa	% Elongación	Esfuerzo de ruptura kPa
P1S5V	80/20	1	208538,45	1207,54	27,625	13666,52
P1S5B	70/30	1	164459,20	244,57	45,37	8970,62
P1S5B	80/20	1	96197,63	402,79	28,47	6786,18
P1S5B	80/20	0,85	46902,08	193,14	27,17	3560,83
P1S5C	80/20	1	166196,36	1382,28	25,61	11081,28

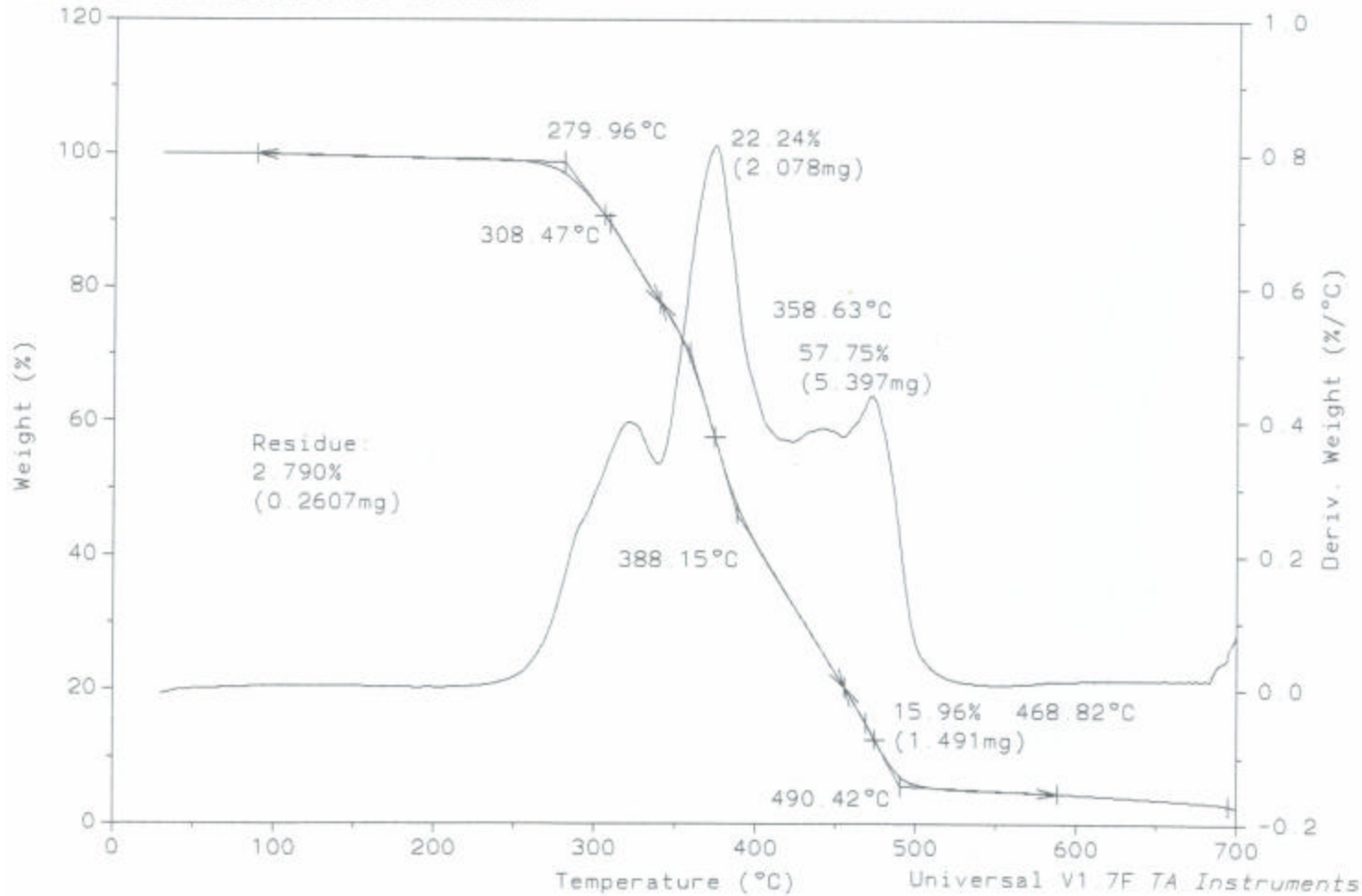
ANEXO L

**ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS ELASTÓMEROS DE
POLIURETANO E IPNs**

Sample: #19 P055B 0.9 PU
Size: 9.3460 mg
Method: LINA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

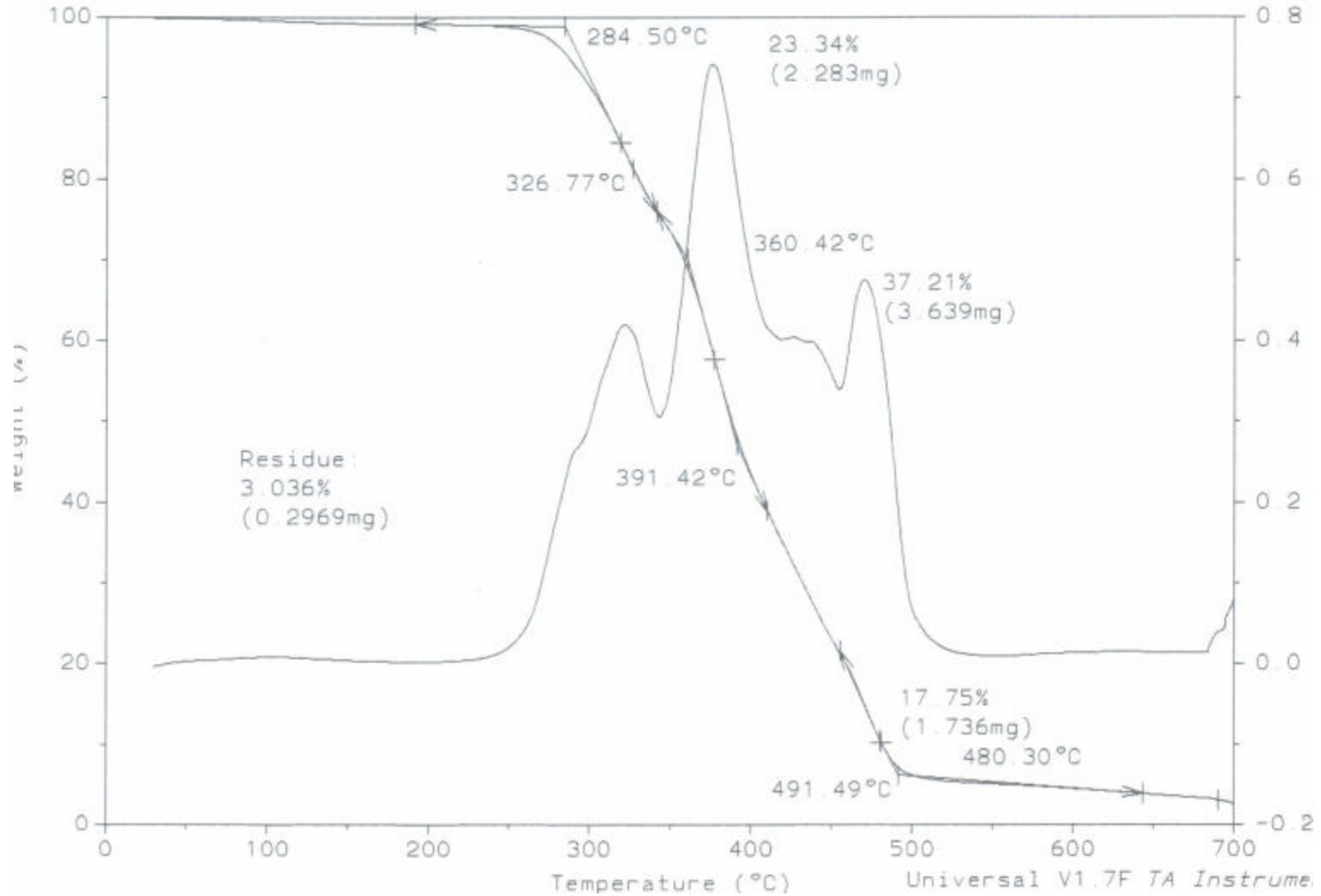
File: D:\TA\DATA 563
Operator: GAM
Run Date: 8-Jul-05 09:12



Sample: #56 P155C O9 PU
Size: 9.7810 mg
Method: LINA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

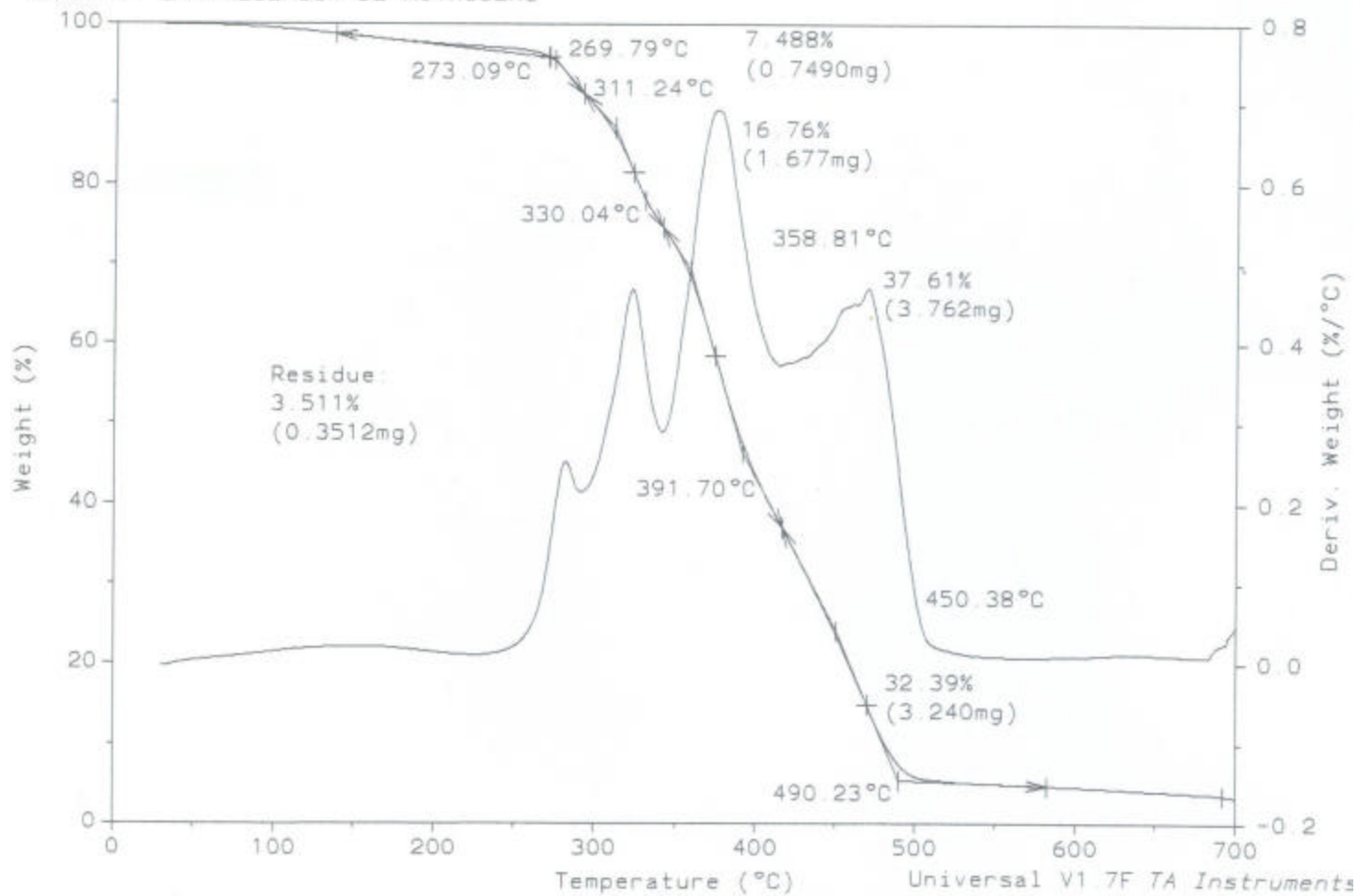
File: D:\TA\DATA.567
Operator: GAM.
Run Date: 12-Jul-05 08:37



Sample: #82 P155V 80/20 L IPN
Size: 10.0030 mg
Method: LINA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

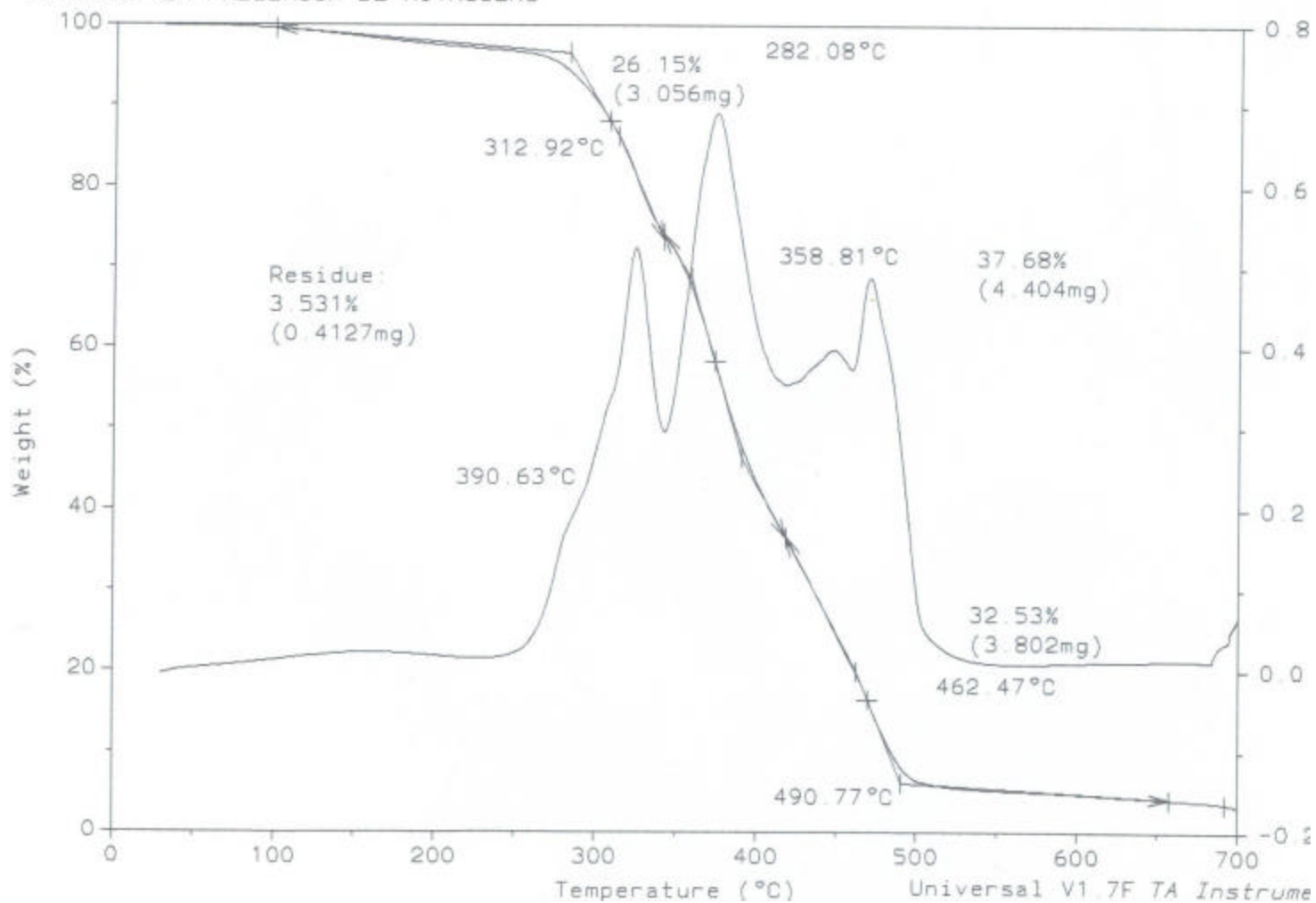
File: D:\TA\DATA.568
Operator: GAM.
Run Date: 12-Jul-05 14:38



Sample: #71 P35B 80/20 I IPN
Size: 11.6870 mg
Method: LINA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.566
Operator: GAM
Run Date: 11-Jul-05 14:52



Sample: #96 P1556 30/201 IPN (4emi)
Size: 10.7230 mg
Method: LINA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.564
Operator: GAM
Run Date: 8-Jul-05 14:33

