

## Información Importante

La Universidad de La Sabana informa que el(los) autor(es) ha(n) autorizado a usuarios internos y externos de la institución a consultar el contenido de este documento a través del Catálogo en línea de la Biblioteca y el Repositorio Institucional en la página Web de la Biblioteca, así como en las redes de información del país y del exterior con las cuales tenga convenio la Universidad de La Sabana.

Se permite la consulta a los usuarios interesados en el contenido de este documento para todos los usos que tengan finalidad académica, nunca para usos comerciales, siempre y cuando mediante la correspondiente cita bibliográfica se le de crédito al documento y a su autor.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, La Universidad de La Sabana informa que los derechos sobre los documentos son propiedad de los autores y tienen sobre su obra, entre otros, los derechos morales a que hacen referencia los mencionados artículos.

**BIBLIOTECA OCTAVIO ARIZMENDI POSADA**  
UNIVERSIDAD DE LA SABANA  
Chía - Cundinamarca

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE LA DEGRADABILIDAD DE  
ADHESIVOS TIPO POLIURETANO OBTENIDOS A PARTIR DEL ACEITE DE  
HIGUERILLA MODIFICADO**

**YAMILETH ORTEGÓN FERNÁNDEZ**

**UNIVERSIDAD DE LA SABANA**

**Facultad de Ingeniería**

**BOGOTÁ, D.C.**

**2014**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE LA DEGRADABILIDAD DE  
ADHESIVOS TIPO POLIURETANO OBTENIDOS A PARTIR DEL ACEITE DE  
HIGUERILLA MODIFICADO**

**YAMILETH ORTEGÓN FERNÁNDEZ**

**Ingeniera Física**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial  
para optar por el título de Msc. en Diseño y Gestión de Procesos**

**Director: Dr. Manuel Fernando Valero Valdivieso**

**UNIVERSIDAD DE LA SABANA**

**Facultad de Ingeniería**

**Grupo de Investigación Energía, Materiales y Ambiente - GEMA**

**BOGOTÁ, D.C.**

**2014**

## TABLA DE CONTENIDO

<b>RESUMEN .....</b>	<b>10</b>
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>12</b>
<b>JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>14</b>
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>17</b>
<b>ESTADO DEL ARTE .....</b>	<b>17</b>
<b>1.1. ANTECEDENTES .....</b>	<b>17</b>
<b>1.2. ACEITE DE HIGUERILLA.....</b>	<b>17</b>
<b>1.2.1. Transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol.....</b>	<b>18</b>
<b>1.3. POLIURETANOS .....</b>	<b>20</b>
<b>1.3.1. Poliuretanos a partir del aceite de higuera.....</b>	<b>21</b>
<b>1.3.2. Poliuretanos sintetizados a partir de policaprolactona (PCL).....</b>	<b>22</b>
<b>1.4. ADHESIVOS DE POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA ....</b>	<b>23</b>
<b>1.4.1. Adhesivos .....</b>	<b>23</b>
<b>1.4.2. Adhesivos de poliuretano.....</b>	<b>24</b>
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>26</b>
<b>PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>26</b>
<b>2.1. MATERIALES.....</b>	<b>26</b>
<b>2.2. SÍNTESIS.....</b>	<b>27</b>
<b>2.2.1. Síntesis de polioles .....</b>	<b>27</b>
<b>2.2.2. Síntesis del recubrimiento del poliuretano .....</b>	<b>28</b>
<b>2.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.....</b>	<b>30</b>

2.3.1. Caracterización de Polioles.....	30
2.3.2. Caracterización fisicoquímica de los poliuretanos .....	31
2.3.2.1. Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) .....	31
2.3.3. Caracterización fisicomecánica de los poliuretanos .....	31
2.3.3.1. Calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) .....	31
2.3.3.2. Tensión-deformación y Dureza Shore.....	32
2.3.3.3. Ensayos de adhesión y fuerza de cizalladura .....	32
2.3.3.4. Análisis de Absorción de agua y degradación hidrolítica .....	33
2.4. COMPARACIÓN DEL ADHESIVO OBTENIDO CON ADHESIVOS MODIFICADOS Y COMERCIALES. ....	33
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>34</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>34</b>
3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL ACEITE DE HIGUERILLA Y POLIOLES OBTENIDOS .....	34
3.1.1. Espectroscopia Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR).....	34
3.1.2. Índice de Hidroxilo .....	35
3.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS POLIURETANOS .....	35
3.2.1. Caracterización Fisicoquímica.....	35
3.2.1.1. Espectroscopia Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR).....	35
3.2.2. Caracterización Fisicomecánica.....	38
3.2.2.1. Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	38
3.2.2.2. Tensión deformación-Dureza Shore A y Ensayos de Adhesión y fuerza de cizalladura. 42	
3.2.2.3. Análisis de Absorción de agua y degradación hidrolítica. ....	44
3.3. COMPARACIÓN DEL ADHESIVO OBTENIDO CON ADHESIVOS MODIFICADOS Y COMERCIALES. ....	47

<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>50</b>
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>50</b>
<b>RECOMENDACIONES</b> .....	<b>51</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>52</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>59</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del triglicérido del ácido ricinoleico .....	18
Figura 2. Reacción de transesterificación del aceite de higuera y el pentaeritritol. ....	20
Figura 3. Molécula de adhesivo entre dos sustratos. Adhesión y cohesión .....	23
Figura 4. Aspecto de rotura de una unión adhesiva .....	24
Figura 5. Esquema de la polimerización del poliuretano .....	30
Figura 6. Espectros FTIR del aceite de higuera sin modificar, y los polioles penta 0 (P0) y penta 1 (P1).....	34
Figura 7. Espectros FTIR del di-isocianato y el poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera (relación NCO/OH=1).....	36
Figura 8. Espectro FTIR de los poliuretanos obtenidos del aceite de higuera (CO) y del poliol penta 1 (P1) .....	37
Figura 9. Espectro FTIR de los poliuretanos obtenidos del aceite de higuera (CO) y del poliol penta 1 (P1) con PCL. ....	38
Figura 10. Termogramas TGA de los poliuretanos (relación NCO/OH=1) a. PU-CO, b. PU-P0 (poliol 0), c. PU-P1 (poliol 1) .....	39
Figura 11. a. Absorción de agua en los poliuretanos y b. Variación en el ángulo de contacto vs PCL .....	45
Figura 12. Pérdida de masa en la degradación hidrolítica de poliuretanos en PBS a. PU-P0 y b. PU-P1 .....	46

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos utilizados para la conformación de los polioles y los PU .....	26
Tabla 2. Composición molar de los poliuretanos (NCO/OH = 1) .....	29
Tabla 3. Índice de hidroxilo de los polioles obtenidos por transesterificación del aceite con pentaeritritol.....	35
Tabla 4. Temperaturas de descomposición para los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modifico con pentaeritritol .....	40
Tabla 5. Temperaturas de descomposición y pérdida de peso de los Poliuretanos .....	41
Tabla 6. Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y entalpía de fusión del poliuretano. ....	42
Tabla 7. Propiedades mecánicas y de adhesión de los poliuretanos con contenidos de PCL (0, 5, 10 y 20%) .....	42
Tabla 8. Propiedades mecánicas y de adhesión de los poliuretanos.....	43
Tabla 9. Resistencia al corte de diferentes adhesivos obtenidos por materia prima renovable. ....	47
Tabla 10. Resistencia al corte de adhesivos obtenidos por diferentes rutas a partir de aceite de higuera .....	48
Tabla 11. Propiedades mecánicas de adhesivos (PU) a base de aceite de higuera. ....	49
Tabla 12. Comparación con otros adhesivos disponibles comercialmente .....	49



## **LISTA DE ANEXOS**

ANEXO 1. COPIA DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS REALIZADOS A LOS ELASTOMEROS DE POLIURETANO. ....	60
ANEXO 2. RESULTADOS PRUEBAS DE DUREZA REALIZADOS A LOS POLIURETANOS. ....	73
ANEXO 3. COPIA DE ANÁLISIS DE PRUEBAS DE TENSIÓN REALIZADOS A LOS POLIURETANOS. ....	75

## RESUMEN

Los biopolímeros constituyen en la actualidad una de las alternativas más atractivas para obtener materiales que satisfagan los requerimientos de un amplio campo de aplicaciones. Los poliuretanos basados en recursos naturales en lugar de polímeros que se derivan del petróleo podrían contribuir en mejorar la calidad ambiental, reduciendo la contaminación y preservando los recursos fósiles. El aceite de higuera hace parte del grupo de materias primas renovables que apuntan hacia materiales degradables que permiten sintetizar poliuretanos con diversas aplicaciones debido a sus propiedades mecánicas, resistencia química y baja contracción de curado. Además al presentar una elevada adherencia a un gran número de sustratos es utilizado para diferentes aplicaciones como adhesivo.

En este trabajo se evaluó la obtención de poliuretanos a partir de polioles derivados del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol, poli ( $\epsilon$ -caprolactona) diol y diisocianato de isoforona (IPDI). Se evidenció el efecto de la modificación de la estructura química de poliol, y por tanto de su funcionalidad hidroxílica, por medio de ensayos de espectroscopia de infrarrojos. La relación de grupos NCO/OH utilizada fue de 1:1. Se determinó el efecto de la cantidad de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) diol (PCL) sobre las propiedades físicas de los revestimientos de poliuretano en superficies de madera. Los revestimientos de poliuretano se caracterizaron mediante pruebas de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), resistencia a la tracción, fuerza de adhesión (sustrato madera) y dureza Shore A. La degradación *in vitro* de los poliuretanos se realizó por técnicas gravimétricas (porcentaje de pérdida de peso) y el carácter biodegradable de los materiales se correlacionó con la estructura del segmento duro y el carácter hidrofílico de polímero, que se determinó por la medición del ángulo de contacto y ensayos de hinchamiento. Se encontró que al incorporar PCL en la estructura del poliuretano se incrementan las propiedades mecánicas, de adhesión y la velocidad de degradación.

## LISTADO DE PUBLICACIONES

Los resultados de este trabajo se publicaron en:

1. **Revista DYNA:** Universidad Nacional de Colombia. ISSN 0012-7353. Revista Nro 180. Agosto 2013.
2. **Revista: Journal Elastomers and Plastics.** “Polyurethane elastomers based modified castor oil and poli ( $\epsilon$ -caprolactone) for surface-coating applications: synthesis, characterization and in-vitro degradation”. Print ISSN: 0095-2443. Online ISSN: 1530-8006.

## INTRODUCCIÓN

El creciente uso de materiales poliméricos no solo en campos industriales sino en aplicaciones cotidianas ha generado un agotamiento de los recursos derivados del petróleo. Esto conlleva a que algunos materiales sintéticos sean reemplazados por recursos naturales renovables de bajo costo, convirtiéndose en una posible solución para el problema ambiental causado por la acumulación de desechos plásticos [1]. Sin embargo la dificultad que presentan muchos de los polímeros biodegradables es que no se pueden utilizar a nivel industrial debido principalmente a factores económicos. Por ello existe una necesidad de desarrollar nuevos materiales biodegradables que presenten propiedades comparables con los polímeros convencionales a un costo equivalente. En la actualidad la comunidad científica ha visto a los aceites vegetales como materia prima para la síntesis de polímeros y en especial el aceite de higuera, ya que este se caracteriza por ser uno de los pocos aceites vegetales cuya composición se reduce casi a la de un solo componente: el 90% corresponde al triglicérido del ácido ricinoleico. [2][3].

Numerosos estudios se han realizado empleando el aceite de higuera como materia prima para obtención de elastómeros de poliuretano. La microestructura del poliuretano hace que sea un polímero versátil que se utiliza en varios campos. Las propiedades del poliuretano pueden ser modificadas al realizar variaciones en la estructura, masa molecular, distribución y relación de los segmentos duros y suaves. La morfología de separación de microfases y la presencia de enlaces de hidrógeno varían la estructura de poliuretano. Sin embargo, el diseño de materiales con mejores propiedades no siempre es compatible con obtener materiales degradables. El tiempo de degradación del material depende de la aplicación. En general, las propiedades del material disminuyen debido a los microorganismos que atacan la estructura del polímero, lo que resulta en la falla inesperada del material. Idealmente, los materiales deben ser diseñados para la resistencia durante el servicio y deben ser biodegradables al final de este [4].

El propósito de este estudio fue sintetizar recubrimientos de poliuretanos tipo elastómero derivado de aceite de higuera y modificado a través de transesterificación por

pentaeritritol y con diisocianato de isoforona. La estructura del segmento duro se modificó en función del contenido de diol de poli ( $\epsilon$ -caprolactona). El PCL fue seleccionado porque es un poliéster biodegradable, por lo tanto la tasa de degradación debería disminuir sin afectar a las propiedades del polímero. Se utilizó una proporción de 1:1 para los grupos NCO/OH. Se determinó el efecto de variar el contenido de diol de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) en las propiedades físicas de los revestimientos de poliuretano en superficies de madera. Los revestimientos de poliuretano se caracterizaron a través de análisis espectroscópico FTIR y se muestran propiedades físico-químicas, tales como resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, dureza, adhesión y ensayos de hinchamiento. Las propiedades térmicas de los recubrimientos de poliuretano se evaluaron a través de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Se comparó el efecto del contenido de PCL para correlacionar la estructura de segmento duro con propiedades mecánicas y la degradación del polímero *in vitro*. Nuestro objetivo se ha centrado en estudiar la modificación del aceite de higuera para la producción de elastómeros de poliuretano, ya que al realizar las modificaciones en la materia prima se encontraron variaciones en las propiedades como son: dureza, flexibilidad, resistencia mecánica y química, convirtiendo este material en un candidato adecuado para aplicaciones en adhesivos sobre sustratos de madera y en el campo quirúrgico ya que puede ser biodegradable y biocompatible. [5]

## JUSTIFICACIÓN

Actualmente la mayoría de los estudios de investigación en el área de polímeros se están enfocando en la búsqueda y el desarrollo de materia prima renovable y en la síntesis de polímeros que disminuyan cada vez más el impacto al medio ambiente a través de procesos limpios. En este contexto, es de interés la obtención de materiales poliméricos biodegradables provenientes de aceites vegetales [6,7]. Los poliuretanos se obtienen comúnmente empleando dioles de alto peso molecular derivados del petróleo. Con la crisis energética y los problemas asociados al desabastecimiento de esta materia prima se han comenzado a emplear polioles de aceites vegetales como fuentes alternativas, tales como la higuera y la soya modificada, con la ventaja adicional de bajar el impacto ambiental de los procesos de síntesis [8].

En el campo de las dispersiones acuosas poliméricas una de las aplicaciones más importante está relacionada con la industria de los adhesivos. Este mercado global está valorado en casi \$ 22 mil millones en 2011 frente a US \$ 19.5 mil millones en 2006, consecuente con esto se han llevado a cabo un considerable número de investigaciones con el fin de mejorar los resultados obtenidos sobre los adhesivos. [9]

La industria de tableros de madera es de relevante importancia para la economía de un país, no sólo por la generación de divisas y empleos, sino por el dinamismo que crea sobre sectores de muebles y de la construcción civil. Para ello, es necesario trabajar en mejorar la calidad de esta materia prima. En el proceso de fabricación de este tablero, se utilizan adhesivos que determinan la utilización final de ese producto. De los adhesivos existentes en el mercado, el fenol/formaldehído es un adhesivo sintético, bastante utilizado para este fin, pero presenta algunos factores negativos, tales como, alto consumo de energía, por necesitar de altas temperaturas para el curado (130 a 160° C), alto precio del fenol, cuya materia prima es el petróleo y la toxicidad, lo que acarrea daño ambiental.[38] Para tratar de sustituirlos se ha trabajado en la síntesis de dispersiones acuosas de poliuretano (PUD's) que confieren gran estabilidad y fácil reactividad, sin embargo estos procesos son de difícil consecución y muy costosos, lo que encarece aún más los adhesivos.

El uso de materias primas renovables como el aceite de higuera en la obtención de un material polimérico permitiría un producto competitivo con los petroquímicos a nivel comercial, de durabilidad y con minimización del impacto ambiental al ser biodegradable.

Teniendo en cuenta lo anterior, se considera la necesidad de trabajar en el tema de los poliuretanos a partir de materia prima biodegradable para tratar de aportar desarrollos propios a esta área de conocimiento. Para ello se realizó un trabajo sistemático y coherente que permitió adquirir cierta experiencia y conocimiento para abordar desarrollos propios en esta temática.

Con el desarrollo de este trabajo de grado se adquirió conocimiento sobre los principales fenómenos que ocurren durante la obtención de los poliuretanos, permitiendo, además, optimizar las metodologías de síntesis para su obtención. Por otro lado, se abordó el estudio de ciertos fenómenos, degradación y adhesión, que permitirían otras posibilidades de aplicaciones tecnológicas a los poliuretanos de interés para este proyecto como los son aplicaciones en calzado, embalaje, componentes de automoción y montaje de muebles y en el campo de biomedicina.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

- Evaluar el cambio en la adhesión interfacial entre el sustrato –en este caso madera- y el poliuretano, según la estructura química del polioliol y la densidad de entrecruzamiento de poliuretano.

### **OBJETIVO ESPECÍFICOS**

- Relacionar la morfología de adhesión con la estructura química y densidad de entrecruzamiento del poliuretano a través del estudio de las propiedades físico-mecánicas, tales como dureza, fuerza de adhesión al sustrato, fuerza de tensión y propiedades físico-químicas tales como degradación.
- Comparar la fuerza de adhesión de los sistemas adhesivos obtenidos a partir de polioliolos del aceite de higuera con adhesivos comerciales.
- Estudiar el tipo, grado y velocidad de degradación en cada uno de los poliuretanos obtenidos, en función de su densidad de entrecruzamiento.



## **CAPÍTULO 1**

### **ESTADO DEL ARTE**

#### **1.1. ANTECEDENTES**

El hombre, desde las primeras etapas de su desarrollo social, ha empleado los recursos de la tierra para su supervivencia y progreso sin que los residuos le hayan parecido un problema significativo, pues la población mundial era escasa y el terreno disponible muy extenso. Sin embargo, la generación indiscriminada de desechos y el actual nivel de conciencia que posee la sociedad sobre la ecología han obligado a que se busquen nuevas tecnologías que brinden productos más amigables con el medio ambiente. Aunque su desarrollo industrial es relativamente reciente –sólo se llevó a cabo, a escala importante a comienzos del siglo pasado– las primeras aplicaciones de polímeros se realizaron en la primera mitad del siglo XIX.

Con el tiempo, los productos derivados de los polímeros como los plásticos pasaron de ser algo exótico a formar parte integral de la vida humana al sustituir materiales tradicionales, renovables y no renovables, por su gran versatilidad, sus cualidades de resistencia, su duración y su economía. Hoy nuestro país produce polietileno de baja densidad, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliestireno y poliéster e importa los demás polímeros, los cuales generalmente utiliza para protección de alimentos [10]. Sin embargo, los altos niveles de contaminación por plástico exigen a las industrias del mundo el desarrollo de productos biodegradables –como es el caso de polímeros derivados del aceite de higuera – que presentan cualidades industriales similares, además de ser materia prima de bajo costo y buena calidad.

#### **1.2. ACEITE DE HIGUERA**

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 [11]. Posee un alto porcentaje (alrededor del 90%) de ácido ricinoleico que se

encuentra en forma de triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos que le brinda al aceite características adecuadas para convertirse en materia prima para la obtención de poliuretanos debido a la presencia de grupos hidroxilos (-OH) dentro de su estructura. Figura 1.

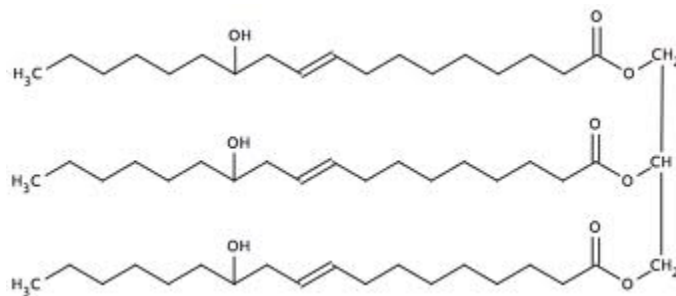


Figura 1. Estructura del triglicérido del ácido ricinoleico [12]

El aceite de higuera es un importante reactante en la síntesis de poliuretanos debido a su composición, estructura química y funcionalidad. Los triglicéridos presentes en su estructura son moléculas altamente funcionales, y, por lo tanto, se han utilizado en la síntesis de polímeros reticulados a través de dos estrategias principales. La primera, es aprovechar los grupos funcionales presentes en los triglicéridos, tales como dobles enlaces internos, alcoholes, o epóxidos, que se pueden polimerizar usando diferentes métodos. La segunda estrategia depende de modificaciones químicas antes de la polimerización. Este enfoque resuelve el inconveniente de la baja reactividad de triglicéridos naturales mediante la introducción de grupos funcionales fácilmente polimerizables [13]. En el siguiente trabajo se investigó el aumento de los grupos hidroxilos del aceite de higuera mediante la ruta de transesterificación del aceite de higuera por pentaeritritol.

### 1.2.1. Transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol.

La transesterificación es un proceso químico en el cual se dan reacciones orgánicas que transforman un éster en otro a través del intercambio del grupo alcoxi. Friedel y Kraft fueron los primeros en realizar estudios del proceso de transesterificación en el año de

1865, ellos realizaron una mezcla de acetato amílico y benzoato de etileno a 300°C y en el medio de reacción aparecen acetatos de etilo y benzoato amílico. Posteriormente A. Conde en el 2001 trabajó en la cinemática de la transesterificación del aceite de higuera. [14]

En la transesterificación de aceites vegetales un triglicérido reacciona con un alcohol en presencia de un ácido o base fuerte, produciendo una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol. El proceso total es una secuencia de 3 reacciones consecutivas irreversibles en la cual los di- y monoglicéridos se forman como productos intermedios [15]. Diversas investigaciones se han realizado con aceite de higuera en donde el proceso de transesterificación se ha dado por el uso de glicerol [16, 17]. Existen algunas condiciones importantes en esta reacción como lo es la presencia del óxido de plomo (PbO) que actúa como un catalizador y además rompe enlaces que unen a los ácidos grasos del triglicérido [18, 19]. Además se debe llevar en medio anhídrido para evitar la hidrólisis del triglicérido y así evitar la formación de ácidos grasos libres. [20]

Sherigara y colaboradores [21] modificaron el aceite de higuera por transesterificación con glicerol los resultados muestran un incremento en las propiedades tensiles, dureza y resistencia al ataque químico debido un mayor grado de entrecruzamiento ocasionado por el incremento en el contenido de grupos hidroxilo. Prashantha y colaboradores sintetizaron redes interpenetradas de polímero (IPN) a partir de aceite de higuera modificado con glicerina y poli(hidroximetilmetacrilato) (PHEMA). Athawale y colaboradores también utilizaron el aceite de higuera modificado con glicerina pero con el sistema poliuretano/poli-metilmetacrilato. Ellos encontraron que los IPN's sintetizados mostraron mejores propiedades mecánicas y químicas con relación a los materiales obtenidos con el aceite sin modificar [22]. Sin embargo, cuando se usa glicerol para la transesterificación, el triglicérido obtenido posee baja estabilidad térmica y es fácilmente descompuesto a altas temperaturas. Esta desventaja se debe a la presencia de átomos de hidrógeno en la posición  $\beta$  relativos a los grupos hidroxilo del glicerol. [23]

La solución de este problema se puede dar si se utiliza otro polialcohol que no contenga átomos de hidrógeno en esa posición, por ejemplo pentaeritritol. En este trabajo se buscó

aprovechar el potencial del aceite de higuera mediante reacciones de transesterificación con pentaeritritol, el pentaeritritol se caracteriza por reaccionar fácilmente por este proceso debido a la presencia de grupos OH- que aumentan su reactividad. Figura 2.

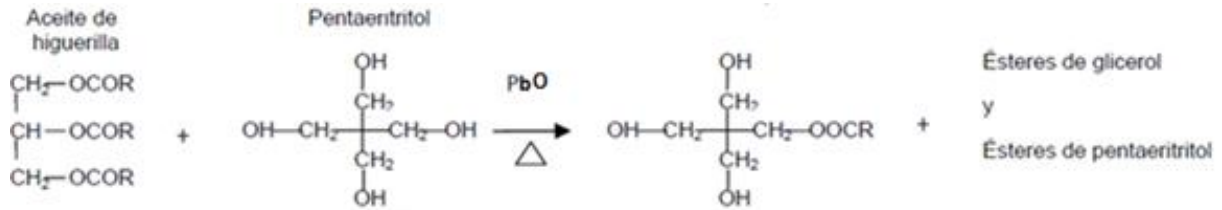


Figura 2. Reacción de transesterificación del aceite de higuera y el pentaeritritol. [15]

### 1.3. POLIURETANOS

Los poliuretanos (PU) son polímeros termoestables que se obtiene de la reacción química de condensación entre compuestos polihidroxílicos (tales como poliésteres, poliéteres, glicoles o polioles) y poliisocianatos. Según las propiedades requeridas y el uso al que va a destinarse, se han desarrollado varios tipos de PU, que incluyen espumas flexibles y rígidas, láminas, recubrimientos, fibras, adhesivos y elastómeros. Los compuestos polihidroxílicos constituyen los segmentos flexibles, mientras que los grupos isocianato forman los rígidos. Se caracterizan por su baja densidad y son muy utilizados como aislantes térmicos y espumas resilientes elastómeros durables, adhesivos y selladores de alto rendimiento, pinturas, empaques, preservativos, partes automotrices, en la industria de la construcción y múltiples aplicaciones más. [24].

Un PU está formado de un componente flexible o macrodiol, llamado segmento blando, y un componente rígido derivado del diisocianato y un extensor de cadena, llamado segmento duro. Las propiedades de los elastómeros de poliuretano dependen de la configuración de estos segmentos y muchas veces la incompatibilidad entre los dos segmentos provoca la separación de fases que está determinada por factores tales como la composición del segmento, su longitud, y las posibles interacciones intra e intermoleculares (fuerzas intermoleculares tipo puente de hidrógeno). [25]

### **1.3.1. Poliuretanos a partir del aceite de higuera**

El uso de aceite de higuera en la síntesis de elastómeros de PU ha sido objeto de muchos estudios. Los materiales obtenidos a partir de éste aceite presentan un amplio rango de propiedades físicoquímicas y físicomecánicas que se logran variando el contenido de aceite y de diisocianato reaccionante.

La estructura de estos elastómeros es termoestable debido a la naturaleza trihidroxílica del aceite y son flexibles por las largas cadenas de ácidos grasos en su estructura. Se caracterizan por su buena resistencia a la abrasión. Debido a la baja funcionalidad del aceite, presentan bajo módulo de elasticidad, baja resistencia al rasgado y al tratamiento a altas temperaturas [26].

Investigadores como A. Conde, Zorans Petrovic y Dragica Fanjnik en los 80' trabajaron en la síntesis y caracterización de poliuretanos basados en aceite de higuera, identificando algunas condiciones y cinética de la reacción. Tighzert, L. y colaboradores prepararon mezclas de almidón termoplástico modificado con poliuretano obtenido a partir de aceite de higuera; estas presentaron buena miscibilidad, hasta 15% de poliuretano debido a las interacciones de los grupos uretano y de los hidroxilos del almidón. La adición de poliuretano aumentó las propiedades mecánicas de la matriz hasta en un 100% [27]. Yun-Jun Lan y colaboradores modificaron el aceite de higuera con anhídrido maléico (MCO) con el objetivo de incorporar grupos iónicos en las cadenas del aceite. De este estudio es importante resaltar el estudio que se realizó sobre el efecto de la relación NCO/OH sobre la estructura y las propiedades de los poliuretanos. [28]

Recientemente, Yeganeh, H, et al obtuvieron poliuretanos a partir de aceite de higuera. En este trabajo se obtuvo un prepolímero usando este aceite y se demostró la posibilidad de control sobre la capacidad de degradabilidad y de las propiedades mecánicas en función de la relación de polietilenglicol (PEG) y del aceite de higuera [29].

### 1.3.2. Poliuretanos sintetizados a partir de policaprolactona (PCL)

Recientemente se han desarrollado poliuretanos biodegradables con una amplia gama de propiedades físicas y de biocompatibilidad, con el fin de ser utilizados en campos como la industria adhesiva y la biomedicina.

La poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) es uno de los polímeros degradables más importantes y ampliamente estudiados a través de los tiempos, pertenecen a la primera generación de poliésteres alifáticos sintéticos, posee un bajo punto de fusión de alrededor de  $60^{\circ}\text{C}$  y una temperatura de transición vítrea de alrededor de  $-60^{\circ}\text{C}$ . El PCL a menudo es utilizado como aditivo para otros polímeros, y al tener un bajo punto de fusión, es utilizado como un plástico capaz de ser moldeado a mano, útil para la fabricación de prototipos, reparación de piezas plásticas y confección de artesanías [30].

Hasta ahora, los poliuretanos biodegradables que han sido reportados y en donde el PCL ha jugado un papel importante, fueron sintetizados principalmente con diisocianato alifático y por mecanismos de polimerización en solución o polimerización en masa [31]. Por ejemplo, Woodhouse y colaboradores desarrollaron una serie de poliuretanos biodegradables segmentados utilizando diisocianato L-lisina (LDI), diol de policaprolactona (PCL), óxido de polietileno (PEO) y un extensor de cadena a base de L-fenilalanina (Phe) por polimerización en solución [32]. Los otros tipos de poliuretanos biodegradables también se prepararon con PCL, PCL-PEO-PCL, 1,4-diisocianatobutano y putrescina o lisina en sulfóxido de dimetilo (DMSO) por Wagner y colaboradores [33]. Estos estudios demostraron que estos poliuretanos biodegradables tenían un gran potencial de ser utilizado como una plataforma para aplicaciones biomedicina.

En la actualidad existe un interés notable en la  $\epsilon$ -caprolactona debido a que presenta propiedades que son atractivas para el diseño de biomateriales tales como su baja viscosidad, alta miscibilidad y se combina bien con otros plásticos. Además, se adhiere bien a un gran número de superficies, su obtención es más simple que otros biopolímeros, funde fácilmente y no es tóxico. Su aplicación principal es en el campo médico como hilo

para suturas. Debido a que el homopolímero se bioabsorbe en aproximadamente 2 años. [34].

#### 1.4. ADHESIVOS DE POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA

Algunos de estos polímeros se han usado como recubrimientos y han sido sintetizados a partir de materia prima renovable para ser usados como matrices de materiales compuestos, reforzados por ejemplo como grafito para obtener electrodos, fibras naturales para aumentar la resistencia de fractura, entre otras. Una de la aplicaciones más importante está relacionada con la industria de los adhesivos, evidenciada en las grandes cifras consumidas tanto en Europa como en Norte América, que se han ido incrementado a lo largo de los años.

##### 1.4.1. Adhesivos

Un adhesivo es un material que permite la unión entre dos superficies o sustratos en el que actúan dos fuerzas esenciales, la adhesión y la cohesión: la adhesión es la fuerza de unión que se produce entre el adhesivo y el sustrato y la cohesión es la resistencia ejercida en el interior del adhesivo (Figura 3). [35]

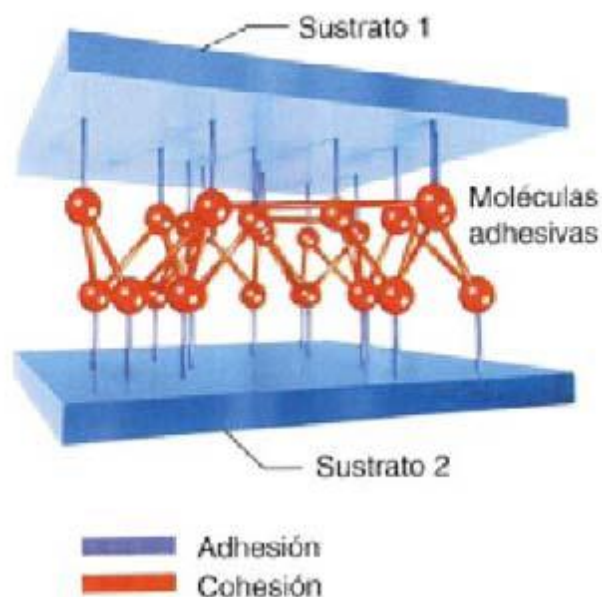


Figura 3. Molécula de adhesivo entre dos sustratos. Adhesión y cohesión [35]

La resistencia de una unión adhesiva se evalúa realizando un ensayo de rotura de la unión. El fallo puede ocurrir según tres posibles modos (Figura 4):

- **Fallo por cohesión:** cuando se produce la ruptura del adhesivo.
- **Fallo por adhesión:** cuando la separación se produce en la interfase sustrato- adhesivo.
- **Rotura del sustrato:** cuando el propio sustrato rompe antes que la unión adhesiva o que la interfase sustrato-adhesivo. [36]

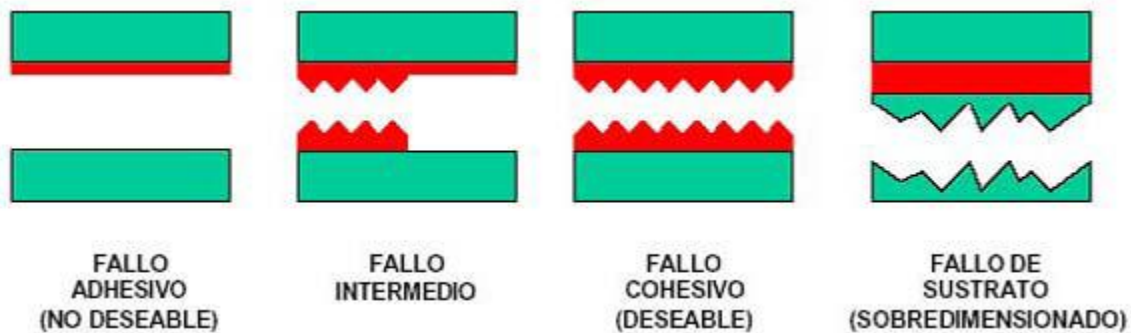


Figura 4. Aspecto de rotura de una unión adhesiva [35]

#### 1.4.2. Adhesivos de poliuretano

Adhesivos a base de urea-formaldehído y fenol-formaldehído se utilizan comúnmente para sustratos como madera y acero, pero son muy sensibles a la hidrólisis y a la tensión. Estos adhesivos también producen riesgos para la salud debido a que liberan formaldehído. Adhesivos de poliacrilato también se utilizan para madera y acero, pero tienen algunas desventajas como un menor tiempo de vida útil, mayor costo y duración limitada. Por otro lado, existen polímeros que han sido tradicionalmente utilizados como adhesivos, tales como resinas epoxi, que presentan buenas propiedades físicas y buena resistencia al ataque por solventes, pero en su mayoría son de precio mucho más elevado o de difícil procesado [37].

Para superar tales problemas, los científicos están tratando de desarrollar nuevos polímeros adhesivos. El poliuretano (PU) es una clase de polímero que se utiliza en recubrimientos, artículos de elastómeros, espumas y adhesivos. Los adhesivos de poliuretano son los más ampliamente utilizados debido a sus propiedades tales como versatilidad, flexibilidad, buen



comportamiento a baja temperatura y alta resistencia. Las aplicaciones incluyen el calzado, embalaje, componentes de automóviles y montaje de muebles. Las propiedades de los adhesivos de poliuretano pueden ser obtenidas a medida para adaptarse a una aplicación específica debido a la gran variedad de materias primas que pueden utilizarse para formular PUs. Aunque durante años los investigadores han estado tratando de desarrollar recubrimientos PU y redes interpenetradas (IPNs) a partir de aceites, la mayoría de estos se obtiene a partir de productos químicos sintéticos. Se han realizado pocos estudios con relación a la preparación de PUs a partir de materiales renovables y su aplicación como adhesivos [38].

## CAPÍTULO 2

### PARTE EXPERIMENTAL

En el siguiente capítulo se presentan los protocolos de síntesis de los polioles obtenidos a partir del aceite de higuera a través de la transesterificación con pentaeritritol. También se reporta el procedimiento de síntesis de los poliuretanos (PU) a partir del aceite de higuera original y polioles derivados. La caracterización fisicoquímica de los polioles se realizó mediante espectroscopia infrarroja FTIR e índice de hidroxilo.

Además también se reporta la caracterización de los poliuretanos mediante espectroscopia de FTIR y ensayos de hinchamiento. Se presentan los ensayos de caracterización fisicomecánica de PU mediante pruebas de resistencia a la tracción, fuerza de adhesión y dureza Shore A. Las propiedades térmicas de los recubrimientos de poliuretano se evaluaron a través de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Se muestra la comparación del efecto del contenido de PCL para correlacionar la estructura de segmento duro con propiedades mecánicas y la degradación *in vitro* del polímero.

#### 2.1. MATERIALES

En la Tabla 1 indica la referencia de los reactivos que se utilizaron para la conformación de los polioles y posteriormente los poliuretanos.

Tabla 1. Reactivos utilizados para la conformación de los polioles y los PU

Ítem	REACTIVOS
1	Aceite de Higuera (CIACOMEQ S.A.S.)
2	Pentaeritritol (Alfa Aesar)
3	Óxido de Plomo (RA Chemicals)
4	Isoforona disocianato (IPDI) (Alfa Aesar)
5	poli ( $\epsilon$ -caprolactona) diol (Aldrich)

## 2.2. SINTESIS

### 2.2.1. Síntesis de polioles

#### *Transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol*

La transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol se realizó en un balón-reactor de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico, entrada de nitrógeno y condensador de reflujo. El balón-reactor se cargó con el aceite de higuera, pentaeritritol y óxido de plomo (PbO) como catalizador, en relación 0.05% (PbO/masa de aceite). Para encontrar las condiciones de reacción se tomaron las condiciones para la transesterificación del aceite de higuera con glicerol (condiciones reportadas por Prashantha y colaboradores [39]). Algunos aspectos incluyendo el catalizador, la relación molar alcohol/aceite vegetal, temperatura y pureza de los reactivos tienen influencia en el curso de la reacción; para el siguiente trabajo se utilizó el óxido de plomo como catalizador, normalmente utilizado en las reacciones de transesterificación; este disminuye las condiciones de temperatura y tiempo, además ayuda que no se precipite el pentaeritritol; debido a los grupos funcionales presentes en el aceite de higuera correspondientes a los grupos reactivos necesarios para que se lleve a cabo una posible reacción de transesterificación.

El valor de la relación de PbO/masa de aceite se escogió teniendo en cuenta los trabajos de investigación anteriores, en donde se realizan experimentos con este tipo de catalizador a diferentes masas, temperaturas y tiempos para alcanzar dichas temperaturas; de esta manera se concluyó que esta condición permite obtener buenos resultados en el proceso de transesterificación, sin que existan pérdidas ni aumento en las cantidades de los reactivos, así como el uso de temperaturas más bajas que el resto de muestras estudiadas. [21, 22].

Después de haber agregado la totalidad de los reactivos junto con el catalizador, se elevó la temperatura al valor determinado para la reacción que fue de 220°C (temperatura de sublimación del pentaeritritol). El sistema estuvo en agitación continua con desde el momento que alcanzó la temperatura deseada. Se hicieron varios experimentos de síntesis variando la temperatura y el tiempo de reacción, este último fue de alrededor de 2 horas, tiempo que tomaba el pentaeritritol para solubilizarse en el aceite. Además se midió el

índice de hidroxilo del polioliol. A partir de resultados experimentales iniciales se fijaron las siguientes condiciones de reacción:  $210 \pm 5$  °C por 2 horas.

Teniendo en cuenta lo anterior se obtuvieron dos polioles; polioliol 0 (P0) y polioliol 1 (P1), que presentaban cantidades de pentaeritritol adecuadas para que no se alcancen altos precipitados después de la reacción de transesterificación. El polioliol 0 y el polioliol 1 con un porcentaje de 1.32% y 2.64% mol pentaeritritol/mol de aceite de higuera, respectivamente. El aceite de higuera y los polioles obtenidos se caracterizaron mediante la medición del (índice de hidroxilo norma ASTM D1957-86) y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) usando un espectrofotómetro Nicolet Avatar.

### **2.2.2. Síntesis del recubrimiento del poliuretano**

Para la reacción de polimerización se utilizó un reactor de fondo redondo con tres bocas, con entrada de gas de nitrógeno, agitador mecánico, y un embudo de goteo. Las cantidades requeridas de PCL y de aceite de higuera modificados se agregaron al matraz de reacción con agitación constante (300 rpm).

Es necesario tener en cuenta ciertas condiciones para la preparación de los prepolímeros, la temperatura es una de ellas, se debe calentar el polioliol a una temperatura de 60°C, esto ayuda a que el PCL no se solidifique cuando sea agregado a la mezcla. En este proceso se utiliza un agitador mecánico. Posteriormente al agregar el diisocianato de isoforona (IPDI) se utiliza un agitador mecánico con varilla en forma de aspas por alrededor de 5 minutos, debido a que la reacción de obtención del prepolímero aumenta su viscosidad de manera significativa la agitación debe ser constante. A continuación se realiza un proceso de vacío al prepolímero antes de verterlo a un molde de acero hermético de placas paralelas para evitar burbujas en este. Para obtener los poliuretanos se debe realizar un proceso de curado a una temperatura y un tiempo específico, se trabajó con una temperatura de 120°C por 12 horas.

En un primer estudio el PCL se agregó en porcentaje peso/peso de 5, 10 y 20 con respecto a la masa de polioliol pero después de observar el comportamiento de las propiedades de estos

materiales se determinó que para porcentajes superiores a 10% las propiedades no aumentan (poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera (CO) y polioli 0 (P0)), por ellos se realizó un segundo estudio en donde los porcentajes fueron de 2.5, 5 y 7.5. Para ambos casos se suministró gota a gota el nivel necesario de IPDI a la mezcla a una temperatura ambiente (relación NCH/OH=1). Para las superficies de madera, los recubrimientos de poliuretano fueron curados a temperatura ambiente y se prepararon utilizando el método de reducción descrito en la norma ASTM D4147-93. Después de que el material se curó en un horno a 90 ° C durante 8 h, las muestras se secaron a 110 ° C durante 24 h antes de ser usadas [40].

Las composiciones molares de los poliuretanos se muestran en la Tabla 2. El esquema de la polimerización del poliuretano se representa en la Figura 5.

Tabla 2. Composición molar de los poliuretanos (NCO/OH = 1)

<b>Poliuretano (PU-Poliol%PCL)</b>	<b>Razón molar pentaeritritol/aceite de higuera</b>	<b>Índice de hidroxilo (mg KOH/g)</b>	<b>Poliol (g)</b>	<b>(PCL)* (g)</b>
PU-P0-0PCL	0.1	192	400	0
PU-P0-2.5 PCL			400	0.625
PU-P0-5PCL			400	1.250
PU-P0-7.5 PCL			400	1.875
PU-P1-0 PCL	0.2	236	400	0
PU-P1- 2.5PCL			400	0.625
PU-P1-5 PCL			400	1.250
PU-P1-7.5PCL			400	1.875

\*Contenido con respecto a la cantidad de polioli

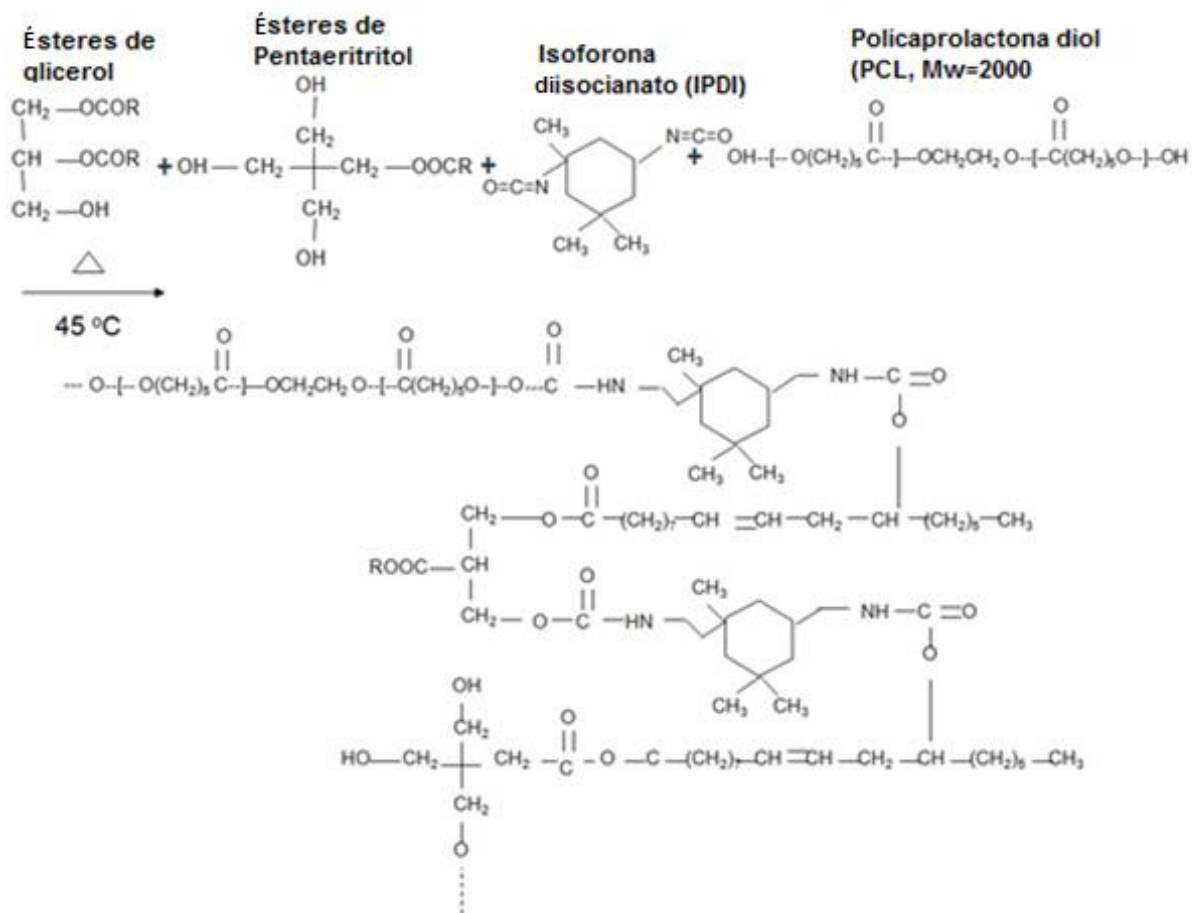


Figura 5. Esquema de la polimerización del poliuretano [40]

## 2.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

### 2.3.1. Caracterización de Polioles

El espesor de la película adhesiva se midió usando un medidor de espesor de revestimiento Pentest (Modelo 1117, Sheen Instrument Ltd., Reino Unido). Se determinó que el espesor estaba entre un intervalo de 60 a 70 micras. Se realizó el espectro infrarrojo del aceite de higuera sin modificar y los polioles derivados del aceite según la ruta de modificación, usando delgadas películas del líquido sobre cristales de KBr. Los ensayos fueron llevados a cabo en un espectrómetro Nicolet Avatar 360 FTIR (Texas A&M University, College Station, USA) en un intervalo entre una longitud de onda de  $4000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Se determinó el índice de hidroxilo de los polioles obtenidos según la norma ASTM D1957-86, con el fin de medir el aumento en el número de grupos OH de los diferentes polioles obtenidos a partir de la modificación el aceite de higuera. El índice de hidroxilo se calculó según la siguiente ecuación:

$$\text{Valor hidroxilo} = \frac{B + ((S * A) / C) - V}{S} N * 56.1 \quad [\text{mg KOH} / \text{g muestra}] \quad (1)$$

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)

N = Normalidad de la solución

### **2.3.2. Caracterización fisicoquímica de los poliuretanos**

#### **2.3.2.1. Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)**

Después de obtener los poliuretanos algunas muestras se rasparon hasta obtener un polvo fino y se procedió a obtener los espectros de infrarrojo. El polvo fino se mezcló con KBR y se trituró hasta obtener una mezcla homogénea, finalmente la mezcla se prensó hasta obtener una pastilla. El análisis se realizó en el equipo anteriormente mencionado con el objetivo de realizar un seguimiento al cambio de intensidad de los picos de los grupos funcionales al inicio y al final de la reacción.

### **2.3.3. Caracterización fisicomecánica de los poliuretanos**

#### **2.3.3.1. Calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA)**

La calorimetría de barrido diferencial (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) se realizó con un TGA/DSC de Mettler Toledo (peso de la muestra entre 14-16 mg en recipientes de

aluminio) con una tasa de flujo de 30 ml / min de nitrógeno a una velocidad de calentamiento 10 ° C / min (ASTM D3850-94). [41,42]

### **2.3.3.2. Tensión-deformación y Dureza Shore**

La resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura se midieron usando la máquina de ensayo universal (UTM), Shimadzu EZ-LX, con una celda de carga de 5KN usando muestras con dimensiones de 11.5 cm x 19 cm x 0,3 cm. Se utilizaron mordazas planas con una velocidad de 25 mm/min, según la norma ASTM D638. Se realizaron 3 ensayos por cada muestra bajo las mismas condiciones. La dureza de las muestras se midió usando un durómetro Shore A con punzón (SHR-MARK-III), de acuerdo con la norma ASTM D 676-59. Se tomaron medidas en al menos 10 puntos dentro de la lámina del material [43,44].

Para realizar las pruebas de tensión se eligieron las muestras que no presentaran burbujas y que fueran uniformes, de esta manera se obtuvieron curvas de deformación que fueron posteriormente analizadas.

Es importante resaltar que las probetas que fueron utilizadas presentaron rupturas lisas durante la prueba de resistencia a la tensión, no se observó un blanqueamiento o formación de pequeñas grietas por un tiempo prolongado. Las curvas que se obtuvieron representan un comportamiento característico de polímeros blandos y tenaces en algunos casos.

### **2.3.3.3. Ensayos de adhesión y fuerza de cizalladura**

Los ensayos de adhesión se hicieron según la ASTM 906 [45], en primer lugar los substratos se lavaron con acetona para eliminar la suciedad y posteriormente se pulió la superficie con papel lija de grano N°60 (250 micras). La fuerza de cizalladura se analizó de acuerdo con la norma ASTM-906-82 método que utiliza una máquina de prueba universal (Shimadzu EZ-LX).



#### **2.3.3.4. Análisis de Absorción de agua y degradación hidrolítica**

El análisis de absorción de agua se determinó midiendo la cantidad de agua que el polímero puede absorber. Se llevó a cabo conforme a la norma ASTM D 570-98. Las muestras de poliuretano fueron pesadas por triplicado y luego se pusieron en una solución de 0.1M de PBS (Tampón fosfato salino) con un pH 7.4 durante 24 horas a 37 °C. Posteriormente, la muestra se volvió a pesar para determinar el porcentaje de absorción de agua de la siguiente manera: [46]

$$\text{Absorción de agua (\%)} = \frac{(m_w - m_0)}{m_0} * 100 \quad (2)$$

donde  $m_w$  es el peso del material húmedo, y  $m_0$  es el peso del material seco. La degradación hidrolítica se realizó de acuerdo con la norma ASTM F 1635. Las muestras se pusieron en un desecador en atmósfera de nitrógeno durante 7 días hasta alcanzar un peso de muestra constante. Después de la degradación, se midió el peso y la pérdida de masa de polímero se calculó utilizando la siguiente ecuación [47]:

$$\text{pérdida de peso (\%)} = \frac{(m_0 - m_t)}{m_0} * 100 \quad (3)$$

donde  $m_0$  es el peso seco de polímero antes de la degradación y  $m_t$  es el peso seco de material después de la degradación;  $t$  es el número de días que el polímero se mantuvo en la solución.

#### **2.4. COMPARACIÓN DEL ADHESIVO OBTENIDO CON ADHESIVOS MODIFICADOS Y COMERCIALES.**

El adhesivo de poliuretano (PU) con mejores resultados sintetizado en nuestro laboratorio PU-P1-7.5PCL (base de aceite de higuera, poliol 1 con 7.5% de PCL con un índice de hidroxilo de 236) se comparó con adhesivos obtenidos de materia prima renovable y así mostrar las ventajas de utilizar el aceite de higuera modificado.

Posteriormente se comparó con adhesivos de aceite de higuera modificado por diferentes rutas y por último se realizó una búsqueda de información sobre las propiedades de los adhesivos que comúnmente se utilizan en la industria sobre superficies de madera.

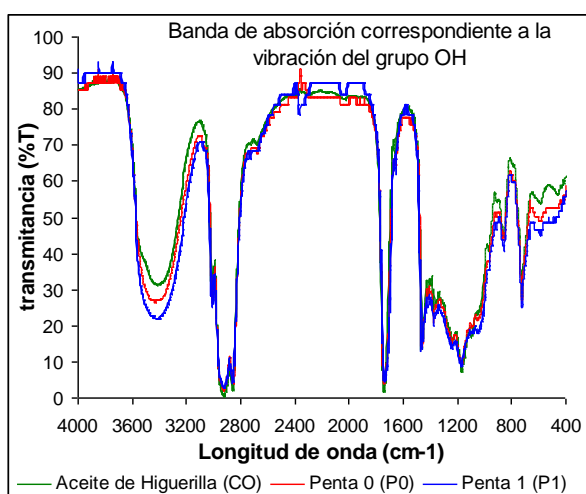
## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL ACEITE DE HIGUERILLA Y POLIOLES OBTENIDOS

##### 3.1.1. Espectroscopia Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR del aceite y de los polioles obtenidos por transesterificación, mostrados en la Figura 6, indican que el área de la banda correspondiente al grupo OH (longitud de onda  $3500\text{ cm}^{-1}$ ) se incrementa al aumentar la cantidad de pentaeritritol. Las demás bandas características  $-\text{CH}_2$  ( $2930\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ ),  $-\text{COOH}$  ( $1745\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C-O-C}$  ( $1160\text{ cm}^{-1}$ ) y  $-(\text{CH}_2)_n$  ( $720\text{ cm}^{-1}$ ) se mantuvieron constantes.



Longitud de onda $\text{cm}^{-1}$	Funcionalidad
3500	-OH
2930-2850	$-\text{CH}_2$
2960	Presencia de grupos Metilo terminales
1745	$-\text{COOH}$
1160	$\text{C-O-C}$
720	$-(\text{CH}_2)_n$ secuencia de las cadenas alifáticas de los ácidos grasos

Figura 6. Espectros FTIR del aceite de higuierilla sin modificar, y los polioles penta 0 (P0) y penta 1 (P1).

### 3.1.2. Índice de Hidroxilo

En la Tabla 3 se muestran los valores de índice de hidroxilo de los polioles obtenidos según el porcentaje de agente modificador usado para la transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol. Se puede observar que el índice de hidroxilo aumenta cuando se incrementa el porcentaje de pentaeritritol, esto se debe a que el pentaeritritol posee cuatro grupos -OH y al encontrarse en una mayor concentración estos aumentan.

Tabla 3. Índice de hidroxilo de los polioles obtenidos por transesterificación del aceite con pentaeritritol

<b>POLIOL</b>	<b>ÍNDICE DE HIDROXILO (mg KOH/ g muestra)</b>
Aceite de higuera (CO)	160
<b>Transesterificación con pentaeritritol</b>	
Penta 0 (P0)	191
Penta 1 (P1)	236

## 3.2. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS POLIURETANOS

### 3.2.1. Caracterización Físicoquímica

#### 3.2.1.1. Espectroscopia Infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR)

##### *Poliuretanos sin PCL*

En la Figura 7 se observa el espectro FTIR del diisocianato y el poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera con una relación NCO/OH=1. Si se comparan los espectros, en el espectro del poliuretano es evidente la desaparición de la banda de absorción correspondiente al grupo NCO del diisocianato ( $2280\text{ cm}^{-1}$ ), y la aparición de la banda de absorción del grupo uretano a una longitud de onda de  $1740\text{ cm}^{-1}$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro del poliuretano se observan también los picos correspondiente al grupo N-H a una longitud de onda de  $3450\text{ cm}^{-1}$ , el grupo carbonilo C=O a una longitud de onda de  $1750\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup> y el grupo -CH a una longitud de onda de  $2934\text{cm}^{-1}$ . Este análisis permite confirmar la obtención del poliuretano.

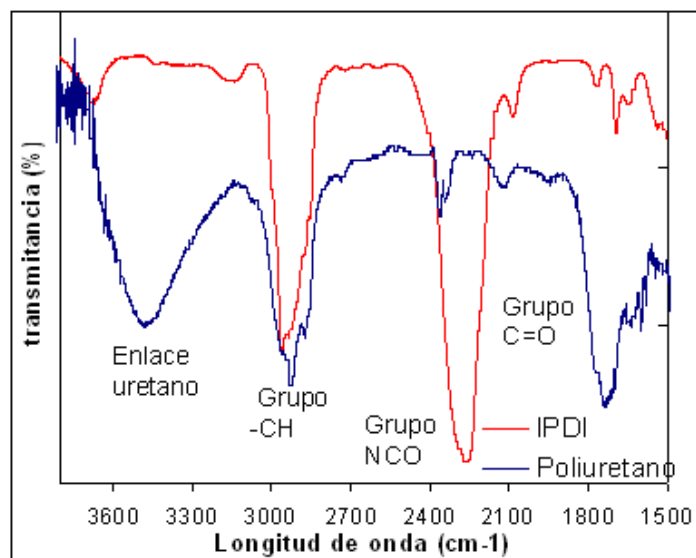


Figura 7. Espectros FTIR del di-isocianato y el poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera (relación NCO/OH=1)

En la Figura 8 se muestran los espectros de los poliuretanos obtenidos del aceite de higuera (CO) y del polioli penta 1 (P1). La base de comparación fue la banda de absorción de los grupos  $\text{CH}_2$  a una longitud de onda de  $2945\text{cm}^{-1}$ . Puesto que los grupos  $\text{CH}_2$  no reaccionan, se tomaron iguales intensidades del pico de referencia de tal manera que las diferencias de intensidades en otras bandas de absorción reflejaran diferencias en las concentraciones de los respectivos grupos. Se observa un aumento en la banda correspondiente al grupo uretano a una longitud de onda de  $3500\text{cm}^{-1}$ , que obedece al incremento en el número de grupos uretano. También se observa un aumento en la banda de absorción del grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) a una longitud de onda entre  $1650$  y  $1800\text{cm}^{-1}$ , relacionado con el incremento en el número de enlaces de hidrógeno [48,49]. El aumento en la intensidad de estas bandas es debido al aumento en la funcionalidad del polioli penta P1.

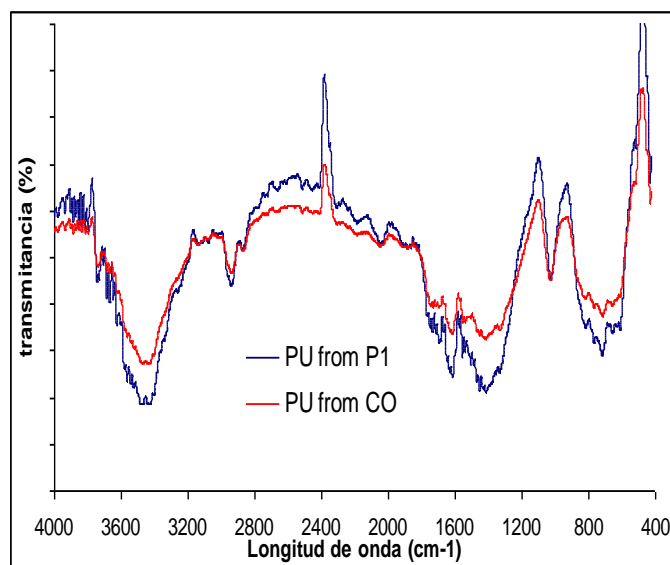


Figura 8. Espectro FTIR de los poliuretanos obtenidos del aceite de higuera (CO) y del poliol penta 1 (P1)

### ***Poliuretanos con PCL***

La Figura 9 muestra los espectros de FTIR obtenidos con y sin poli ( $\epsilon$ -caprolactona). La absorbancia correspondiente a la región de  $2870\text{ cm}^{-1}$  hace referencia al grupo funcional de  $\text{CH}_2$  y no cambia. Se observa que la banda a la longitud de onda de  $2250\text{-}2270\text{ cm}^{-1}$  está ausente, lo que indica que la estructura polimérica no tiene grupos NCO libres y por lo tanto la reacción es completa. Se evidenció en los poliuretanos con PCL un aumento en la intensidad de la banda de NH a  $3337\text{ cm}^{-1}$  con relación a la banda que corresponde a los grupos CH en  $2840\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ . En los poliuretanos con PCL aumentan las intensidades de las bandas que corresponden a los grupos éster  $\text{C}=\text{O}$  ( $1710\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$ ) y grupos de uretano ( $1730\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ). Esto indica que se forman enlaces de hidrógeno adicionales entre los grupos NH del poliuretano y grupos carbonilo o éter del PCL. Basado en las observaciones anteriores, se concluye que la adición de PCL aumenta la resistencia de la unión de hidrógeno y el contenido de segmento duro en el poliuretano [50].

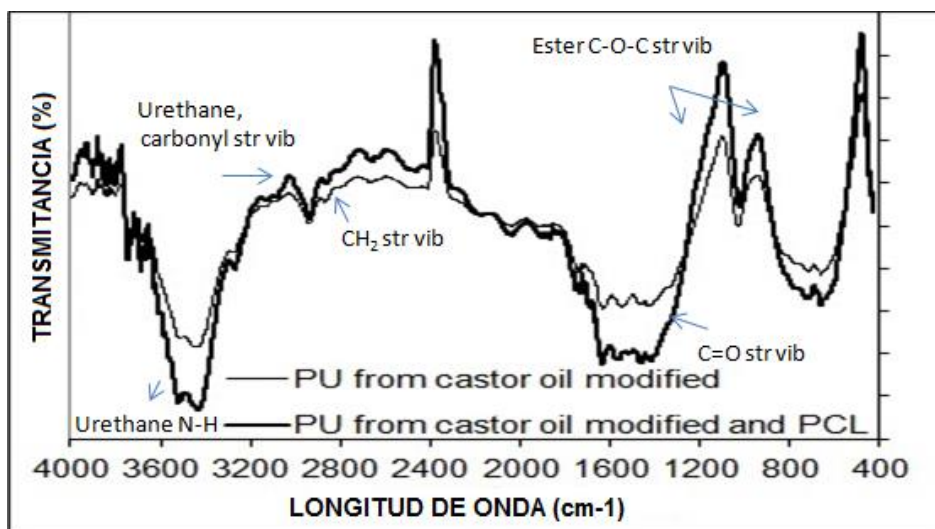
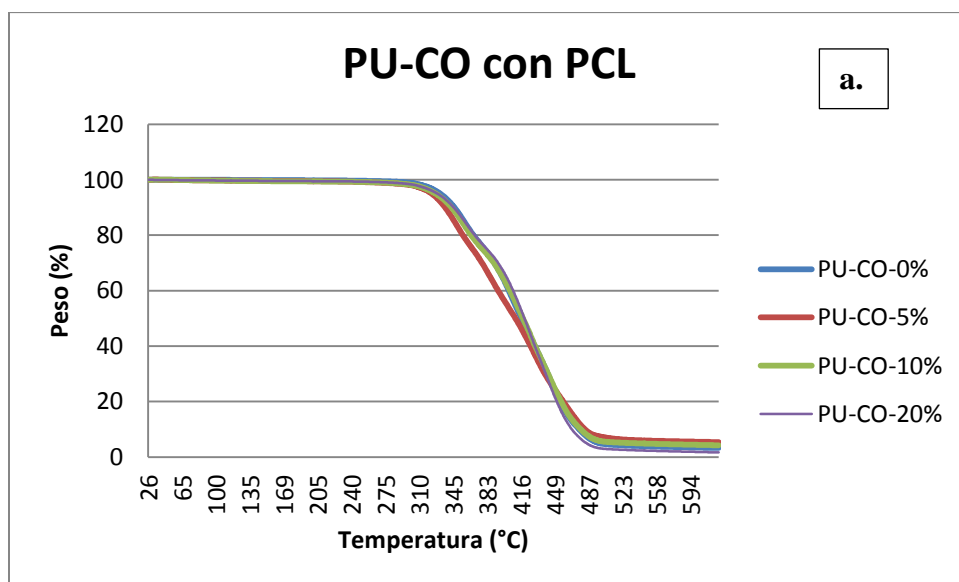


Figura 9. Espectro FTIR de los poliuretanos obtenidos del aceite de higuera (CO) y del poliol penta 1 (P1) con PCL.

### 3.2.2. Caracterización Fisicomecánica

#### 3.2.2.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las curvas de TGA para los poliuretanos con porcentajes de 5, 10 y 20% de PCL de los diferentes materiales (CO-P0-P1) se reportan en la Figura 10.



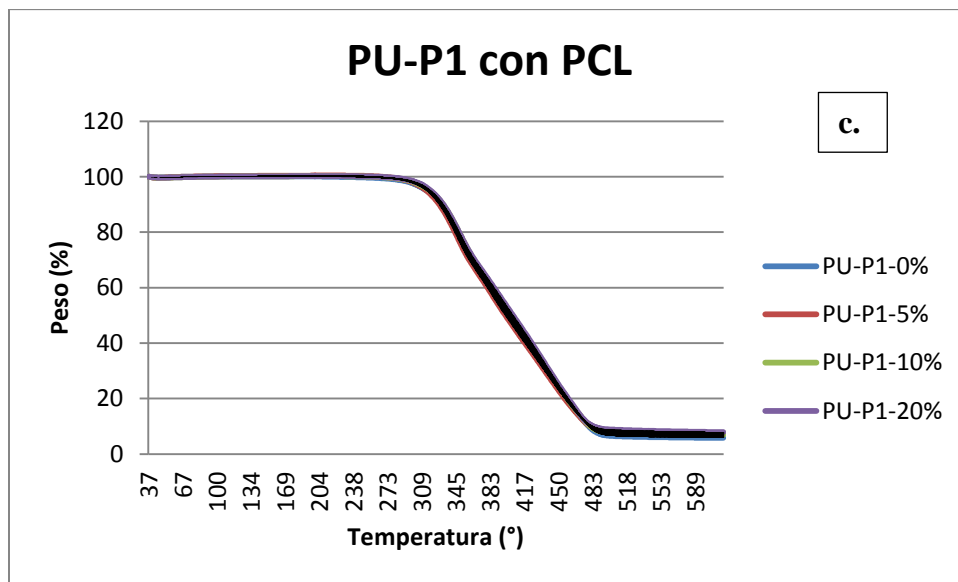
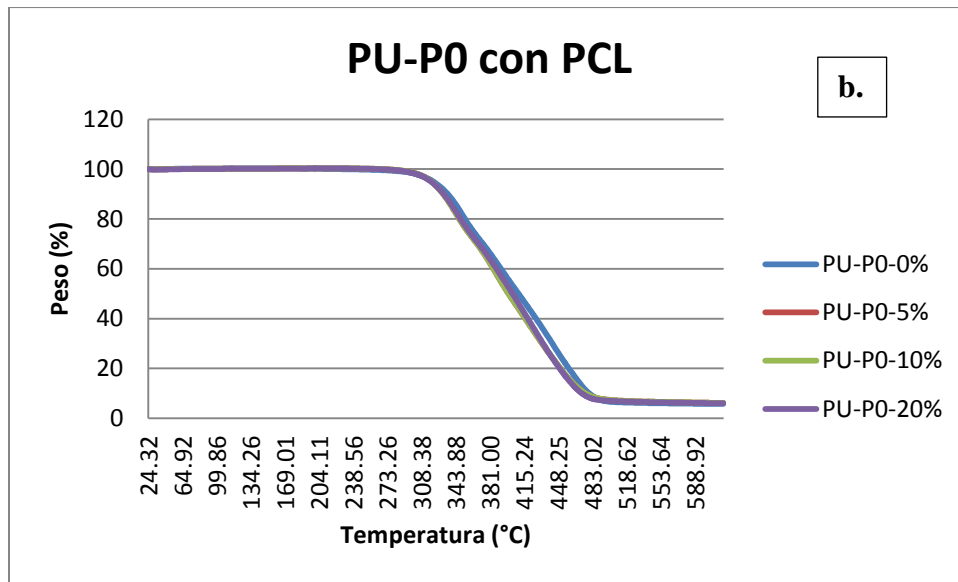


Figura 10. Termogramas TGA de los poliuretanos (relación NCO/OH=1) a. PU-CO, b. PU-P0 (poliol 0), c. PU-P1 (poliol 1)

En los termogramas se observa que todos los poliuretanos sintetizados son térmicamente estables por debajo de los 200 °C (pérdida aproximada de peso entre un 2-4 %) y se descomponen completamente cerca de los 500 °C. En los termogramas se presentan tres regiones de degradación. En la primera región, de 250 a 320 °C, hay una pérdida de aproximadamente el 15% en peso del material que corresponde a la degradación de

componentes minoritarios del aceite de higuera. En segunda región comprendida entre 320 y 400 °C existe una pérdida cercana al 30% en peso. Esta etapa de descomposición corresponde al rompimiento de los enlaces uretano (isocianatos y ésteres que no reaccionaron) de los segmentos duros. La tercera región de degradación se relaciona con la descomposición de los segmentos suaves del poliuretano (cadenas de triglicéridos de ácidos grasos del aceite de higuera). Se observa también que la velocidad de degradación en la segunda región es menor para el PU-P1. Este resultado puede ser atribuible a que al aumentar la funcionalidad del poliol se obtiene un poliuretano con una estructura de red más densa, por lo que el proceso de degradación de la red de poliuretano es más lento [51, 52].

Las temperaturas de descomposición para varios porcentajes de pérdida de peso se muestran en la Tabla 4. Se encontró que las temperaturas de descomposición para diferentes porcentajes de pérdida de son mayores para el poliuretano PU-P1. El poliuretano obtenido a partir del poliol que contiene mayor porcentaje de pentaeritritol posee mayor termoestabilidad debido al incremento en la densidad de entrecruzamiento del material obtenido [41,42].

Tabla 4. Temperaturas de descomposición para los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado con pentaeritritol

<b>Degradación (%)</b>	<b>Temperaturas de descomposición (°C)</b>		
	<b>PU-CO</b>	<b>PU-P0</b>	<b>PU-P1</b>
<b>10</b>	347 ± 2	306 ± 2	332 ± 2
<b>25</b>	381 ± 2	359 ± 2	359 ± 2
<b>40</b>	402± 2	374 ± 2	388 ± 2
<b>50</b>	416± 2	386 ± 2	404 ± 2
<b>60</b>	430 ± 2	415 ± 2	420 ± 2
<b>80</b>	458 ± 2	452 ± 2	462 ± 2
<b>90</b>	476 ± 2	475 ± 2	480 ± 2



Para los poliuretanos con un porcentaje de PCL de 2.5, 5 y 7.5 también se realizaron curvas de TGA. La Tabla 5 muestra las temperaturas de descomposición y los porcentajes de pérdida de peso para los poliuretanos sintetizados en cada proceso. La temperatura de descomposición aumenta, y la pérdida de peso en las primera y segunda etapas de degradación disminuye al aumentar el contenido de PCL. Este cambio se atribuye a un aumento en los segmentos duros, lo que aumenta la atracción intermolecular entre los grupos NH y CO a través de enlaces de hidrógeno.

Tabla 5. Temperaturas de descomposición y pérdida de peso de los Poliuretanos

<b>Poliuretano (PU-Poliol%PCL)</b>	<b>Primera descomposición</b>		<b>Segunda Descomposición</b>		<b>Tercera descomposición</b>	
	<b>T1 (°C)</b>	<b>Pérdida de peso (wt%)</b>	<b>T2 (°C)</b>	<b>Pérdida de peso (wt%)</b>	<b>T3 (°C)</b>	<b>Pérdida de peso (wt%)</b>
PU-P0-0PCL	305	10	380	43	453	47
PU-P0-2.5PCL	306	9	378	41	451	50
PU-P0-5PCL	308	9	377	39	450	52
PU-P0-7.5PCL	311	7	375	37	447	56
PU-P1-0PCL	306	10	386	41	462	49
PU-P1-2.5PCL	309	9	385	38	459	53
PU-P1-5PCL	310	8	383	35	458	57
PU-P1-7.5PCL	313	8	380	34	456	58

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la entalpía de fusión del polímero se incrementaron al aumentar el contenido de segmento duro del poliuretano (aumento de PCL) (Tabla 6). El cambio en la  $T_g$  está relacionado con la movilidad de la cadena del poliuretano, en consecuencia disminuye la movilidad del segmento duro cuando se incrementa el contenido de PCL. Además el proceso de cristalización es más favorable y, por lo tanto, aumenta la entalpía de fusión. Las cadenas de polímero pueden estar dispuestas de una manera más ordenada por la presencia de un mayor contenido de segmento duro de estructura lineal [53].

Tabla 6. Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y entalpía de fusión del poliuretano.

<b>Poliuretano (PU-Poliol%PCL)</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>Entalpía de fusión (J/g PU)</b>
PU-P0-0PCL	319	4
PU-P0-2.5PCL	321	11
PU-P0-5PCL	322	24
PU-P0-7.5PCL	324	38
PU-P1-0PCL	321	7
PU-P1-2.5PCL	324	20
PU-P1-5PCL	325	43
PU-P1-7.5PCL	326	68

### 3.2.2.2. Tensión deformación-Dureza Shore A y Ensayos de Adhesión y fuerza de cizalladura.

La resistencia a la tracción, elongación a la rotura y dureza Shore A para los porcentajes de 0, 5, 10, 20 en función del contenido de PCL se reportan en la Tabla 7.

Tabla 7. Propiedades mecánicas y de adhesión de los poliuretanos con contenidos de PCL (0, 5, 10 y 20%)

<b>Poliuretano (PU- Poliol%PCL)</b>	<b>Resistencia a la tracción (MPa)</b>	<b>Elongación de ruptura (%)</b>	<b>Dureza Shore A</b>
PU-CO-0PCL	0.82 ± 0.1	90 ± 5	49.1 ± 0.1
PU-CO-5PCL	1.22 ± 0.1	83 ± 5	54.4 ± 0.1
PU-CO-10PCL	1.16 ± 0.1	79 ± 5	53.4 ± 0.1
PU-CO-20PCL	0.85 ± 0.1	68 ± 5	50.3 ± 0.1
PU-P0-0PCL	2.52 ± 0.1	137 ± 5	60 ± 0.1
PU-P0-5PCL	3.27 ± 0.1	116.6 ± 5	61 ± 0.1
PU-P0-10PCL	3.33 ± 0.1	86.8 ± 5	59.8 ± 0.1
PU-P0-20PCL	3.2 ± 0.1	71.4 ± 5	56.2 ± 0.1
PU-P1-0PCL	61.7 ± 0.1	244.4 ± 5	67.3 ± 0.1
PU-P1-5PCL	40.7 ± 0.1	181.8 ± 5	62.8 ± 0.1
PU-P1-10PCL	16.8 ± 0.1	256.5 ± 5	60.1 ± 0.1
PU-P1-20PCL	6.2 ± 0.1	172.4 ± 5	60.7 ± 0.1

La resistencia a la tracción y la dureza Shore A aumentan mientras que la elongación a la ruptura disminuye al incrementar el contenido de PCL en el poliuretano (PCL es un polímero duro) en las muestras que utilizan un polioliol de mayor índice de hidroxilo. Es importante tener en cuenta que las propiedades de los materiales aumentan hasta un porcentaje máximo del 10% de PCL para el caso de los poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera (CO) y polioliol 0 (P0). Al aumentar el contenido de PCL se imparte flexibilidad a los segmentos duros del poliuretano debido a la estructura alifática del PCL. Al aumentar el tamaño de las cadenas del segmento duro se aumenta la probabilidad de obtener un poliuretano de estructura irregular debido a los impedimentos estereoquímicos. En el caso de los poliuretanos obtenidos a partir del polioliol 1 las propiedades disminuyen al incorporar PCL. Este resultado se puede explicar en términos del aumento en la separación de fases causada por el desorden entre los segmentos en dominios diferentes.

Como anteriormente se mencionó posterior a este estudio se realizó la síntesis de polioliolos con porcentajes de 2.5, 5 y 7.5 de PCL, para así analizar con más detalle el comportamiento de los materiales en este rango en donde las propiedades aumentaban.

En la Tabla 8 se puede observar el comportamiento de las propiedades descritas en el anterior estudio y adicionalmente la resistencia al corte y la prueba de adhesión en madera.

Tabla 8. Propiedades mecánicas y de adhesión de los poliuretanos

<b>Poliuretano (PU- Poliol%PCL)</b>	<b>Resistencia a la tracción (MPa)</b>	<b>Elongación de ruptura (%)</b>	<b>Dureza Shore A</b>	<b>Resistencia al corte (MPa) (madera)</b>	<b>Prueba de adhesión (resistencia a la rotura MPa) (madera)</b>
PU-P0-0PCL	4.6 ± 0.1	230 ± 5	50 ± 1	4.5	5.0
PU-P0-2.5PCL	4.8 ± 0.1	221 ± 5	53 ± 1	4.8	5.3
PU-P0-5PCL	5.1 ± 0.1	209 ± 5	57 ± 1	5.0	5.7
PU-P0-7.5PCL	5.3 ± 0.1	194 ± 5	58 ± 1	5.1	6.0
PU-P1-0PCL	5.4 ± 0.1	220 ± 5	60 ± 1	8.0	6.0
PU-P1-2.5PCL	5.7 ± 0.1	201 ± 5	63 ± 1	8.2	6.2
PU-P1-5PCL	6.0 ± 0.1	188 ± 5	66 ± 1	8.4	6.5
PU-P1-7.5PCL	6.3 ± 0.1	179 ± 5	68 ± 1	8.5	6.7

Al observar los datos obtenidos se mantiene un comportamiento similar de las propiedades en las muestras de 0% y 5% del estudio anterior. Existe un incremento mayor para las muestras PU-P1 que para las PU-P0 debido a que el aumento de los grupos hidroxilo genera una mayor estructura en la red. Este comportamiento puede ser explicado como un aumento de las fuerzas intermoleculares (puentes de hidrógeno) por un mayor porcentaje de PCL en el polímero, lo que crea mayor rigidez, debido a que aumenta la cohesión de los segmentos duros del poliuretano. El cambio en la elongación a la rotura está relacionado con el aumento de la cristalinidad del poliuretano. Se observó un comportamiento similar en las propiedades de adhesión del poliuretano. La resistencia al cizallamiento aumenta con altos niveles de PCL [54]. La presencia del PCL en los segmentos duros del poliuretano incrementan el entrecruzamiento físico en los poliuretanos y por lo tanto las propiedades mecánicas y de adhesión incrementan.

### **3.2.2.3. Análisis de Absorción de agua y degradación hidrolítica.**

La Figura 11.a muestra los resultados de absorción de agua en los poliuretanos. Se observa que al incrementar el contenido PCL aumenta la capacidad de absorción de agua del polímero. Sin embargo este cambio no es significativo. Dos fenómenos se producen con efectos opuestos, la capacidad de absorción de agua aumenta la hidrólisis debido al PCL, pero al adicionar PCL se incrementa el entrecruzamiento físico en la red de poliuretano porque se forman fuerzas intermoleculares de tipo puente de hidrógeno. El ángulo de contacto se midió usando el método de la gota (si la superficie es totalmente hidrófila, el ángulo de contacto es  $0^\circ$ , si la superficie es totalmente hidrofóbica, el ángulo de contacto es  $180^\circ$ ). La Figura 11.b muestra la variación en el ángulo de contacto en función del contenido de PCL. Para los poliuretanos generados usando polioles derivados de la modificación de aceite de higuera, el ángulo de contacto disminuye con el aumento de porcentaje de PCL.

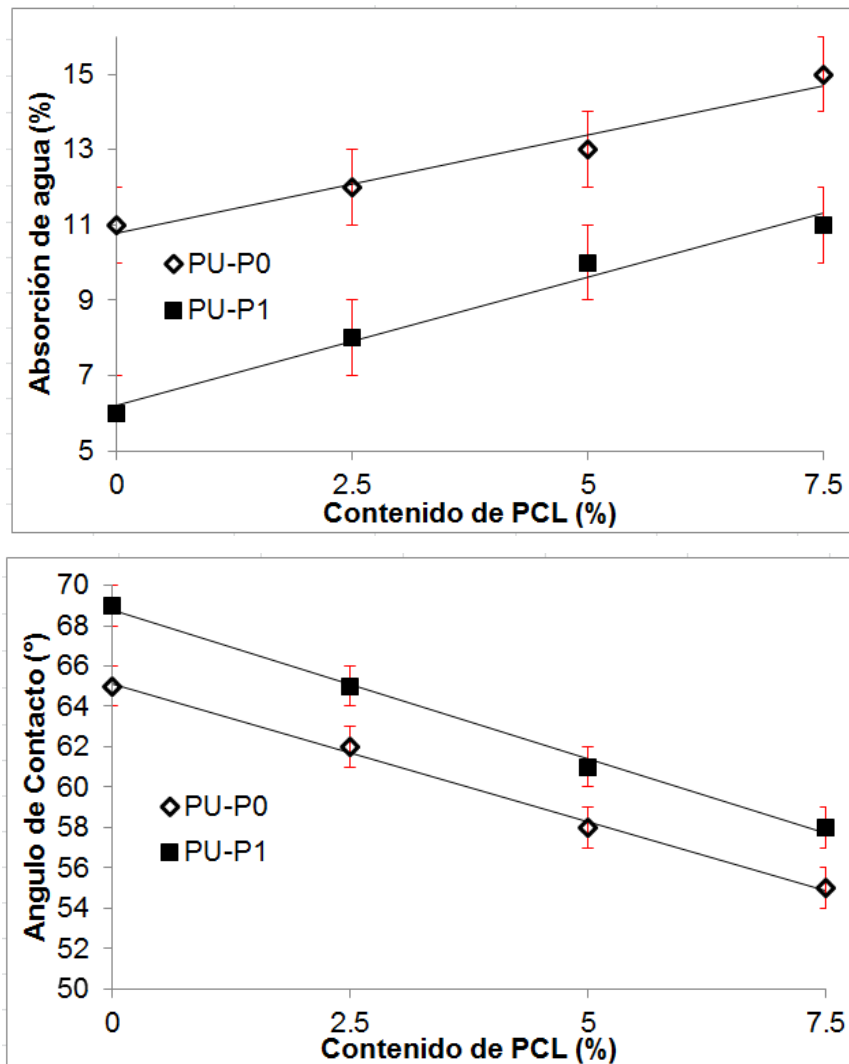


Figura 11. a. Absorción de agua en los poliuretanos y b. Variación en el ángulo de contacto vs PCL

En la Figura 12 se muestran los datos de pérdida de masa en la degradación hidrolítica de poliuretanos. Inicialmente la velocidad de degradación es elevada debido a la descomposición de los enlaces éster. Posteriormente, la velocidad de degradación disminuye ya que es más difícil que el disolvente penetre en la matriz de poliuretano. El aumento del contenido de PCL aumenta la pérdida de masa debido a la incorporación de los componentes hidrofílicos, y afecta de manera directa la velocidad de hidrólisis del enlace éster del PCL (degradación hidrolítica crea grietas en la superficie del polímero) [55].

Estudios previos muestran que la incorporación de PCL en los segmentos duros como un extensor de cadena mejora aún más el proceso de degradación [47]. Sin embargo, la velocidad de degradación es mayor cuando PCL hace parte de los segmentos blandos del poliuretano. Cuando se incorpora PCL la cristalinidad del material puede aumentar y la velocidad de degradación disminuir (como se muestra en los resultados de DSC para la Tg) [55].

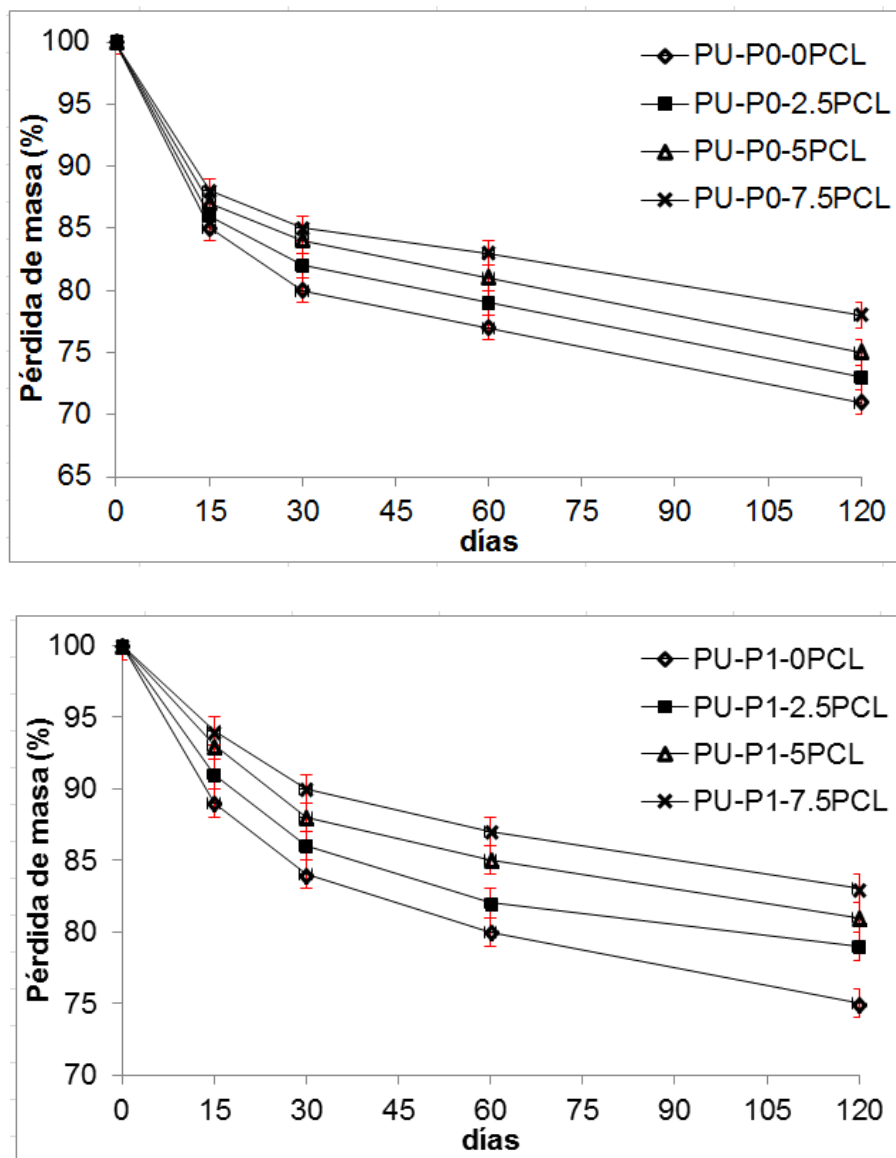


Figura 12. Pérdida de masa en la degradación hidrolítica de poliuretanos en PBS a. PU-P0 y b. PU-P1

### 3.3. COMPARACIÓN DEL ADHESIVO OBTENIDO CON ADHESIVOS MODIFICADOS Y COMERCIALES.

En la tabla 9 se observa las propiedades de resistencia al corte de adhesivos obtenidos por materia prima renovable, se presenta nuestro adhesivo y adhesivos que se obtuvieron de la modificación de almidón de papa- aceite de higuera (ALP-AH) [56], harina de soya- (ácido clorhídrico, sal e hidróxido de sodio) (HS-ClCaNa) [57], harina de soya-resina formaldehído (HS-RF)[58], harina de soya-anhídrido maléico-polietilennimina (HS-MAPEI)[59], harina de semilla de algodón-sulfuro de sodio (HA- SNa)[60], proteína de canola-poli (metacrilato de glicidilo) (PC-GMA)[61] y almidón de maíz-acetato de vinilo (AM-PVAc)[62]. Como se observa el valor de resistencia al corte de nuestra muestra es superior a las demás lo que corrobora que el aceite de higuera modificado con el pentaeritritol (segmento blando); y el diisocianato de isoforona y diol de poli (ε-caprolactona) (segmento duro), permite mejorar las resistencia al corte del adhesivo debido a que se incrementa el entrecruzamiento físico en los poliuretanos por la presencia del PCL.

Tabla 9. Resistencia al corte de diferentes adhesivos obtenidos por materia prima renovable.

<b>Adhesivo</b>	<b>Índice de hidroxilo</b>	<b>Resistencia al corte MPa (madera)</b>
ALP-AH	200	3.33±0.4
	300	4.5 ±0.8
HS- ClCaNa	-	0,85
HS-RF	-	1.21
HS-MAPEI	-	5.8
HA- SNa	-	4.14
PC-GMA	-	8.25 ±0.12
AM-PVAc	-	4.30±0.08
<b>PU-P1-7.5PCL</b>	<b>236</b>	<b>8.5</b>

En la tabla 10 y 11 se puede observar el comportamiento mecánico de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por distintas rutas. Se resalta el valor

de resistencia al corte de la muestra A-Aro2 que es superior al obtenido por nuestro adhesivo, esto se debe a que no hay enlaces éster en la redes, además existen cortas longitudes de cadena, lo que disminuye el peso molecular y aumenta la densidad de reticulación, sin embargo en las otras muestras estos valores de resistencia son menores que él nuestro gracias a la presencia del PCL.

La muestra A-Aro2 es un adhesivo de poliuretano (PU) que proviene de un polioliol de poliéster (2.95 g), obtenido por la reacción de un derivado de aceite de ricino y un diol (etilenglicol) ambos de 0.5 moles, más un aducto de diisocianato aromático (7.05 g). [63]

La muestra CAS 400 es un adhesivo adhesivos de poliuretano utilizando polioles de baja viscosidad, obtenidos a partir de residuos de celulosa (papel de revista = 5 g), aceite higuera (150) ml de aceite y 0,4% (w / w) de hidróxido de litio. [64]

La muestra PU2-0.8 es un adhesivos de poliuretano (PU) a base de aceite de ricino, TDI (5 g de cada uno), y los catalizadores en unas concentraciones DBTL / TEDA de 0.8/0.14 (% en peso) sin disolvente. [65]

Tabla 10. Resistencia al corte de adhesivos obtenidos por diferentes rutas a partir de aceite de higuera

Adhesivo	Método de modificación	Modificador	Catalizador	Relación NCO/OH	Índice de hidroxilo	Resistencia al corte MPa (madera)
A-Aro2	Transesterificación	Etilenglicol	Dilaurato de dibutilestano (DBTDL=0.05%)	1.3	306	9.7
CAS 400	Glucólisis	Etilenglicol	Dilaurato de dibutilestano (DBTDL=0.5%)	1.2	400	4.2±2
PU2-0.8	Transesterificación	Sin modificar	Dilaurato de dibutilestano (DBTDL=) 0.8% Trietilendiamina (TEDA=0.14%)	2	-	2,28 ±0.22
PU-P1-7.5PCL	Transesterificación	Pentaeritritol	Óxido de Plomo (PbO= 0.05)	1	236	8.5



Tabla 11. Propiedades mecánicas de adhesivos (PU) a base de aceite de higuera.

<b>Adhesivo</b>	<b>Dureza Shore A</b>	<b>Resistencia a la tracción (MPa)</b>
PU2-0.8	51 ( $\pm 3$ )	0.6104 $\pm$ 0.04
PU-P1-7.5PCL	68 $\pm$ 1	6.3 $\pm$ 0.1

Por último el adhesivo de poliuretano (PU) con mejores resultados sintetizado en nuestro laboratorio se comparó con varios adhesivos disponibles comercialmente de uso común para la unión de madera. Los adhesivos utilizados para este estudio comparativo son adhesivo A = Dunlop, Dunlop®, la India; B = Fevicol®, Pidilite, India; C = Araldite®, Vantico AG, Basilea, Suiza [56]; y D = adhesivo PU sintetizado en nuestro laboratorio. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Comparación con otros adhesivos disponibles comercialmente

<b>Adhesivo</b>	<b>Resistencia a la tracción (MPa)</b>
A. Dunlop adhesive	1.2 $\pm$ 0.4
B. Fevicol	2.02 $\pm$ 0.7
C. Araldites	2.83 $\pm$ 0.9
D. Adhesivo PU sintetizado	8.5 $\pm$ 0.5

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES

1. El porcentaje máximo de PCL en los poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera (CO) y poliol 0 (P0) es del 10%, debido a que si se supera este valor la estructura alifática característica del PCL imparte flexibilidad a los segmentos duros del poliuretano y no mejoran las propiedades del material. Para los poliuretanos obtenidos a partir del poliol 1 las propiedades disminuyen al incorporar PCL, esto se debe a un aumento en la separación de fases causada por el desorden entre los segmentos en dominios diferentes. Las propiedades mecánicas y de adhesión de los poliuretanos a partir del aceite de higuera y los polioles P0 y P1 son mayores si agregamos al sistema PCL en porcentajes que van desde 0-7.5%.
2. Los poliuretanos generados usando polioles derivados de la modificación de aceite de higuera disminuyen su ángulo de contacto con el aumento de porcentaje de PCL, esto se debe a que al adicionar PCL se incrementa el entrecruzamiento físico en la red de poliuretano. El aumento del contenido de PCL incrementó la velocidad de degradación, pero no de manera significativa, aunque si aumentó en el poliuretano la cantidad de enlaces de hidrógeno y de esta manera se mejoró la reticulación física del polímero y se redujo la degradación a pesar de la incorporación de enlaces éster fácilmente hidrolizables del PCL.
3. Basándose en los resultados, los materiales generados pueden ser candidatos para biomateriales. Poliuretanos elastoméricos que contienen PCL en la estructura de segmento duro podrían tener una tasa de degradación deseable para aplicaciones en ingeniería de tejidos debido a que segmentos hidrolizables se incorporan en la estructura del polímero.

## **RECOMENDACIONES**

- 1.** Evaluar los métodos de obtención de los poliuretanos disminuyendo cada vez más el uso de reactivos de alto costo, para que el proceso sea más viable para una producción a nivel industrial.
- 2.** Es importante seguir trabajando en el estudio de adhesión en otros sustratos para evaluar el comportamiento de estos adhesivos y enfocarlos hacia diferentes aplicaciones a nivel industrial.
- 3.** Teniendo en cuenta las propiedades de degradabilidad que se estudiaron, se recomienda explorar la posibilidad de utilizarlos como materiales para implantes quirúrgicos.
- 4.** Se recomienda explorar otros mecánicos de degradación de los materiales obtenidos.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Oprea S. and Doroftei F. Biodegradation of polyurethane acrylate with acrylated epoxidized soybean oil blend elastomers by *Chaetomium globosum*. *International Biodeterioration & Biodegradation*; Vol. 65: 533–538. 2011.
2. Sathiskumar P.S., Madras G. Synthesis, characterization, degradation of biodegradable castor oil based polyesters. *Journal de Polymer degradation and stability*. Vol. 96: 1695-1704. 2011.
3. Karak N. Vegetable Oil-Based Polymers. *Properties, Processing and Applications*. Pages: 247-270. 2012.
4. Aranguren MI, González JF and Mosiewicki MA. Biodegradation of a vegetable oil based polyurethane and wood flour composites. *Polymers Testing*. Vol. 31: 7–15. 2012.
5. Ferreira P, Pereira R, Coelho JFJ, Silva AFM and Gil MH. Modification of the biopolymer castor oil with free isocyanate groups to be applied as bioadhesive. *International Journal of Biological Macromolecules*; Vol .40: 144–152. 2007.
6. Miaoa S., Wang P., Sua Z., Zhang S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Journal Actabiomaterialia*. Vol. 10: 1692-1704. 2014.
7. Raquez J-M., Deléglise M., Lacrampe M-F., Krawczak P. Thermosetting (bio) materials derived from renewable resources: a critical review. *Progress in Polymer Science*. Vol. 35(4):487–509. 2010.
8. Szycher, M. “Szycher’s Handbook of Polyurethanes”, *CRC Press, Boca Raton, Florida*. 1999.
9. Productos químicos Adhesivos y Selladores: Mercados Globales, Aarkstore.com de 3<sup>a</sup> Edición. Recuperado de <http://yoospain.appspot.com/article/2012-chemicals-adhesives-and-sealants-global-markets-3rd-edition-aarkstore-com>. Fecha de consulta Enero 2013.
10. Acevedo N. Efecto de algunas modificaciones físicas y químicas sobre las propiedades funcionales y nutricionales del almidón de ñame (*Discorea alata*). Trabajo de grado.

Facultad de Agronomía. Escuela de Agronomía. Universidad Central de Venezuela. Maracay, Estado Aragua. 2011.

11. Maleki E., Kheireddine A. M., Meriam N. Castor oil — a more suitable feedstock for enzymatic production of methyl esters. *Fuel Processing Technology*. Vol. 112: 129-132. 2013.
12. Aranguren MI, González JF and Mosiewicki MA. Biodegradation of a vegetable oil based polyurethane and wood flour composites. *Polymers Testing*; Vol 31: 7–15. 2012.
13. Conde A. Cinemática de la transesterificación del aceite de higuera. Proyecto de grado, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, 1970.
14. Valero M. F. Pulido J. E.; Ramírez A.; Cheng Z, Síntesis de poliuretanos a partir de polioles obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol. *Química Nova*. Vol. 31 (8): 2076-2082. 2008.
15. Ramezani K., Rowshanzamir S., Eikani M.H. Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters. *Energy*. Vol. 35: 4142-4148. 2010.
16. Louise L, Sousa, Izabelly L. Lucena F., Fernandes A.N. Transesterification of castor oil: Effect of the acid value and neutralization of the oil with glycerol. *Fuel Processing Technology*. Vol. 91: 194-196. 2010.
17. Tang J, Zhang Z, Song Z, Chen L, Hou X, Yao K. Synthesis and characterization of elastic aliphatic polyesters from sebacic acid, glycol and glycerol. *Europe Polymers Journal*. Vol. 42: 3360-3366. 2009.
18. F. Seniha Güner, Yusuf Yagci, A. Tuncer Erciyas. Polymers from triglyceride oils. *Processing Polymers. Sci*. Vol. 31: 633-670. 2006.
19. Diaz G. A., Sotolongo P. J. Modelación matemática de la reacción de transesterificación. *Tecnología Química*. Vol. 27 (3): 9-16. 2007.
20. Bhabhe M. D. Athawale V. D. Chemoenzymatic Synthesis of urethane on special functional group oil. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 69: 1451-1458. 1998.
21. Sanmathi C. S. Prasannakumar S. Sherigara B. S. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly (2-ethoxyethyl metacrylate):

- synthesis, chemical, mechanical, thermal properties, and morphology. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 94: 1029-1034.2004.
22. Valero M. F. Pulido J. E.; Ramírez A.; Cheng Z. Determinación de la densidad de entrecruzamiento de poliuretanos obtenidos a partir de aceite de ricino modificado por transesterificación. *Polímeros*. Vol.19 (1): 14-21. 2009
  23. Howard GT. Polyurethane biodegradation. In: Singh SN, editor. *Microbial degradation of xenobiotics, 14*. Heidelberg Dordrecht London, NY: Springer. Pages: 371–94. 2012
  24. Pardo Y, González S. Utilización del subproducto vegetal generado en la elaboración de edulcorantes de *Stevia* como material de relleno reforzante en elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera. *Revista Virtual Pro - Procesos Industriales*. Vol. 109: 23-29. 2011.
  25. Chernga J., Houa T., Shihb M. F., Talsmac H., Hennink W. E. Polyurethane-based drug delivery systems. *International Journal of Pharmaceutics*. Vol. 450: 145-162. 2010.
  26. Mark, H. F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (3rd Edition). West Sussex, Reino Unido: John Wiley & Sons. 2004.
  27. Tighzert, et al. Preparation and properties of starch thermoplastics modified with waterborne polyurethane from renewable resource. *Polymer*. Vol. 46: 863 -9870. 2005.
  28. Yun-Jun Lan L., Shu-Fen Z. Synthesis and properties of waterborne polyurethane dispersion with lions in the soft segments. *Journal of Polymer Research*. Vol. 13 (6). 2006.
  29. Yeganeh H., et al. Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks base on castor oil and poly (ethylene glycol). *Polymer Degradation and Stability*. Vol.92: 480-489.2007.
  30. Tecnología de los plásticos. Recuperado de <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2012/11/policaprolactona-pcl.html>. Fecha de consulta Enero 2014.
  31. Jiang X., Li J., Ding M. Synthesis and degradation of nontoxic biodegradable waterborne polyurethanes elastomer with poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(ethylene glycol) as soft segment. *European Polymer Journal*. Vol. 43: 1838–1846. 2007.

32. J.J. Guan, K.L. Fujimoto, M.S. Sacks, W.R. Wagner. Preparation and characterization of highly porous, biodegradable polyurethane scaffolds for soft tissue applications. *Biomaterials*, Vol.26 (18): 3961–3971. 2005.
33. J.J. Guan, M.S. Sacks, E.J. Beckman, W.R. Wagner. Synthesis, characterization, and cytocompatibility of elastomeric, biodegradable poly(ester-urethane)ureas based on poly(caprolactone) and putrescine. *Journal Biomedical Materials Res*, Vol. 61 (3): 493–503. 2002.
34. J.J. Stankus, J.J. Guan, K. Fujimoto, W.R. Wagner. Microintegrating smooth muscle cells into a biodegradable, elastomeric fiber matrix. *Biomaterials*. Vol. 27 (5): 735–744. 2006.
35. Loctite Worldwide Design Handbook. Loctite 2<sup>a</sup> Edición, 1995.
36. Duncan B. Broughton B. “Characterizing strength of adhesion”. Crown Copyright 2004, Julio 2004.
37. Esposito Corcione C., Prinari P. Cannoletta D., Mensitieri G., Maffezzoli A. Synthesis and characterization of clay-nanocomposite solvent-based polyurethane adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. Vol. 28: 91–100. 2008.
38. Mishra D., SINHA V. K. Eco-economical polyurethane wood adhesives from cellulosic waste: Synthesis, characterization and adhesion study. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. Vol. 30: 47–54. 2010.
39. Prashantha P., K. Vasanth Kumar Pai, B. S. Sherigara, S. Prasannakumar. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly (2-hydroxyethylmethacrylate): Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. *Bull. Mater. Sci*. Vol. 24 (5): 535-538. 2001.
40. Valero M, Pulido JE, Ramírez A and Cheng, Z. Simultaneous interpenetrating polymer networks of polyurethane from pentaerythritol–modified castor oil and polystyrene: structure–property relationships. *J Am Oil Chem Soc*. Vol. 86: 383–392. 2009.
41. Ivan Javni, Zoran S. Petrovic, Andrew Guo, Rachel Fuller. Thermal stability of polyurethanes base on vegetable oils. *Journal of applied polymer science*. Vol. 77. 1723-1734. 2000.

42. Suthar. Thermal stability of castor Oil based interpenetrating polymer networks. *Termochimica Acta*, Pag. 228,213-218. 1993.
43. Siddaramaiah. Interpenetrating polymer Networks from castor Oil-based polyurethane and polystyrene. *Polymer*. Vol. 63: 305-309. 1999.
44. United States Patent 6,359,023. Kluth y colaboradores. Polyurethane prepolymer containing NCO groups. Marzo 19. 2002.
45. Dutta S and Karak N. Effect of the NCO/OH ratio on the properties of Mesua Ferrea L. seed oil-modified polyurethane resins. *Polymers International*; Vol. 55: 49–56. 2006.
46. Guan J, Sacks MS, Beckman EJ and Wagner WR. Biodegradable poly(ether ester urethane)urea elastomers based on poly(ether ester) triblock copolymers and putrescine: synthesis, characterization and cytocompatibility. *Biomaterials*. Vol. 25: 85–96. 2004.
47. Tatai L, Moore TG, Adhikari R, Malherbe F, Jayasekara R, Griffiths I, et al. Thermoplastic biodegradable polyurethanes: the effect of chain extender structure on properties and in-vitro degradation. *Biomaterials*. Vol. 28: 5407–5417. 2007.
48. Petrovic Zoran S, Ferguson James, Hudson Nick, Javni Ivan y Vranes Marija. The effect of hard segment structure on rheological properties of solutions of segmented polyurethanes. *European Polymer Journal*. Vol. 28: 637-642. 1992.
49. United States Patent Application 20030088054. Chasar Dwight W. y colaboradores. Method of making oleochemical oil-based polyols. Mayo 8. 2003.
50. Baron A, Rodriguez-Hernandez J, Ibarboure E, Derail C and Papon, E. Adhesives based on polyurethane graft multiblock copolymers: tack, rheology and first morphological analyses. *Int J Adhes Adhes*. Vol. 29: 1–8. 2009.
51. Luaciane L. Monteavaro. Isabel C. Riegel. Cesar L. Petzhold. Dimitiros samios. Thermal stability of soy-based polyurethanes. *Polímeros ciencia y tecnología*. Vol. 15(2). 2005.
52. Mehdi Barikani, Hepburn C. The relative thermal stability of polyurethane elastomers. III: Influence of chain extender structure. *Cellular polymers*. Vol. 6(2): 47-66. 1987.



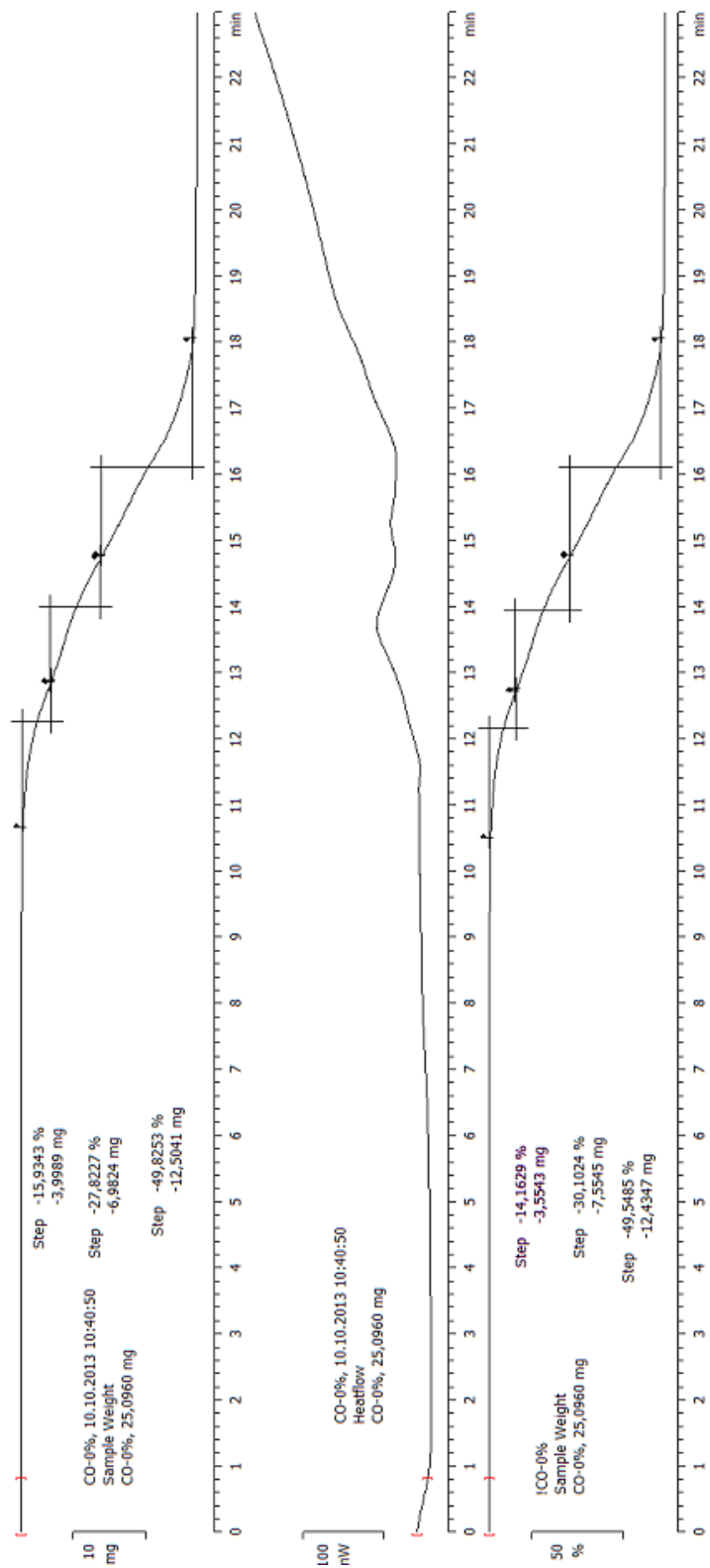
53. Guan J, Sacks MS, Beckman EJ and Wagner WR. Synthesis, characterization, and cytocompatibility of elastomeric, biodegradable poly(ester-urethane)ureas based on poly(caprolactone) and putrescine. *J Biomed Mater Res*. Vol. 61: 493–503. 2002.
54. Ashton JH, Mertz JA, Harper JL, Slepian MJ, Mills JL, McGrath DV, et al. Polymeric endoaortic paving: mechanical, thermoforming, and degradation properties of polycaprolactone/polyurethane blends for cardiovascular applications. *Acta Biomater*. Vol. 7: 287–294. 2011
55. Sathiskumar PS and Madras G. Synthesis, characterization, degradation of biodegradable castor oil based polyesters. *Polymer Degrad Stabil*. Vol. 96: 1695–1704. 2011.
56. Sandip D. Desai, Jigar V. Patel, Vijay Kumar Sinha. Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. Vol. 23: 393–399. 2003.
57. Qiaojia L., Nairong C., Liping B., Mizi F. Development and mechanism characterization of high performance soy-based bio-adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. Vol.34: 11–162. 2012.
58. H. Lei nG. Du, Z. Wu, X. Xi, Z. Dong. Cross-linked soy-based wood adhesives for plywood. *International Journal of Adhesion & Adhesive*. Vol. 50: 199–203. 2014.
59. Yuan Liu, Kaichang Li. Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. Vol. 27: 59–67. 2007.
60. Zhongqi H., Dorselyn C. Chapital, Huai N. Cheng, Michael K. Dowd. H. Lei nG. Du, Z. Wu, X. Xi, Z. Dong. Comparison of adhesive properties of water- and phosphate buffer-washed cottonseed meals with cottonseed protein isolate on maple and poplar veneers. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. Vol. 50: 102–106. 2014.
61. Chanchan W., Jianping W., Guy M. B. Preparation and characterization of canola protein isolate–poly(glycidyl methacrylate) conjugates: A bio-based adhesive. *Industrial Crops and Products* Vol. 57: 124–131. 2014.

62. Zhenjiong W., Zhaofeng L., Zhengbiao G., Yan H., Li Cheng. Preparation, characterization and properties of starch-based wood adhesive. *Carbohydrate Polymers*. Vol. 88: 699–706. 2012.
63. Keyur P. S., Sujata S. K., Natvar K. P., Animesh K. R. Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. Vol. 23: 269–275. 2003.
64. Deepak M., Vijay K. S. . Eco-economical polyurethane wood adhesives from cellulosic waste: Synthesis, characterization and adhesion study. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. Vol: 30: 47–54. 2010.
65. Silva B., Santana R., Forte M. A solventless castor oil-based PU adhesive for wood and foam substrates. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. Vol. 30: 559–565. 2010.

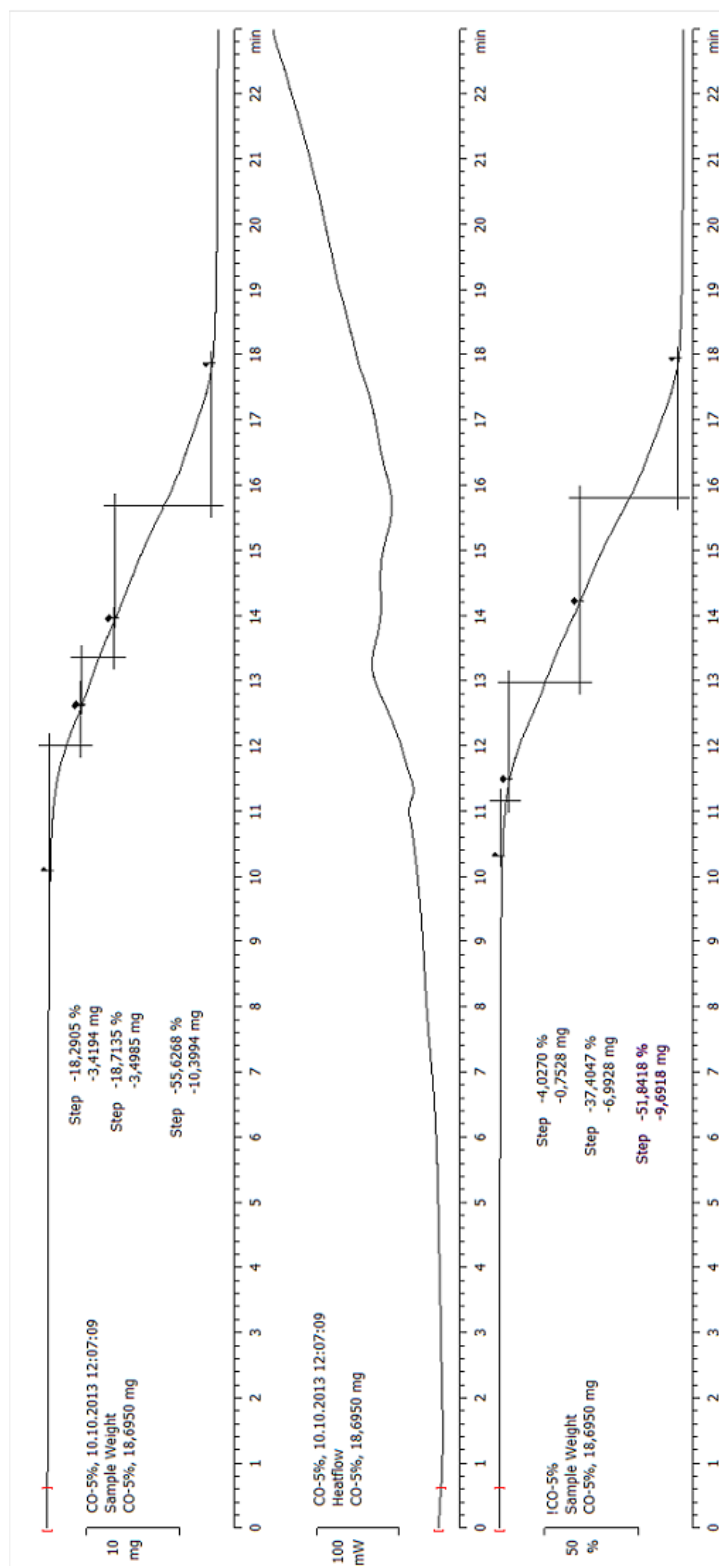
## **ANEXOS**

**ANEXO 1. COPIA DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS REALIZADOS A  
LOS ELASTOMEROS DE POLIURETANO.**

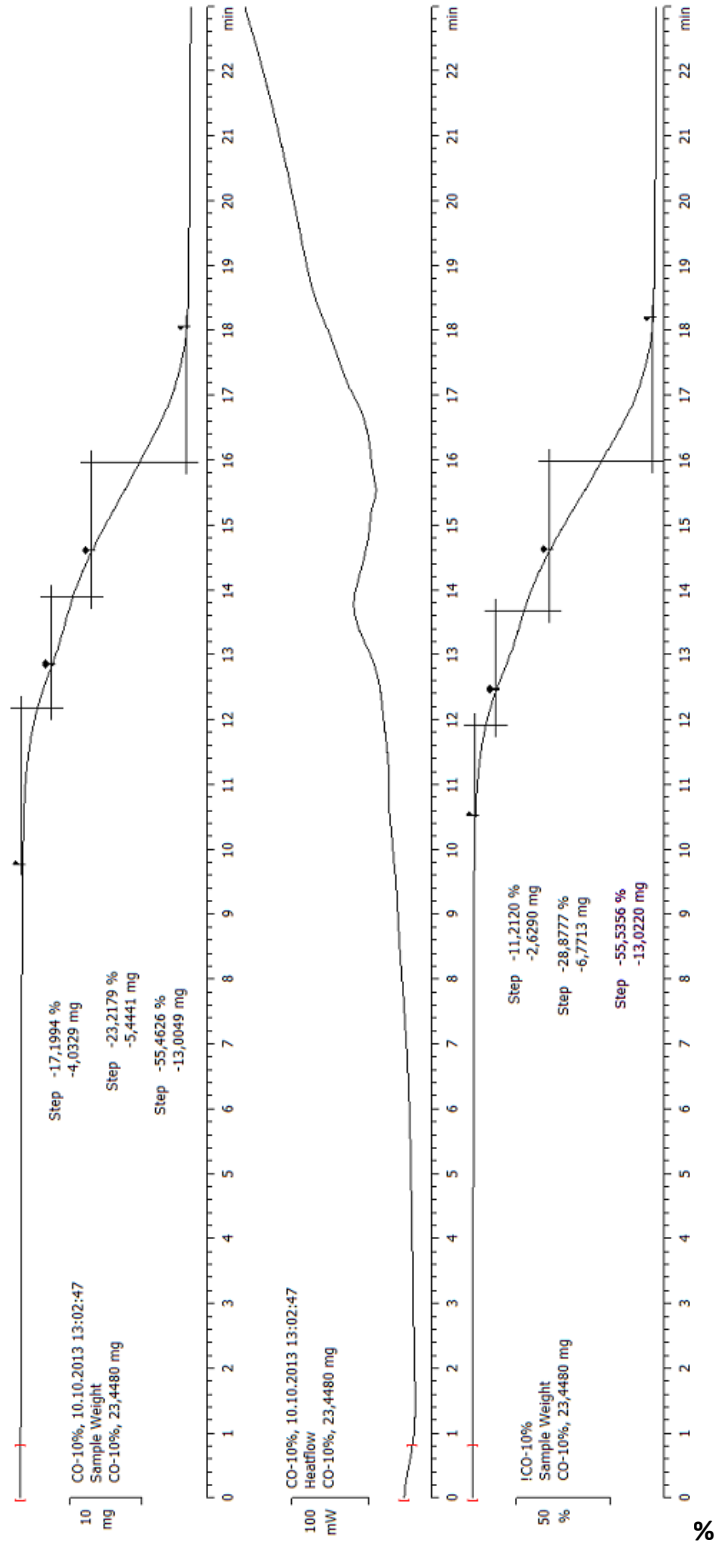
# TGA para poliuretano preparado con aceite de higuera sin modificar con 0% de PCL



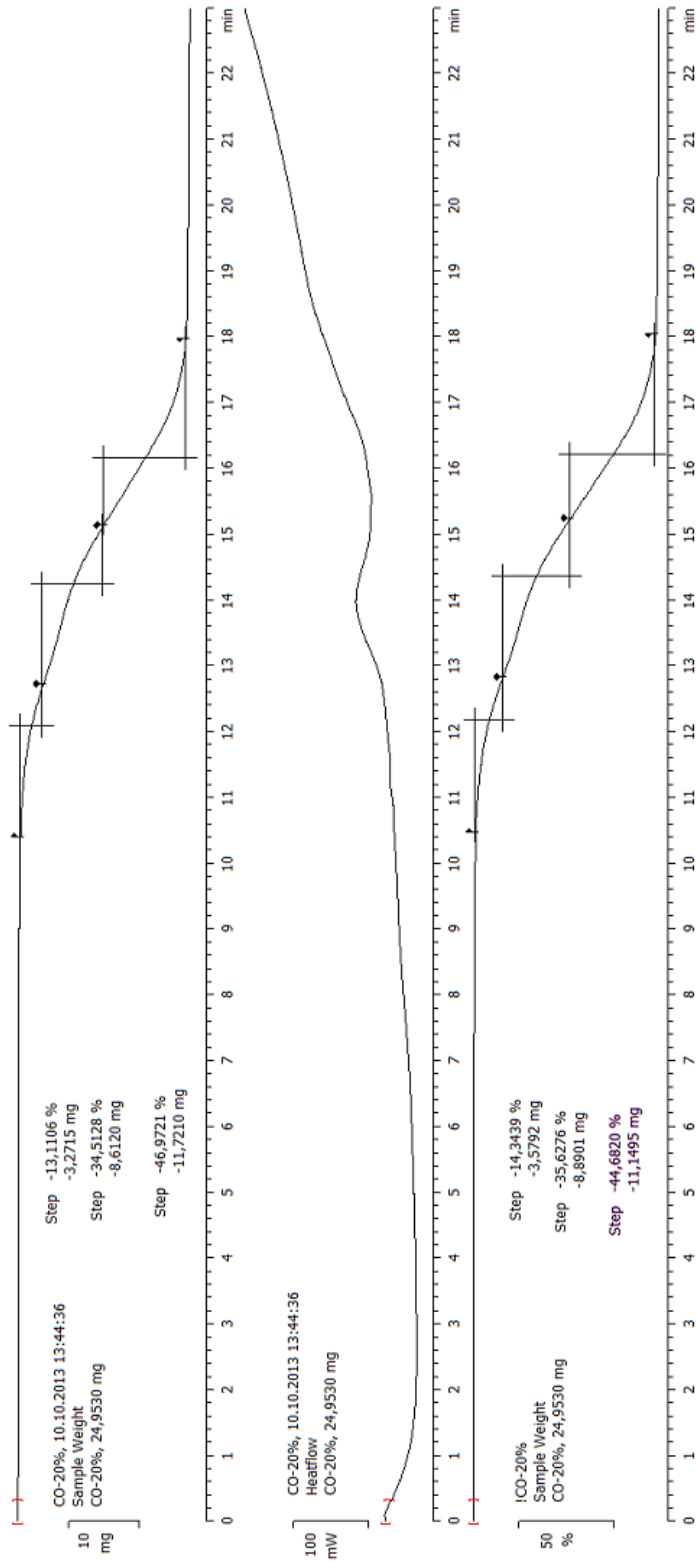
TGA para poliuretano preparado con aceite de higuera sin modificar con 5% de PCL



TGA para poliuretano preparado con aceite de hugerilla sin modificar con 10% de PCL

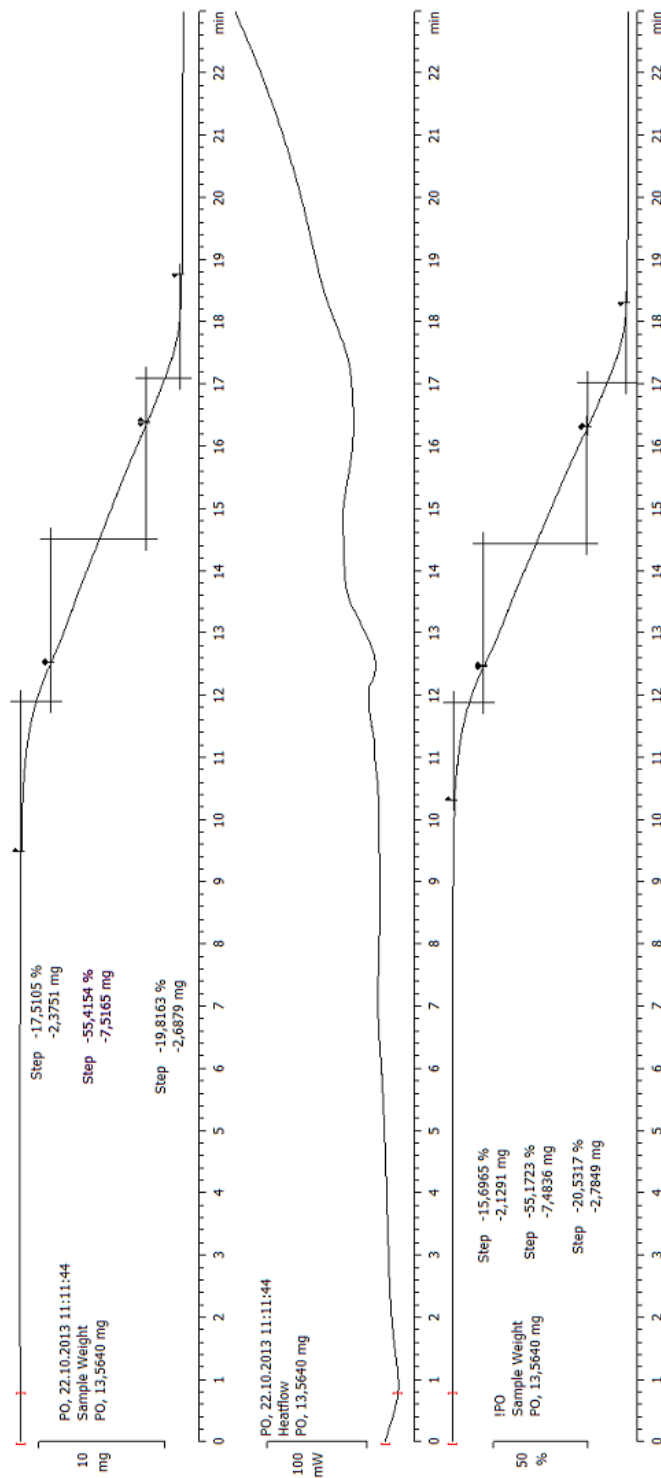


TGA para poliuretano preparado con aceite de huguerrilla sin modificar con 20% de PCL

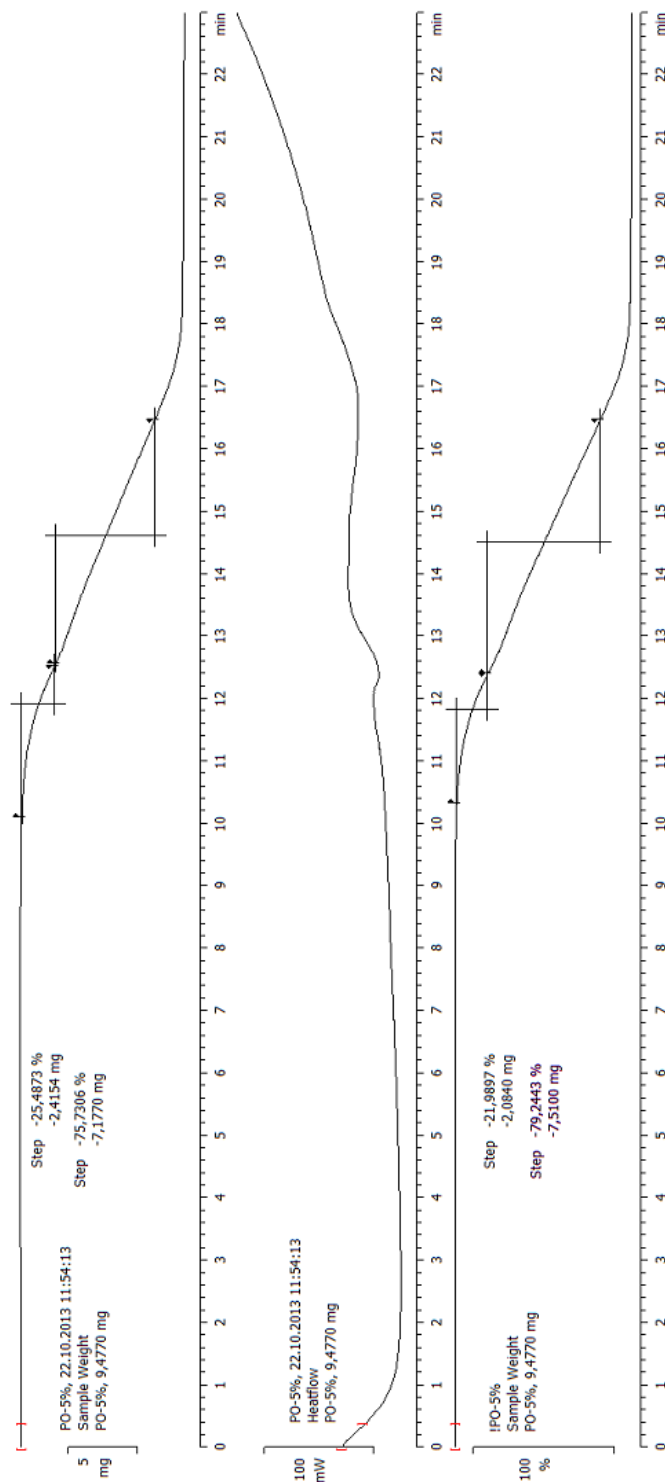




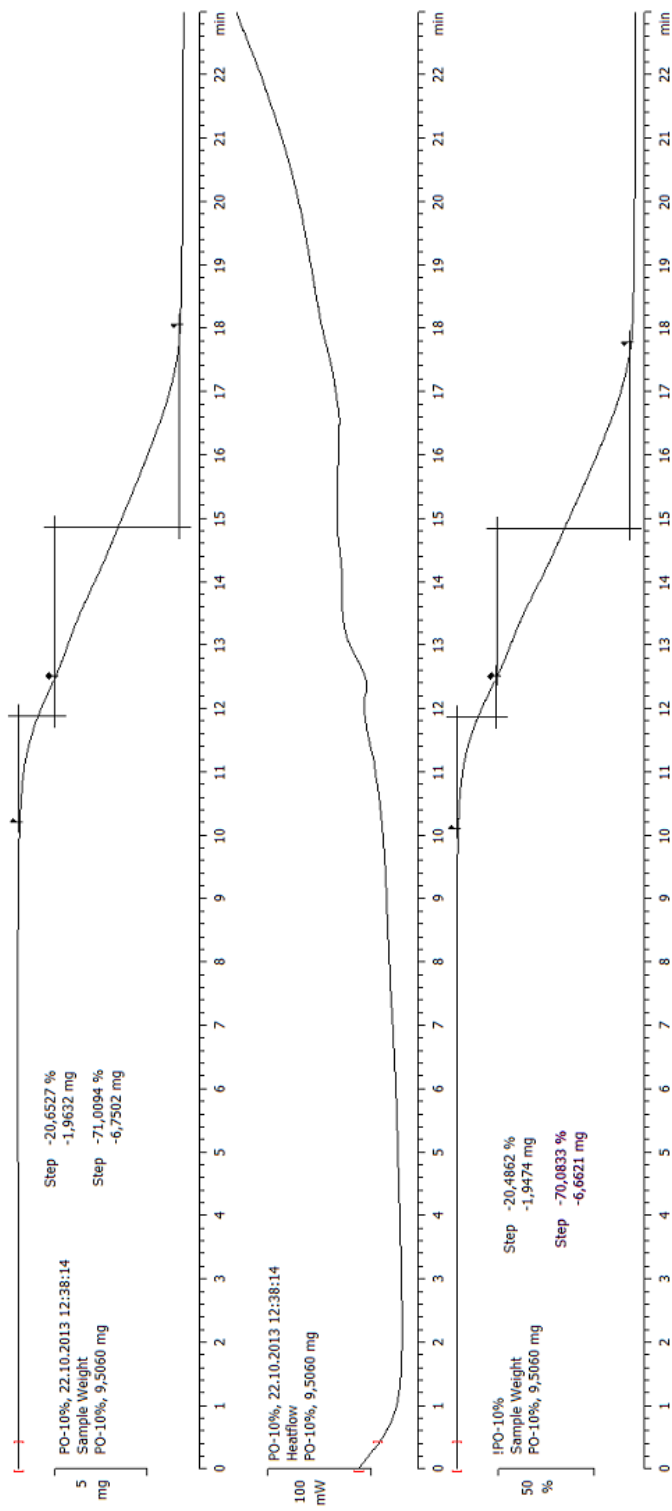
**TGA para poliuretano preparado con aceite de hugerilla modificado Poliul 0 (1,32%  
pentaeritritol/mol de aceite de higerilla) con 0% de PCL**



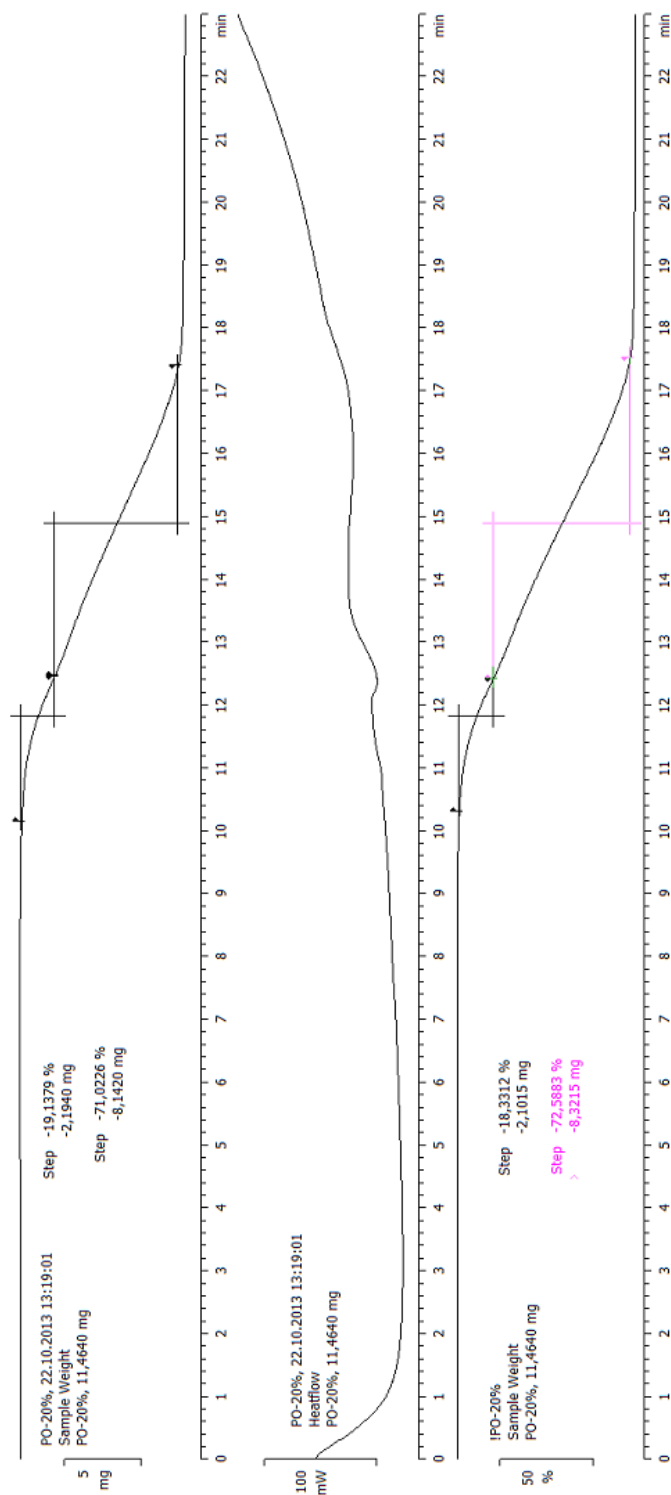
**TGA para poliuretano preparado con aceite de hugerilla modificado Polioli 0 (1,32%)  
pentaeritritol/mol de aceite de higerilla) con 5% de PCL**



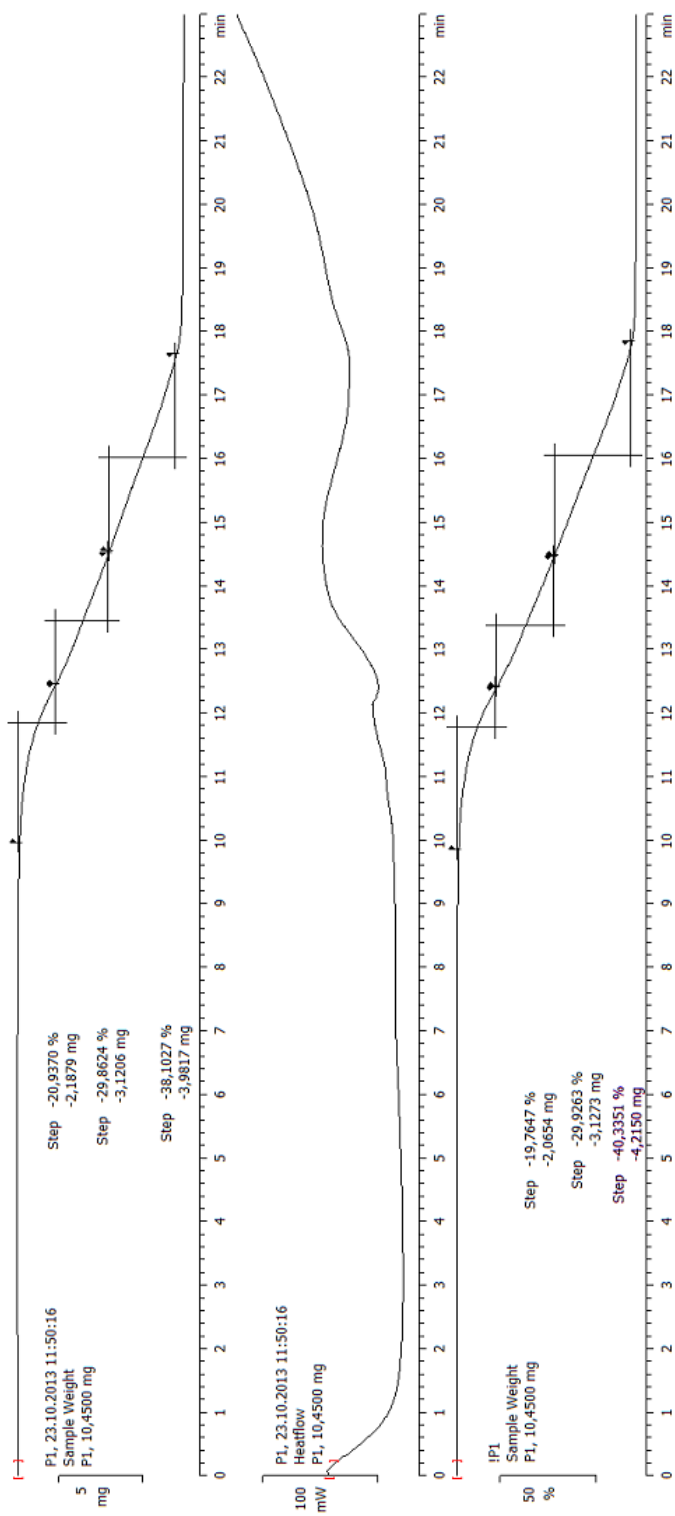
**TGA para poliuretano preparado con aceite de hugerilla modificado Poliul 0 (1,32%)  
pentaeritritol/mol de aceite de higerilla) con 10% de PCL**



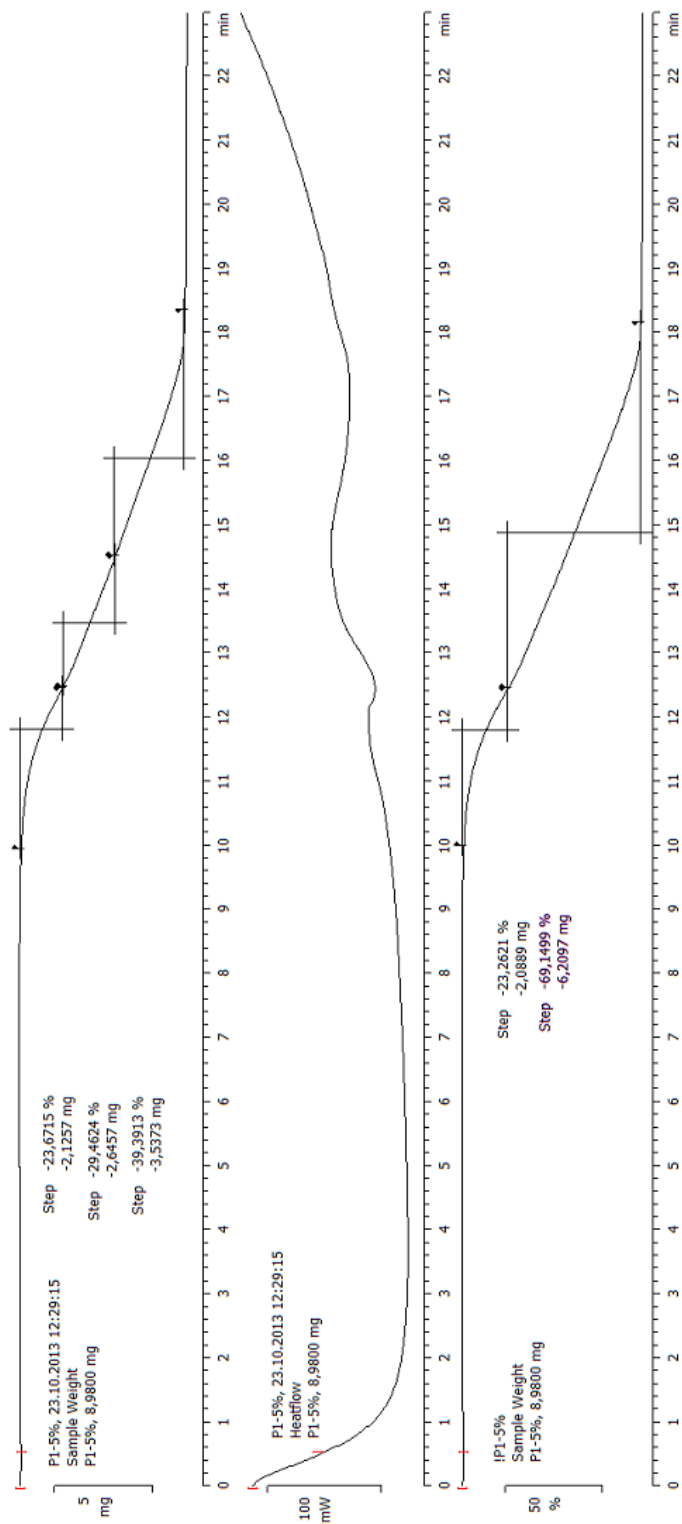
**TGA para poliuretano preparado con aceite de hugerilla modificado Polioli 0 (1,32%)  
pentaeritritol/mol de aceite de higerilla) con 20% de PCL**



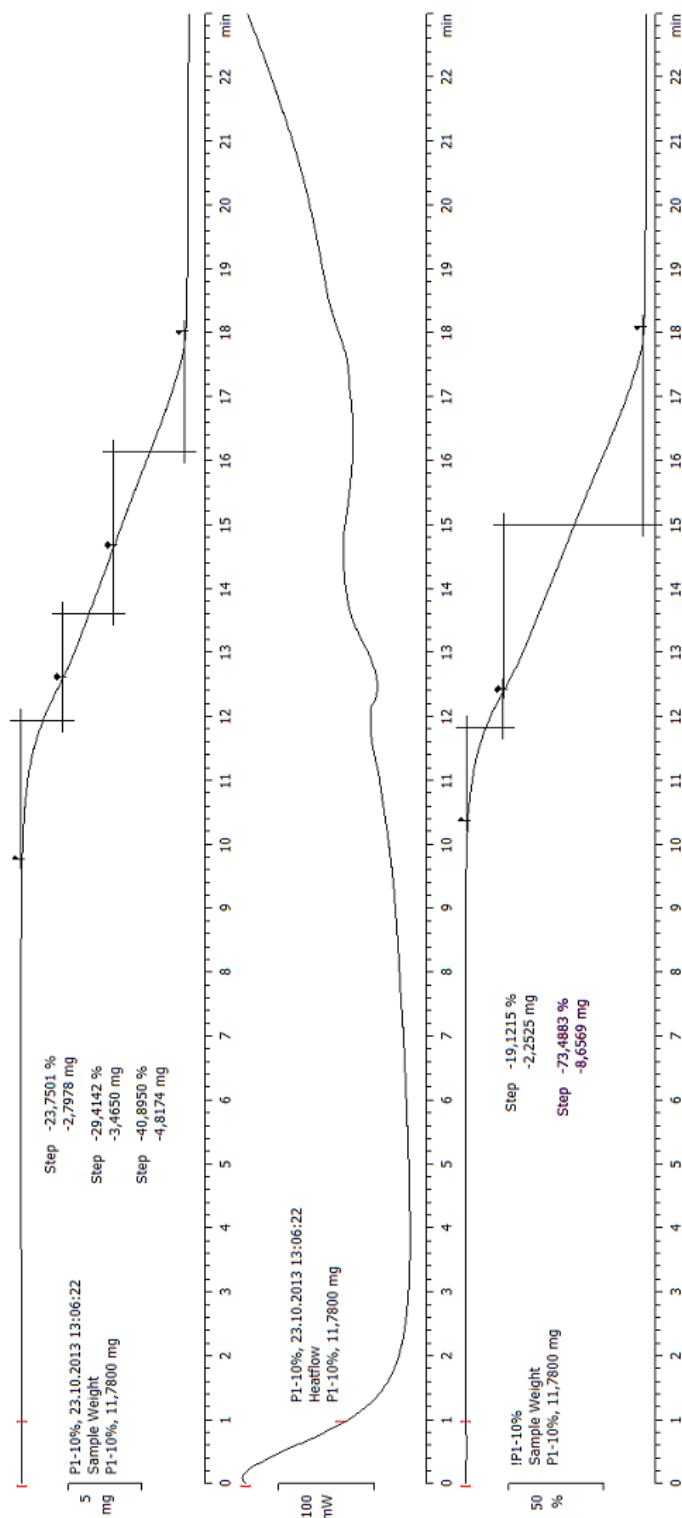
**TGA para poliuretano preparado con aceite de hugerilla modificado Polirol 1 (2,64%)  
pentaeritritol/mol de aceite de higerilla) con 0% de PCL**



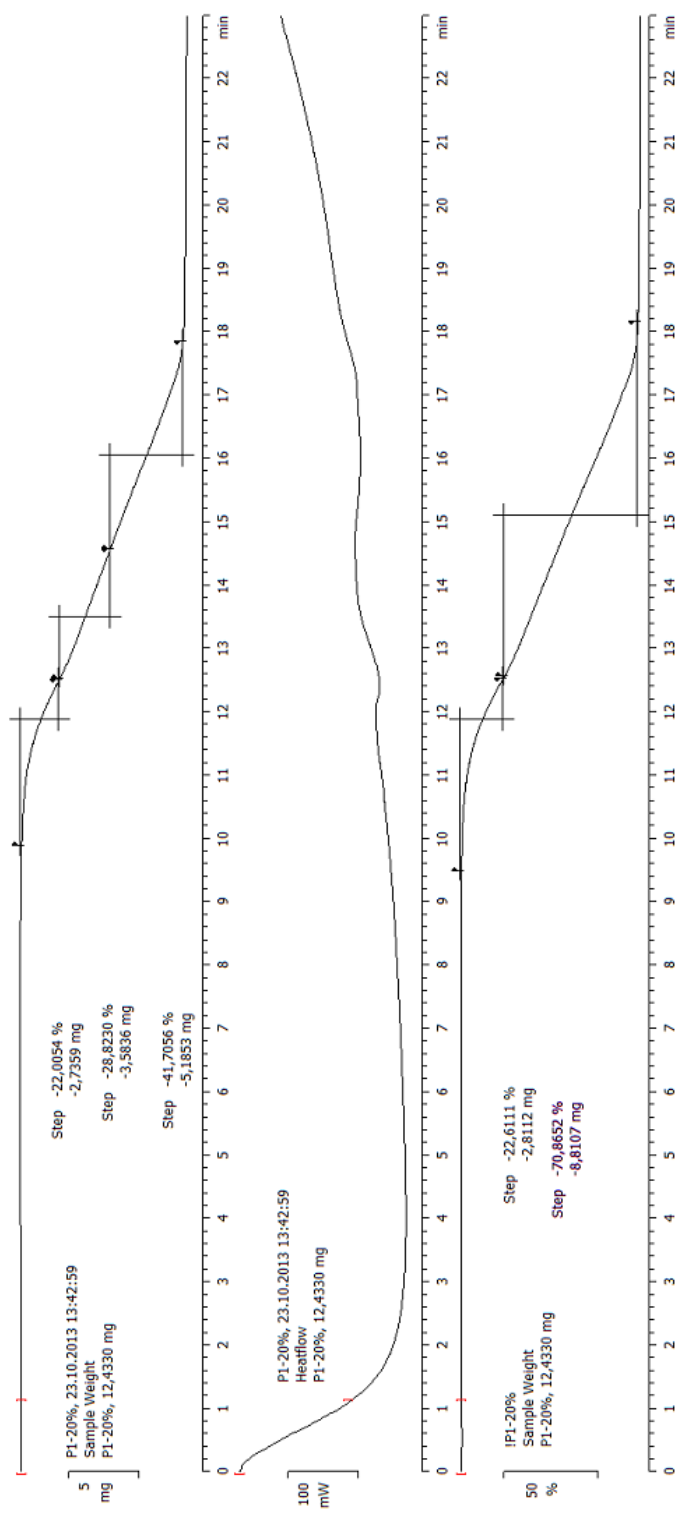
**TGA para poliuretano preparado con aceite de hugerilla modificado Poliol 1 (2,64%)  
pentaeritritol/mol de aceite de higerilla) con 5% de PCL**



**TGA para poliuretano preparado con aceite de hugerilla modificado Poliol 1 (2,64%)  
pentaeritritol/mol de aceite de higerilla) con 10% de PCL**



**TGA para poliuretano preparado con aceite de hugerilla modificado Polioli 1 (2,64%)  
pentaeritritol/mol de aceite de higerilla) con 20% de PCL**





**ANEXO 2. RESULTADOS PRUEBAS DE DUREZA REALIZADOS A LOS  
POLIURETANOS.**

## Resultados pruebas de Dureza Shore A

COMPUESTO	DATO										Análisis estadístico	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Desviación Estándar	Valor Promedio
Aceite Higuerrilla	46.00	47.00	46.00	47.00	50.00	52.00	52.00	50.00	50.00	51.00	2.378141198	49.1
Aceite Higuerrilla 5% PCL	56	54	56	56	53	53	54	52	56	54	1.505545305	54.4
Aceite Higuerrilla 10% PCL	50	54	54	53	53	51	54	56	54	55	1.776388346	53.4
Aceite Higuerrilla 20% PCL	46	49	50	51	51	50	52	50	52	52	1.82878223	50.3
Poliol 0	61	60	58	59	60	61	60	59	60	62	1.154700538	60
Poliol 0.5%PCL	58	62	60	62	60	60	60	59	58	61	1.414213562	60
Poliol 0.10%PCL	59	62	61	62	61	60	59	60	57	57	1.813529401	59.8
Poliol 0.20% PCL	56	56	57	57	55	55	58	57	55	56	1.032795559	56.2
Poliol 1	67	69	68	66	70	66	68	65	66	68	1.567021236	67.3
Poliol 1.5% PCL	62	64	64	61	62	63	62	63	65	62	1.229272594	62.8
Poliol 1.10% PCL	61	58	61	60	61	60	62	60	58	60	1.286668398	60.1
Poliol 1.20% PCL	62	61	60	62	60	60	61	59	62	60	1.059349905	60.7

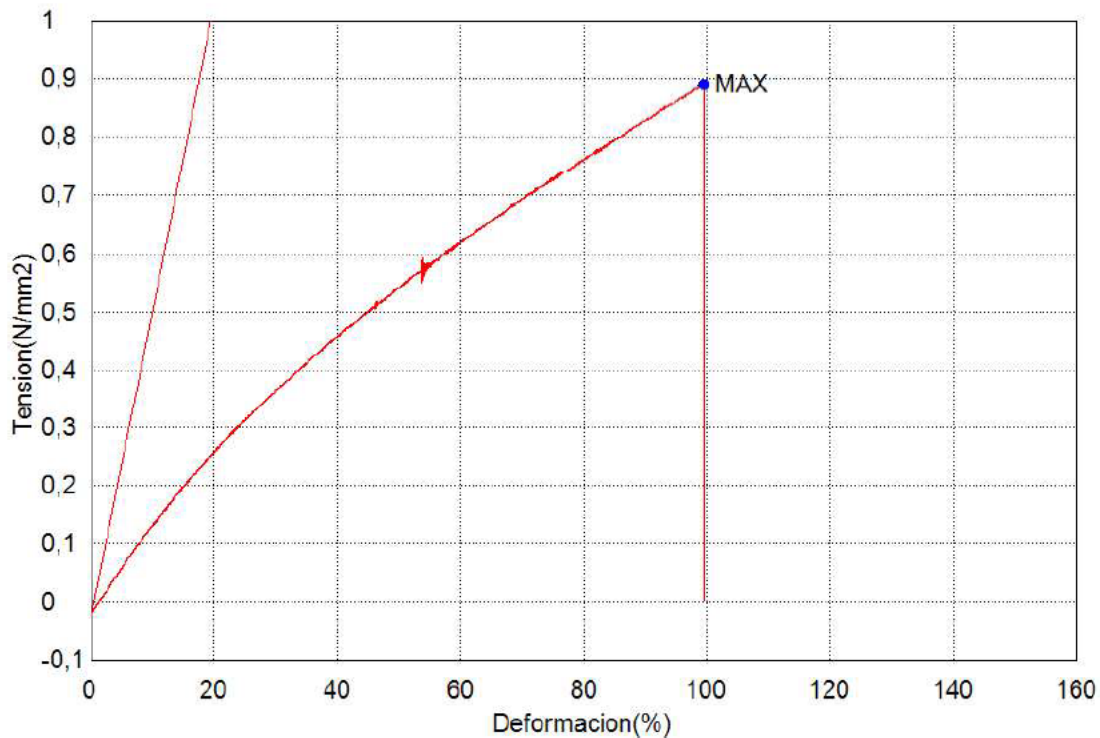
**ANEXO 3. COPIA DE ANÁLISIS DE PRUEBAS DE TENSIÓN REALIZADOS A  
LOS POLIURETANOS.**

**Prueba Tensión-Deformación muestra Aceite de Higerilla sin modificar (CO) con 0% de PCL**

Nombre de archivo de ensayo	CO2.xtel	Nombre de metodo de ensayo	
Fecha de informe	27/11/2013	Fecha de ensayo	27/11/2013
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	25mm/min	Forma	Plana
Nº de partidas:	1	Nº de muestras:	1

Nombre Parametros	M.Elastico Deformacion 0,05 – 0,025 % Unidad N/mm2	Max._Fuerza Calc. at Entire Areas N	Max._Tension Calc. at Entire Areas N/mm2	Max. _Desplazamiento Calc. at Entire Areas mm
1 _ 1	5,27405	18,4695	0,88987	39,7855
Desviacion Estandar	--	--	--	--
Mediana	5,27405	18,4695	0,88987	39,7855

Nombre Parametros	Max._Deformacion Calc. at Entire Areas %	Energia1 Calc. at Entire Areas J	Pend._Standard Deformacion 0,05 – 0,025 % Unidad N/mm
1 _ 1	99,4638	0,41991	2,73660
Desviacion Estandar	--	--	--
Mediana	99,4638	0,41991	2,73660

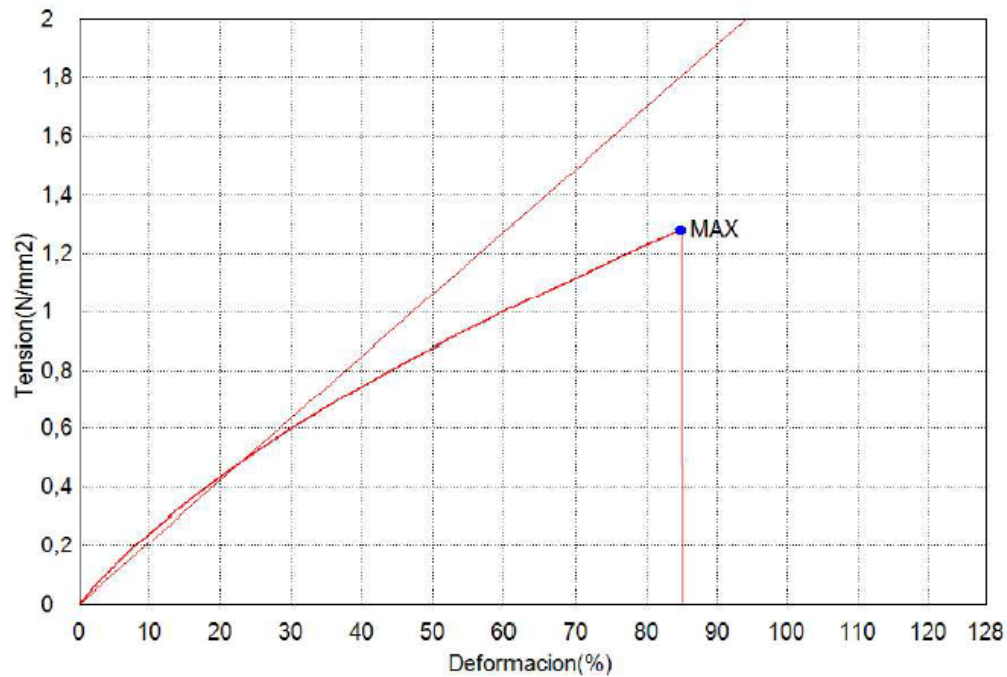


**Prueba Tensión-Deformación muestra Aceite de Higerilla sin modificar (CO) con 5% de PCL**

Nombre de archivo de ensayo	CO4-5%.xtd	Nombre de metodo de ensayo	Aceite CO.xml
Fecha de informe	29/11/2013	Fecha de ensayo	29/11/2013
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	25mm/min	Forma	Plana
Nº de partidas:	1	Nº de muestras:	1

Nombre Parametros	M.Elastico Deformacion 0,05 – 0,25 % N/mm2	Max_Fuerza Calc. at Entire Areas N	Max_Tension Calc. at Entire Areas N/mm2	Max._Desplazamiento Calc. at Entire Areas mm
1_1	2,12509	19,5003	1,28102	33,9224
Media	2,12509	19,5003	1,28102	33,9224
Desviacion Estandar	--	--	--	--
Mediana	2,12509	19,5003	1,28102	33,9224

Nombre Parametros	Max_Deformacion Calc. at Entire Areas %	Energia1 Calc. at Entire Areas J
1_1	84,8059	0,38250
Media	84,8059	0,38250
Desviacion Estandar	--	--
Mediana	84,8059	0,38250

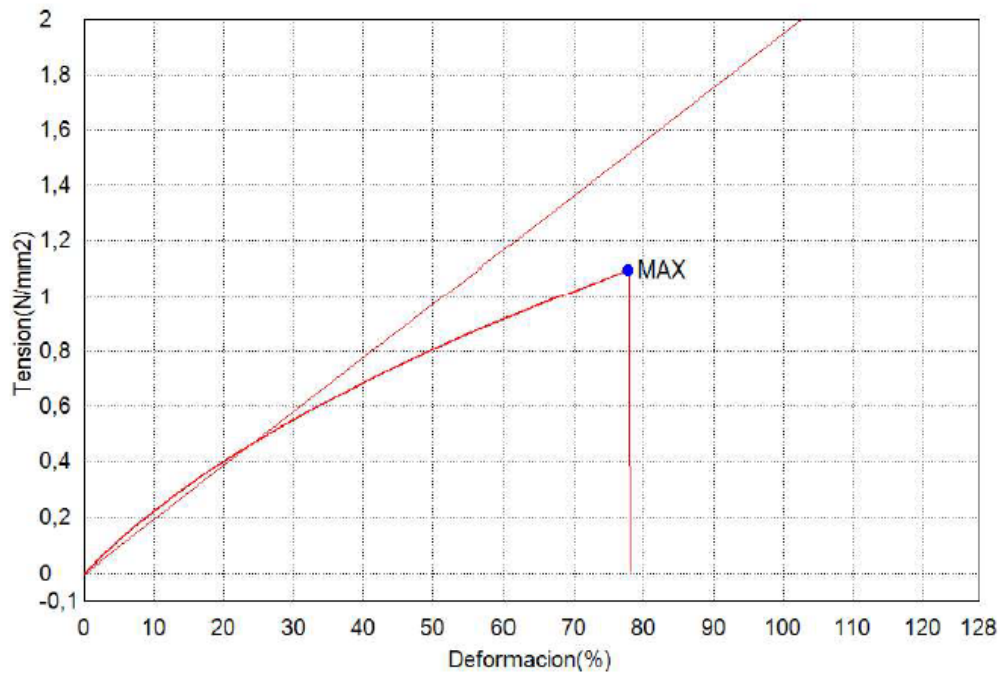


**Prueba Tensión-Deformación muestra Aceite de Higerilla sin modificar (CO) con 10% de PCL**

Nombre de archivo de ensayo	CO4-10%.xtel	Nombre de metodo de ensayo	Aceite CO.xmel
Fecha de informe	29/11/2013	Fecha de ensayo	29/11/2013
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	25mm/min	Forma	Plana
Nº de partidas:	1	Nº de muestras:	1

Nombre Parametros	M.Elastico Deformacion 0,05 - 0,25 % Unidad N/mm2	Max._Fuerza Calc. at Entire Areas N	Max._Tension Calc. at Entire Areas N/mm2	Max._Desplazamiento Calc. at Entire Areas mm
1_1	1,95268	17,6692	1,09730	31,0800
Media	1,95268	17,6692	1,09730	31,0800
Desviacion Estandar	--	--	--	--
Mediana	1,95268	17,6692	1,09730	31,0800

Nombre Parametros	Max._Deformacion Calc. at Entire Areas %	Energia I Calc. at Entire Areas J
1_1	77,7000	0,31856
Media	77,7000	0,31856
Desviacion Estandar	--	--
Mediana	77,7000	0,31856

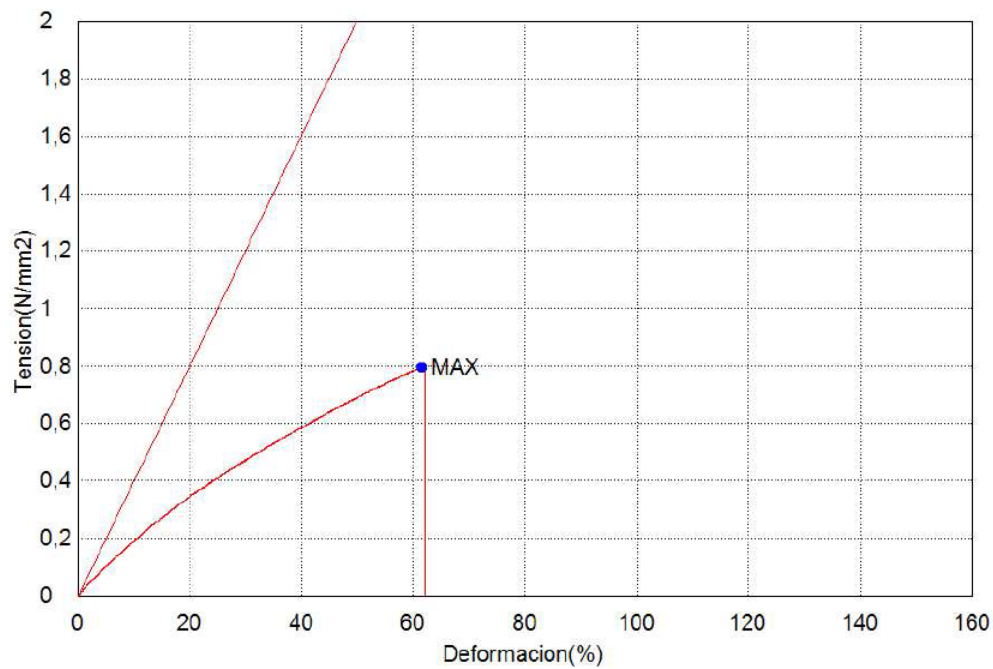


**Prueba Tensión-Deformación muestra Aceite de Higerilla sin modificar (CO) con 20% de PCL**

Nombre de archivo de ensayo	CO3-20%.xtel	Nombre de metodo de ensayo	Aceite CO.xml
Fecha de informe	27/11/2013	Fecha de ensayo	27/11/2013
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	25mm/min	Forma	Plana
Nº de partidas:	1	Nº de muestras:	1

Nombre Parametros Unidad	M.Elastico Deformacion 0,025 - 0,05 % N/mm2	Max._Fuerza Calc. at Entire Areas N	Max._Tension Calc. at Entire Areas N/mm2	Max._Desplazamiento Calc. at Entire Areas mm
1 _ 1	4,02016	15,1348	0,79531	24,6063
Desviacion Estandar	--	--	--	--
Mediana	4,02016	15,1348	0,79531	24,6063

Nombre Parametros Unidad	Max._Deformacion Calc. at Entire Areas %	Energia1 Calc. at Entire Areas J
1 _ 1	61,5156	0,21642
Desviacion Estandar	--	--
Mediana	61,5156	0,21642

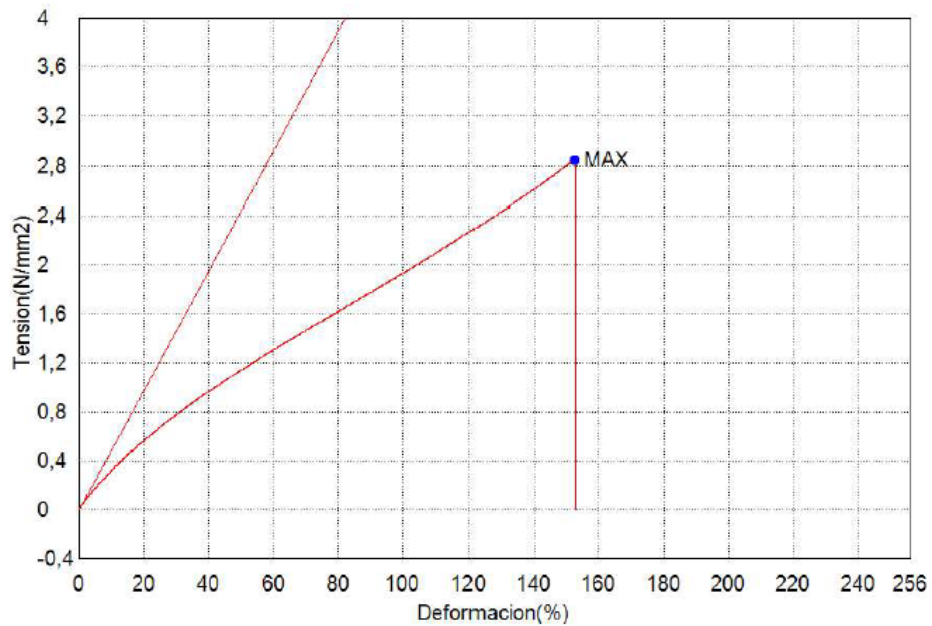


**Prueba Tensión-Deformación muestra Aceite de Higerilla modificado Poliol 0 (1,32%)  
pentaeritritol/mol de aceite de higerilla) con 0% de PCL**

Nombre de archivo de ensayo	PO3-0%.xtel	Nombre de metodo de ensayo	Aceite CO.xml
Fecha de informe	29/11/2013	Fecha de ensayo	29/11/2013
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	25mm/min	Forma	Plana
Nº de partidas:	1	Nº de muestras:	1

Nombre Parametros	M.Elastico Deformacion 0,05 - 0,25 % Unidad N/mm2	Max_Fuerza Calc. at Entire Areas N	Max_Tension Calc. at Entire Areas N/mm2	Max. Desplazamiento Calc. at Entire Areas mm
1_1	4,87948	48,2575	2,84836	61,0109
Media	4,87948	48,2575	2,84836	61,0109
Desviacion Estandar	--	--	--	--
Mediana	4,87948	48,2575	2,84836	61,0109

Nombre Parametros	Max_Deformacion Calc. at Entire Areas %	Energia1 Calc. at Entire Areas J
1_1	152,527	1,58666
Media	152,527	1,58666
Desviacion Estandar	--	--
Mediana	152,527	1,58666



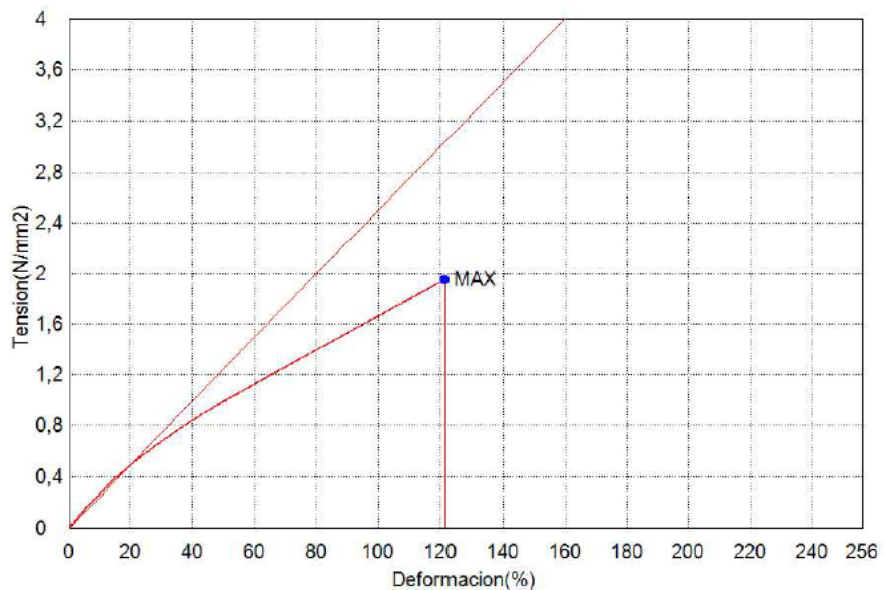


**Prueba Tensión-Deformación muestra Aceite de Higerilla modificado Poliol 0 (1,32%)  
pentaeritritol/mol de aceite de higerilla) con 5% de PCL**

Nombre de archivo de ensayo	PO3-5%.xtel	Nombre de metodo de ensayo	Aceite CO.xmel
Fecha de informe	29/11/2013	Fecha de ensayo	29/11/2013
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	25mm/min	Forma	Plana
Nº de partidas:	1	Nº de muestras:	1

Nombre Parametros	M.Elastico Deformacion 0,05 - 0,25 % N/mm2	Max._Fuerza Calc. at Entire Areas N	Max._Tension Calc. at Entire Areas N/mm2	Max. _Desplazamiento Calc. at Entire Areas mm
1_1	2,50592	29,7761	1,95189	48,5026
Media	2,50592	29,7761	1,95189	48,5026
Desviacion Estandar	--	--	--	--
Mediana	2,50592	29,7761	1,95189	48,5026

Nombre Parametros	Max._Deformacion Calc. at Entire Areas %	Energia1 Calc. at Entire Areas J
1_1	121,257	0,81533
Media	121,257	0,81533
Desviacion Estandar	--	--
Mediana	121,257	0,81533

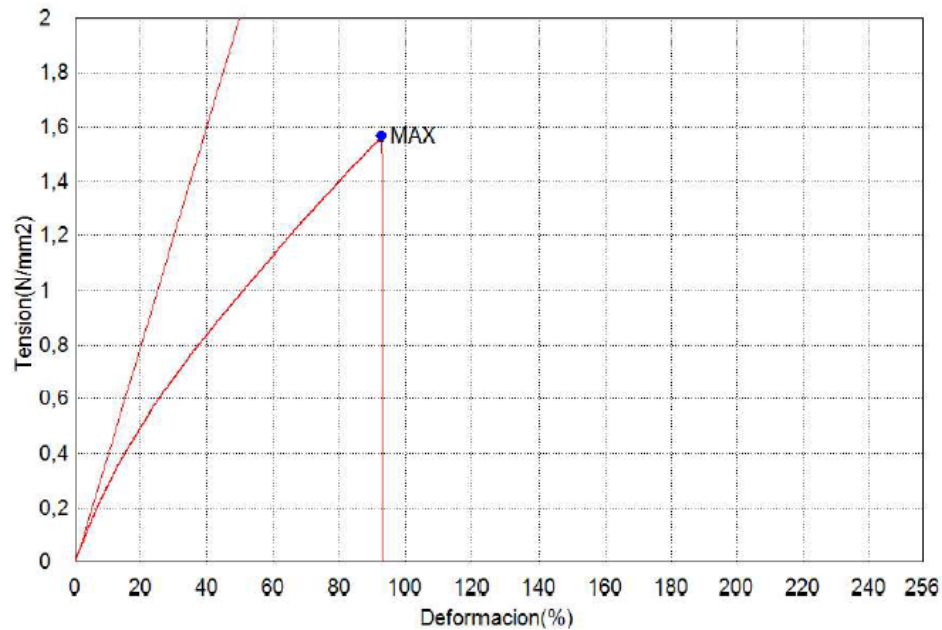


**Prueba Tensión-Deformación muestra Aceite de Higerilla modificado Poliol 0 (1,32%)  
pentaeritritol/mol de aceitede higerilla) con 10% de PCL**

Nombre de archivo de ensayo	PO3-10%.xtel	Nombre de metodo de ensayo	Aceite CO.xml
Fecha de informe	29/11/2013	Fecha de ensayo	29/11/2013
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	25mm/min	Forma	Plana
Nº de partidas:	1	Nº de muestras:	1

Nombre Parametros	M.Elastico Deformacion 0,05 - 0,25 % Unidad N/mm2	Max_Fuerza Calc. at Entire Areas N	Max_Tension Calc. at Entire Areas N/mm2	Max. _Desplazamiento Calc. at Entire Areas mm
1_1	4,03971	31,2901	1,56793	37,0844
Media	4,03971	31,2901	1,56793	37,0844
Desviacion Estandar	--	--	--	--
Mediana	4,03971	31,2901	1,56793	37,0844

Nombre Parametros	Max_Deformacion Calc. at Entire Areas %	Energia1 Calc. at Entire Areas J
1_1	92,7110	0,66432
Media	92,7110	0,66432
Desviacion Estandar	--	--
Mediana	92,7110	0,66432

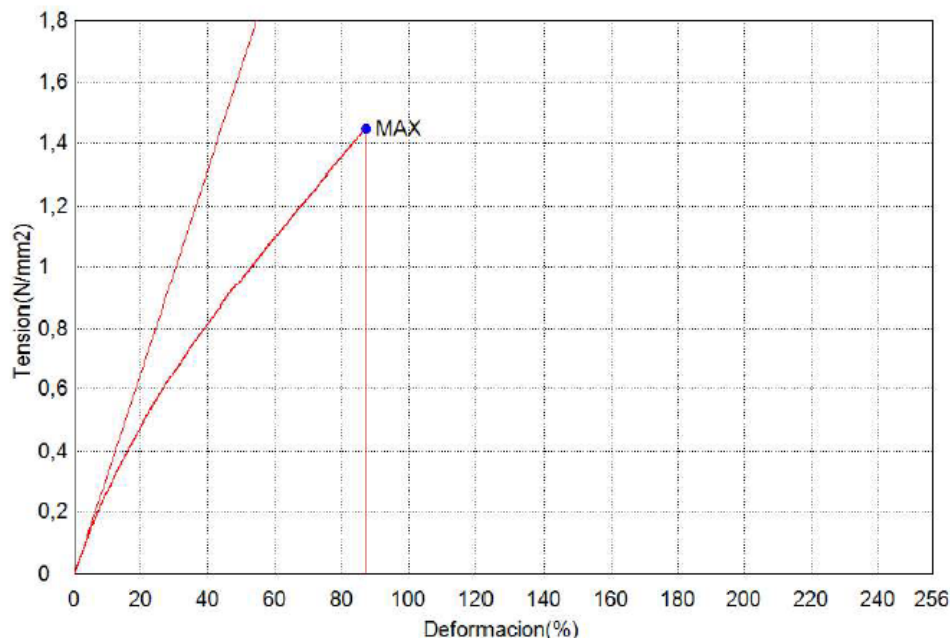


**Prueba Tensión-Deformación muestra Aceite de Higerilla modificado Poliol 0 (1,32% pentaeritritol/mol de aceitede higerilla) con 20% de PCL**

Nombre de archivo de ensayo	PO3-20%.xtel	Nombre de metodo de ensayo	Aceite CO.xml
Fecha de informe	29/11/2013	Fecha de ensayo	29/11/2013
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	25mm/min	Forma	Plana
Nºde partidas:	1	Nºde muestras:	1

Nombre Parametros	M.Elastico Deformacion 0,05 – 0,25 % Unidad N/mm2	Max._Fuerza Calc. at Entire Areas Unidad N	Max._Tension Calc. at Entire Areas Unidad N/mm2	Max._Desplazamiento Calc. at Entire Areas Unidad mm
1_1	3,31606	29,0497	1,44643	34,8561
Media	3,31606	29,0497	1,44643	34,8561
Desviacion Estandar	--	--	--	--
Mediana	3,31606	29,0497	1,44643	34,8561

Nombre Parametros	Max._Deformacion Calc. at Entire Areas Unidad %	Energia1 Calc. at Entire Areas Unidad J
1_1	87,1403	0,58154
Media	87,1403	0,58154
Desviacion Estandar	--	--
Mediana	87,1403	0,58154

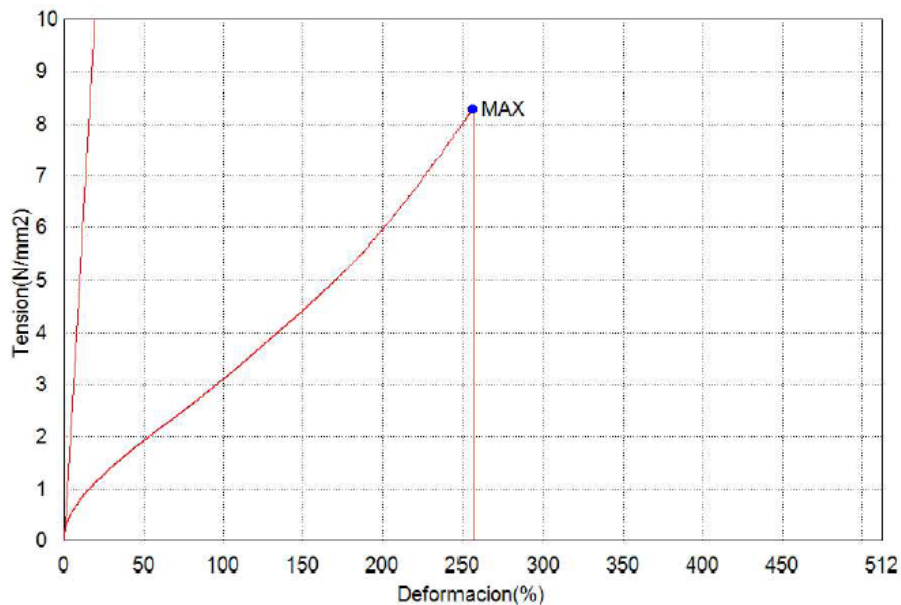


**Prueba Tensión-Deformación muestra Aceite de Higerilla modificado Poliol 1 (2,64%)  
pentaeritritol/mol de aceite de higerilla) con 0% de PCL**

Nombre de archivo de ensayo	P13-0%.xtel	Nombre de metodo de ensayo	Aceite CO.xml
Fecha de informe	29/11/2013	Fecha de ensayo	29/11/2013
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	25mm/min	Forma	Plana
Nº de partidas:	1	Nº de muestras:	1

Nombre Parametros	M.Elastico Deformacion 0,05 - 0,25 % Unidad N/mm2	Max_Fuerza Calc. at Entire Areas N	Max_Tension Calc. at Entire Areas N/mm2	Max. _Desplazamiento Calc. at Entire Areas mm
1_1	52,4494	158,894	8,28402	102,236
Media	52,4494	158,894	8,28402	102,236
Desviacion Estandar	--	--	--	--
Mediana	52,4494	158,894	8,28402	102,236

Nombre Parametros	Max_Deformacion Calc. at Entire Areas %	Energia 1 Calc. at Entire Areas J
1_1	255,590	7,91464
Media	255,590	7,91464
Desviacion Estandar	--	--
Mediana	255,590	7,91464

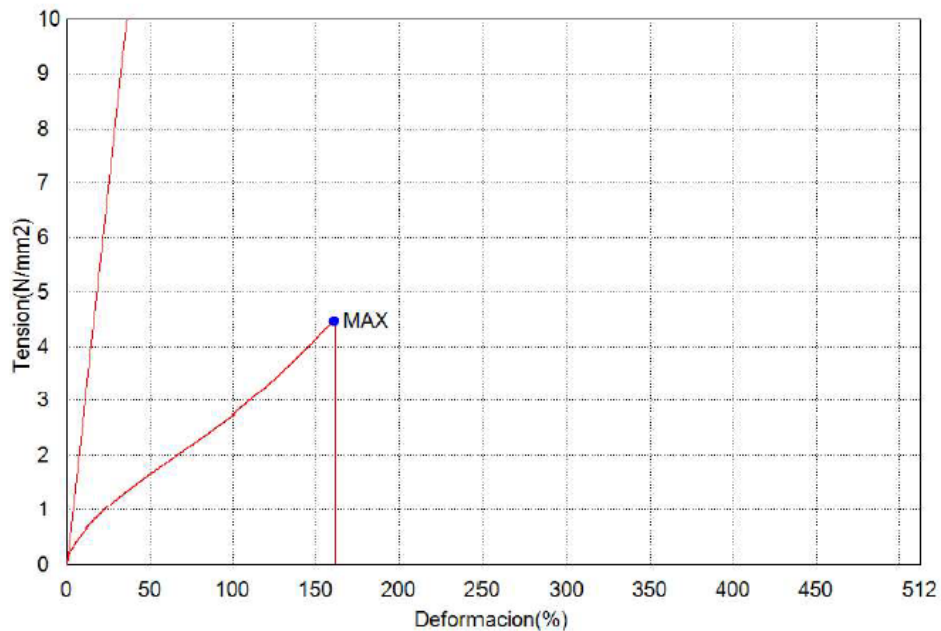


**Prueba Tensión-Deformación muestra Aceite de Higerilla modificado Poliol 1 (2,64%)  
pentaeritritol/mol de aceite de higerilla) con 5% de PCL**

Nombre de archivo de ensayo	P13-5%.xtel	Nombre de metodo de ensayo	Aceite CO.xml
Fecha de informe	29/11/2013	Fecha de ensayo	29/11/2013
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	25mm/min	Forma	Plana
Nºde partidas:	1	Nºde muestras:	1

Nombre Parametros	M.Elastico Deformacion 0,05 - 0,25 % Unidad N/mm2	Max._Fuerza Calc. at Entire Areas N	Max._Tension Calc. at Entire Areas N/mm2	Max. _Desplazamiento Calc. at Entire Areas mm
1_1	28,0023	86,4426	4,46861	64,3429
Media	28,0023	86,4426	4,46861	64,3429
Desviacion Estandar	--	--	--	--
Mediana	28,0023	86,4426	4,46861	64,3429

Nombre Parametros	Max._Deformacion Calc. at Entire Areas %	Energia1 Calc. at Entire Areas J
1_1	160,857	2,93632
Media	160,857	2,93632
Desviacion Estandar	--	--
Mediana	160,857	2,93632

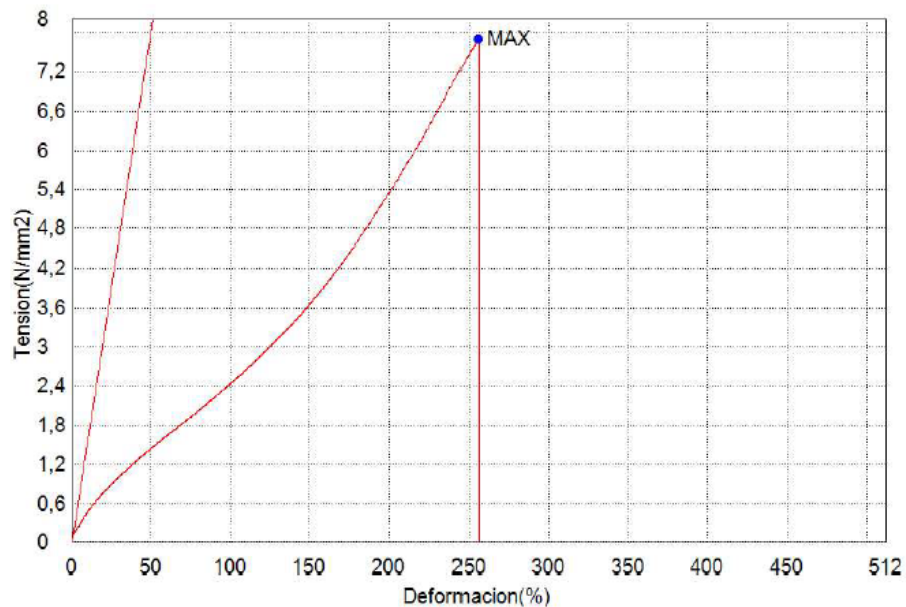


**Prueba Tensión-Deformación muestra Aceite de Higerilla modificado Polirol 1 (2,64%)  
pentaeritritol/mol de aceitede higerilla) con 10% de PCL**

Nombre de archivo de ensayo	P13-10%.xtel	Nombre de metodo de ensayo	Aceite CO.xml
Fecha de informe	02/12/2013	Fecha de ensayo	02/12/2013
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	25mm/min	Forma	Plana
Nºde partidas:	1	Nºde muestras:	1

Nombre Parametros	M.Elastico Deformacion 0,05 - 0,25 % Unidad N/mm2	Max_Fuerza Calc. at Entire Areas Unidad N	Max_Tension Calc. at Entire Areas Unidad N/mm2	Max._Desplazamiento Calc. at Entire Areas Unidad mm
1_1	15,7263	131,785	7,71575	102,219
Media	15,7263	131,785	7,71575	102,219
Desviacion Estandar	--	--	--	--
Mediana	15,7263	131,785	7,71575	102,219

Nombre Parametros	Max_Deformacion Calc. at Entire Areas Unidad %	Energia1 Calc. at Entire Areas Unidad J
1_1	255,547	5,97686
Media	255,547	5,97686
Desviacion Estandar	--	--
Mediana	255,547	5,97686



**Prueba Tensión-Deformación muestra Aceite de Higerilla modificado Poliol 1 (2,64%)  
pentaeritritol/mol de aceitede higerilla) con 20% de PCL**

Nombre de archivo de ensayo	P13-20%.xtel	Nombre de metodo de ensayo	Aceite CO.xmel
Fecha de informe	02/12/2013	Fecha de ensayo	02/12/2013
Modo de Ensayo	Sencillo	Tipo de ensayo	Traccion
Velocidad	25mm/min	Forma	Plana
Nºde partidas:	1	Nºde muestras:	1

Nombre Parametros	M.Elastico Deformacion 0,05 - 0,25 % Unidad N/mm2	Max_Fuerza Calc. at Entire Areas N	Max_Tension Calc. at Entire Areas N/mm2	Max. Desplazamiento Calc. at Entire Areas mm
1_1	3,44919	79,9505	2,63830	76,8261
Media	3,44919	79,9505	2,63830	76,8261
Desviacion Estandar	--	--	--	--
Mediana	3,44919	79,9505	2,63830	76,8261

Nombre Parametros	Max_Deformacion Calc. at Entire Areas %	Energia1 Calc. at Entire Areas J
1_1	192,065	3,11693
Media	192,065	3,11693
Desviacion Estandar	--	--
Mediana	192,065	3,11693

