

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA VARIACIÓN DE LA RELACIÓN NCO:OH
Y EL TIPO DE GLICEROL EN LAS PROPIEDADES FINALES DE
POLIURETANOS SINTETIZADOS A PARTIR DE ACEITE DE RICINO Y
GLICEROL**

**PAOLA ANDREA IBAÑEZ RIAÑO
LEIDY XIMENA DELGADO ARCHILA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA VARIACIÓN DE LA RELACIÓN NCO:OH
Y EL TIPO DE GLICEROL EN LAS PROPIEDADES FINALES DE
POLIURETANOS SINTETIZADOS A PARTIR DE ACEITE DE RICINO Y
GLICEROL**

**PAOLA ANDREA IBAÑEZ RIAÑO
LEIDY XIMENA DELGADO ARCHILA**

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director:
GUSTAVO EMILIO RAMIREZ CABALLERO
Ingeniero Químico, PhD

Codirector:
Belkys Polo Cambronell
Ingeniera Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

Este trabajo representa la culminación de una gran etapa de mi vida.

Dedicado:

A Dios por siempre encontrar la forma de hacerme entender que nunca estuve sola, por guiar mi camino y permitirme conocer personas maravillosas.

A mis padres, Rosa Riaño y José Ignacio Ibáñez, por su esfuerzo, por depositar en mí su confianza y por apoyarme en todo, los amo.

A mi hermanita, Laura Daniela, que con su inocencia siempre ha esperado el día en que regrese a casa.

A mis tías Celina y Mariela, por tenerme siempre presente en sus oraciones y por su incondicional amistad.

A Ximena Delgado, Ingrid Camargo y Cristian García por su amistad a lo largo de estos años, por sus consejos y por todo lo vivido.

A todas las personas que estuvieron durante mi formación personal y profesional en esta etapa, Gracias.

*El agradecimiento es la memoria del corazón. **J.B. Massieu***

PAOLA

“¿Conoces ese sentimiento en el que simplemente no quieres hacer nada? Totalmente quieres darte por vencido, ese sentimiento cuando estás absolutamente agotado y no puedes imaginarte arrastrándote a ti mismo más allá de ese momento. Pienso que la perseverancia es saber exactamente como vencer ese sentimiento cada vez que te golpea”

Liz Murray

A Dios y a la Virgen María por su infinito amor.

A cada miembro de mi familia, a los que están conmigo y a los que ya se fueron.

A cada uno de mis amigos que son la familia que pude elegir.

A la “pasión sin verso, a la entrega sin límites, a las hazañas que terminan en proezas, al compromiso, a la lucha que es mucha, al talento, a la humildad, al respeto y a la locura” a la Selección femenina de Rugby de la UIS.

“Ten con Ten” desde Bucaramanga para el cielo Papi.

Ximena Delgado

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, escuela de Ingeniería Química y Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) por su acogida, exigencia y generosidad.

Al profesor Gustavo Ramirez por transmitir su pasión hacia la ciencia e investigación, por su generosidad y amabilidad.

A Belkys Polo Cambronell por su acompañamiento, ánimo, paciencia y apoyo a lo largo del proyecto.

A la Ingeniera Jenny Osma y Química Nathalia Bedoya por su colaboración, ingenio y amabilidad en el uso de los equipos.

A las Ingenieras Carolina y Diana por su amable disposición, aportes y colaboración en los seminarios.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	16
1. SÍNTESIS DE POLIURETANO	22
1.1. PRE-TRATAMIENTO DE MATERIAS PRIMAS	23
1.2. PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE POLIURETANO	23
1.3. MONTAJE EXPERIMENTAL	24
2. CARACTERIZACIÓN	25
2.1. ABSORCIÓN DE AGUA:	25
2.2. PRUEBA DE ATAQUE QUÍMICO:	25
2.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA):	25
2.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC):	25
2.5. ANÁLISIS DINÁMICO-MECÁNICO (DMA):	26
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	27
3.1. ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO	27
3.1.1. Absorción de agua	27
3.1.2 Prueba de ataque químico	29
3.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	33
3.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	37
3.4. PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE LOS PUS	40
4. CONCLUSIONES	47
5. RECOMENDACIONES	48
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	49
BIBLIOGRAFÍA	53
ANEXOS	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general de síntesis de poliuretanos	17
Figura 2. Estructura del PU.....	17
Figura 3. Reticulación química vía enlaces alofanato	18
Figura 4. Reticulación física vía enlaces de hidrógeno	18
Figura 5. Estructura química del ácido ricinoleico.....	19
Figura 6. Estructura química del glicerol.....	20
Figura 7. Estructura química del MDI.....	20
Figura 8. Metodología global	22
Figura 9. Montaje experimental.....	24
Figura 10. Absorción de agua para PU sintetizados a partir de GP y GC.....	27
Figura 11. Diagrama de pareto para la absorción de agua.....	28
Figura 12. Porcentaje de incremento de peso por absorción de reactivos químicos en PU sintetizados con GP.	29
Figura 13. Porcentaje de incremento de peso por absorción de reactivos químicos en PU sintetizados con GC.....	31
Figura 14. Pérdida de peso de PUs sintetizados con GP	33
Figura 15. Pérdida de peso de PUs sintetizados con GC	35
Figura 16. Curvas DSC para PUs con GP	37
Figura 17. Curvas DSC para PUs con GC.....	39
Figura 18. Gráficas del DMA para ensayos de Flexión.....	40
Figura 19. Gráficas del DMA para ensayos de Compresión	44

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Nomenclatura de los PUs.	24
Tabla 2. Temperaturas de pérdida del 10% en peso para PU sintetizados a partir de GP.....	34
Tabla 3. Temperaturas de pérdida del 10% en peso para PU sintetizados a partir de GC	36
Tabla 4. Temperatura de transición vítrea de PUs sintetizados con GP	37
Tabla 5. Temperatura de transición vítrea de PUs sintetizados con GC.....	39

LISTA DE IMÁGENES

Imagen 1. Comparación de la absorción de gasolina respecto a otros solventes.....	31
Imagen 2. PU con glicerol puro sumergidas en gasolina.....	31
Imagen 3. PU con glicerol crudo sumergidas en gasolina.....	32
Imagen 4. Muestra de PUs después de la prueba de ataque químico .	33

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Propiedades fisicoquímicas de reactivos.....	543
Anexo B. Ficha de seguridad MDI	55
Anexo C. Cálculo de la relación estequiométrica NCO:OH	57
Anexo D. Cálculo del incremento de peso	58
Anexo E. Diagrama de pareto para absorción de gaolina.....	59
Anexo F. Resultados de flexión con tres ciclos térmicos	60
Anexo G. Resultados de flexión con un ciclo térmico	61
Anexo H. Resultados de flexión de muestras sumergidas en agua	64
Anexo I. Resultados de compresión	67
Anexo J. Resultados de compresión de muestras sumergidas en agua.....	69

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA VARIACIÓN DE LA RELACIÓN MOLAR NCO:OH Y EL TIPO DE GLICEROL COMO EXTENSOR DE CADENA EN LAS PROPIEDADES FINALES DEL POLIURETANO SINTETIZADO A PARTIR DE ACEITE DE RICINO Y GLICEROL

AUTORES:

PAOLA ANDREA IBAÑEZ RIAÑO
LEIDY XIMENA DELGADO ARCHILA

PALABRAS CLAVE: poliuretano, aceite de ricino, glicerol puro, glicerol crudo, extensor de cadena.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo de investigación se realizó un estudio sobre el efecto de la variación de la relación molar NCO:OH y el tipo de glicerol usado como extensor de cadena sobre las propiedades finales de los poliuretanos obtenidos a partir de aceite de ricino y glicerol. Para este fin se analizaron poliuretanos con siete relaciones molares NCO:OH diferentes y con dos tipos de glicerol, glicerol crudo y glicerol puro. Los materiales obtenidos se sometieron a caracterizaciones físico-químicas, térmicas y viscoelásticas tomando como referencia el poliuretano con relación NCO:OH, 1:1. Se realizaron pruebas de ataque químico con distintos solventes para determinar su resistencia a éstos. También se realizó Análisis Termogravimétrico, Calorimetría Diferencial de Barrido y ensayos Dinámico Mecánicos para esfuerzos de flexión y compresión. Los materiales obtenidos mostraron un aumento en sus propiedades cuando contienen de excesos de diisocianato y una disminución de las propiedades cuando contienen de excesos de poliol. Según el tipo de glicerol, los materiales obtenidos presentaron mayores valores en sus propiedades al ser sintetizados con glicerol puro como extensor de cadena en relación a los sintetizados con glicerol crudo como extensor de cadena. También se observó una variación importante en las propiedades finales de los poliuretanos sintetizados luego de ser sumergidos en agua.¹

*Proyecto de grado

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director: Dr Gustavo Emilio Ramirez Caballero. Codirector: Ing. Belkys Polo Cambronell.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE INFLUENCE OF MOLAR RATIO NCO:OH VARIATION AND THE TYPE OF GLYCEROL AS CHAIN EXTENDER IN THE PROPERTIES OF SYNTHESIZED POLYURETHANE EXTRACTED FROM CASTOR OIL AND GLYCEROL.

AUTHORS:

PAOLA ANDREA IBAÑEZ RIAÑO
LEIDY XIMENA DELGADO ARCHILA

KEYWORDS: polyurethane, castor oil, pure glycerol, crude glycerol, chain extender.

DESCRIPTION:

In this research, a study took place of the effect of molar ratio NCO:OH variation and the type of glycerol used as chain extension on the properties of the polyurethanes obtained from castor oil and glycerol. For this purpose, seven different molar ratios of NCO:OH were analyzed and two different type of glycerol and crude glycerol were used. The obtained materials were brought under physico-chemical, thermal and viscoelastic characterizations based on the polyurethane NCO: OH, 1:1. Chemical tests were performed with various solvents to see their resistance. Termogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Analysis (DMA) were also performed for bending and compression studies. The obtained materials showed an increase in their properties when they contain an excess of diisocyanate and also a decrease when they contain an excess of polyol. According to the type of glycerol, the obtained materials synthesized with pure glycerol as chain extension showed higher values in their properties than the ones synthesized with crude glycerol. Moreover, a large variation was observed in the properties of the synthesized polyurethanes after being immersed in water.²

*Project of degree

** Faculty of Physical Chemistry Engineering. School of chemistry Engineering. Director: Dr Gustavo Emilio Ramirez Caballero. Codirector: Ing. Belkys Polo Cambronell.

INTRODUCCIÓN

“Los poliuretanos son materiales únicos donde la elasticidad del caucho se combina con la resistencia y durabilidad de los metales”

Dr. Cristina Prisacariu

Los poliuretanos (PUs) son materiales poliméricos con un amplio espectro de aplicaciones debido a su variedad de propiedades como: aislantes térmicos, eléctricos y acústicos[1]. También sobresalen por su resistencia a la abrasión y corrosión; su alta elasticidad, resistencia a los impactos, flexibilidad y rigidez. El desarrollo del mercado de los PUs empezó a crecer desde 1970 y en la actualidad China es el país que principalmente lo produce[1, 2]. Los PUs se usan en suelas de zapatos, piezas de automóviles, colchones, muebles, pinturas, tuberías [2], empaques, aislantes térmicos en edificaciones, entre otras[3]. Los PUs tradicionalmente se obtienen a partir de la industria de los hidrocarburos. Sin embargo, hoy en día se estudia su obtención a partir de materias primas que provengan de fuentes renovables[4]. El interés en el estudio sobre PUs ha crecido junto con su producción, ya que su consumo está incrementando en un 5% anualmente [2].

Los PUs son compuestos formados por unidades repetitivas del grupo funcional uretano (-NH-CO-O-). El grupo uretano se obtiene mediante la reacción de polimerización entre compuestos con grupos hidroxilo (-OH) y grupos isocianato (-NCO) (ver **Figura 1**). Los PUs según su composición y estructura se clasifican en termoplásticos y termoestables, la principal diferencia entre los dos consiste en que los termoplásticos pueden volverse a moldear después de tratamientos térmicos, mientras que los termoestables no. Las propiedades de los PUs dependen en gran medida de los reactivos utilizados y de la forma en que se sinteticen [5, 6]. En cuanto a la síntesis, esta puede ser llevada a cabo por un procedimiento de una o dos etapas; el procedimiento de una etapa consiste en la

reacción directa entre un diisocianato y un poliol. Por otra parte, en el procedimiento de dos etapas el diisocianato se hace reaccionar con un poliol formando un prepolimero, que posteriormente se hace reaccionar con un extensor de cadena[5]. Respecto a la influencia de los reactivos en las propiedades de los PUs, investigaciones anteriores concluyen que los polioles (compuestos con grupos -OH) con cadenas carbonadas largas proporcionan segmentos suaves a la estructura del material, los extensores de cadena (compuestos de bajo peso molecular) como el glicerol y diisocianatos (compuestos con grupos -NCO) aportan segmentos rígidos a la estructura de los PUs (ver **Figura 2**)[5].

Figura 1. Esquema general de síntesis de poliuretanos

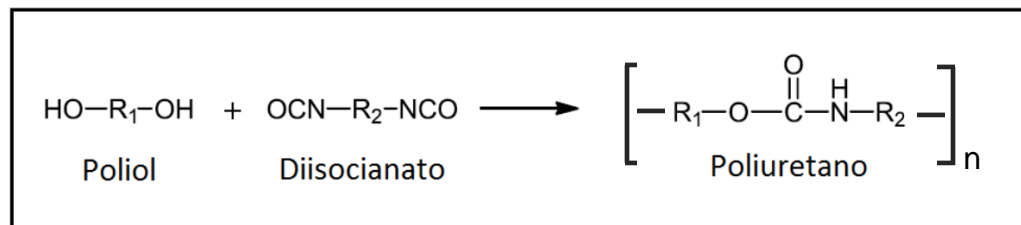
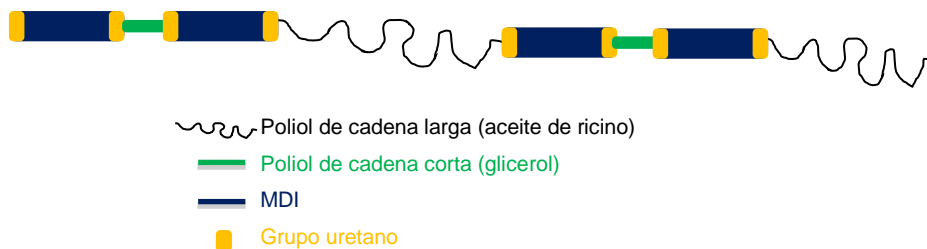


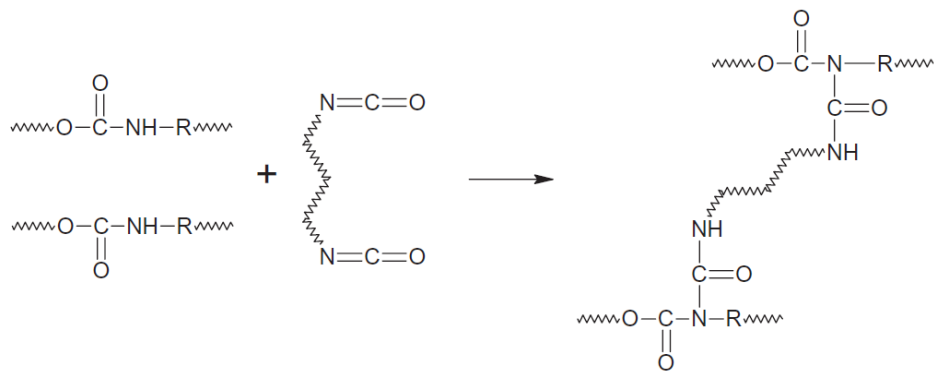
Figura 2. Estructura del PU



La importancia de la influencia de los reactivos y el método de síntesis en la síntesis de PUs radica en que estas variables afectan la morfología del material y ésta a su vez es la que atribuye propiedades particulares al mismo. La morfología de los PUs depende principalmente del grado de entrecruzamiento o de reticulación de los PUs; la reticulación puede ser de carácter químico o físico. La

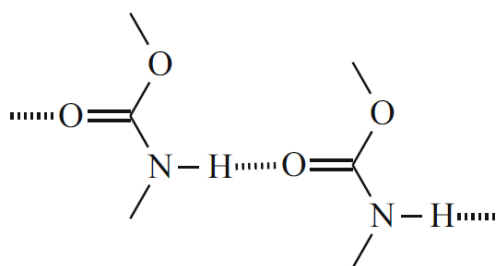
reticulación química se logra por medio de enlaces químicos producto de la reacción principal o de posibles reacciones colaterales como: la formación de alofanatos cuando existe un exceso de diisocianato que reacciona con grupos uretano a 120 ° C(ver **figura 3**)[7]. La reticulación física en los elastómeros de poliuretano se adjudica a los enlaces hidrógeno que se forman entre grupos uretano y la formación del dominio rígido (ver **figura 4**)[2].La literatura reporta que la reticulación es la responsable directa de la resistencia mecánica y física de los PUs[8].

Figura 3. Reticulación química vía enlaces alofanato



Fuente [7]

Figura 4. Reticulación física vía enlaces de hidrógeno



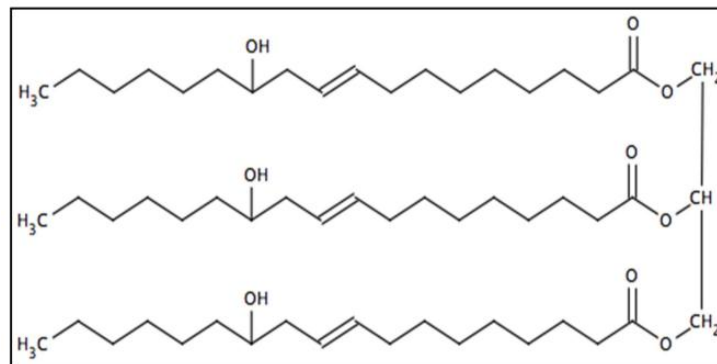
Fuente:[2].

Ahora bien, con el fin de hacer uso de los recursos renovables disponibles los cuales generan un impacto positivo si se comparan con el uso de recursos no

renovables [9-11], en el grupo de investigación en polímeros GIP se han venido desarrollando estudios sobre obtención y caracterización de PUs con materias primas de fuentes renovables, a saber: aceite de ricino y glicerol.

El aceite de ricino proviene de las semillas de la planta de higuera, tiene bajo costo y no es comestible [12]. Esto lo hace una excelente alternativa para el aprovechamiento de recursos renovables y así disminuir la dependencia hacia la industria de los hidrocarburos. En Colombia las zonas con mayor cultivo de higuera son: Antioquia, Santander, Meta y Tolima [11]. El aceite de ricino es un triglicérido de ácidos grasos, principalmente ácido ricinoléico (90%)[6]y tiene una estructura carbonada de cadena larga (ver **Figura 5**) con grupos funcionales hidroxilo (-OH), que son fundamentales en la síntesis de PU[6, 13, 14].

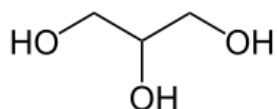
Figura 5. Estructura química del ácido ricinoléico



Fuente: [13]

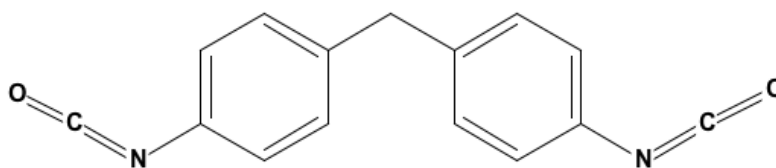
El glicerol es un subproducto obtenido de la industria del biodiesel mediante el proceso transesterificación de aceites vegetales con metanol [15]. Actualmente, hay sobreproducción de glicerol y por tanto existe gran interés en darle un valor agregado [16]. El glicerol crudo consiste básicamente en propanotriol (40-88%p), agua (5-8%p), e impurezas como residuos de catalizador, metanol y subproductos de la reacción de formación de biodiesel, su fórmula química es C₃H₈O₃, cuenta con tres grupos hidroxilo y tiene bajo peso molecular (ver **Figura 6**)[3, 15, 17, 18].

Figura 6. Estructura química del glicerol



Los diisocianatos, son moléculas con grupos -NCO (ver **Figura 7**), pueden ser alifáticos o aromáticos; los más usados son los aromáticos como el toluen-diisocianato (TDI) y el metildifenilisocianato (MDI) que han sido ampliamente estudiados para la producción de PUs. Según estudios anteriores, los PUs obtenidos a partir de estos diisocianatos tienen enlaces intermoleculares más fuertes y mejores propiedades mecánicas; además, los diisocianatos aromáticos son más reactivos que los alifáticos permitiendo así usar menores cantidades de dicho reactivo para la síntesis de poliuretanos. Las ventajas del uso del MDI son su baja toxicidad y baja presión de vapor en relación al TDI, sin embargo es importante tener en cuenta que se debe manejar con las debidas normas de protección [4-6, 11].

Figura 7. Estructura química del MDI



Fuente: [12]

En proyectos anteriores del grupo de investigaciones en polímeros (GIP) se llevó a cabo el estudio de las variables de síntesis de poliuretano a partir de aceite de ricino y glicerol puro. Los autores concluyeron que existe una estrecha relación entre la adición de glicerol y las propiedades mecánicas de los poliuretanos[6]. También dentro del GIP se realizó un estudio acerca de las variables de síntesis de poliuretano a partir de glicerol crudo, concluyendo que el uso de glicerol crudo

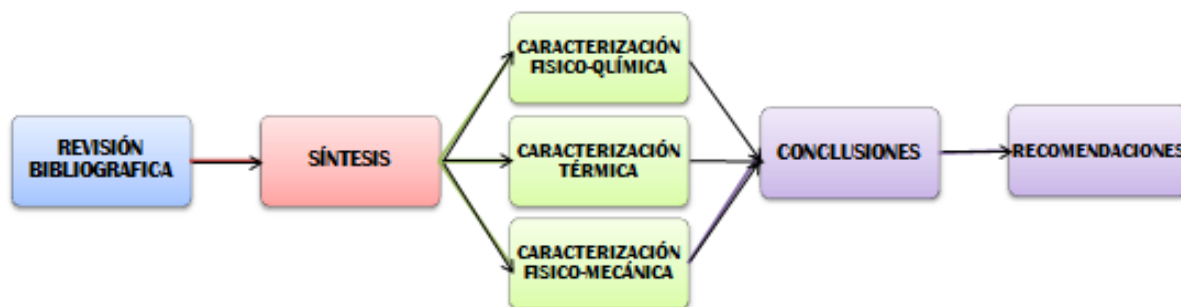
como extensor de cadena aumenta las propiedades mecánicas del poliuretano[19]. Los anteriores estudios se llevaron a cabo para una relación molar de MDI y polioles de 1:1. Este hecho abre paso al estudio del poliuretano a partir de aceite de ricino y glicerol, crudo (GC) y puro (GP) como extensor de cadena para diferentes relaciones molares de los componentes de la reacción. La literatura sugiere que variaciones en la relación molar NCO:OH proporcionan cambios importantes en las propiedades de los PUs [2]. Distintas relaciones molares NCO:OH implican una mayor o menor cantidad de segmentos rígidos o suaves en el material, como también una variación en el grado de reticulación cuando hay excesos de diisocianato [2,8]. De este modo cada nueva relación genera un nuevo material con propiedades mecánicas diferentes.

La relación molar entre los polioles: aceite de ricino y glicerol, es 70:30 respectivamente. La relación molar 70:30 se escoge partiendo del interés que existe en el PU con dicha relación para la aplicación como material en la fabricación de bandas protectoras de corrosión atmosférica y de aislamiento eléctrico, de la superficie interna de uniones bridadas; cuyo estudio fue realizado en la Universidad Industrial de Santander por Villalba Bolaños ingeniera metalúrgica, concluyendo que con este material se puede desarrollar una banda competitiva de protección de uniones bridadas.

DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

A partir de la revisión bibliográfica de estudios anteriores sobre PUs y en trabajos previos del GIP de la Universidad Industrial de Santander, se estableció realizar un barrido de relaciones molares entre el diisocianato y el polioliol (NCO:OH), adicionalmente variar el tipo de glicerol (GP o GC) usado como extensor de cadena.

Figura 8. Metodología global



1. SÍNTESIS DE POLIURETANO

MATERIALES Y REACTIVOS:

Aceite de ricino distribuido por laboratorios León, Glicerol para análisis 85% Merck, el glicerol crudo usado en esta investigación es proveniente de la planta Biocombustibles Sostenibles de Caribe S.A BioSC, obtenido a partir de aceite de palma.

1.1. PRE-TRATAMIENTO DE MATERIAS PRIMAS

Se llevó a cabo la rotoevaporación del aceite de ricino y glicerol a 80°C, 80 RPM y 80mbar de vacío, por un tiempo de 50 y 20 minutos para el aceite de ricino y el glicerol respectivamente. Esto se hace para eliminar el agua que puedan contener y evitar que ésta reaccione con el diisocianato formando CO₂ que hace que en el poliuretano aparezcan burbujas.

1.2. PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE POLIURETANO

Se agrega el aceite de ricino al reactor y se precalienta a 80 °C, durante 15 minutos, con agitación de 750 rpm y 25 inHg (estas condiciones de agitación y presión de vacío son constantes durante la reacción).

Se adiciona el diisocianato al reactor y se deja reaccionar por 30 s.

Transcurridos los 30 s de reacción se adiciona el glicerol.

Una vez adicionado el glicerol se deja reaccionar por 40 segundos, dependiendo de la relación molar NCO:OH.

Se vierte el PU aún líquido en un molde de silicona previamente calentado a 120 °C.

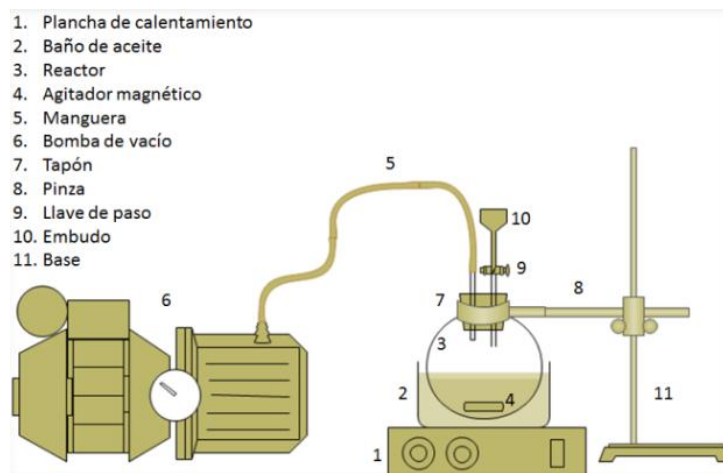
El PU se lleva al horno a 120°C para el proceso de curado, durante 10 minutos.

Se retira el PU del horno y se desmolda.

1.3. MONTAJE EXPERIMENTAL

El siguiente montaje fue el utilizado para la síntesis de poliuretano descrita anteriormente:

Figura 9. Montaje experimental



Fuente: [6]

La nomenclatura a seguir es la siguiente:

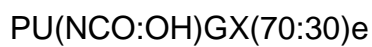


Tabla 1. Nomenclatura de los PUs.

ABREVIATURA	SIGNIFICADO	
PU	Poliuretano	
NCO	Moles de diisocianato	
OH	Moles de poliol	
G	Glicerol	
X	X=P	Puro
	X=C	Crudo
(70:30)	Relación aceite de ricino:glicerol	
E	Glicerol usado como extensor de cadena	

2. CARACTERIZACIÓN

2.1. ABSORCIÓN DE AGUA: La prueba de absorción de agua se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM D 570-98 para determinar el porcentaje de incremento de peso por absorción de agua (anexo D), teniendo en cuenta que la exposición de los elastómeros de PU a ambientes húmedos puede afectar su apariencia y propiedades. Las muestras se sumergieron en agua durante 15 días.

2.2. PRUEBA DE ATAQUE QUÍMICO: Este ensayo se hizo bajo la norma ASTM D 543-95. Se sumergieron las muestras durante 7 días en solventes orgánicos (gasolina, ACPM, varsol) y soluciones inorgánicas (NaCl 35% p/v, NaOH 10% p/v, HCl 10% v/v), para evaluar el cambio de peso y apariencia de los elastómeros de PU sintetizados frente a dichas sustancias químicas.

2.3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA): Por medio del TGA se obtiene información acerca de la pérdida de peso del material cuando es sometido a diferentes temperaturas. Se utilizó la Termo balanza TA Instruments 2050 TGA con una rampa de calentamiento de 10°C/min desde 30 °C hasta 400 °C y un flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

2.4. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC): Este análisis se hace para hallar las transiciones térmicas de los materiales como la temperatura de transición vítrea (T_g) de los elastómeros de PU sintetizados. El equipo utilizado fue el Discovery DSC. El método utilizado cuenta con una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde -50°C hasta 250°C, enfriamiento desde 250°C hasta -50°C y de nuevo calentamiento desde -50 hasta 400°C y un flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

2.5. ANÁLISIS DINÁMICO-MECÁNICO (DMA): Este análisis se realizó con el fin de determinar las propiedades viscoelásticas del poliuretano, hallando el módulo de almacenamiento y módulo de pérdida a diferentes temperaturas y esfuerzos periódicos de flexión y compresión. El equipo utilizado fue el TA Instruments DMA Q800. Los experimentos DMA miden la capacidad de un material viscoelástico para almacenar y disipar la energía mecánica.

El análisis de flexión se realizó con el modo DMA Multi-Frequency-Strain, prueba custome (secuencias de calentamiento y enfriamiento) con temperatura inicial de 40°C calentando hasta 200°C de 5°C/min, luego enfriar hasta 80 °C y volver a calentar hasta 200°C (siendo esto un ciclo), amplitud de 10 µm, frecuencia de 1Hz, carga aplicada de 10N, fuerza de precarga de 0.01N y forcé track de 125%. Adicionalmente se realizó esta misma prueba para las muestras después de sumergirlas en agua durante cinco días, con el fin de conocer cómo se ve afectada su respuesta ante esfuerzos de flexión.

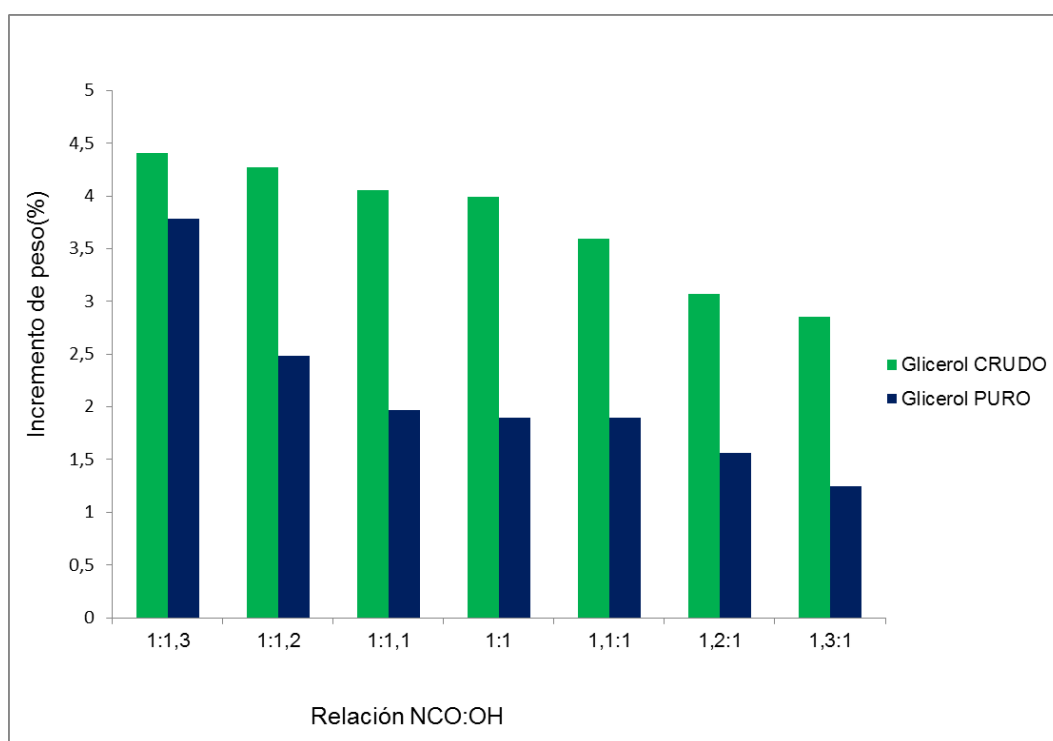
El análisis de compresión se realizó con el modo DMA Multi-Frequency-Stress, prueba TempRamp (rampa de temperatura) de 5°C/min desde 40 °C hasta 200°C, amplitud de 10 µm, frecuencia de 1Hz, carga aplicada de 10N, fuerza de precarga de 0.01N y forcé track de 125%. Adicionalmente se realizó esta misma prueba para las muestras después de sumergirlas en agua durante cinco días, con el fin de conocer cómo se ve afectada su respuesta ante esfuerzos de compresión.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO

3.1.1. Absorción de agua

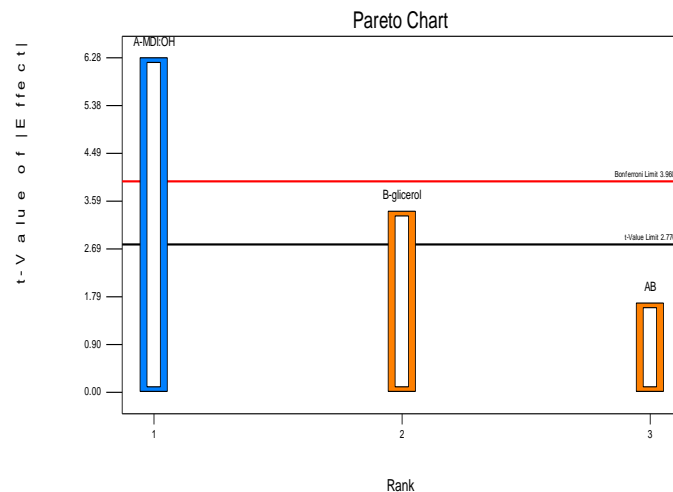
Figura 10. Absorción de agua para PU sintetizados a partir de GP y GC



En la **figura 10** se presentan los PUs sintetizados a partir de glicerol crudo y PUs a partir de glicerol puro como extensor de cadena. Se observa que los PUs sintetizados a partir de glicerol crudo absorben mayor cantidad de agua comparados con los PUs sintetizados a partir de glicerol puro, este comportamiento puede ser justificado por la presencia de impurezas como producto de la elaboración de biodiesel. Estas son: Jabones, como resultado de la

reacción colateral de catalizador alcalino con los ácidos grasos libres durante el proceso de transesterificación; metales como Potasio (K), Calcio (Ca), Magnesio (Mg) y Sodio (Na); cenizas, estas son residuos de catalizador básico y minerales; Metanol y ácidos grasos [16]. Sin embargo, según análisis estadístico, el diagrama de Pareto (ver **Figura 11**) muestra que es la variación de la relación molar el efecto con mayor significancia en la absorción de agua por los PUs.

Figura 11. Diagrama de Pareto para la absorción de agua



A medida que aumenta la relación de exceso de polioli en el PU aumenta la absorción de agua. Esto se debe a que el exceso de poliol de cadena larga confiere una mayor cantidad de segmentos flexibles. Según la literatura estos segmentos amplían la cantidad de volumen libre dentro de la estructura del material permitiendo así una mayor permeación [20,23]

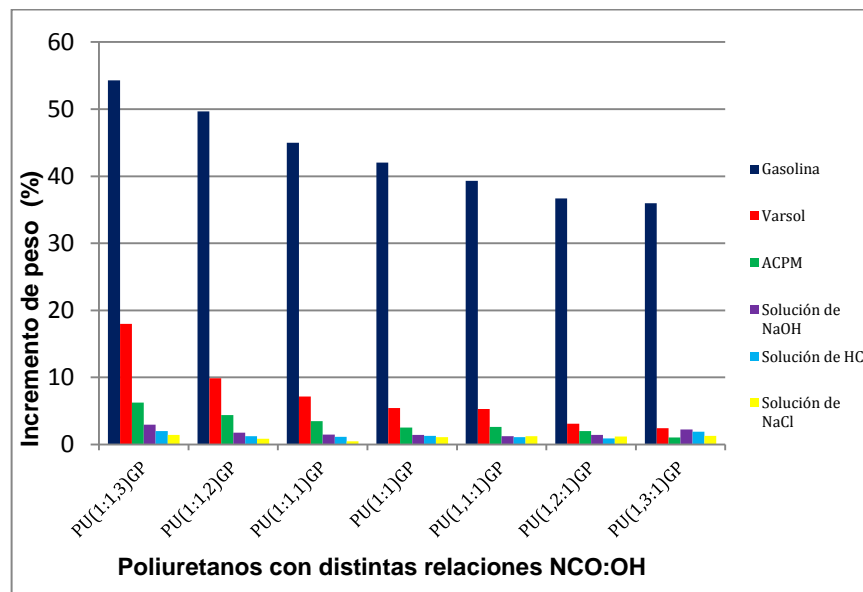
En el caso de los exceso de diisocianato ocurre el efecto contrario, a medida que aumenta el exceso de MDI disminuye la absorción de agua. Esto se atribuye a una mayor reticulación causada por el incremento de los residuos de grupos isocianato

(que no son afines con el agua) los cuales reaccionan con grupos uretano, formando alofanatos (ver **figura 3** en la introducción) [21], obteniendo así una estructura más enmarañada y un material más compacto; el volumen libre dentro del PU es menor comparado con los PUs con exceso de polioli.

3.1.2 Prueba de ataque químico

Prueba de ataque químicos para PUs sintetizados con GP como extensor de cadena:

Figura 12. Porcentaje de incremento de peso por absorción de reactivos químicos en PU sintetizados con GP.

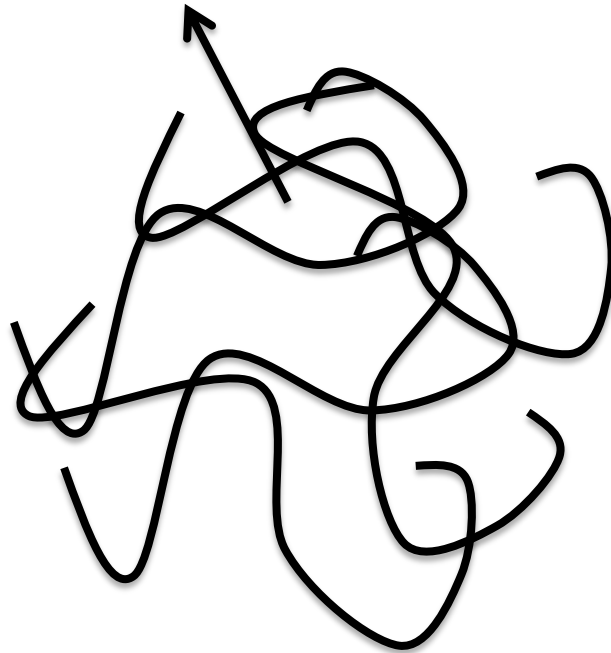


En la **figura 12** se presentan los resultados del ataque químico realizado a los PUs sintetizados con GP con diferentes solventes. Se puede observar que en los PUs sintetizados con glicerol puro como extensor de cadena, a medida que aumenta el exceso de polioli presentan un mayor incremento de su porcentaje de peso al ser expuestos a los diferentes solventes, debido al aumento en los

segmentos suaves, que como se dijo en el análisis de absorción de agua contribuyen a la formación de una estructura con mayor cantidad de volumen libre, permitiendo la difusión de solventes dentro del material[13]. Ahora bien, a medida que aumenta el exceso de MDI disminuye la absorción de las sustancias ensayadas, debido a la menor cantidad de volumen libre como consecuencia de una mayor reticulación. También se puede observar una alta absorción de gasolina por parte de los PUs, según estudios previos, se atribuye este porcentaje de absorción a el tamaño de las moléculas de gasolina, el cual es pequeño, se infiere que este logra penetrar a las reticulaciones formadas en el PU (ver **imagen 1**) y compromete la integridad del material (ver **imagen 2 y 3**). Por lo que podría decirse que este material no es apto para trabajar en ambientes con presencia de gasolina. Para los demás solventes la absorción no es significativa.

Imagen 1. Representación de la absorción de gasolina respecto a otros solventes

Volumen libre



Solvente con tamaño molecular mayor al de la gasolina

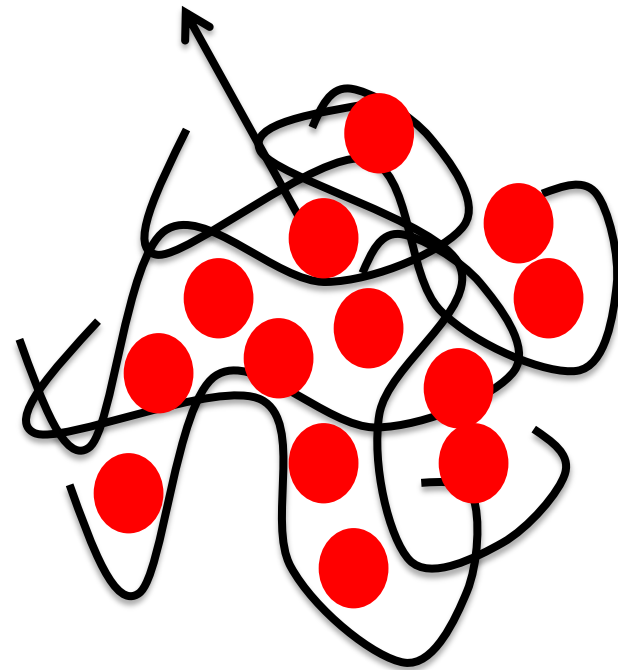
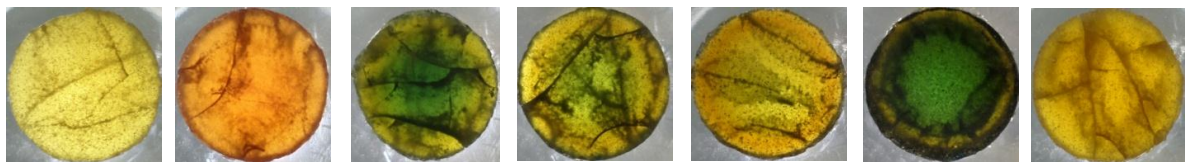
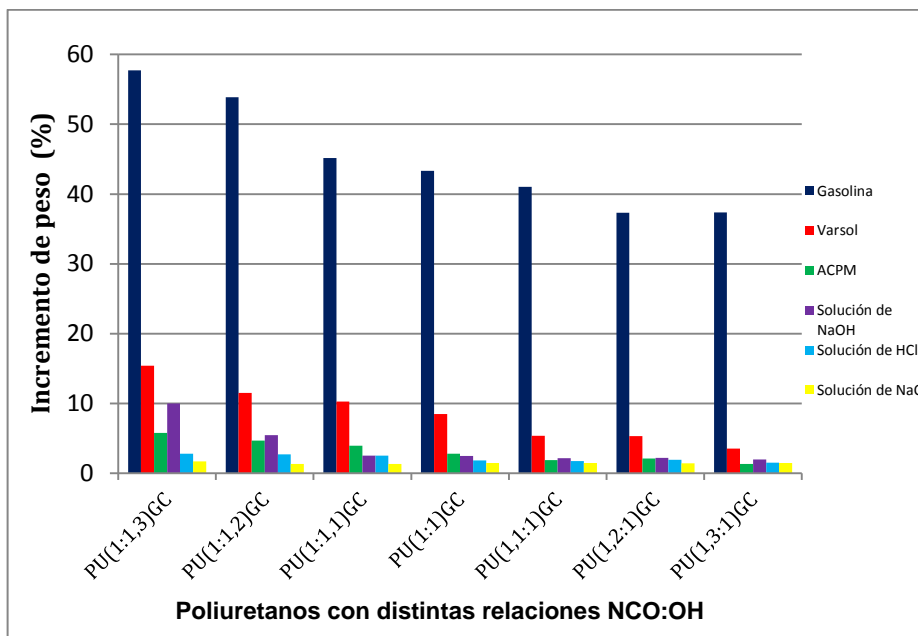


Imagen 2. PU con glicerol puro sumergidas en gasolina.



Prueba de ataque químico para PUs sintetizados con GC como extensor de cadena:

Figura 13. Porcentaje de incremento de peso por absorción de reactivos químicos en PU sintetizados con GC



En la **figura 13** se muestran los resultados del ataque químico realizado a los PUs sintetizados con GC con diferentes solventes, reflejando un comportamiento similar al descrito para la **gráfica 12**; donde los PUs con exceso de polioliol presentan una mayor absorción de reactivos a medida que aumenta dicho exceso y los PUs con exceso de MDI absorben una menor cantidad de reactivos a medida que aumenta el exceso de MDI.

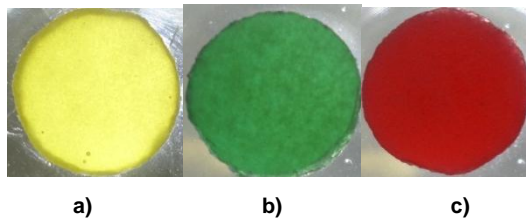
DE las **figuras 12 y 13** que presentan el porcentaje de incremento en peso de los PUs sintetizados a partir de glicerol puro y crudo respectivamente, se puede inferir que no existe una relación entre el ataque químico y el tipo de glicerol y tampoco con la relación molar NCO:OH. Lo anterior se corrobora con el análisis anova realizado para la absorción de gasolina (Anexo E). Este efecto puede deberse a que el rango estudiado no permite ver una influencia significativa, sin embargo la relación NCO:OH está más cerca al límite de significancia que el tipo de glicerol.

Imagen 3. PU con glicerol crudo sumergidas en gasolina.



En la **imagen 3a, 3b y 3c**, se puede observar a través de análisis por inspección visual, basado en la norma ASTM 543-95, que los PUs sometidos a ataque por solventes no se ven afectados por este tipo de agentes químicos.

Imagen 4. Muestra de PUs después de la prueba de ataque químico con a) ACPM, b) Varsol y c) solución de NaCl. Sin cambios en su apariencia.



3.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Figura 14. Pérdida de peso de PUs sintetizados con GP

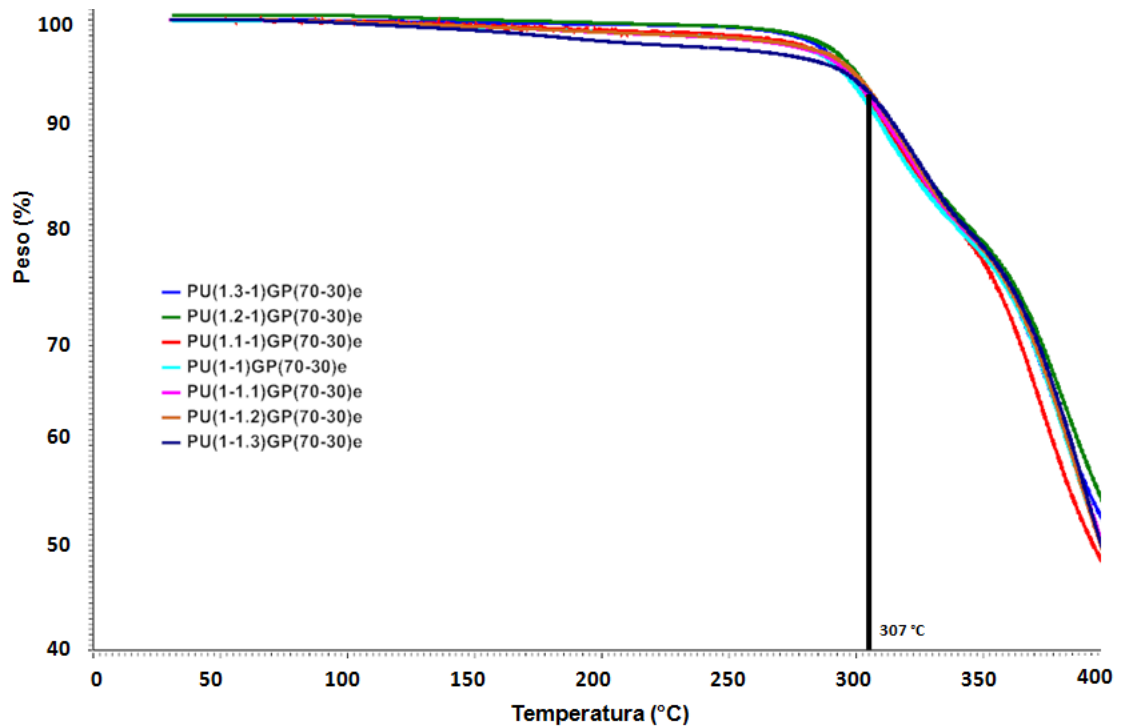


Tabla 2. Temperaturas de pérdida del 10% en peso para PU sintetizados a partir de GP

Relaciones molares NCO:OH	1,3:1	1,2:1	1,1:1	1:1	1:1,1	1:1,2	1:1,3
Temperatura °C	308	311	308	307	309	313	312

En la **Figura 14**. Se presentan los análisis realizados por TGA a los diferentes materiales de PU con GP. Se puede observar que a 307°C se presenta una pérdida de peso del 10% que corresponde a la muestra con relación molar 1:1. Se toma esta pérdida como criterio para establecer la integridad del material. Se considera que a partir de dicha pérdida de peso, debida a la degradación de los componentes del material, éste pierde su integridad y por ende pierde las propiedades que sus componentes confieren.

A pesar de que no se observa una amplia variación de las temperaturas entre una relación molar y otra, es de resaltar que alejándose de la relación 1:1, ya sea por la derecha (exceso de polioli) o por la izquierda (exceso de MDI) los excesos le proporcionan mayor estabilidad térmica al material (ver **tabla 2**). Esto debido a que

los PUs que contienen en su estructura ya sea un exceso de polioliol o excesos de MDI, que no reaccionaron, requieren de una mayor temperatura para lograr la ruptura de sus cadenas y sus anillos respectivamente.

Todos los PUs sintetizados a partir de GP son térmicamente estables a temperaturas menores de 307°C. En el rango de 300 °C - 350 °C los PUs perdieron el 20 % de su peso, según estudios anteriores dicha pérdida corresponde a la volatilización de compuestos de cadena corta presentes en el diisocianato comercial y en el aceite de ricino. Entre 350 °C y 400 °C los materiales pierden un 53 % de su peso, en éste rango de temperaturas según investigaciones anteriores, se volatilizan ramificaciones presentes en las moléculas que forman los enlaces uretano y diisocianatos que no reaccionaron [6, 13, 22, 23].

Figura 15. Pérdida de peso de PUs sintetizados con GC

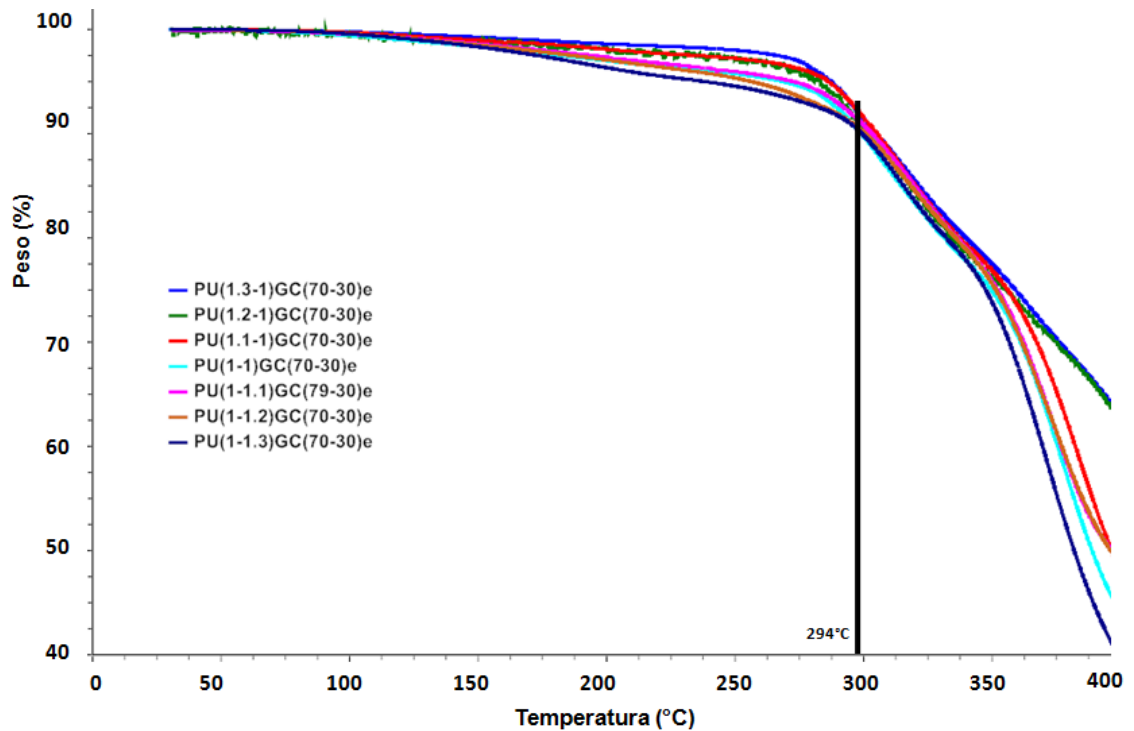


Tabla 3. Temperaturas de pérdida del 10% en peso para PU sintetizados a partir de GC

Relaciones molares NCO:OH	1,3:1	1,2:1	1,1:1	1:1	1:1,1	1:1,2	1:1,3
Temperatura °C	304	301	301	295	299	295	294

En la **figura 15** se observa que la variación de la relación molar NCO:OH no refleja una influencia significativa en las temperaturas de descomposición entre los PU, pero al comparar los PUs con relaciones molares de mayor exceso de diisocianato y de polirol, (1,3:1) y (1:1,3) respectivamente, se observó una diferencia de aproximadamente 10°C entre las temperaturas del 10 % de pérdida de peso de dichos materiales (ver **tabla 3**). En la **figura 15** se observa que para PUs sintetizados con GC, al variar los excesos de MDI, la temperatura a la que los PUs pierden un 10 % de peso aumenta a medida que aumenta este exceso.

Comparando las temperaturas a las que los PUs pierden un 10 % de su peso se puede ver que los PUs sintetizados a partir de glicerol puro presentan una mayor estabilidad térmica que los Pus sintetizados a partir de glicerol crudo. Basados en el análisis de termogravimetría se puede inferir que el tipo de glicerol representa una influencia significativa en la pérdida de peso del PU. Los PUs sintetizados a partir de GP tienen una temperatura de pérdida de integridad del material superior a los PUs sintetizados a partir de GC.

3.3. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Figura 16. Curvas DSC para PUs con GP

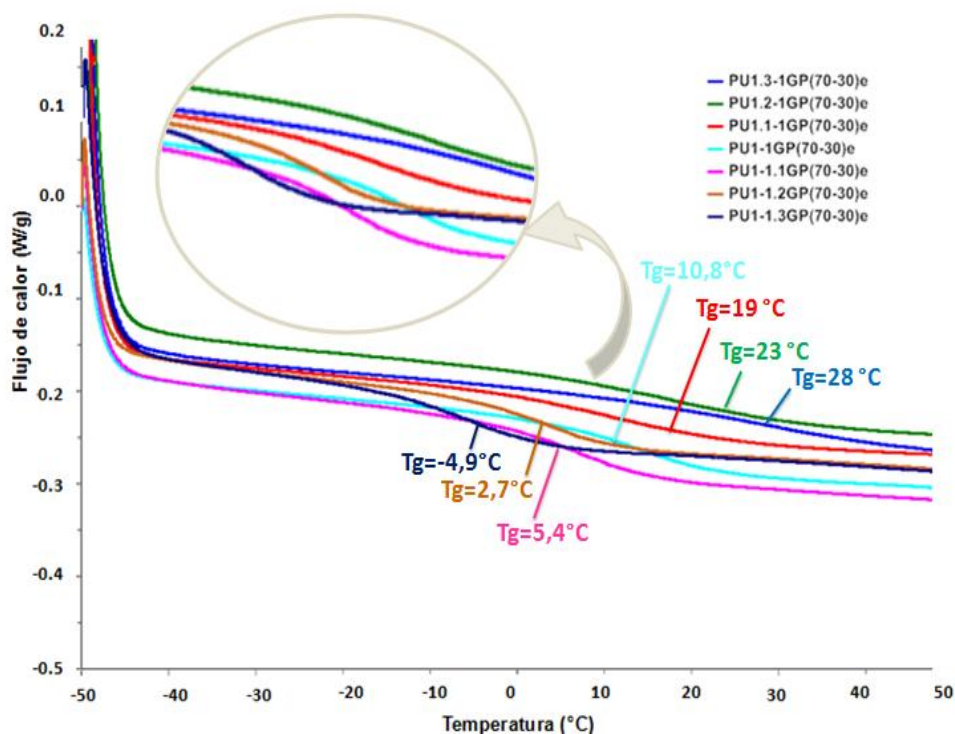


Tabla 4. Temperatura de transición vítrea de PUs sintetizados con GP

Relaciones molares NCO:OH	1,3:1	1,2:1	1,1:1	1:1	1:1,1	1:1,2	1:1,3
Temperatura de transición vítrea (Tg)	28,14	23,74	19,4	10,87	5,43	2,79	-4,96

En el análisis DSC para los PUs sintetizados con GP (ver **Figura 16**) se puede observar que al aumentar el exceso de diisocianato aumenta la temperatura de transición vítrea, esto se debe a que hay un aumento en los segmentos rígidos del PU que restringen el movimiento molecular de los segmentos suaves y el ordenamiento del segmento rígido incrementa, razón por la cual la temperatura de transición vítrea Tg del material aumenta[21]. El aumento en los segmentos rígidos se origina por la estructura propia del MDI con dos anillos aromáticos que se empaquetan junto a los grupos uretano inhibiendo el cambio de configuración y movimiento molecular[8].

A medida que aumenta el exceso de polirol la temperatura de transición vítrea disminuye. Esto se debe a que el exceso de aceite de ricino aporta una mayor cantidad de segmentos suaves que son abundantes en -CH₂ y permiten la rotación en los enlaces carbono-carbono, por tanto en el material hay mayor movilidad molecular [2, 6,24].

Figura 17. Curvas DSC para PUs con GC

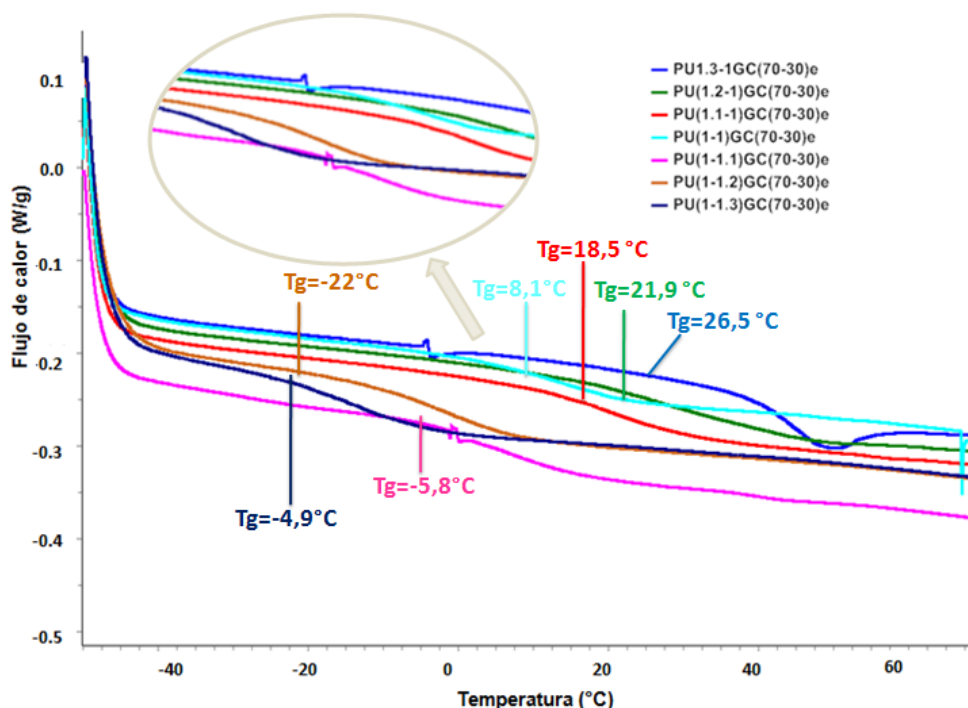


Tabla 5. Temperatura de transición vítrea de PUs sintetizados con GC

Relaciones molares NCO:OH	1,3:1	1,2:1	1,1:1	1:1	1:1,1	1:1,2	1:1,3
Temperatura de transición vítrea (Tg)	26,53	21,98	18,55	8,10	-5,89	-22,01	-23,77

En el análisis DSC para PUs sintetizados a partir de GC (ver **Figura 17**) se observa la misma tendencia que en PUs a partir de GP en el cambio de la temperatura de transición vítrea. Cuando aumenta el exceso de diisocianato aumenta la Tg, debido al impedimento de la movilidad molecular por los segmentos rígidos del MDI. Y en el caso de los excesos de polirol disminuye la Tg por el aumento de los segmentos suaves en los PUs que estimulan la movilidad entre las moléculas. Cabe resaltar, que todos los excesos de polirol en los PUs a partir de GP tienen valores de Tg mayores que los PUs a partir de GC con exceso de polirol. Esto señala que las impurezas presentes en el GC que son en una alta

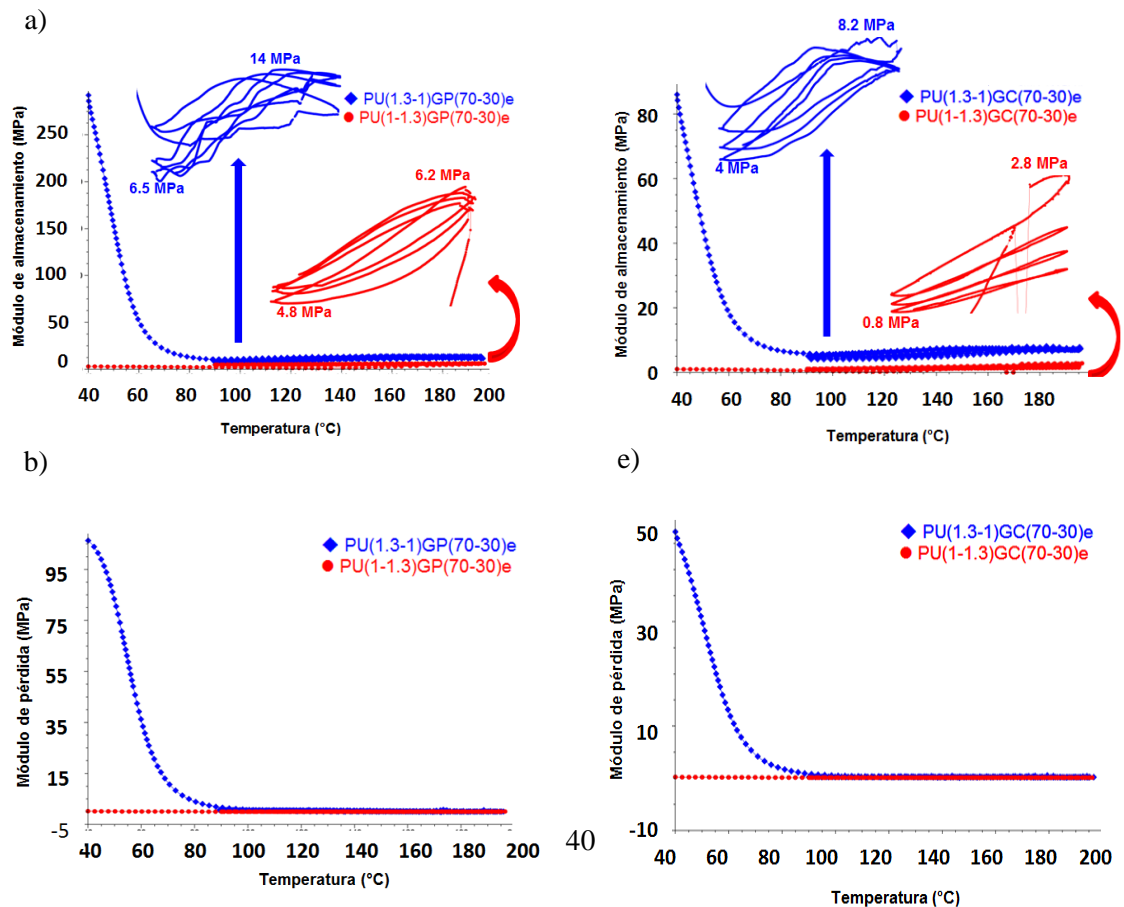
proporción ácidos grasos, refuerzan el efecto de los segmentos suaves que permiten la movilidad de las moléculas.

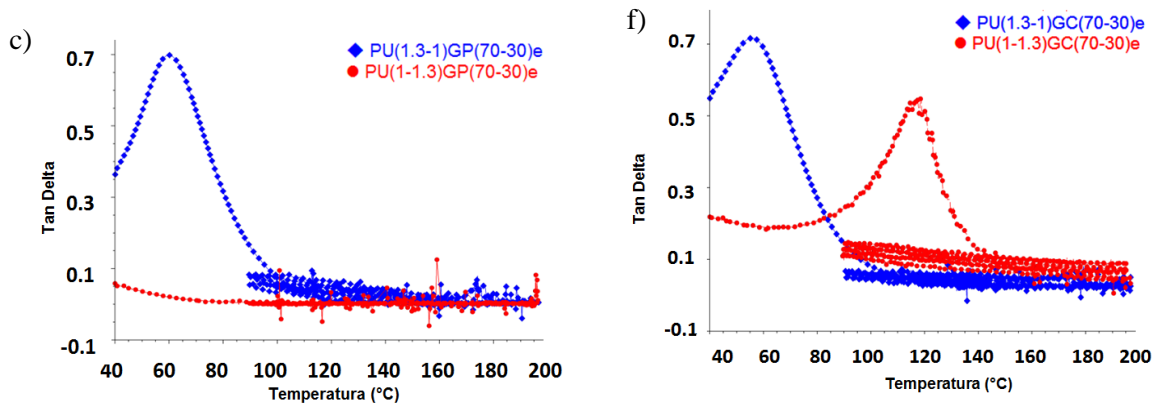
3.4. PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE LOS PUS.

ENSAYOS DE FLEXIÓN:

Las pruebas de flexión se realizan en el material para conocer su capacidad de soportar esfuerzos aplicados en su eje longitudinal. La flexión es una combinación de esfuerzos de tracción, compresión y cizalla [20]. Los resultados de las pruebas dinámico-mecánicas se presentan haciendo uso del módulo de almacenamiento, el cual cuantifica la energía almacenada elásticamente por el material al ser deformado y el módulo de pérdida es una medida de la energía disipada durante la deformación [2].

Figura 18. Gráficas del DMA para ensayos de Flexión: a) Módulo de almacenamiento PUs sintetizados a partir de GP y zoom del comportamiento durante tres ciclos térmicos. b) Módulo de pérdida PUs sintetizados a partir de GP, c) Tan delta PUs sintetizados a partir de GP, d) Módulo de almacenamiento PUs sintetizados a partir de GC y zoom del comportamiento durante tres ciclos térmicos, e) Módulo de pérdida PUs sintetizados a partir de GC f) Tan delta PUs sintetizados a partir de GC.





En la **figura 18** se muestran las curvas obtenidas del análisis dinámico mecánico DMA para ensayos de flexión de las muestras con máximo exceso de MDI (1,3:1) y con máximo exceso de polioliol (1:1,3) sintetizados a partir de GP y de GC. Para el PU con exceso de MDI se puede ver en la **figura 18a y 18d** que el módulo de almacenamiento es mayor que para el PU con exceso de polioliol. Un exceso de MDI implica un aumento en la cantidad de segmentos rígidos dentro de la estructura del PU. Esto es debido a que el MDI al contener dos anillos aromáticos confiere al PU una mejor capacidad para almacenar energía cuando se somete a esfuerzos mecánicos, además, los anillos aromáticos están unidos por un solo grupo $-CH$ que impide la movilidad de la estructura del MDI, de ahí que su presencia en exceso se refleje en un módulo de almacenamiento más alto.

Por el contrario, cuando hay exceso de polioliol el módulo de almacenamiento disminuye, debido al incremento en los segmentos suaves que aporta el aceite de ricino al ser un polioliol de cadenas carbonadas largas y flexibles, y al estar en mayor proporción que el glicerol (70:30 respectivamente). La disminución de la proporción de estructuras rígidas dentro del material disminuye su capacidad para almacenar energía [8].

En cuanto al tipo de glicerol utilizado, en las **figuras 18a y 18d** se puede observar que el PU sintetizado a partir de GP tiene un mayor módulo de almacenamiento que el sintetizado a partir de GC en pruebas de flexión. Esto se debe a que el GC contiene entre sus impurezas ácidos grasos con cadenas carbonadas largas y su presencia en la estructura del PU aumenta la cantidad de segmentos suaves dentro del mismo; disminuyendo de esta manera su rigidez y por tanto su capacidad de almacenar energía cuando se somete a esfuerzos mecánicos es menor que la de los PUs sintetizados con GP. Al comparar las **figuras 18b y 18e** con las **figuras 18a y 18d** se puede ver que para los PUs tanto con exceso de polioliol como con exceso de MDI los módulos de pérdida son menores a los módulos de almacenamiento. Lo anterior sugiere que predomina el comportamiento elástico en los PUs estudiados. Cabe resaltar que el análisis dinámico mecánico se realizó a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea presentada en el análisis de DSC de los PUs estudiados, en la literatura se encuentra que a temperaturas por encima de la Tg un polímero se comporta como un caucho y a temperaturas menores a la Tg se comporta como un vidrio [25]. En **las figuras 18c y 18f** se observa cómo los valores tan delta son cercanos a cero; esto indica y corrobora el comportamiento elástico de los PUs analizados [26].

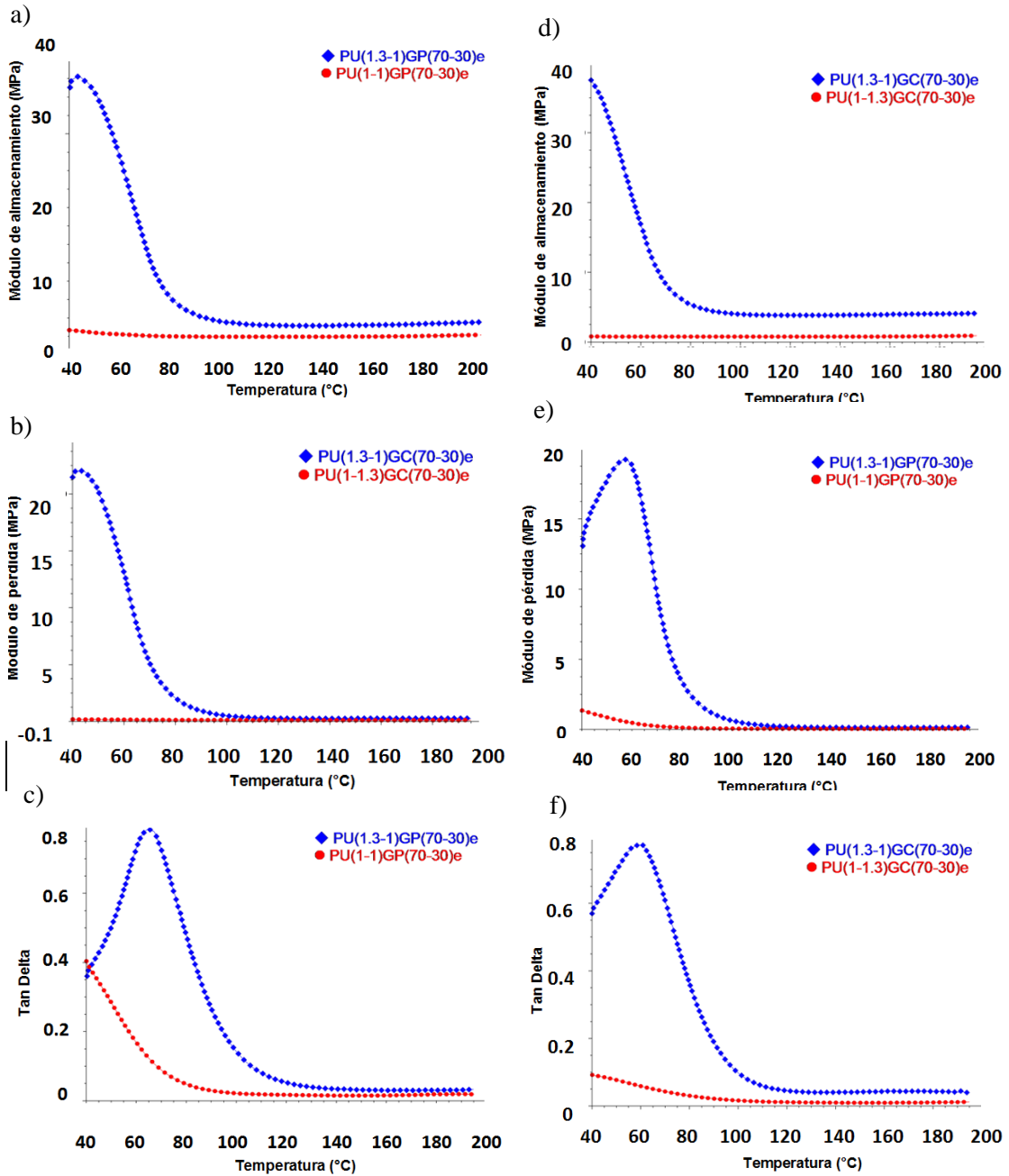
En las **figuras 18a y 18d** se observa que los poliuretanos sintetizados soportan los esfuerzos de flexión al ser sometidos a 3 ciclos térmicos sin presentar fallas, este comportamiento es importante porque está relacionado con la resistencia del material para ser sometido a trabajos cíclicos sin comprometer su integridad. Sin embargo, el material presenta una pérdida mecánica asociada al acomodamiento de su estructura. Debido a la evolución de daño microestructural que experimenta el material, los elastómeros pueden sufrir ablandamiento durante el primer ciclo pero después el comportamiento se estabiliza y se hace repetitivo, lo que se conoce como efecto Mullins [27]. En las

figuras también se puede ver para los PUs sintetizados existe una ligera variación entre los rangos en que oscilan el módulo de almacenamiento entre un ciclo y otro. Este comportamiento se da por la fricción interna, el ablandamiento y la deformación de dominios.

En el caso de los PUs sintetizados con excesos de polioliol el módulo de almacenamiento aumenta a partir de 160°C (ver anexo G) esta temperatura coincide con estudios anteriores que concluyen que un tratamiento térmico a 160°C durante 30 minutos favorece enlaces de hidrógeno fuertes y fortalecen la estructura del PU mayor uniformidad a la red de PU [2, 5, 18].

ENSAYOS DE COMPRESIÓN:

Figura 19. Gráficas del DMA para ensayos de Compresión: a) Módulo de almacenamiento PUs sintetizados a partir de GP b) Módulo de pérdida PUs sintetizados a partir de GP c) Tan delta para PUs sintetizados a partir de GP, d) Módulo de almacenamiento PUs sintetizados



Conocer la capacidad de recuperación de los PUs después de soportar esfuerzos de compresión resulta interesante, debido a que es un esfuerzo frecuente en las aplicaciones de dichos materiales, por esta razón se hace pertinente su estudio. Los ensayos de compresión están relacionados con una reducción de volumen del material o una deformación, ya que las moléculas del material se pueden desplazar como respuesta a este esfuerzo [28].

En la **figura 19** se observan las curvas de análisis dinámico-mecánico para esfuerzos de compresión de las muestras con máximo exceso de MDI (1,3:1) y con máximo exceso de polioliol (1:1,3) sintetizados a partir de GP y de GC.

En las **figuras 19a y 19d** se puede observar que al igual que para ensayos de flexión, los poliuretanos sintetizados con exceso de MDI tienen módulos de almacenamiento más altos que los poliuretanos sintetizados con excesos de polioliol. Como se mencionó en los resultados de flexión, esto se debe a que la molécula de MDI con un grupo metileno entre dos anillos aromáticos proporciona una mayor rigidez. Los segmentos rígidos restringen el movimiento molecular y de esta manera se impide que las moléculas se acerquen o aplasten tras el esfuerzo de compresión[28].

También se puede observar en las **figura 19a, 19b, 19d y 19e** que los poliuretanos sintetizados a partir de GP tienen módulos de almacenamiento y de pérdida similares a los de los PUs sintetizados a partir de GC, lo cual indica que la presencia de impurezas en el glicerol no disminuye la resistencia del material ante esfuerzos de compresión. Caso contrario al análisis de flexión en el que se infirió que el tipo de glicerol utilizado sí influía sobre las propiedades viscoelásticas. En la

figura 19a, 19b, 19d y 19e se muestra como a medida que aumenta la temperatura en los rangos estudiados, los módulos de almacenamiento y pérdida disminuyen. Esto se debe a que el aumento de temperatura induce el reagrupamiento de las moléculas, permitiendo así su acercamiento o aplastamiento [29-31].

De acuerdo a los análisis dinámico-mecánicos realizados para esfuerzos de compresión se infiere que el exceso de MDI está más fuertemente relacionado con el aumento del módulo de almacenamiento que con el tipo de glicerol y que confiere la capacidad de responder mejor a dichos esfuerzos[2, 32].

Efecto del agua en las propiedades viscoelásticas: Todos los PUs sintetizados en este trabajo fueron sometidos a esfuerzos de flexión y compresión luego de ser sumergidos en agua durante cinco días. El análisis DMA mostró una influencia importante de la presencia de agua dentro de la estructura de los PUs. Sin embargo, no se observaron tendencias o comportamientos uniformes en función de la variación de la relación molar NCO:OH y del tipo de glicerol utilizado, esto posiblemente se debe a que el rango en el que se varió la relación NCO:OH no es lo suficientemente amplio (Ver anexo H y J).

4. CONCLUSIONES

- Se comprobó que la variación de la razón molar NCO:OH representa variaciones importantes en las propiedades viscoelásticas de los PUs sintetizados a partir de aceite de ricino y glicerol como extensor de cadena.
- El uso de MDI en exceso aumentó las propiedades viscoelásticas y térmicas de los PUs y el uso de Polioles en exceso disminuyó estas propiedades.
- El uso de glicerol puro como extensor de cadena en la síntesis de PU confirió un aumento en propiedades térmicas y viscoelásticas al material respecto al uso de glicerol crudo como extensor de cadena.

5. RECOMENDACIONES

- Definir condiciones y tiempo de post-curado para cada PU.
- Estudiar las propiedades viscoelásticas en otros tipos de esfuerzos.
- Investigar para qué aplicaciones son adecuados los PUs sintetizados.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **ATEPA, LIBRO BLANCO DEL POLIURETANO PROYECTADO. 2012, Madrid: Asociación Técnica del Poliuretano Aplicado.**
2. **Prisacariu, C., Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects. 2011: Springer Science & Business Media.**
3. **Valero, M.F., ADHESIVOS TIPO POLIURETANO OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITE DE RICINO Y ALMIDÓN QUÍMICAMENTE MODIFICADOS. Quim. Nova, 2013. 36(5): p. 657-662.**
4. **Nanclares, J., A.G. Pilonieta, and F. Jaramillo, SÍNTESIS DE POLIURETANOS A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA Y ESTUDIO DE SU DEGRADACIÓN TÉRMICA.**
5. **Tanzi, M.C., Extensor de cadena para la síntesis de polímeros heparinizables biocompatibles, 1998, Oficina Española de patentes y marcas.**
6. **Díaz Arce, É.F. and Ó.M. Muñoz Vega, Estudio de las variables de síntesis de poliuretano a partir de aceite de ricino y glicerol, in Grupo de investigación de polímeros 2014, Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga.**
7. **Janik, H., Sienkiewicz, M., and Kucinska-Lipka, J, Handboon of Thermoset Plastics, Polyurethanes, 2014, Polymer Technology Department, Poland.**
8. **Hanna, D. and G.S. H., Polyurethanes, in Handbook of Thermoset Plastics (3rd Edition). 2014: Poland.**
9. **Colombia. Ministerio de Ambiente, V.y.D.T., Política Nacional de Producción y Consumo Sostenible. , 2010, Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial: Bogotá D.C. .**
10. **Compras Públicas Sostenibles. citado el 15/02/2015]; Available from: <https://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article?id=155:plantilla-asuntos-ambientales-y-sectorial-y-urbana-8>.**

11. **Jaramillo, F., A.M.G. Pilonieta, and L.J.C. Riaño, Poliuretanos degradables a partir de aceite de higuera. *Scientia et Technica*, 2007. 1(36): p. 1-6.**
12. **Santana, P.M., et al., Comparación del Porcentaje de Aceite y del Tamaño de Seis Ecotipos de Semillas de Higuera (*Ricinus communis*), de Origen 1 Sudamericano. *Revista Tecnológica-ESPOL*, 2009. 22(1).**
13. **Araque Ferreira, J.P. and L.D. Buitrago Martínez, Síntesis y caracterización básica de elastómeros de poliuretano obtenidos a partir de MDI polimérico y aceite de ricino modificado con glicerol para definir criterios de aplicabilidad como material industrial, in Grupo de investigación de polímeros2013, Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga.**
14. **Valero, M.F., et al., Determinación de la Densidad de Entrecruzamiento de Poliuretanos Obtenidos a partir de Aceite de Ricino Modificado por Transesterificación. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2009. 19(1): p. 14-21.**
15. **Cruz Carrillo, J.X. and G.L. Calderón Caledrón, Síntesis y caracterización de espuma rígida de poliuretano a partir de glicerol crudo y estudio de la influencia de las variables de síntesis sobre sus propiedades, in Grupo de investigación de polímeros2014, Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga.**
16. **Katryniok, B., et al., Glycerol dehydration to acrolein in the context of new uses of glycerol. *Green Chemistry*, 2010. 12(12): p. 2079-2098.**
17. **Botero, M.J.V. and C.A.C. Alzate, Evaluación ambiental para procesos que usan residuos de la industria de los biocombustibles como materias primas. *Revista EIA*, 2013(19): p. 103-110.**
18. **Pineda Martínez, J.P. and J.Z. Rojas Cristancho, Factores que afectan la polimerización del glicerol crudo para la producción de poliglicerol, in Grupo de investigación de polímeros2013, Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga.**
19. **Martínez Santana, Ó.J. and Y.A. Zorro Gutiérrez, Estudio de las variables de síntesis de poliuretanos a partir de aceite de ricino y glicerol crudo, in Grupo de Investigaciones de Polimeros2014, Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga.**

20. **Gomis, A.M., Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades. 2012: Universidad de Alicante.**
21. **Bao, L., Y. Lan, and S. Zhang, Effect of NCO/OH molar ratio on the structure and properties of aqueous polyurethane from modified castor oil. Iranian Polymer Journal, 2006. 15(9): p. 737.**
22. **Corcuera, M., et al., Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. Polymer Degradation and Stability, 2010. 95(11): p. 2175-2184.**
23. **Balakrishnan, A. and M.C. Saha, Processing and characterization of thermoplastic polyurethane nanocomposite thin films. Journal of Engineering Materials and Technology, 2011. 133(1): p. 011012.**
24. **Kim, J.-S., et al., Thermal Degradation and Kinetics of Alginate Polyurethane Hybrid Material Prepared from Alginic Acid as a Polyol. Journal of Polymers and the Environment, 2013. 21(1): p. 224-232.**
25. **Bhowmick, A.K., Mechanical Properties of Polymers, in Materials Science and Engineerin. Indian Institute of Technology: Kharagpur, India.**
26. **Valero M. F., et al., RELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDADES DE POLIURETANOS OBTENIDOS A PARTIR DE RECURSOS RENOVABLES Revista Iberoamericana de Polímeros 2007.**
27. **Riera, M.D., et al., Modelización y Simulación del Comportamiento Mecánico de Materiales Elastoméricos, CENTRE TECNOLOGIC DE MANRESA, Barcelona.**
28. **García, M.R., Resistencia de materiales. Vol. 12. 2002: Universitat Jaume I.**
29. **Menard, K.P., TIME AND TEMPERATURE STUDIES: THERMOSETS, in DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS A Pratical Introduction. 2008, Taylor & Francis Group, LLC.**
30. **Luo, H., et al., Characterization of the compressive behavior of glass fiber reinforced polyurethane foam at different strain rates. Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 2010. 132(2): p. 021301.**

31. Samuel, J., et al., Effect of carbon nanotube (CNT) loading on the thermomechanical properties and the machinability of CNT-reinforced polymer composites. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2009. 131(3): p. 031008.

32. Menard, K.P., DYNAMIC TESTING, in DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS A Pratical Introduction. 2008, Taylor & Francis Group, LLC.

BIBLIOGRAFÍA

Araque Ferreira, J.P. and L.D. Buitrago Martínez, Síntesis y caracterización básica de elastómeros de poliuretano obtenidos a partir de MDI polimérico y aceite de ricino modificado con glicerol para definir criterios de aplicabilidad como material industrial, in Grupo de investigación de polímeros2013, Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga.

ATEPA, LIBRO BLANCO DEL POLIURETANO PROYECTADO. 2012, Madrid: Asociación Técnica del Poliuretano Aplicado.

Cruz Carrillo, J.X. and G.L. Calderón Caledrón, Síntesis y caracterización de espuma rígida de poliuretano a partir de glicerol crudo y estudio de la influencia de las variables de síntesis sobre sus propiedades, in Grupo de investigación de polímeros2014, Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga.

Díaz Arce, É.F. and Ó.M. Muñoz Vega, Estudio de las variables de síntesis de poliuretano a partir de aceite de ricino y glicerol, in Grupo de investigación de polímeros2014, Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga.

Janik, H., Sienkiewicz, M., and Kucinska-Lipka, J, Handboon of Thermoset Plastics, Polyurethanes, 2014, Polymer Technology Department, Poland.

Martínez Santana, Ó.J. and Y.A. Zorro Gutiérrez, Estudio de las variables de síntesis de poliuretanos a partir de aceite de ricino y glicerol crudo, in Grupo de Investigaciones de Polímeros2014, Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga.

Pineda Martínez, J.P. and J.Z. Rojas Cristancho, Factores que afectan la polimerización del glicerol crudo para la producción de poliglicerol, in Grupo de investigación de polímeros2013, Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga.

Prisacariu, C., Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects. 2011: Springer Science & Business Media.

ANEXOS

Anexo A. Propiedades fisicoquímicas de reactivos

Aceite de ricino: Distribuido por laboratorios León, Bucaramanga.

Índice hidroxilo: 160 mg KOH/g de aceite

Índice de acides: 2,33 mg KOH/g de aceite

Densidad (23°C): 0,815 g/cm³

Grado USP

Rubinate® 5005 / suprasec® 5005: isocianato para sistemas de poliuretano distribuido por laboratorios HUNTSMAN, Cartagena.

Funcionalidad aproximada: 2,7

Peso equivalente isocianato: 133

Contenido NCO (%): 30,2 – 31,5

Peso molecular promedio: 340 g/mol

Acidez (ppm HCL): 50 – 250

Viscosidad (25°C): 170 – 250 cps

Gravedad especifica (25°C): 1,23

Punto de inflamación: 218°C (medido en Copa ClevEland)

Presión de vapor a 25°C, mm de Hg máximo 1×10^{-4}

Glicerol: Glicerol para análisis 85% Merck.

Glicerol crudo: Biocombustibles Sostenibles de Caribe S.A BioSC.

Densidad: 1,275±0,001 g/cm³

Humedad: 10,52±0,01 %

Jabones: 13,9±0,05 %

Metales: Sodio (Na): 22850±3860,800

Potasio (K): 46,705±3,542

Calcio (Ca): 17,09±1,782

Magnesio (Mg): 8,616±0,684

Cenizas: 3,489±0,424%p

Glicerol: 75±1,414%p

Metanol: 0,025±0,08%p

Esteres metílicos de ácidos grasos (FAME): Ácido palmítico: 63,28 %p

Ácido esteárico: 5,58 %p

Ácido oleico: 29,58 %p

Ácido linoleico: 1,56 %p

Índice hidroxilo: 676,955 mg KOH/g muestra [11]

Anexo B. Ficha de seguridad MDI

HUNTSMAN

Enriching lives through innovation

Technical Data Sheet

RUBINATE® 1820 MDI

Modified Polymeric Diphenylmethane Diisocyanate

DESCRIPTION

RUBINATE 1820 MDI Isocyanate is a member of the Modified Polymeric MDI isocyanate family. These products are modified with a specific amount diisocyanate to provide enhanced performance and properties when compared to standard Polymeric MDI.

RUBINATE 1820 MDI has been developed to contain a moderate amount of diisocyanate and further tailored to contain a low percentage of the 2,4' MDI isomer when compared to other available products. Depending upon the specific end-use, formulators are advised to verify the performance of RUBINATE 1820 MDI Isocyanate in their application.

Typical Properties	
Color	Light Brown Liquid
Isocyanate Equivalent Weight	131
NCO content, %	32.0
Viscosity at 77°F (25°C), cps	70
Specific Gravity at 77°F (25°C)	1.23
Flash Point, (Cleveland Open Cup) °C (°F)	>110 (>230)
Vapor Pressure at 77°F (25°C) (mm Hg)	< 10 ⁻⁵
Functionality	2.47
Recommend Storage Temperature	60-100°F (16-38°C)
Shelf Life	10 Months

APPLICATIONS

RUBINATE 1820 MDI is designed for use in the manufacture of cellular and non-cellular polyurethane products including adhesives, semi-rigid foams, elastomers, flexible foams and encapsulating agents.

Note: Products made from RUBINATE 1820 MDI will yellow with exposure to UV light (including sunlight). Users should make their own tests to determine the suitability of this product for their own particular purposes.

HANDLING AND STORAGE

Moisture, either as a vapor or liquid, is the most probable cause of diisocyanate contamination. RUBINATE 1820 MDI reacts readily with water, producing solid deposits and evolution of carbon dioxide gas. Storage under a slight positive pressure (a few inches water gauge) of dry nitrogen is essential to prevent ingress of moisture. Care should be taken, however, in using any pressure above 5 psig., as increasing solubility of the gas in the diisocyanate may adversely affect further processing steps or products. Carbon dioxide should not be used for this purpose at any pressure because of its solubility in diisocyanates.

Freshly manufactured RUBINATE 1820 MDI is a light brown liquid. Sedimentation is usually due to contamination from atmospheric moisture or to dimer formation. Reaction from atmospheric moisture can be prevented by storing RUBINATE 1820 MDI in carefully sealed containers or under a dry nitrogen atmosphere. During handling, RUBINATE 1820 MDI must also be protected from atmospheric moisture and water ingress, and containers must be carefully resealed after each sampling.

A small amount of finely divided insoluble solid in the liquid product does not usually cause difficulties in handling or product performance. However, if necessary, the liquid product may be filtered through a suitable in-line filter. It is suggested that the filter vessel be of stainless steel with a suitable polypropylene filter bag. The lines should be heated and blown clear with nitrogen after use.

The recommended storage temperature for RUBINATE 1820 MDI is 60-100°F (16-38°C). If the product has been exposed to temperatures below the recommended storage temperatures for more than a few hours, the material may increase in viscosity. If this occurs, the product may be heated to room temperature to reduce viscosity.

Empty containers should not be disposed of until all hazardous residue has been removed. Remove container from work area, preferably outdoors, or in a well ventilated area. Fill container with decontamination solution containing 3-8% ammonia and 0.2-0.5% detergent and allow to stand for 48 hours. Do not seal or otherwise close bungs in container. After draining the container, puncture or crush it in accordance with waste disposal regulations.

REACTIVITY HAZARD

RUBINATE 1820 MDI is an organic isocyanate and, as such, requires care in handling because it reacts with water and organic compounds containing active hydrogen groups. Because the reaction of RUBINATE 1820 MDI with water produces carbon dioxide gas, containers that have become contaminated with moisture should not be subsequently sealed; otherwise, pressure build-up will result.

ATTENTION

This product is sold solely for use by industrial institutions. Please refer to the Material Safety Data Sheet (MSDS) regarding regulatory compliance, safety, hazards, spill procedures and disposal of this product.

Anexo C. Cálculo de la relación estequiometrica NCO:OH

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

Calculo del número de moles hidroxilo:

$$\# \text{ moles OH} = \frac{g \text{ poliol} * IH(\text{mg KOH/g poliol})}{1000 * 56,1 \text{ KOH/mol}}$$

IH es el índice hidroxilo de cada poliol

Calculo del número de moles de isocianato:

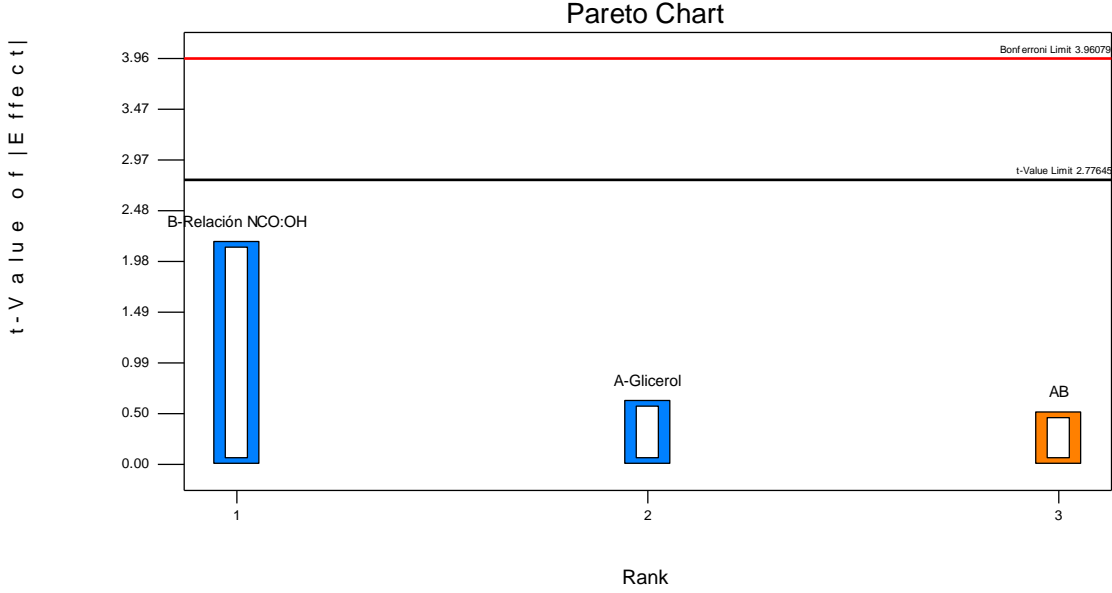
$$\# \text{ moles NCO} = \frac{g \text{ de isocianato} * \text{funcionalidad}}{\text{peso molecular isocianato (g/mol)}}$$

Anexo D. Cálculo del incremento de peso

Porcentaje de aumento de peso durante la inmersión, calculado para el 0,01% más cercano de la siguiente manera:

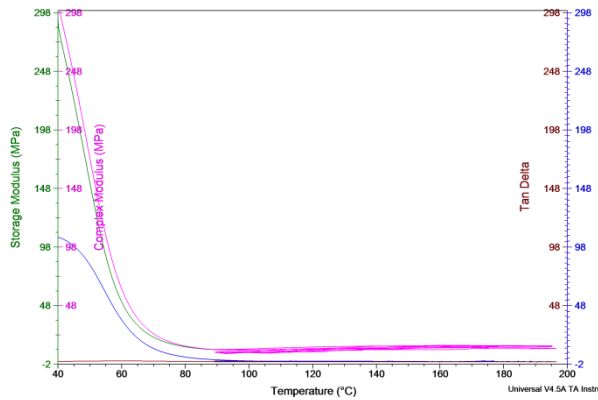
$$\text{Incremento de peso, \%} = \frac{\text{peso humedo} - \text{peso acondicionado}}{\text{peso acondicionado}}$$

Anexo E. Diagrama de pareto para la absorción de gasolina

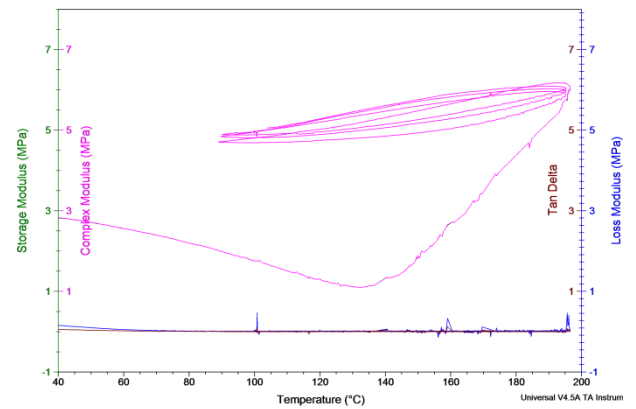


Anexo F. Resultados de flexión con tres ciclos térmicos

Figuras superpuestas de módulo de almacenamiento, módulo de pérdida, módulo total y tan delta para PU con GP.

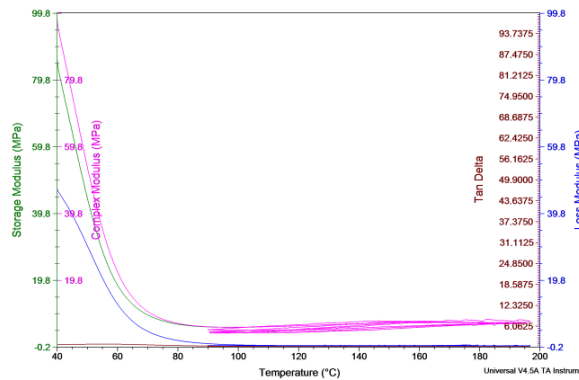


a) PU(1,3:1)GP(70:30)e

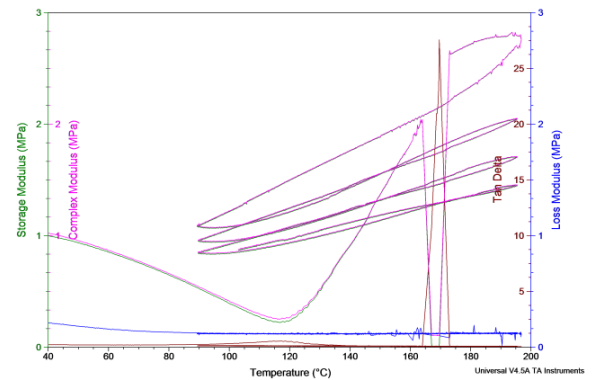


b) PU(1:1,3)GP(70:30) e

Figuras superpuestas de módulo de almacenamiento, módulo de pérdida, módulo total y tan delta para PU con GC.



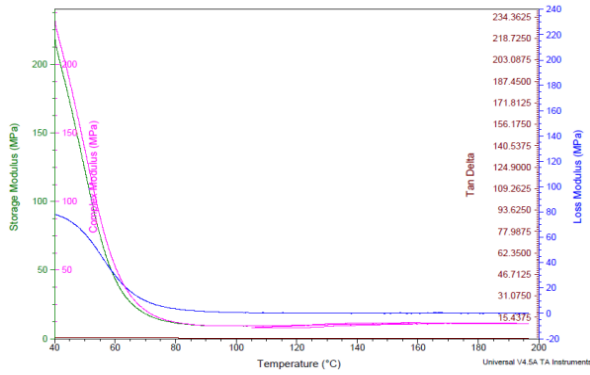
a) PU(1,3:1)GC(70:30)e



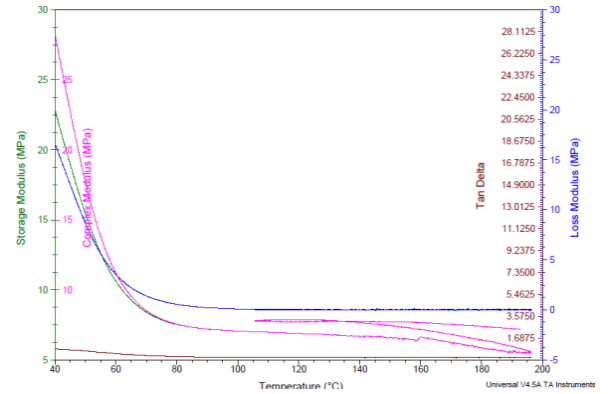
b) PU(1:1,3)GC(70:30)e

Anexo G. Resultados de flexión con un ciclo térmico

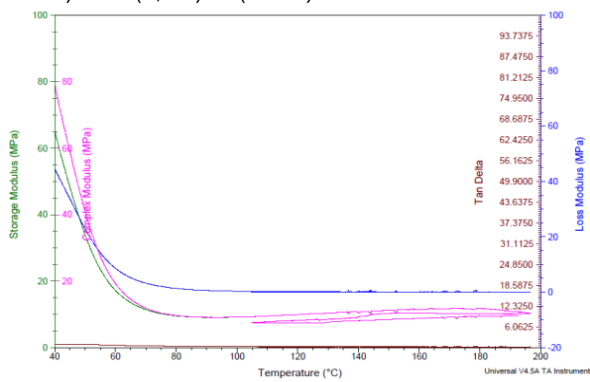
Figuras superpuestas de módulo de almacenamiento, módulo de pérdida, módulo total y tan delta para PU con GP.



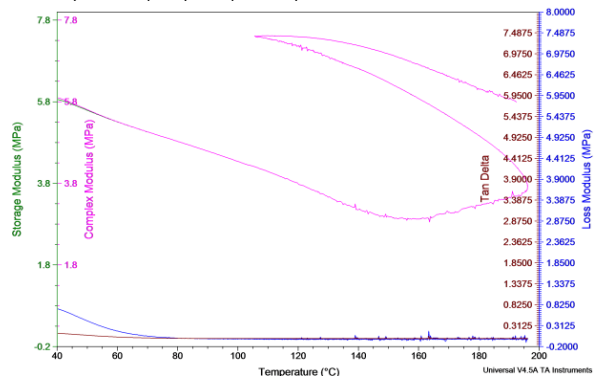
a) PU(1,3:1)GP(70:30)e



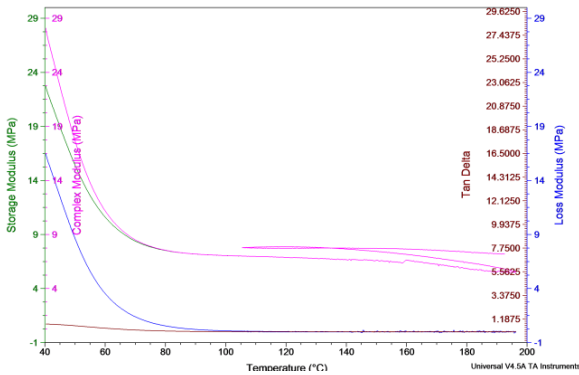
c) PU(1:1)GP(70:30)e



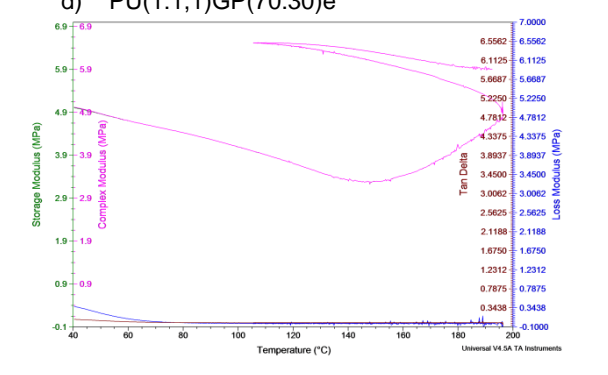
b) PU(1,2:1)GP(70:30)e



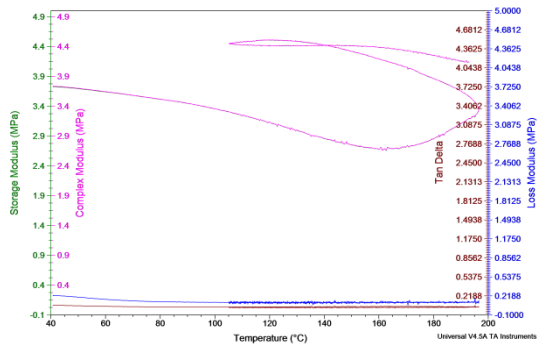
d) PU(1:1,1)GP(70:30)e



PU(1,1:1)GP(70:30)e

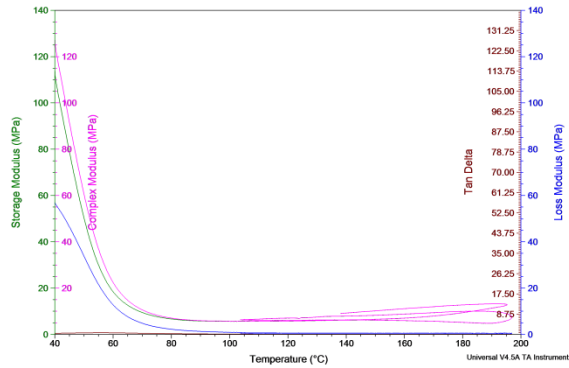


e) PU(1:1,2)GP(70:30)e

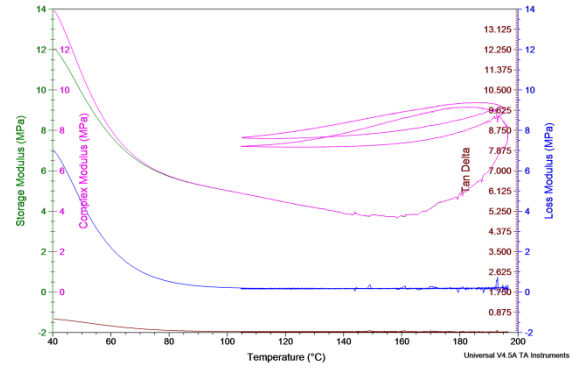


f) PU(1:1,3)GP(70:30)e

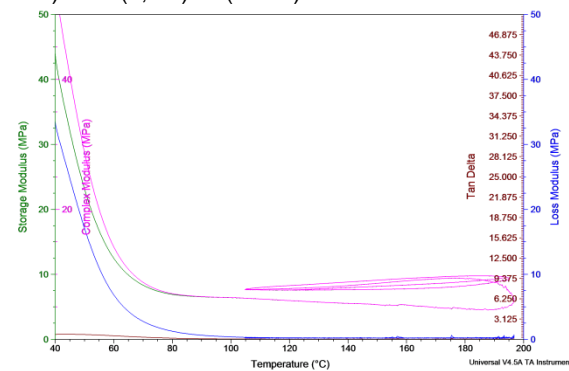
Figuras superpuestas de módulo de almacenamiento, módulo de pérdida, módulo total y tan delta para PU con GC.



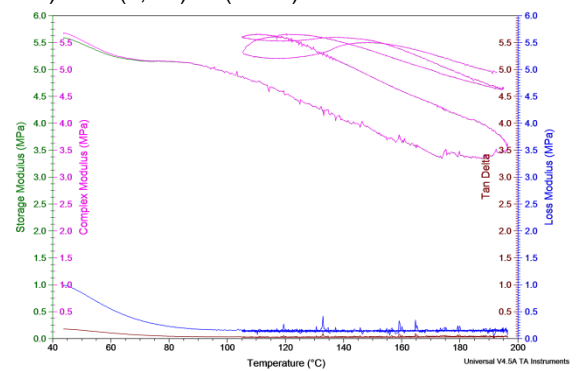
a) PU(1,3:1)GC(70:30)e



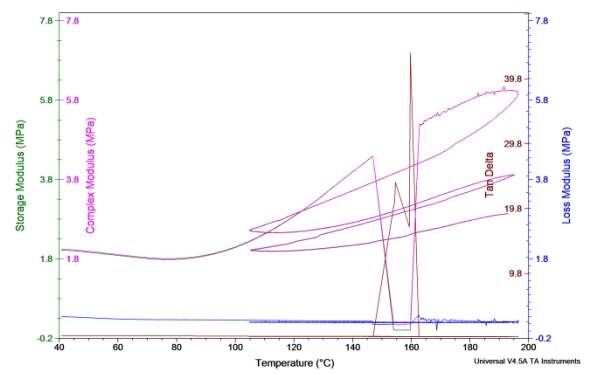
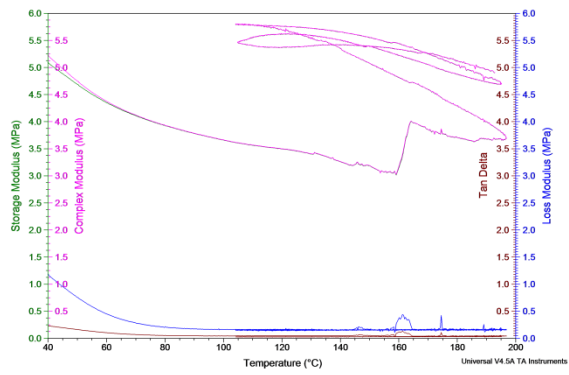
c) PU(1,1:1)GC(70:30)e



b) PU(1,2:1)GC(70:30)e

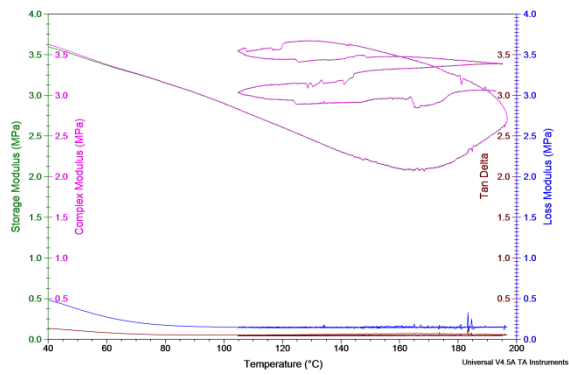


d) PU(1:1)GC(70:30)e



e) PU(1:1,1)GC(70:30)e

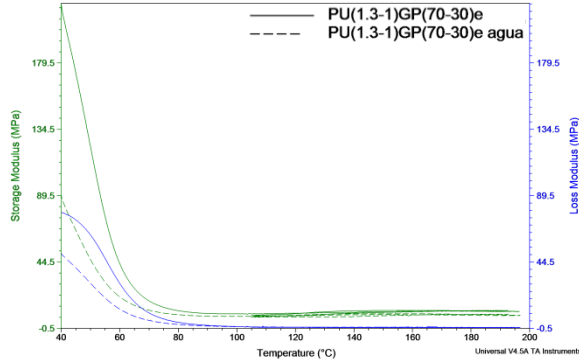
g) PU(1:1,3)GC(70:30)e



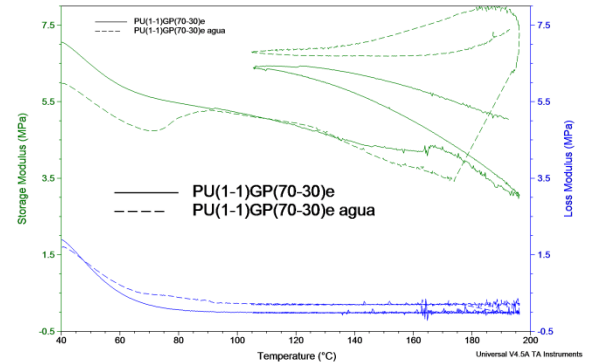
f) PU(1:1,2)GC(70:30)e

Anexo H. Resultados de flexión de muestras sumergidas en agua

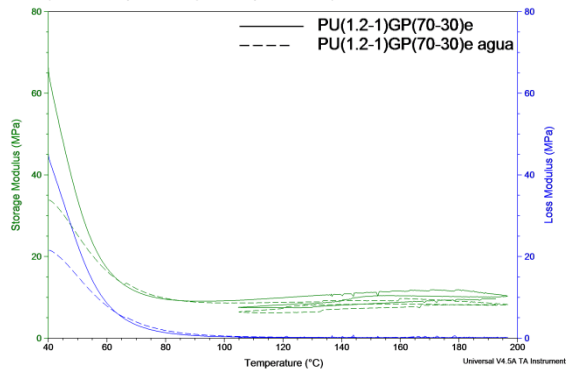
Figuras superpuestas de módulo de almacenamiento, módulo de pérdida para PU con GP.



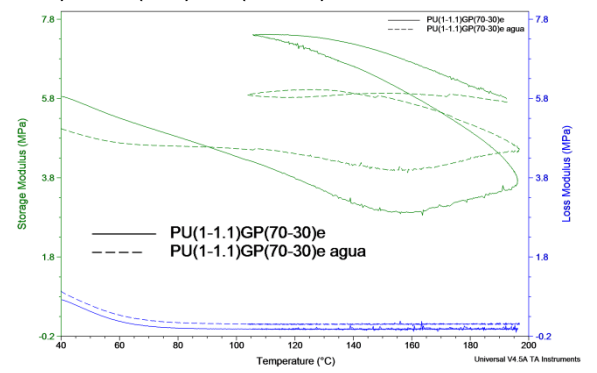
a) PU(1,3:1)GP(70:30)e



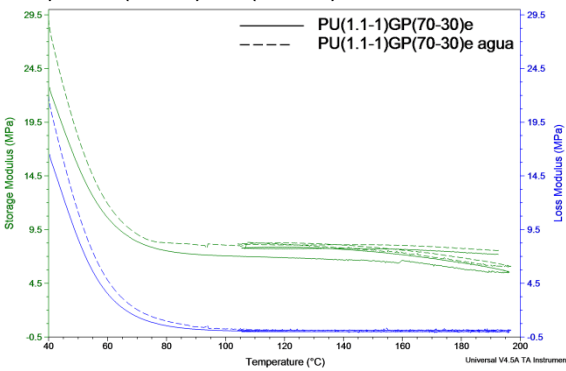
c) PU(1:1)GP(70:30)e



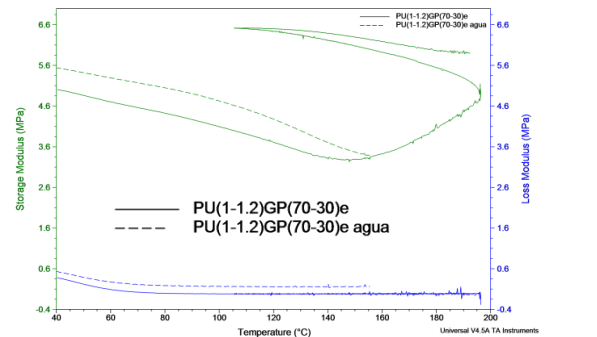
b) PU(1,2:1)GP(70:30)e



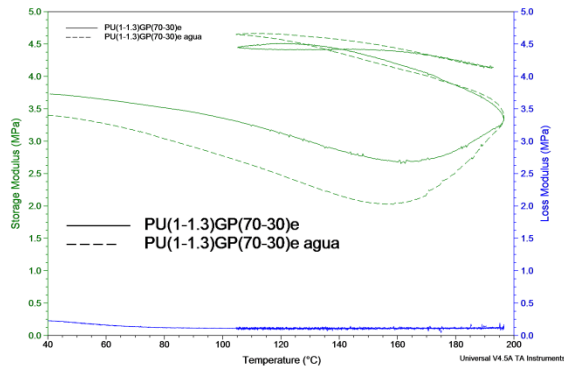
d) PU(1:1,1)GP(70:30)e



c) PU(1,1:1)GP(70:30)e

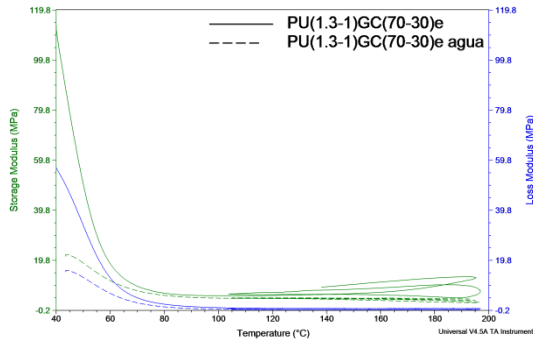


e) PU(1:1,2)GP(70:30)e

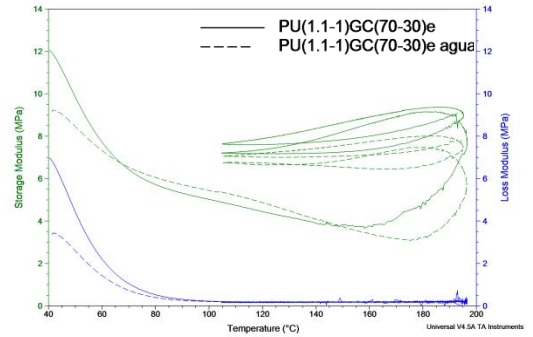


f) PU(1:1,3)GP(70:30)e

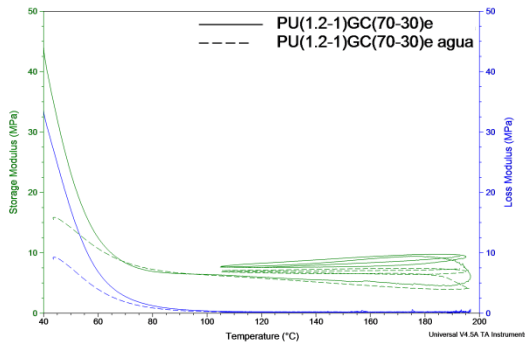
Figuras superpuestas de módulo de almacenamiento, módulo de pérdida para PU con GC.



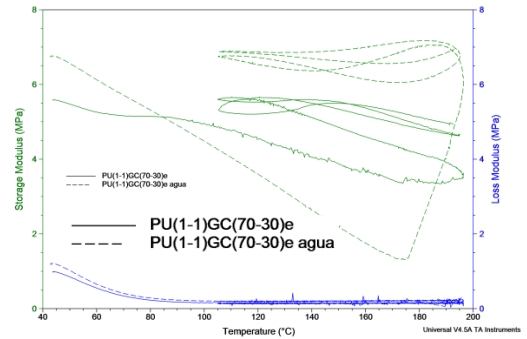
a) PU(1,3:1)GC(70:30)e



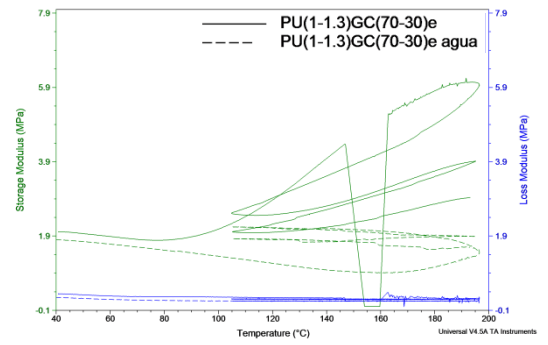
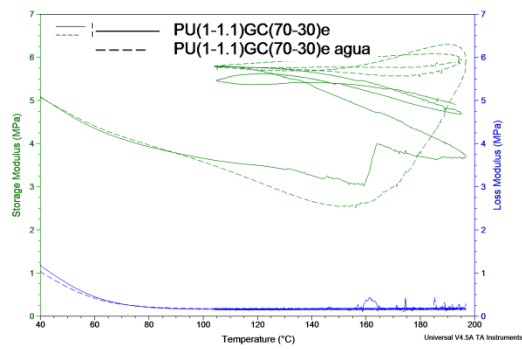
b) PU(1,1:1)GC(70:30)e



a) PU(1,2:1)GC(70:30)e

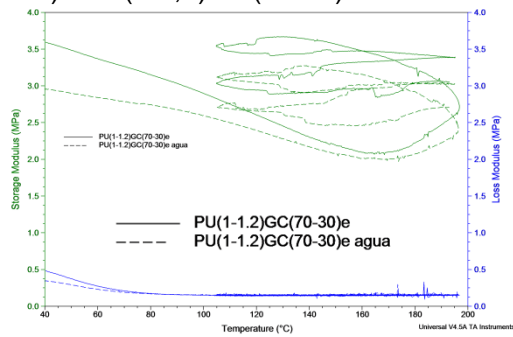


c) PU(1:1)GC(70:30)e



d) PU(1:1,1)GC(70:30)e

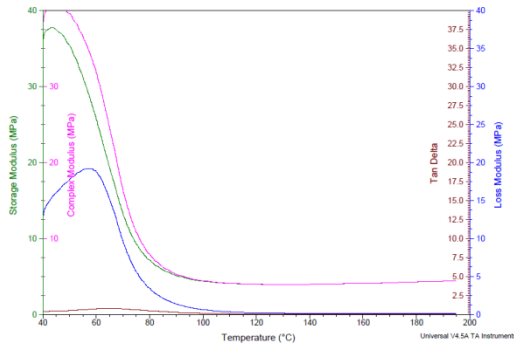
f) PU(1:1,3)GC(70:30)e



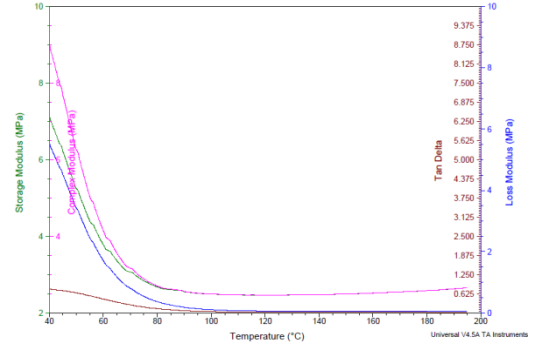
e) PU(1:1,2)GC(70:30)e

Anexo I. Resultados de compresión

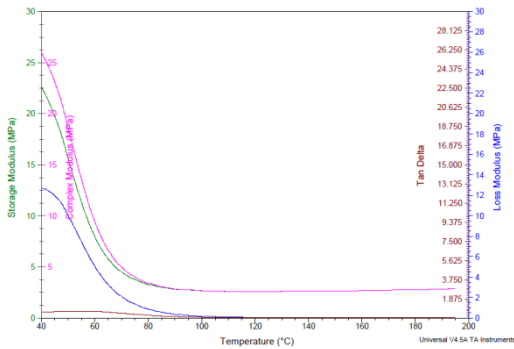
Figuras superpuestas de módulo de almacenamiento, módulo de pérdida, módulo total y tan delta para PU con GP.



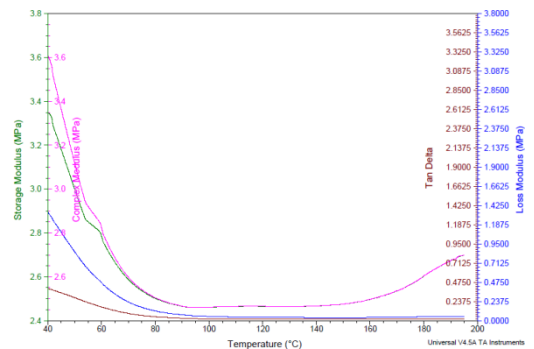
a) PU(1,3:1)GP(70:30)e



c) PU(1,1:1)GP(70:30)e

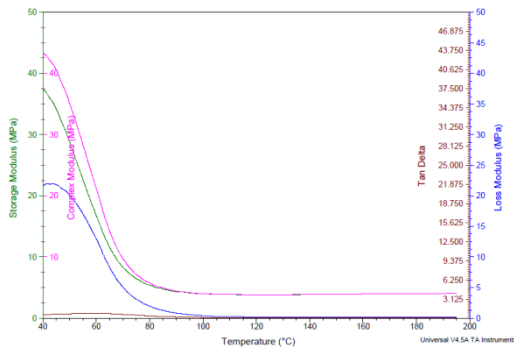


b) PU(1,2:1)GP(70:30)e

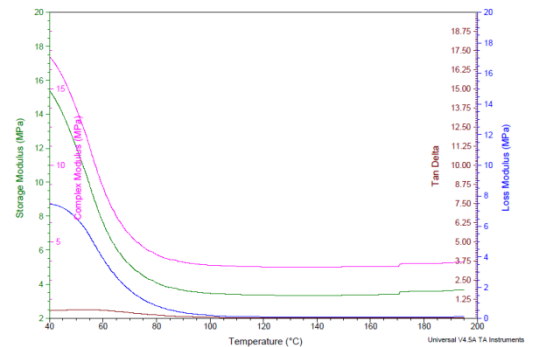


d) PU(1:1)GP(70:30)e

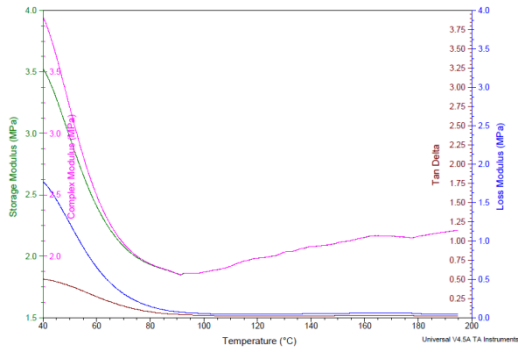
Figuras superpuestas de módulo de almacenamiento, módulo de pérdida, módulo total y tan delta para PU con GC.



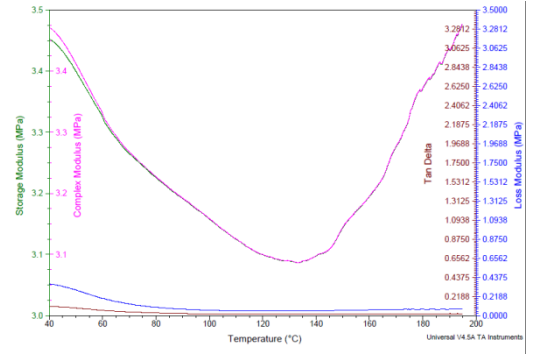
a) PU(1,3:1)GC(70:30)



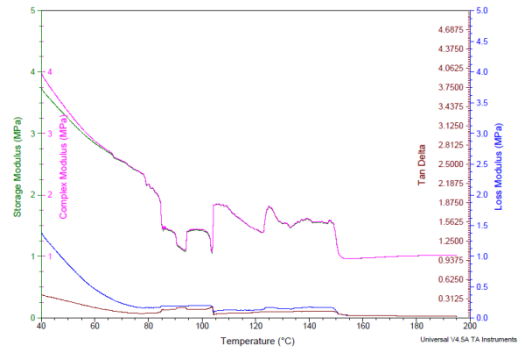
b) PU(1,2:1)GC(70:30)



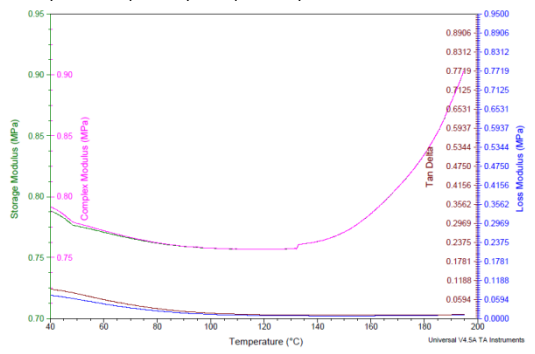
c) PU(1,1:1)GC(70:30)



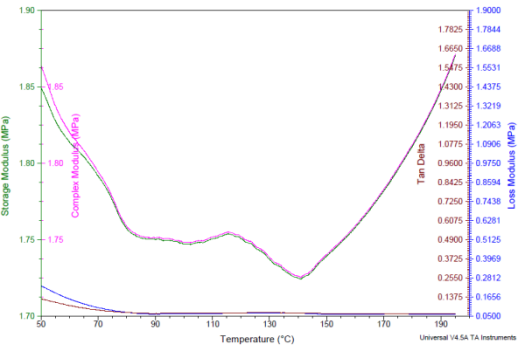
f) PU(1:1,2)GC(70:30)



d) PU(1:1)GC(70:30)e



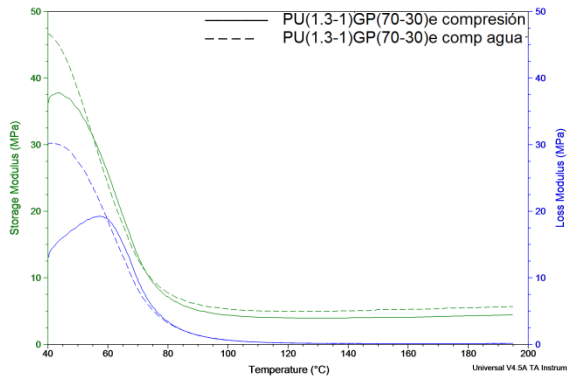
g) PU(1:1,3)GC(70:30)e



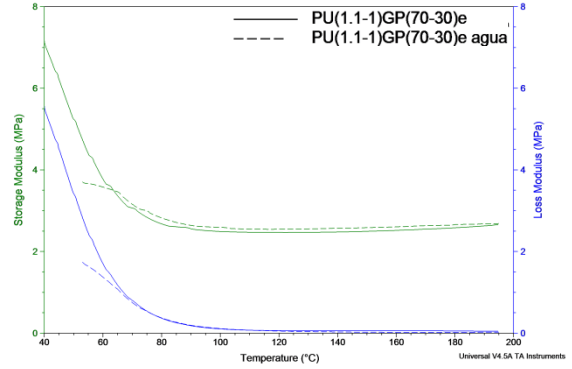
e) PU(1:1,1)GC(70:30)

Anexo J. Resultados de compresión de muestras sumergidas en agua

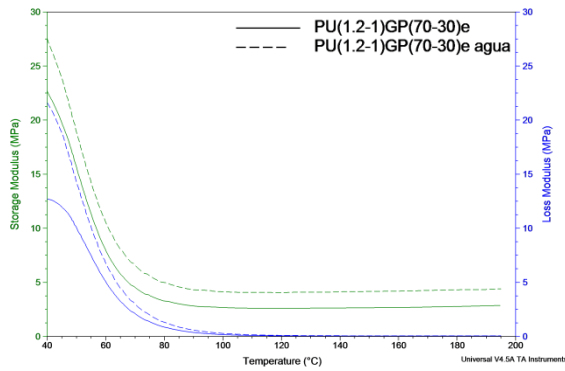
Figuras superpuestas de módulo de almacenamiento, módulo de pérdida para PU con GP.



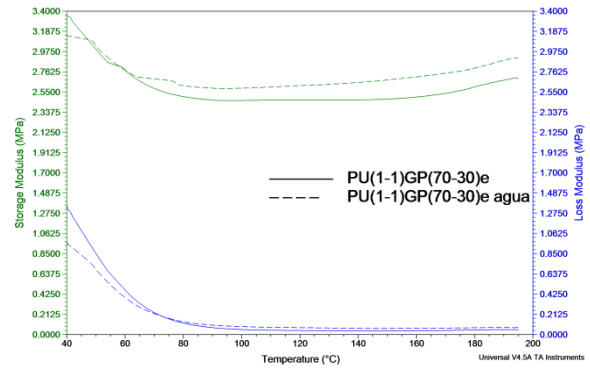
a) PU(1,3:1)GP(70:30)e



c) PU(1,1:1)GP(70:30)e

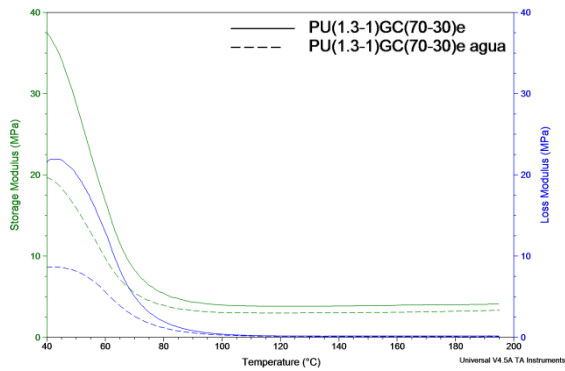


b) PU(1,2:1)GP(70:30)e

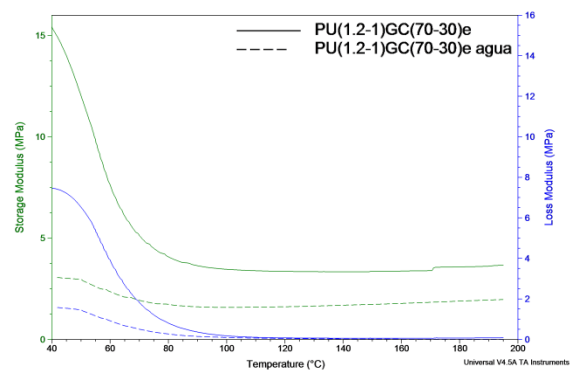


d) PU(1:1)GP(70:30)e

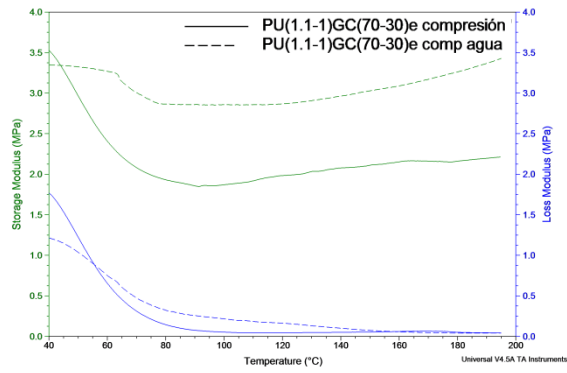
Figuras superpuestas de módulo de almacenamiento, módulo de pérdida para PU con GC.



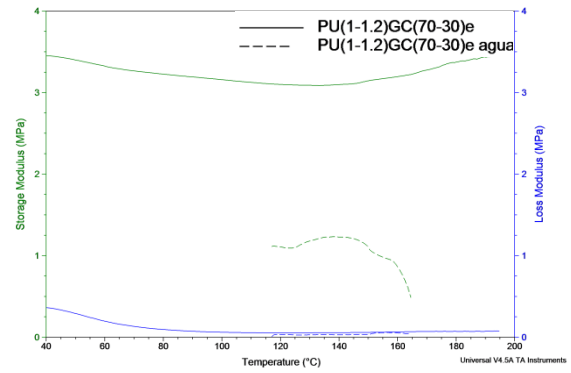
a) PU(1,3:1)GC(70:30)e



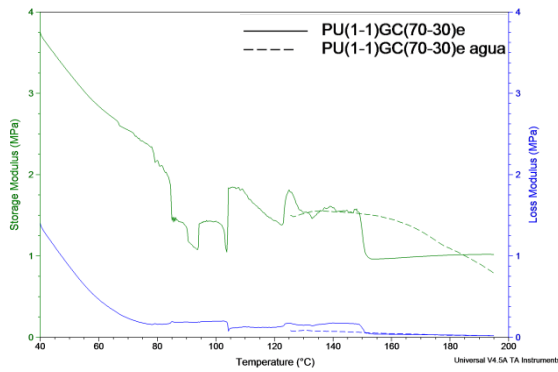
b) PU(1,2:1)GC(70:30)e



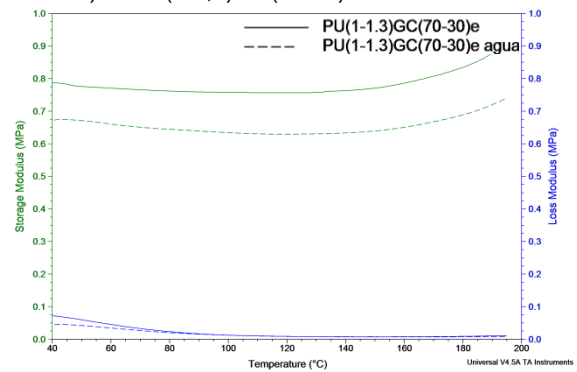
c) PU(1,1:1)GC(70:30)e



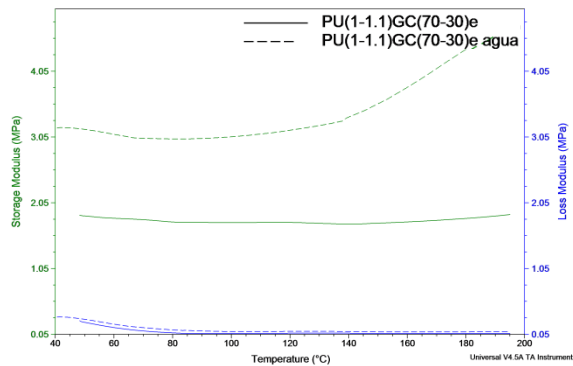
f) PU(1:1,2)GC(70:30)e



d) PU(1:1)GC(70:30)e



g) PU(1:1,3)GC(70:30)e



e) PU(1:1,1)GC(70:30)e